

# Комп'ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів



## Лекція 4 Рівняння Кона-Шема

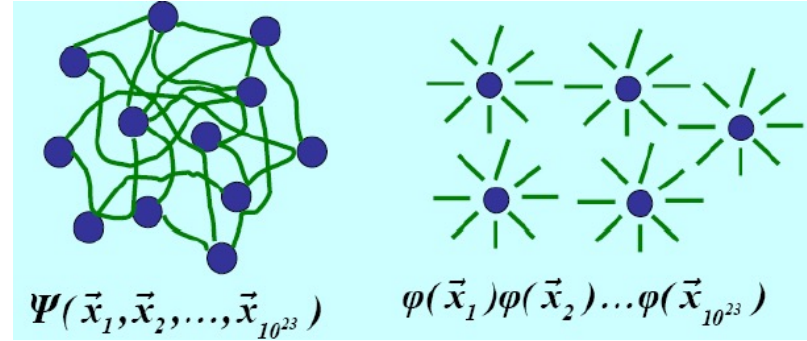
Олег Фея, к.ф-м.н

# Спрощення багаточастинкової задачі: метод Гартрі

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_i \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) .$$

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n)$$

$$\langle \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) | \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \rangle = \int d\mathbf{r}_i \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = 1 .$$



$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_j' \int d\mathbf{r} \frac{n_{\alpha_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$$

Рівняння Гартрі як спроба звести багаточастинкову задачу до ітераційної одночастинкової

# Наближення Борна-Оппенгеймера

$$[T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\Phi(x, \vec{R}) = E\Phi(x, \vec{R})$$



$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R})]\Psi_n(x, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R})\Psi_n(x, \vec{R})$$

$$[T_N + V_{NN}(\vec{R}) + \varepsilon(\vec{R})]\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R})$$

# Метод Томаса-Фермі

$$T[n] \approx T^{LDA}[n] \approx T_s^{LDA}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3}$$

Функціонал кінетичної енергії електронів, що рухаються в зовнішньому полі  
LDA – Local density approximation, наближення локальної густини

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Функціонал енергії взаємодії електронів, наближено – енергія Гартрі

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T[n] + U[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$$

Повна енергія системи

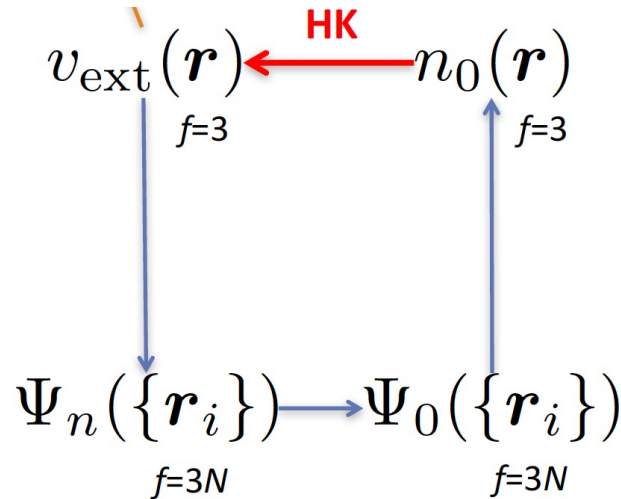
# Метод Томаса-Фермі

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] \approx E_{TF}[n] = T_S^{LDA}[n] + U_H[n] + V[n]$$

$$E_{TF}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$$

# Теорема Хюенберга-Кона

- 1) Електронна густина основного стану однозначно відповідає багатоелектронній хвильовій функції основного стану
- 2) Повна енергія основного стану багатоелектронної системи може бути розрахована як функціонал електронної густини



# Підхід Хоенберга-Кона: плюси і мінуси

- + підхід можна розповсюдити на спіни
- + формулює багаточастинкову задачу як таку, що залежить від електронної густини
- + теорія, що дозволяє **точно** вирішити задачу
- вигляд функціоналів (кінетичної енергії, міжчастинкової взаємодії, тощо) **невідомий**
- теоретично, навіть якщо функціонали будуть відомі, задача буде занадто складною для розв'язку



стає в нагоді **підхід Кона-Шема**

# Рівняння Кона-Шема

**Ідея:** замінити оригінальну систему із взаємодіючими електронами на систему рівнянь для невзаємодіючих електронів. Такою, в якій буде та ж сама електронна густина, що і в багаточастинковій системі

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]$$

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$T_s[n] = T_s[\{\varphi_i(n)\}]$$

$$U[n] = U_H[n] + U_{ex}[n]$$

$$U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$



# Рівняння Кона-Шема

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\varphi_i(n)\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]$$

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = V[n] \longrightarrow \delta V / \delta n = v(\mathbf{r})$$

$$\delta U_H / \delta n = v_H(\mathbf{r}) = q^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Тепер перейдемо до системи із частинок, що не взаємодіють, і кожна рухається в деякому потенціалі  $v_s(\mathbf{r})$

$$0 = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r})$$

# Рівняння Кона-Шема

$$0 = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r})$$

Якщо потенціал обрати як  $v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$  то  $n_s(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

заповненість  $i$ -ї орбіталі

## Рівняння Кона-Шема



Лю Шем  
28 квітня 1938



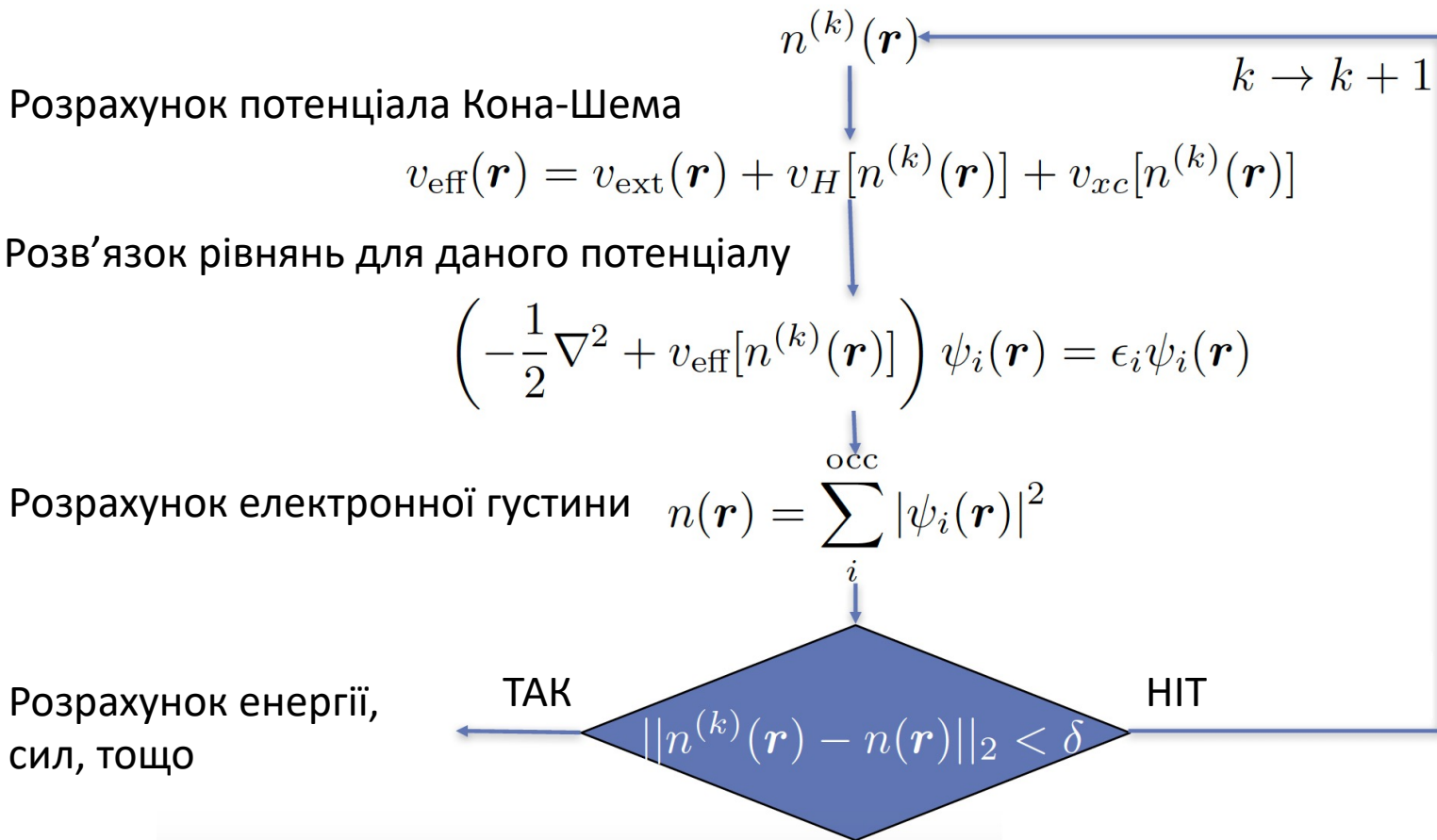
Вальтер Кон  
1923-2016



Хімія, 1998

# Рівняння Кона-Шема

Перше наближення ( $k=1$ ), приміром, суперпозиція електронних густин для атомів



# Обмінно-кореляційна енергія

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]$$

$$U[n] = U_H[n] + U_{ex}[n]$$

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n]$$

функціонал обмінно-кореляційної енергії

# Обмінно-кореляційна енергія

## Варіаційний підхід

Витікає із варіаційного способу отримання енергії Гартрі, коли багатоелектронна хвильова функція наближається добутком одноелектронних орбіталей. Детермінант Слейтера дає енергію Гартрі і обмінну енергію.

$$E_x[\{\varphi_i[n]\}] = -\frac{q^2}{2} \sum_{ij} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Кореляційну енергію потім знаходять як різницю між повною енергією основного стану (для точної багатоелектронної хвильової функції) та такої, що була розрахована за допомогою детермінанта Слейтера. Тобто навіть її запис через одночастинкові орбіталі невідомий

$$E_c[n] - ?$$

# Обмінно-кореляційна енергія

## Ймовірнісний підхід

Енергія кореляції – додаткове зменшення енергії за рахунок спроб електронів «уникати» одне одного для зниження енергії кулонівського відштовхування

**Сильнокорельована система** – така, в якій енергія кореляції порівняна із іншими енергетичними членами, як-от одночастинковою кінетичною енергією чи енергією Гартрі

	Total Energy	$E_{xc}$	Exchange	Correlation	% Exchange	% Correlation
He	-2.9065	-1.0619	-1.0182	-0.0437	35.0316	1.5041
Ne	-128.9577	-12.4733	-12.0902	-0.3830	9.3754	0.2970
Ar	-527.5412	-30.8663	-30.1150	-0.7513	5.7086	0.1424
Kr	-2753.8291	-95.5146	-93.7655	-1.7490	3.4049	0.0635

# Обмінно-кореляційна енергія

## Кореляційні дірки

Той факт, що обмінна та кореляційна взаємодія намагаються тримати електрони подалі одне від одного, привів до концепції обмінно-кореляційних дірок.

$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  показує зменшення ймовірності знайти електрон в координаті  $\mathbf{r}'$  за його знаходження в точці  $\mathbf{r}$ .

$$E_{xc}[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

# Висновки

## Теорема Хоенберга-Кона

- всі властивості визначаються електронною густиною
- функціонал енергії основного стану визначається електронною густиною основного стану

## Рівняння Кона-Шема

- заміна реальної системи – системою електронів, які не взаємодіють між собою
- придатні для практичного застосування
- функціонал обмінно-кореляційної енергії невідомий

$$n(\mathbf{r}) \longleftrightarrow \Psi(\{\mathbf{r}\})$$

$f=3$                        $f=3N$

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \xleftarrow{\text{HK}} n_0(\mathbf{r})$$

$\Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}) \rightarrow \Psi_0(\{\mathbf{r}_i\})$

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \xleftarrow{\hspace{1cm}} n_0(\mathbf{r})$$

$\psi_{i=1\dots N}(\mathbf{r})$