

1 Attention 注意

每次渲染 index.html 之后, 在 <head> 部分把原本的 stylesheet 部分换成以下代码

```
<link rel="stylesheet" href="https://cdn.jsdelivr.net/npm/katex@0.10.2/dist/katex.min.css"
integrity="sha384-yFRtMMDnQtDRO8rLpMIKrtPCD5jdktao2TV19YiZYWMDkUR5GQZR/NOV7
crossorigin="anonymous"> <script defer src="https://cdn.jsdelivr.net/npm/katex@0.10.2/dist/kate
integrity="sha384-9Nhn55MVVN0/4OFx7EE5kpFBPsEMZxKTCnA+4fqDmg12eCTqGi6+BB2LjY
crossorigin="anonymous"></script> <script defer src="https://cdn.jsdelivr.net/npm/katex@0.10.2
render.min.js" integrity="sha384-kWPLUVMOKs5AQFrykwIup5lo0m3iMkkHrD0uJ4H5cjeGihAutqP
crossorigin="anonymous" onload="renderMathInElement(document.body);"></script>
https://katex.org/docs/autorender.html
```

2 DFT Theory

latex test docs index

2.1 basic concepts 基本概念: 如何计算

摘自 David S. Sholl, *DensityfunctionalTheory*

2.1.1 Hohenberg-Kohn 1st Theorem :

The ground-state energy from Schrodinger'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分布函数 (或者说, 基态电子在空间中的密度分布) 的泛函一个基态电子密度对应了唯一的能量、波函数。

问题: 泛函形式未知

2.1.2 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

2.1.3 $n(r)$, 或者基态电子密度

基态电子密度 $n(r) = 2\sum \phi_i^*(r)\phi_i(r)$

更清楚一点

$$n(x,y,z) = 2\phi_1^*(x,y,z)\phi_1(x,y,z) + 2\phi_2^*(x,y,z)\phi_2(x,y,z) + 2\phi_3^*(x,y,z)\phi_3(x,y,z) + \dots$$

缩成一维:

$n(x) = 2\phi_1^*(x)\phi_1(x) + 2\phi_2^*(x)\phi_2(x) + 2\phi_3^*(x)\phi_3(x) + \dots$, 对所有电子是个期望值一样的东西

2.1.4 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

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

缩成一维，对于 0 号电子 ϕ_0

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

(不太清楚为什么会有一个求和)

由于前述 $n(r) = 2\sum \phi_i^*(r)\phi_i(r)$

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

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

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 $n(r)$

2.1.5 Kohn-Sham equation

Kohn-Sham equation 是用来找电子密度，即 $n(r)$ ：

Kohn-Sham 方程是：

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

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

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

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

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

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

2.1.6 递归求解

1 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

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

4 调整电子密度递归运算

2.1.7 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

2.2 寻找合适的 E_{XC} 泛函

2.2.1 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

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

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

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

2.2.2 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

2.3 寻找合适的波函数-hartree fock

泛函在前文已经基本找好了, 这里介绍找波函数的过程

当不考虑 Exc 时候, 可以对 KohnSham 方程进行比较好的计算:

2.3.1 单个电子与多电子的波函数

对于单个电子, 其波函数是 localized 的, 可以用类似于 $y = e^{-x^2}$ 描述, 没有周期性, 且在远离 $x=0$ 的地方 y 约为 0。但是对于晶体等多电子体系, 应该使用周期性的波函数, 比如 $y = \sin^2(x)$

2.3.2 Hartree product

当总共只有一个电子时候,

$$h = E$$

会得到许多个解 j 对于每个解 $1, 2, 3, \dots$ (假设 1 对应了最低能量) 对应的能量分别是 E_1, E_2, E_3, \dots ,

其中 E_1 是能量最低的基态

对于多个电子体系来说

当忽略了电子-电子相互作用时

Hamiltonian: $H = h_1 + h_2 + h_3 + \dots$

h_i 是第 i 个电子的动能和势能算符

可以得到 $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{ji}$ 其中 j 代表了能级 (像上面 $j=1$ 是基态)

对于基态来讲 $\phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \phi_{11}(x_1)\phi_{12}(x_2)\phi_{13}(x_3)\dots$

能量则是简单相加 $E = E_{11}, E_{12}, E_{13}, \dots$,

以上方法求得的波函数由于忽略了电子-电子相互作用, 所以存在以下问题:

然而, 当电子交换位置时候, 按照上式, 波函数的正负号没有变化

所以: 引入 Slater determinant

双电子的 Slater determinant:

$$\phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \phi_j(x_1)\phi_k(x_2) - \phi_k(x_1)\phi_j(x_2) \}$$

$$\phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_j(x_1)\phi_k(x_2) - \phi_k(x_1)\phi_j(x_2)]$$

这个波函数满足 Pauli exclusion principle: 不区分电子, 当电子具有相同坐标时等于 0

2.3.3 Hartree Fock calculation

Hartree Fock calculation 基于这个假设: 原子核位置固定

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

而对于 ** 单个 ** 电子, HF calculation 是: $[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r)]\phi_i(x) = \epsilon_i\phi_i(x)$ 相比于 Kohn Sham 减少了一个 Exc 项

由前面 Slater 行列式可以看到, 如果想要描述一个 N 个电子体系, 那么需要知道 1 到 N

对此, 可以找到有限个 (K 个) 函数, 即 $\phi_1(x)$ 到 $\phi_K(x)$, 使得这 K 个函数可以加权相加得到 1 到 N 这 K 个函数被称为 basis set 即:

$$\phi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{ji} \phi_i(x)$$

写的清楚一点, 对第一个 $\phi_1(x)$:

$$\psi(x) = \alpha_{1,1}\phi_1(x) + \alpha_{1,2}\phi_2(x) + \dots + \alpha_{1,K}\phi_K(x)$$

现在已知 $\phi_1(x)$ 到 $\phi_K(x)$, 问题变成了找到 $\alpha_{j,i}$

找到 $\alpha_{j,i}$ 的方式: 继续进行递归运算:

1, 猜测一组初始的 $\alpha_{j,i}$

2, 通过这个初始的 $\alpha_{j,i}$ 计算出来一组 $n(r)$

3, $n(r)$ 代入 $\psi(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i}\phi_i(x)$ 方程, 求解 $\alpha_{j,i}$

通过这个递归运算, 可以得到一个精确的能量值, 这个能量值是 Hartree fock limit.

这个值虽然精确, 但并不是实际的电子能量, 因为没有考虑到 Exc, 即 Hartree fock 方法实际上并没有解决电子-电子相互作用

2.3.4 DFT 计算过程总结

结合上文 Kohn sham 方程计算, 完整的 DFT 计算过程如下:

1, 猜测一组初始的 $\alpha_{j,i}$

2, 通过这个初始的 $\alpha_{j,i}$ 计算出来一组 $n(r)$

3, 通过这个 $n(r)$ 解 kohn sham 方程 (或者不精确的 Kohn sham 方程, 这个时候计算的是 hartree fock limit), 得到每一个电子的波函数

4, 用每一个电子波函数计算 $n(r)$

(通过 $n(r) = 2\sum \phi_i^*(r)\phi_i(r)$)

5, 将 $n(r)$ 代入 $\psi(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i}\phi_i(x)$ 方程, 求解 $\alpha_{j,i}$

6, 得到的 $\alpha_{j,i}$ 代入第二步

2.3.5 Exc

Electron correlation energy = True system energy - Hartree fock limit.

即 Exc 就是实际的能量减去 Hartree fock limit

2.4 一些补充

参考书: Richard M. Martin *Electronic structure: Basic theory and practical methods*

2.5 物质的性质: property of matters

物质属性一般会取决于两个种类: 1、electronic ground state 基态电子

2、electronic excited state 激发态电子

原因是：原子核质量远大于电子，因此相对于电子来说可以基本看作静止这就是 Born-Oppenheimer approximation

电子最低能量态决定了原子核的结构 the lowest energy state of the electrons determines the spatial structure of nuclei:

2.6 bonding:

一般认为分为 5 类: closed shell system: 稀有气体 ionic metallic covalent hydrogen: 比较特殊, 因为氢原子是唯一没有 core electron 的 (往上面的氦的 core electron 是 1s 的两个电子)

实际材料的 bonding 一般是这五种的结合

2.7 Hartree atomic units

$$\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$$

定义以上单位为 1, 用来简化计算

晶体学知识 crystallography 参考书: Richard M. Martin *Electronic structure: Basic theory and practical method*

A crystal can be completely specified by the types and positions of the nuclei in **one repeat unit (primitive unit cell)** and the rules that describe the **repetition (translation)**

primitive cell 有很多种, wigner seitz cell 是其中一种

Wigner Seitz cell: the most compact cell that is symmetric about the origin **注意 wigner seitz cell 是在 real space/实空间**

wigner seitz cell 在倒空间对应的是 **first brillouin zone**

fcc wigner seitz cell bcc first brillouin zone

2.8 fourier transformation

//zhuannlan.zhihu.com/p/19763358

2.9 reciprocal space 倒易空间

考虑任何一个描述晶体性质的方程 (比如说电子密度)

由于晶体的周期性，在实空间电子密度是周期性相同的，也就是说对于电子密度 $n(r + T(r')) = n(r)$ 其中 T 是任何的 translation 操作

2.9.1 一维理解

对于一个一维的，总共三个晶格的晶体，晶格常数为 a

—《原子》— a —《原子》— a —《原子》—

那么电子密度 $n(x)$ 必须满足：

$$n(x) = n(x+a) = n(x+2a)$$

当 $0 < x < a$

因为 $n(x)$ 有这样的周期性，所以一定可以对其进行傅里叶变化

傅里叶变化是从 x 空间变为 q 空间 $n(x) \rightarrow n(q)$

对于这个长度为 $3a$ 的一维晶体，其中含有 3 个 cell，那么晶格个数 $N=3$

从 x 空间到 q 空间的傅里叶变化是

$$n(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \int_{\Omega_{crystal}} dx n(x) \exp(iq \cdot x)$$

代入条件

$$n(q) = \frac{1}{3a} \int_0^{3a} dx n(x) e^{iq \cdot x}$$

对于每一个晶格内部进行积分

$$n(q) = \frac{1}{3a} (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} + \int_a^{2a} dx n(x) e^{iq \cdot x} + \int_{2a}^{3a} dx n(x) e^{iq \cdot x})$$

$$n(q) = \frac{1}{3a} (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} + \int_0^a dx n(x+a) e^{iq \cdot (x+a)} + \int_0^a dx n(x+2a) e^{iq \cdot (x+2a)})$$

由于 $n(x)$ 周期性 $n(x) = n(x+a) = n(x+2a)$

$$n(q) = \frac{1}{3a} (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} + \int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot (x+a)} + \int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot (x+2a)})$$

把 \exp 拆开

$$n(q) = \frac{1}{3a} (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} + \int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} e^{iq \cdot a} + \int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x} e^{iq \cdot 2a})$$

合并得到

$$n(q) = \frac{1}{3a} (e^{iq \cdot 0a} + e^{iq \cdot a} + e^{iq \cdot 2a}) (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x})$$

从而得到三维大晶体的一般形式：

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \sum_0^{N_x a_1} \sum_0^{N_y a_2} \sum_0^{N_z a_3} e^{iq \cdot T(n_1, n_2, n_3)} \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \int_0^{a_3} dx dy dz f(x, y, z) e^{iq \cdot (x, y, z)}$$

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{crystal}} \sum e^{iq \cdot T} \int dr f(r) e^{iq \cdot r}$$

T 是所有可能的平移 (translation) 操作

2.9.2 q 需要满足的条件

根据 Born-Von Karmen 条件，傅里叶变化后的每一个 component 都必须满足 $\exp(iq \cdot Na) = 1$

为了满足 $\exp(iq \cdot 3a) = 1$ ，则必须有：

$$q \cdot a = 2\pi \frac{\text{integer}}{3}$$

对于大晶体， $q \cdot a = 2\pi \frac{\text{integer}}{N}$

N 是一个很大的值，所以大晶体的 q 点是连续的

2.9.3 倒易矢量的定义

继续对于 $q \cdot a = 2\pi \frac{\text{integer}}{3}$

尝试当 integer=1

$$q \cdot a = \frac{2\pi}{3}$$

$$q = \frac{2\pi}{3a}$$

$$n(q) = \frac{1}{3a} (e^0 + e^{\frac{i2\pi}{3}} + e^{\frac{i4\pi}{3}}) (\int_0^a dx n(x) e^{iq \cdot x})$$

然而

$$e^0 + e^{\frac{i2\pi}{3}} + e^{\frac{i4\pi}{3}} = 0$$

$$\text{所以 } n(\frac{2\pi}{3a}) = 0$$

之后发现只有当 $q \cdot a = 2\pi \cdot \text{integer}$ 时（而非 $q \cdot a = 2\pi \frac{\text{integer}}{3}$ ）

n(q) 才有

$$n(q) = \frac{1}{3a} (e^{2\pi} + e^{2\pi} + e^{2\pi}) (\int_0^a dx n(x) e^{2\pi})$$

$$n(q) = \frac{1}{3a} (1 + 1 + 1) (\int_0^a dx n(x) * 1)$$

也就是说对任意 integer

$$n(\frac{2\pi \cdot \text{integer}}{a}) = \frac{1}{a} (\int_0^a dx n(x))$$

可以说，q 具有周期，周期是 $q = \frac{2\pi \cdot \text{integer}}{a}$

从而定义单位倒易矢量 $b = \frac{2\pi}{a}$

注意 $n(q) = n(q + \frac{2\pi}{a})$ 这就是为什么只需要考虑第一布里渊区

使 n(r) 的 fourier component 非 0 的 q 的集合记为 G（倒易空间），

$G(m) = m * b$ m 为任意正整数

m=0 为基态

** 推广到三维大晶体 **

$$n(x + x', y + y', z + z') = n(x, y, z), \text{ 其中 } x' \ y' \ z' \text{ 是整数倍的 } a_1 a_2 a_3$$

$a_1 a_2 a_3$ 是三个晶格向量

傅里叶变化可以对所有有周期性性质的函数使用

因为 n(r) 有这样的周期性，所以一定可以对其进行傅里叶变化

傅里叶变化是 $n(r) \rightarrow n(q)$

对于一个体积为 Ω 的三维晶体, 其中含有 $N_x \times N_y \times N_z = N_{cell}$ 个 cell 的体系

根据 Born-Von Karmen 条件, 傅里叶变化后的每一个 component 都要满足 $\exp(iq \cdot N_x a_1) = \exp(iq \cdot N_y a_2) = \exp(iq \cdot N_z a_3) = 1$

为了满足 $\exp(iq \cdot N_x a_1) = \exp(iq \cdot N_y a_2) = \exp(iq \cdot N_z a_3) = 1$, 则必须有:

$$q \cdot (a_1, a_2, a_3) = 2\pi \frac{integer}{N_i}$$

从 r 到 q 的傅里叶变化是

$$f(q) = \frac{1}{N_{cell} \Omega_{cell}} \sum e^{iq \cdot T} \int dr f(r) e^{iq \cdot r}$$

$$\text{通过计算, } q \text{ 需要满足的条件从 } q \cdot (a_1, a_2, a_3) = 2\pi \frac{integer}{N_i}$$

变为

$$q \cdot (a_1, a_2, a_3) = 2\pi \cdot integer$$

对于满足条件的 q 的集合记为 G , $G(m_1, m_2, m_3) = m_1 b_1, m_2 b_2, m_3 b_3$

其中 m_1, m_2, m_3 是任意整数, b_1, b_2, b_3 是 $a_1 a_2 a_3$ 的倒向量

2.10 第一布里渊区

第一布里渊区是倒空间的 wigner-seitz cell

同样用上面的 $3a$ 大小的一维晶体距离

注意倒空间是无限长的一维空间, 倒空间两个相邻格点之间距离为 $b =$

$$\frac{2\pi}{a}$$

第一布里渊区是

$$-\frac{\pi}{a} < q < +\frac{\pi}{a}$$

$q=0$ 对应了基态

2.11 reference book 参考书

David S. Sholl, *DensityfunctionalTheory*

Kittel, *solidstatephysics*

Dehoff *thermodynamics*