

# Комп'ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів



## Лекція 6

Наближення обмінно-кореляційної енергії: metaGGA та гібридні функціонали

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

# 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)

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

# Сходинка перша: Local Density Approximation

## VWN (Vosko, Wilks, Nusair)

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

## 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  $\epsilon_c$  for a uniform electron gas, as a function of density parameter  $r_s$  and relative spin polarization  $\zeta$ . Within the ...

☆ Зберегти 📄 Послатися Цитовано в 26499 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 7

# 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

# 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](#)

**BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr)** – функціонал B88 з кореляційною енергією, запропонованою Lee, Yang та Parr.

Передбачає занадто довгі міжатомні зв'язки

[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](#)

# Сходінка третя: metaGGA

Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation

[JP Perdew](#), [S Kurth](#), [A Zupan](#), [P Blaha](#) - Physical review letters, 1999 - APS

We approximate the exchange-correlation energy of density functional theory as a controlled extrapolation from the slowly varying limit. While generalized gradient approximations (...)

☆ Зберегти [↗](#) Послатися Цитовано в 1117 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 10

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{unif}}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$$

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{xc}^{\text{GGA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$$

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{\text{occup}} |\nabla \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})|^2 \text{ - нелокальний член, густина кінетичної енергії}$$

$$\sigma = \uparrow, \downarrow \quad n_{\sigma} = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha\sigma}|^2.$$

$$\tau^{\text{GGA}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla n|^2}{n} + \frac{1}{6} \nabla^2 n$$

# Сходинка третья: metaGGA

$$E_c^{\text{MGGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r \left\{ n \epsilon_c^{\text{GGA}}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) \left[ 1 + C \left( \frac{\sum_\sigma \tau_\sigma^W}{\sum_\sigma \tau_\sigma} \right)^2 \right] - (1 + C) \sum_\sigma \left( \frac{\tau_\sigma^W}{\tau_\sigma} \right)^2 n_\sigma \epsilon_c^{\text{GGA}}(n_\sigma, 0, \nabla n_\sigma, 0) \right\}$$

TABLE II. Exchange and correlation contributions to surface energies (in erg/cm<sup>2</sup>) for jellium, using self-consistent LSD densities. Exact surface exchange energies were provided by Pitarke and Eguiluz [29].

$r_s$	$\sigma_x^{\text{exact}}$	$\sigma_x^{\text{LSD}}$	$\sigma_x^{\text{GGA}}$	$\sigma_x^{\text{MGGA}}$	$\sigma_c^{\text{LSD}}$	$\sigma_c^{\text{GGA}}$	$\sigma_c^{\text{MGGA}}$
2.00	2624	3037	2438	2578	317	827	824
2.07	2296	2674	2127	2252	287	754	750
2.30	1521	1809	1395	1484	210	567	564
2.66	854	1051	770	825	137	382	380
3.00	526	669	468	505	95	275	274
3.28	364	477	318	346	72	215	214
4.00	157	222	128	142	39	124	124
5.00	57	92	40	47	19	67	66
6.00	22	43	12	15	10	40	40

# Сходинка третья: metaGGA

TABLE I. Atomization energies (in kcal/mole). All functionals evaluated on GGA densities at experimental geometries. Zero-point vibration removed from experimental energies [5]. The GGA is PBE [5], and the LSD is the local part of PBE. The Gaussian basis sets are of triple-zeta quality, with  $p$  and  $d$  polarization functions for H and  $d$  and  $f$  polarization functions for first- and second-row atoms.

Molecule	$\Delta E^{\text{LSD}}$	$\Delta E^{\text{GGA}}$	$\Delta E^{\text{MGGA}}$	$\Delta E^{\text{expt}}$
H <sub>2</sub>	113.3	104.6	114.5	109.5
LiH	61.1	53.5	58.4	57.8
CH <sub>4</sub>	462.6	419.8	421.1	419.3
NH <sub>3</sub>	337.3	301.7	298.8	297.4
OH	124.2	109.8	107.8	106.4
H <sub>2</sub> O	266.6	234.2	230.1	232.2
HF	162.3	142.0	138.7	140.8
Li <sub>2</sub>	23.8	19.9	22.5	24.4
LiF	156.1	138.6	128.0	138.9
Be <sub>2</sub>	12.8	9.8	4.5	3.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	460.3	414.9	401.2	405.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	632.7	571.5	561.5	562.6
HCN	360.8	326.1	311.8	311.9
CO	298.9	268.8	256.0	259.3
N <sub>2</sub>	266.9	243.2	229.2	228.5
NO	198.4	171.9	158.5	152.9
O <sub>2</sub>	174.9	143.7	131.4	120.5
F <sub>2</sub>	78.2	53.4	43.2	38.5
P <sub>2</sub>	143.0	121.1	117.8	117.3
Cl <sub>2</sub>	82.9	65.1	59.4	58.0
Mean abs. error	31.69	7.85	3.06	...

# Сходінка третя: metaGGA

## SCAN – успішний неімпіричний metaGGA функціонал

### Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional

[J Sun, A Ruzsinszky, JP Perdew - Physical review letters, 2015 - APS](#)

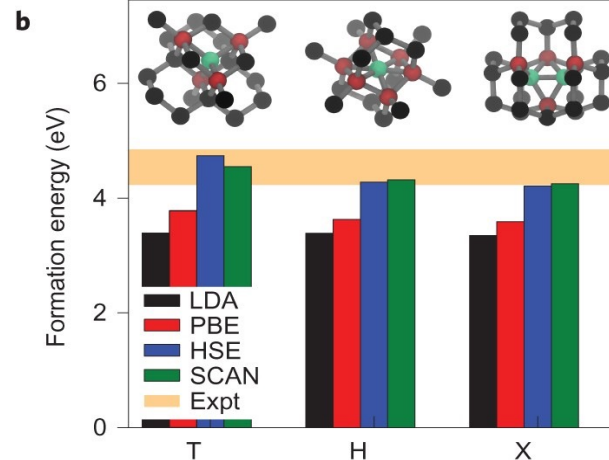
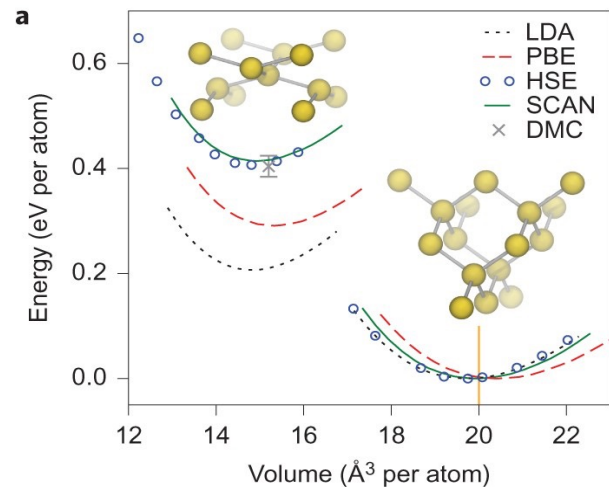
The ground-state energy, electron density, and related properties of ordinary matter can be computed efficiently when the exchange-correlation energy as a functional of the density is approximated semilocally. We propose the first meta-generalized-gradient approximation (meta-GGA) that is fully constrained, obeying all 17 known exact constraints that a meta-GGA can. It is also exact or nearly exact for a set of “appropriate norms,” including rare-gas atoms and nonbonded interactions. This strongly constrained and appropriately normed ...

☆ Зберегти 📄 Послатися Цитовано в 2196 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 10

**Table 2 | Properties of prototypical ferroelectric (BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>) and multiferroic (BiFeO<sub>3</sub>) materials predicted by LDA, PBE with and without the Hubbard U correction, SCAN and hybrid GGAs.**

System	Property	LDA	PBE ( <i>U</i> = 2)	HSE	SCAN	B1WC	Expt
BaTiO <sub>3</sub>	<i>E<sub>g</sub></i>	1.72	1.73	3.27	2.13	3.44	3.38
	<i>V<sub>0</sub></i>	62.1	67.5	64.5	65.1	63.2	64.0
	<i>c/a</i>	1.011	1.054	1.039	1.029	1.015	1.010
	<i>P<sub>s</sub></i>	0.24	0.47	0.41	0.35	0.28	0.27
	$\Delta E$	5.0	56.1	53.8	25.1	24	-
	<i>E<sub>g</sub></i>	1.47	1.88	3.00	2.08	2.83	3.60
PbTiO <sub>3</sub>	<i>V<sub>0</sub></i>	60.4	70.4	65.2	64.9	62.4	62.6
	<i>c/a</i>	1.045	1.239	1.158	1.122	1.097	1.071
	<i>P<sub>s</sub></i>	0.80	1.26	1.14	1.06	1.03	~0.5 - 1.00
	$\Delta E$	58.1	204.8	194.1	122.7	110.6	-
	<i>E<sub>g</sub></i>	0.34	1.05 (1.76)	3.4	1.89	3.0	2.74
	<i>V<sub>0</sub></i>	345.1	382.7 (384.8)	375.1	369.8	369.0	373.9
BiFeO <sub>3</sub>	<i>P<sub>s</sub></i>	0.989	1.048 (1.003)	1.103	1.027	-	1.0
	$\mu$	3.27	3.70 (3.95)	4.1	3.96	4.2	3.75

In the PBE column, the values of PBE with *U* = 2 correction are in parentheses. The B1WC hybrid GGA<sup>37</sup> designed for ferroelectric materials is used as the reference in the second last columns. *E<sub>g</sub>* (eV) is the fundamental bandgap, *V<sub>0</sub>* (Å<sup>3</sup>) is the volume, *c/a* is the ratio of the lattice constants *c* and *a*, and *P<sub>s</sub>* (C m<sup>-2</sup>) is the polarization of the tetragonal phases.  $\Delta E$  (meV per cell) is the total energy difference between the cubic and tetragonal phases.  $\mu$  ( $\mu_B$ ) is the magnetic moment per Fe. The B1WC and experimental results for BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> are from ref. 37, and the hybrid GGAs and experimental results for BiFeO<sub>3</sub> are from ref. 38. The experimental polarization for BiFeO<sub>3</sub> is taken from ref. 52.



# Сходинка четверта: гібридні функціонали

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91}$$

Becke, A. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange (1993) J." *Chem. Phys* 98: 5648.



# Сходинка четверта: гібридні функціонали

PBE0 – один із перших ефективних гібридних функціоналів

## Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional

M Ernzerhof, [GE Scuseria](#) - The Journal of chemical physics, 1999 - aip.scitation.org

In order to discriminate between approximations to the exchange–correlation energy  $E_{XC}[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$ , we employ the criterion of whether the functional is fitted to a certain experimental data set or if it is constructed to satisfy physical constraints. We present extensive test calculations for atoms and molecules, with the nonempirical local spin-density (LSD) and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional and compare our results with results obtained with more empirical functionals. For the atomization energies of the G2 set, we find that the ...

☆ Зберегти [📄](#) Послатися [📄](#) Цитовано в 3836 джерелах [📄](#) Пов'язані статті [📄](#) Кількість версій: 4

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

# Сходінка четверта: гібридні функціонали

HSE03, HSE06

## Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential

J Heyd, [GE Scuseria](#), M Ernzerhof - The Journal of chemical ..., 2003 - aip.scitation.org

Hybrid density functionals are very successful in describing a wide range of molecular properties accurately. In large molecules and solids, however, calculating the exact (Hartree–Fock) exchange is computationally expensive, especially for systems with metallic characteristics. In the present work, we develop a new hybrid density functional based on a screened Coulomb potential for the exchange interaction which circumvents this bottleneck. The results obtained for structural and thermodynamic properties of molecules are ...

☆ Зберегти [↗](#) Послатися [Цитовано в 14979 джерелах](#) [Пов'язані статті](#) [Кількість версій: 9](#)

Для виконання умови нелокальності кулонівський потенціал розбитий на коротко- та дальнодіючі члени

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

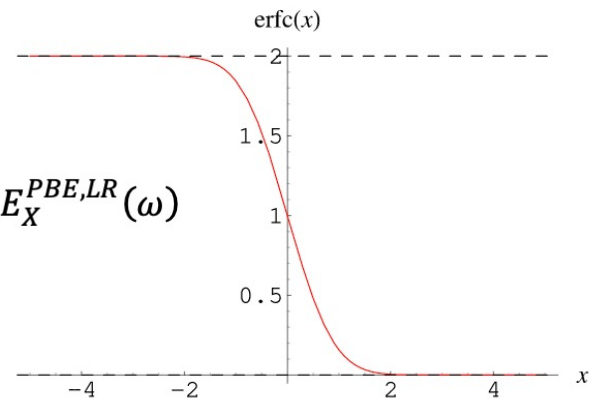
$$E_X^{PBE0} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + aE_X^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) - aE_X^{PBE,LR}(\omega)$$

$$E_{XC}^{HSE06} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}}$$

$$\text{erfc } z = 1 - \text{erf } z$$

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$





# Сходінка четверта: гібридні функціонали

HSE03, HSE06

## Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential

J Heyd, GE Scuseria, M Ernzerhof - The Journal of chemical ..., 2003 - aip.scitation.org

Hybrid density functionals are very successful in describing a wide range of molecular properties accurately. In large molecules and solids, however, calculating the exact (Hartree-Fock) exchange is computationally expensive, especially for systems with metallic characteristics. In the present work, we develop a new hybrid density functional based on a screened Coulomb potential for the exchange interaction which circumvents this bottleneck. The results obtained for structural and thermodynamic properties of molecules are ...

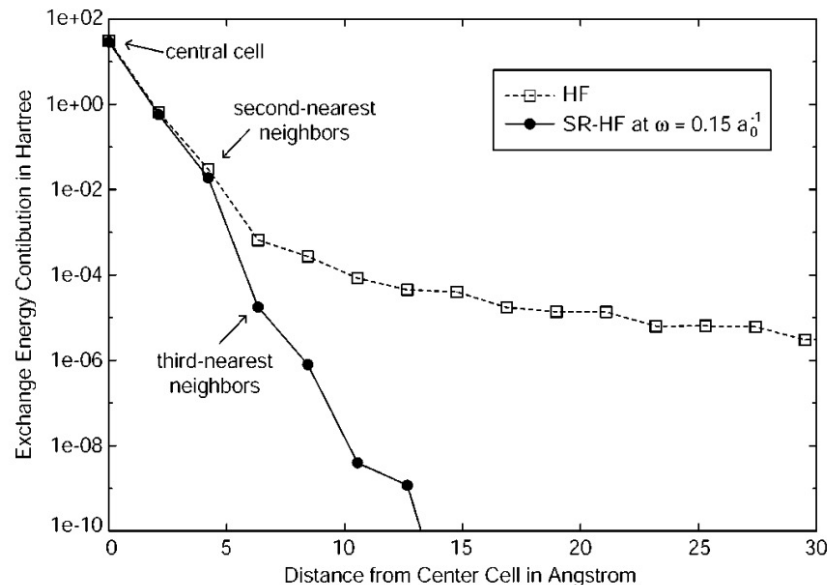
☆ Зберегти 99 Послатися Цитовано в 14979 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 9

Для виконання умови нелокальності кулонівський потенціал розбитий на коротко- та дальнодіючі члени

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

$$E_X^{PBE0} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + aE_X^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) - aE_X^{PBE,LR}(\omega)$$

$$E_{XC}^{HSE06} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$



# Сходінка четверта: гібридні функціонали

HSE03, HSE06

## Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential

J Heyd, [GE Scuseria](#), M Ernzerhof - The Journal of chemical ..., 2003 - aip.scitation.org

Hybrid density functionals are very successful in describing a wide range of molecular properties accurately. In large molecules and solids, however, calculating the exact (Hartree–Fock) exchange is computationally expensive, especially for systems with metallic characteristics. In the present work, we develop a new hybrid density functional based on a screened Coulomb potential for the exchange interaction which circumvents this bottleneck. The results obtained for structural and thermodynamic properties of molecules are ...

☆ Зберегти ↻ Послатися Цитовано в 14979 джерелах Пов'язані статті Кількість версій: 9

Для виконання умови нелокальності кулонівський потенціал розбитий на коротко- та дальнодіючі члени

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

$$E_X^{PBE0} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + aE_X^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega)$$

$$E_{XC}^{HSE06} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$



# Сходінка п'ята

RPA (Random Phase Approximation, наближення випадкових фаз)

$$\rho_{\lambda}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) v_{\lambda}^{(1)}(\mathbf{r}', \omega)$$

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_i^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{virt.}} \left\{ \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}') \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}')}{\epsilon_{ia} - \omega + i0^+} + \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}')}{\epsilon_{ia} + \omega + i0^+} \right\}$$

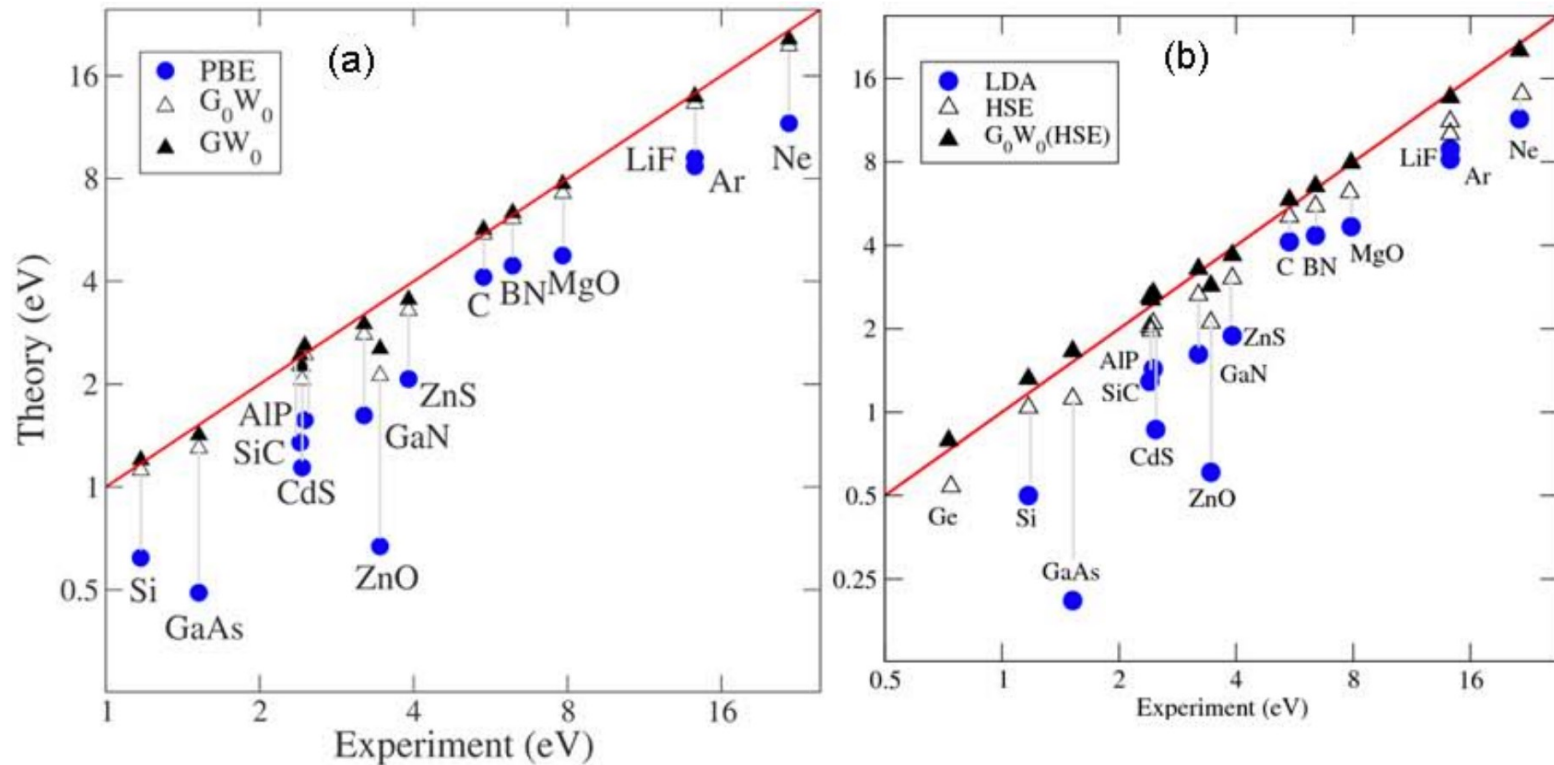
Angyán, János G. "Introduction to the Random Phase Approximation in DFT." (2015).

GW (G – функція Гріна, W – екранований Кулонівський потенціал)

$$G^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) \varphi_i^{KS*}(\mathbf{r}')}{\omega - \epsilon_i^{KS} \pm i\eta} \quad W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}'' \frac{\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega)}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|}$$

Aryasetiawan, Ferdi, and Olle Gunnarsson. "The GW method." *Reports on Progress in Physics* 61.3 (1998): 237.

# LDA vs GGA vs HSE vs GW



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

# 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

# Історія DFT з точки зору електронної густини

