

Комп'ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів



Лекція 5

Наближення обмінно-кореляційної енергії: LDA та GGA

Олег Фея, к.ф-м.н

В попередніх серіях

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

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

$f=3$ $f=3N$

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

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

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

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

Рівняння Кона-Шема в деталях

Повнопотенціальні методи (FLAPW)
Наближення формочки для випікання мафінів $\hat{=}$
Метод доповнених хвиль (PAW)
Псевдопотенціали

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Наближення:
Повністю релятивістське (full relativistic)
Скалярно-релятивістське (scalar relativistic)
Нерелятивістське (non-relativistic)

Наближення:
Локальної густини (LDA, Local Density Approximation)
Узагальненого градієнта (GGA, General-Gradient Approximation)
Розширення DFT

MetaGGA
Гібридні функціонали
Метод квазічастинок (GW)
Часозалежна DFT (TDDFT, time-dependent)
LDA+U

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 «унікати» 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} .

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

Точність апроксимацій: Stairway to Heaven



Мікс функціоналів
нижчих рівней

$$|\nabla n(\mathbf{r})|^2$$

$$\nabla^2 n(\mathbf{r})$$

$$\nabla n(\mathbf{r})$$

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

Небо

Повна точність

Повністю нелокальні методи (GRPA)

Залежність від незайнятих орбіталей

Hybrid GGA & Double Hybrid GGA

Залежність від зайнятих орбіталей

Meta-GGA

Додана залежність від густини кінетичної енергії

GGA

Додана залежність від градієнту густини

L(S)DA

Залежність тільки від електронної густини

Земля

Теорія Гартрі-Фока

Сходінка перша: Local Density Approximation

Базується на наближенні однорідного електронного газу

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

$$E_x[n] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} \quad \text{функціонал обмінної енергії}$$

Функціонал кореляційної енергії невідомий, його наближають різними методами, як-от квантове Монте-Карло або наближення випадкових фаз (RPA, Random Phase Approximation)

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\alpha, n^\beta] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n^\alpha(\mathbf{r}), n^\beta(\mathbf{r})) \quad \text{загальний вираз з урахуванням спінів}$$

Сходінка перша: Local Density Approximation

VWN (Vosko, Wilks, Nusair) – перша із успішних запропонованих LDA-апроксимацій

Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis

SH Vosko, L Wilk, M Nusair - Canadian Journal of physics, 1980 - cdnsciencepub.com

We assess various approximate forms for the correlation energy per particle of the spin-polarized homogeneous electron gas that have frequently been used in applications of the local ...

☆ Зберегти [↗](#) Послатися Цитовано в 23663 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 7

$$\epsilon_c(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x + b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x - x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b + 2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x + b} \right] \right\}$$



Сходінка перша: Local Density Approximation

PZ (Perdew, Zunger)

Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems

[JP Perdew](#), [A Zunger](#) - Physical Review B, 1981 - APS

The exact density functional for the ground-state energy is strictly self-interaction-free (ie, orbitals demonstrably do not self-interact), but many approximations to it, including the local...

☆ [Зберегти](#) [Послатися](#) Цитовано в 23374 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 7

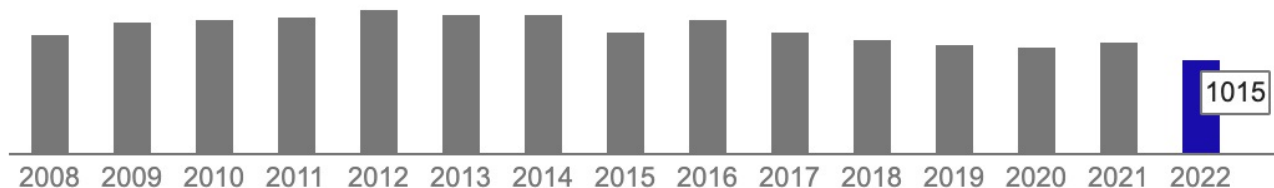
PW92 (Perdew, Wang, 1992)

Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy

[JP Perdew](#), [Y Wang](#) - Physical review B, 1992 - APS

We propose a simple analytic representation of the correlation energy ϵ_c for a uniform electron gas, as a function of density parameter r_s and relative spin polarization ζ . Within the ...

☆ [Зберегти](#) [Послатися](#) Цитовано в 26499 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 7



Сходінка перша: Local Density Approximation

PZ (Perdew, Zunger)

Atom	E_x^{LSD}	$E_x^{\text{SIC-LSD}}$	E_x^{HF} (Ref. 2)
H	-6.9	-8.5	-8.5
He	-23.2	-27.9	-27.9
Ne	-297.6	-337.8	-329.5
Ar	-755.8	-842.4	-821.3
Kr	-2407.5	-2632.0	-2561.9

Atom	E_c^{LSD}	$E_c^{\text{SIC-LSD}}$	E_c^{conv} (Ref. 62)
H	-0.6	-0.0	-0.0
He	-3.0	-1.5	-1.1
Be	-6.0	-3.1	-2.6
Ne	-19.9	-11.4	-10.4
Mg	-23.9	-13.6	-11.6
Ar	-38.4	-22.3	-19.9

Переоцінка кореляційної енергії для чистого LSDA на 100-200%, для PZ-LDA – 15-20%
Суттєва недооцінка обмінної енергії (до 20%) для чистого LSDA

Сходинка перша: Local Density Approximation

PZ (Perdew, Zunger)

Atom	Spin-restricted E^{HF} (Ref. 59)	E^{LSD}	$E^{\text{SIC-LSD}}$	Expt. (Ref. 62)
H	-13.6	-13.0	-13.6	-13.6
He	-77.9	-77.1	-79.4	-79.0
Li	-202.2	-199.8	-204.2	-203.5
Be	-396.5	-393.0	-399.8	-399.1
B	-667.4	-662.5	-672.0	-670.8
N	-1480.2	-1472.7	-1488.9	-1485.3
F	-2704.9	-2696.6	-2720.7	-2713.5
Ne	-3497.8	-3488.9	-3517.6	-3508.1
Na	-4404.2	-4392.6	-4426.1	-4414.7
Mg	-5431.5	-5418.3	-5456.4	-5443.2
Al	-6581.5	-6566.0	-6608.8	-6594.0
P	-9271.0	-9251.1	-9303.7	-9285.1
Ar	-14 334.7	-14 310.5	-14 378.3	-14 354.6

Сходинка перша: Local Density Approximation

PW92 (Perdew, Wang, 1992)

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

$$\varepsilon_x(r_s, \xi) = -\frac{3}{4\pi r_s} \left[\frac{9\pi}{4} \right]^{1/3} [(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3}] / 2$$

$$r_s = [3/4\pi(n_\uparrow + n_\downarrow)]^{1/3}$$

$$\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow) / (n_\uparrow + n_\downarrow)$$

$$f(\xi) = \frac{[(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

method	-E/a.u.
Thomas-Fermi	625.7
Hartree-Fock	526.818
OEP (exchange only)	526.812
LDA (exchange only)	524.517
LDA (VWN)	525.946
LDA (PW92)	525.940
LDA-SIC(PZ)	528.393
ADA	527.322
WDA	528.957
GGA (B88LYP)	527.551
experiment	527.6

TABLE I: Ground-state energy in atomic units (1 a.u. = 1 Hartree = 2 Rydberg = 27.21eV $\hat{=}$ 627.5kcal/mol) of the Ar atom ($Z = 18$), obtained with some representative density functionals and related methods. The Hartree-Fock and OEP(exchange only) values are from Krieger et al. (third of Ref. [120]), ADA and WDA values are from Gunnarsson et al., Ref. [129], as reported in Ref. [5], and the LDA-SIC(PZ) value is from Perdew and Zunger, Ref. [93]. The experimental value is based on Veillard and Clementi, J. Chem. Phys. **49**, 2415 (1968), and given to less significant digits than the calculated values, because of relativistic and quantum electrodynamical effects (e.g., the Lamb shift) that are automatically included in the experimental result but not in the calculated values.

Сходінка перша: Local Density Approximation

- + відносно проста для імплементації, не потребує значної кількості ресурсів
- + популярні функціонали VWN, PZ, PW92 і досі актуальні
- + дає похибку у параметрах комірки на рівні 1-2%
- + добре описують метали
- має систематичну похибку в розрахунках енергії
- чиста L(S)DA переоцінює кореляційну енергію на 100-200%, недооцінює обмінну на 15-20%, функціонали зменшують цю похибку
- дає суттєву похибку в оцінці забороненої зони та ширини електронних зон



треба щось робити 😊

Сходінка друга: General Gradient Approximation

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

наближення кінетичної енергії для LDA

$$T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n] + \frac{\hbar^2}{8m} \int d^3r \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}$$

наближення кінетичної енергії для GGA

$$E_x[n] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3}$$

наближення обмінної енергії для LDA

$$E_x[n] \approx E_x^{LDA}[n] - \frac{10q^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3r \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}}$$

наближення обмінної енергії для GGA

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$$

загальний вигляд функціоналу обмінно-кореляційної енергії для GGA

Сходинка друга: General Gradient Approximation

B88 (Becke, 1988) – перша успішна реалізація GGA підходу

Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior

AD Becke - Physical review A, 1988 - APS

Current gradient-corrected density-functional approximations for the exchange energies of atomic and molecular systems fail to reproduce the correct $1/r$ asymptotic behavior of the exchange-energy density. Here we report a gradient-corrected exchange-energy functional with the proper asymptotic limit. Our functional, containing only one parameter, fits the exact Hartree-Fock exchange energies of a wide variety of atomic systems with remarkable accuracy, surpassing the performance of previous functionals containing two parameters or ...

☆ Зберегти [🔗 Послатися](#) [Цитовано в 55166 джерелах](#) [Пов'язані статті](#) [Кількість версій: 9](#)

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad s_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r})}$$

Параметр $\beta=0.0042$ було підібрано так, аби відтворювати відому обмінну енергію для благородних газів

Сходинка друга: General Gradient Approximation

BP86 (Becke, Perdew, 1988) – функціонал B88 з кореляційною енергією, запропонованою раніше Perdew. Добре передбачає геометрію, вібраційні частоти, та непоганий для спектроскопічних досліджень

BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr) – функціонал B88 з кореляційною енергією, запропонованою Lee, Yang та Parr. Передбачає занадто довгі міжатомні зв'язки, проте популярний в хімії

[Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density](#)

[C Lee, W Yang, RG Parr - Physical review B, 1988 - APS](#)

A correlation-energy formula due to Colle and Salvetti [Theor. Chim. Acta 37, 329 (1975)], in which the correlation energy density is expressed in terms of the electron density and a ...

☆ Зберегти [🔗 Послатися](#) Цитовано в 99837 джерелах [Пов'язані статті](#) Кількість версій: 14

PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) – дуже популярний в фізиці, не емпіричний GGA-функціонал [Generalized gradient approximation made simple](#)

[JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof - Physical review letters, 1996 - APS](#)

Generalized gradient approximations (GGA's) for the exchange-correlation energy improve upon the local spin density (LSD) description of atoms, molecules, and solids. We present a simple derivation of a simple GGA, in which all parameters (other than those in LSD) are fundamental constants. Only general features of the detailed construction underlying the Perdew-Wang 1991 (PW91) GGA are invoked. Improvements over PW91 include an accurate description of the linear response of the uniform electron gas, correct behavior ...

☆ Зберегти [🔗 Послатися](#) Цитовано в 157915 джерелах [Пов'язані статті](#) Кількість версій: 21

Сходинка друга: General Gradient Approximation

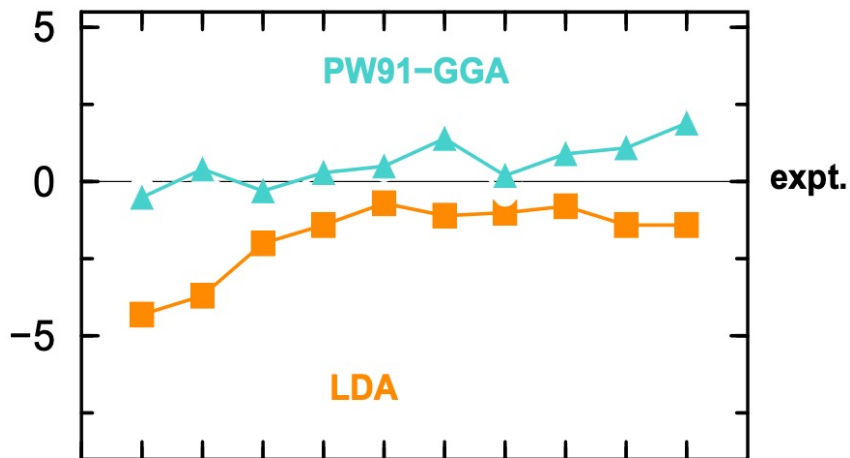
TABLE I. Atomization energies of molecules, in kcal/mol (1 eV = 23.06 kcal/mol). E_{XC} has been evaluated on self-consistent densities at experimental geometries [33]. Nonspherical densities and Kohn-Sham potentials have been used for open-shell atoms [34]. The calculations are performed with a modified version of the CADPAC program [35]. The experimental values for ΔE (with zero point vibration removed) are taken from Ref. [36]. PBE is the simplified GGA proposed here. UHF is unrestricted Hartree-Fock, for comparison.

System	ΔE^{UHF}	ΔE^{LSD}	ΔE^{PW91}	ΔE^{PBE}	ΔE^{expt}
H ₂	84	113	105	105	109
LiH	33	60	53	52	58
CH ₄	328	462	421	420	419
NH ₃	201	337	303	302	297
OH	68	124	110	110	107
H ₂ O	155	267	235	234	232
HF	97	162	143	142	141
Li ₂	3	23	20	19	24
LiF	89	153	137	136	139
Be ₂	-7	13	10	10	3
C ₂ H ₂	294	460	415	415	405
C ₂ H ₄	428	633	573	571	563
HCN	199	361	326	326	312
CO	174	299	269	269	259
N ₂	115	267	242	243	229
NO	53	199	171	172	153
O ₂	33	175	143	144	121
F ₂	-37	78	54	53	39
P ₂	36	142	120	120	117
Cl ₂	17	81	64	63	58
Mean abs. error	71.2	31.4	8.0	7.9	...

LDA vs GGA

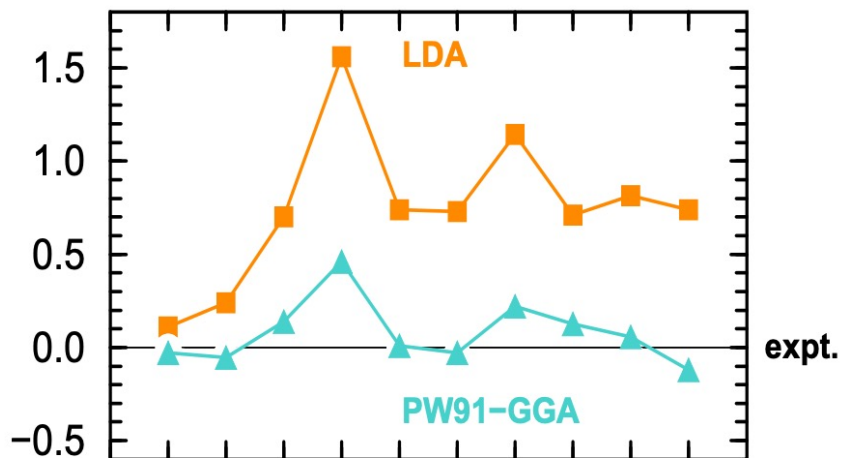
Константи кристалічної ґратки

Na NaCl Al C Si Ge SiC AlAs GaAs Cu

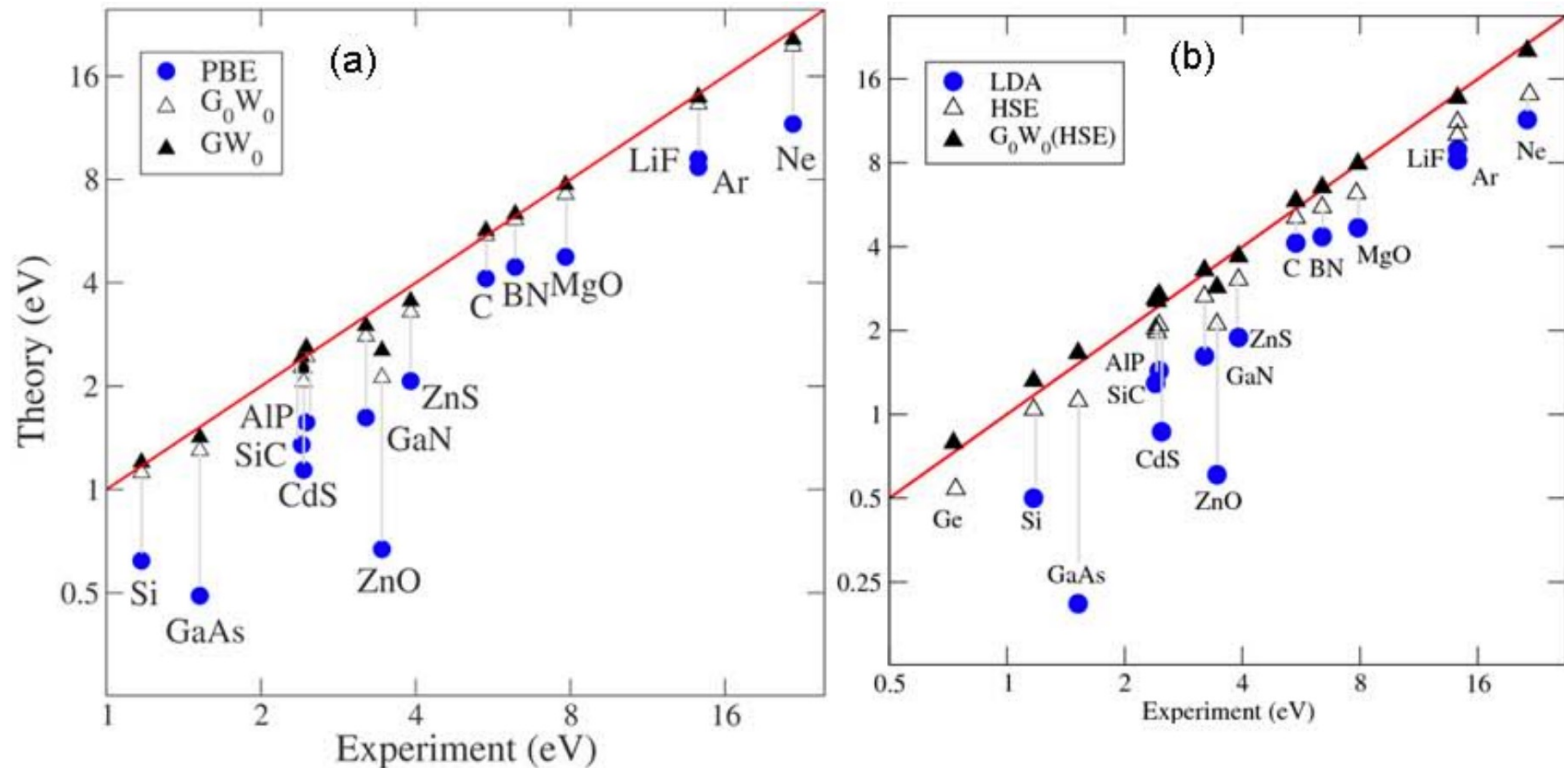


Енергія когезії

Na NaCl Al C Si Ge SiC AlAs GaAs Cu



LDA vs GGA



Liu, Peitao. "Low scaling GW method: implementation and applications." (2017).