中国科学技术大学本科生课程

应用量子化学(H)

Applied Quantum Chemistry

李震宇

2022年春季学期

第三章 密度泛函理论 (DFT)

主要内容

- Thomas-Fermi-Dirac 模型
- Hohenberg-Kohn定理
- Kohn-Sham方程
- 交换-关联泛函

波函数和密度

$$\hat{H} = -\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i}^{N} v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

HF、CI、MPn： $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \cdots \vec{r}_N)$ DFT： $\rho(\vec{r})$

某时刻，N个电子分别出现在 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N$ 的几率密度为

$$\Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N)$$

则一个电子出现在 $\vec{r}_1$ 处的几率密度为 ：

$$\int \Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N$$

所以， $\vec{r}_1$ 处的电子密度为 ：

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N$$

[验算] $\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \int \Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N = N$

DFT的历史

1927 Thomas-Fermi 统计模型处理重原子的多电子问题：

$$T[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})d\vec{r}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r})d\vec{r} - Z\int \frac{\rho(\vec{r})}{r}d\vec{r} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$\rho(\vec{r})$为待确定的电子密度函数。

后改进为Thomas-Fermi-Dirac 模型 (包含交换作用)。

DFT的历史

1951 Slater 提出电子交换作用势。

认为每个电子周围有一个小区域 (Fermi hole-费米穴)，同自旋的电子不能进入。Slater用自由电子气模型和统计平均的方法将电子交换作用势表示成电子密度的泛函。

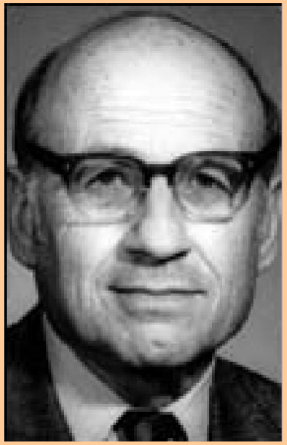
HF equation → HF-Slater方程 (Xα 方程)

1964 Hohenberg-Kohn定理，指出分子基态性质由其电子密度唯一地确定。

1965 Kohn-Sham 方程：平行于HF方程，但包括电子相关。被固体物理学家用于处理固体问题，并逐渐成为固体量子理论的重要理论方法之一（“第一性原理计算”）。

1986- ，发展了各种解析形式的交换-相关泛函：VWN (Vosko-Wilk-Nusair)，Becke，PW (Perdew-Wang)，LYP (Lee-Yang-Parr)。广泛应用于处理各种化学问题。

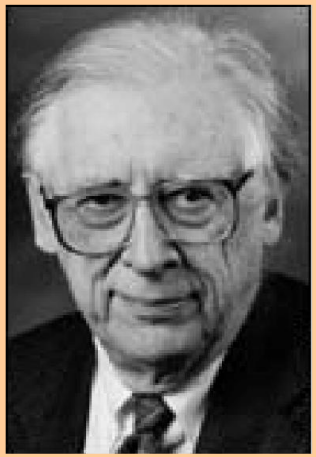
DFT的历史



Walter Kohn
(March 9, 1923 – April 19, 2016)

1998 Nobel Laureate in Chemistry

for his development of the density-functional theory



John A. Pople
(October 31, 1925 – March 15, 2004)

1998 Nobel Laureate in Chemistry

for his development of computational methods in quantum chemistry.

§3.1 早期工作

一、 Thomas-Fermi 模型 (电子作为Fermi 气体)

考虑无相互作用的电子在三维空间运动，形成自由电子气。整个空间可以切割为一些边长为 l 的小正立方体。在该三维势箱中，单电子能级为：

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}R^2$$

状态空间中，半径为 R 的球内的单电子状态总数为：

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{2ml^2\varepsilon}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Thomas-Fermi 模型

$$\Phi(\varepsilon)=\frac{\pi}{6}\left(\frac{2ml^2\varepsilon}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}$$

处于能级间隔 $\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$ 的单电子态数为：

$$\Phi(\varepsilon+d\varepsilon)-\Phi(\varepsilon)=\frac{\pi}{4}\left(\frac{2ml^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon=g(\varepsilon)d\varepsilon$$

g(ε) 为状态密度(单位能级间隔的状态数)：

$$g(\varepsilon)=\frac{\pi}{4}\left(\frac{2ml^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$$

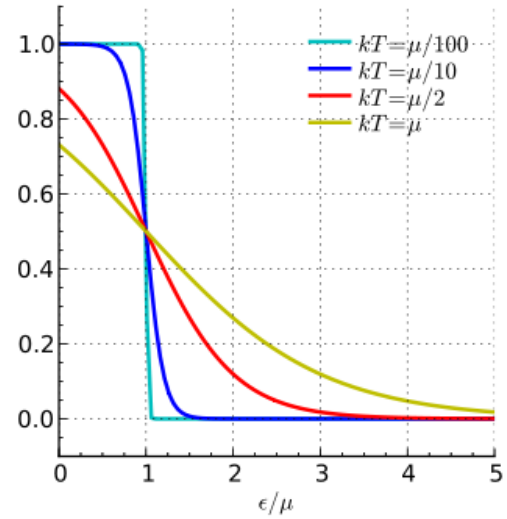
Thomas-Fermi 模型

电子占据各单电子能级的几率服从 Fermi-Dirac 分布：

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{1+e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}}$$

低温极限下，可近似为阶跃函数：

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}1, & \varepsilon\langle\varepsilon_F\\ 0, & \varepsilon\rangle\varepsilon_F\end{cases}$$



其中 ε_F 称为Fermi能级。

于是，小立方体内所有电子的总能量为：

$$\Delta E=2\int\varepsilon f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$=\frac{\pi}{2}\left(\frac{2ml^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon=\frac{\pi}{5}\left(\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}l^3\varepsilon_F^{5/2}$$

Thomas-Fermi 模型

小立方体内所有电子的数目为：

$$\Delta N = 2\int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = 2\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\pi}{3}\left(\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}$$

Fermi能级：
$$\varepsilon_F = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{3}{\pi}\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{2/3}$$

于是，小立方体内的电子的能量：$\Delta E = \dfrac{3\pi^2\hbar^2}{10m}\left(\dfrac{3}{\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\dfrac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3}$

而电子密度：
$$\rho = \Delta N / l^3 = \Delta N / \Delta V$$

故：$\Delta E = \dfrac{3\hbar^2}{10m}\left(3\pi^2\right)^{2/3} \rho^{5/3} \Delta V$　　以及：$\varepsilon_F = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{3}{\pi}\rho\right)^{2/3}$

Thomas-Fermi 模型

ΔE 是一个小立方体内的电子的动能，对空间积分给出体系所有电子的总动能。

采用原子单位，电子总动能为：
$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r}$$

其中：$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.871$

对于多电子原子，再考虑核与电子、电子与电子的库仑作用项，原子总能量为：

$$\boxed{E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} - Z\int \frac{\rho(\vec{r})}{r}d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|r_1 - r_2|}d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}$$

这显示多电子原子能量是电子密度的泛函。

Hartree-Fock理论的密度矩阵形式

Hartree-Fock 电子间相互作用能 (闭壳层RHF)

$$V_{ee}=\sum_{i}^{N/2}\sum_{j}^{N/2}2\langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_i\varphi_j\rangle-\langle\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_i\rangle$$

$$=\frac{1}{2}\iint\frac{1}{r_{12}}\sum_{i}^{N/2}2\varphi_i(\vec{r}_1)^*\varphi_i(\vec{r}_1)\sum_{j}^{N/2}2\varphi_j(\vec{r}_2)^*\varphi_j(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

$$-\frac{1}{4}\iint\frac{1}{r_{12}}\sum_{i}^{N/2}2\varphi_i(\vec{r}_1)^*\varphi_i(\vec{r}_2)\sum_{j}^{N/2}2\varphi_j(\vec{r}_2)^*\varphi_j(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

$$=\frac{1}{2}\iint\frac{1}{r_{12}}\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2-\frac{1}{4}\iint\frac{1}{r_{12}}\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\rho_1(\vec{r}_2,\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

$$=J[\rho]-K[\rho_1]$$

其中： $\rho(\vec{r}_1)=\sum_{i}^{N/2}2\varphi_i(\vec{r}_1)^*\varphi_i(\vec{r}_1)$ $\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\sum_{i}^{N/2}2\varphi_i(\vec{r}_1)^*\varphi_i(\vec{r}_2)$

电子密度函数 HF理论框架下的一阶密度矩阵。

显然，有： $\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_1)=\rho(\vec{r}_1)$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

考虑到Fock算符具有与体系相同的对称性，单粒子轨道为平面波。将整个空间切割为一些边长为 l 的正立方体，施加周期性边界条件(Born-von Karman)：

$$\varphi(x+l)=\varphi(x),\varphi(y+l)=\varphi(y),\varphi(z+l)=\varphi(z)$$

$$\varphi_{k_x,k_y,k_z}(\vec{r})=\frac{1}{l^{3/2}}e^{i(k_x x+k_y y+k_z z)}=\frac{1}{V^{1/2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

其中：

$$k_x=\frac{2\pi}{l}n_x,\qquad k_y=\frac{2\pi}{l}n_y,\qquad k_z=\frac{2\pi}{l}n_z$$

$$n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2\cdots$$

自由电子能级：

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ml^2}[(2n_x)^2+(2n_y)^2+(2n_z)^2]$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

总波函数：$\Psi(q_1,\cdots,q_N)=\left|\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\right\rangle$

由：$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\sum_i^{N/2}2\varphi_i(\vec{r}_1)^*\varphi_i(\vec{r}_2)$$

得：$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{2}{V}\sum_{alloccupied}e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}$$

积分形式：$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{2}{V}\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}d\vec{n}=\frac{2}{V}\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}dn_x dn_y dn_z$$

代入：$$d\vec{n}=dn_x dn_y dn_z=(\frac{l}{2\pi})^3 dk_x dk_y dk_z=\frac{V}{8\pi^3}d\vec{k}$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

得：

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{4\pi^3}\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}d\vec{k}=\frac{1}{4\pi^3}\int_0^{k_F}k^2dk\iint e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{12}}\sin\theta d\theta d\varphi$$

电子密度：

$$\rho(\vec{r})=\rho_1(\vec{r},\vec{r})=\frac{1}{4\pi^3}\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r})}d\vec{k}$$

$$=\frac{1}{4\pi^3}\int_0^{k_F}k^2dk\iint\ \sin\theta d\theta d\varphi=\frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

故：

$$k_F(\vec{r})=[3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

引入辅助变量：

$$\vec{r}=\frac{1}{2}(\vec{r}_1+\vec{r}_2),\qquad \vec{s}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$$

则：

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{4\pi^3}\int_0^{k_F}k^2dk\int_0^{\pi}\sin\theta e^{iks\cos\theta}d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi$$

$$=\frac{1}{2\pi^2}\cdot\int_0^{k_F}k^2\cdot\frac{1}{iks}(-e^{-iks}+e^{iks})dk=\frac{1}{\pi^2 s}\cdot\int_0^{k_F}k\cdot\sin ksdk$$

$$=\frac{1}{\pi^2}\left[\frac{\sin k_F s-k_F s\cos k_F s}{s^3}\right]=3\rho(\vec{r})\left[\frac{\sin t-t\cos t}{t^3}\right]=\rho_1(\vec{r},s)$$

其中：

$$t=k_F(\vec{r})s\qquad k_F(\vec{r})=[3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

交换能为（上文）：

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{4\pi^3}\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}d\vec{k}$$

$$K[\rho_1]=\frac{1}{4}\iint\frac{1}{r_{12}}\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\rho_1(\vec{r}_2,\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2=\frac{1}{4}\iint\frac{1}{r_{12}}\left|\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right|^2d\vec{r}_1d\vec{r}_2$$

$$K_D[\rho]=\frac{1}{4}\iint\frac{[\rho_1(\vec{r},s)]^2}{s}d\vec{r}d\vec{s}$$

$$=9\pi\int\rho^2(\vec{r})\frac{1}{k_F^2}d\vec{r}[\int_0^\infty\frac{(\sin t-t\cos t)^2}{t^5}dt]$$

上式利用了：

$$\rho_1(\vec{r},s)=3\rho(\vec{r})[\frac{\sin t-t\cos t}{t^3}]\qquad t=k_F(\vec{r})s$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

得：

$$K_D[\rho]=9\pi\int\rho^2(\vec{r})\frac{1}{k_F^2}d\vec{r}[\int_0^\infty\frac{(\sin t-t\cos t)^2}{t^5}dt]$$

$$=\frac{1}{4}\cdot 9\pi\cdot(\frac{1}{3\pi^2})^{2/3}\cdot\int\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}$$

$$=\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}\int\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}$$

$$[\ldots]=\frac{1}{4}$$

$$k_F(\vec{r})=[3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}$$

即：

$$\boxed{K_D[\rho]=C_x\int\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}\ ,\ C_x=\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}=0.7386}$$

此即著名的Dirac交換能泛函。

Thomas-Fermi-Dirac 模型

以下证明：
$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t\cos t)^2}{t^5}dt = \frac{1}{4}$$

令：
$$q = (\sin t/t)$$

则：
$$\frac{dq}{dt} = -(\frac{\sin t - t\cos t}{t^2}) = -\frac{1}{t}q + \frac{\cos t}{t},$$

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{1}{t^2}(t\frac{dq}{dt} - q) + \frac{1}{t^2}(-t\sin t - \cos t) = -\frac{2}{t}\frac{dq}{dt} - q$$

故：
$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t\cos t)^2}{t^5}dt = \int_0^\infty (\frac{dq}{dt})(\frac{1}{t}\frac{dq}{dt})dt$$

$$= \int_0^\infty (\frac{dq}{dt})(-\frac{1}{2}q - \frac{1}{2}\frac{d^2q}{dt^2})dt = -\frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{d}{dt}[q^2 + (\frac{dq}{dt})^2]dt$$

Thomas-Fermi-Dirac 模型

故：
$$\int_0^\infty \frac{(\sin t - t\cos t)^2}{t^5}dt = -\frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{d}{dt}[q^2 + (\frac{dq}{dt})^2]dt$$
$$= -\frac{1}{4}[q^2 + (\frac{dq}{dt})^2]_0^\infty = \frac{1}{4}$$
（证毕）

对于多电子原子，考虑电子动能、核与电子、电子与电子的库仑作用、交换作用，原子总能量为：

$$\boxed{E_{TFD}[\rho] = C_F\int \rho(\vec{r})^{5/3}d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + J[\rho] - C_x\int \rho(\vec{r})^{4/3}d\vec{r}}$$

这显示多电子原子能量是电子密度的泛函。体系真正的基态电子密度,使能量泛函取最小值：

$$E_{TFD}[\rho_0(\vec{r})] \le E_{TFD}[\rho(\vec{r})]$$

此即多电子原子Thomas-Fermi-Dirac 理论。

标度关系

波函数标度变换： $\Psi_\lambda \equiv \lambda^{3N/2}\Psi(\lambda\boldsymbol{r}_1, \lambda\boldsymbol{r}_2, \cdots; R_1, R_2, \cdots)$

对应变换： $\rho_\lambda = \lambda^3\rho(\lambda\boldsymbol{r})$

$$T[\Psi_\lambda] = \lambda^2 T[\Psi_1] \qquad V_{ee}[\Psi_\lambda] = \lambda V_{ee}[\Psi_1]$$

$$T[\rho_\lambda] = \int t\big(\lambda^3\rho(\lambda\boldsymbol{r})\big)d\boldsymbol{r} = \lambda^{-3}\int t\big(\lambda^3\rho(\boldsymbol{r})\big)d\boldsymbol{r}$$

$$= \lambda^2\int t\big(\rho(\boldsymbol{r})\big)d\boldsymbol{r} = \lambda^2 T[\rho]$$

$$t\big(\lambda^3\rho(\boldsymbol{r})\big) = \lambda^5 t\big(\rho(\boldsymbol{r})\big) \qquad t(\lambda\rho) = \lambda^{5/3}t(\rho) \qquad T[\rho] = A\int \rho^{5/3}\,d\boldsymbol{r}$$

$$K[\rho] = \int k(\rho)d\boldsymbol{r} \qquad k[\rho_\lambda] = \lambda k[\rho]$$

$$k(\lambda\rho) = \lambda^{4/3}k(\rho) \qquad K[\rho] = B\int \rho^{4/3}\,d\boldsymbol{r}$$

Euler-Lagrange方程

对密度变分：

$$\delta\{E_{TFD}[\rho] - \mu(\int d^3r\rho(\boldsymbol{r}) - N)\} = 0$$

Euler方程：

$$\frac{1}{2}\left(3\pi^2\right)^{(2/3)} n(\boldsymbol{r})^{(2/3)} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\boldsymbol{r})^{(1/3)} + V(\boldsymbol{r}) - \mu = 0$$

其中静电势为

$$V(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + \int d^3r \frac{n(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}$$

Xα 方程 (John C. Slater, 1951)

HF 方程： $[\hat{h}(1)+\sum_j \hat{J}_j(1)-\sum_j \hat{K}_j(1)]\psi_i(1)=\varepsilon_i\psi_i(1)$

或者： $[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}+\int \frac{\rho(2)}{r_{12}}d\vec{r}_2+\hat{v}_x(1)]\psi_i(1)=\varepsilon_i\psi_i(1)$

式中利用： $\sum_j \hat{J}_j=\sum_j \int \frac{|\varphi_j(2)|^2}{r_{12}}d\vec{r}_2=\int \frac{\rho(2)}{r_{12}}d\vec{r}_2$

$\hat{v}_x(1)$ 是非经典的HF交换势：

$$\hat{v}_x(1)\psi_i(1)=[-\sum_j \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}}dq_2]\psi_j(1)$$

Xα 方程

问题：能否找一个式子直接将 $\hat{v}_x(1)$ 表示为定域的形式？

Slater在1951年用均匀电子气模型和统计平均近似得到一个交换势(反映电子间非经典的交换作用)的表达式：

$$\hat{v}_x(1) = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}[\rho(\vec{r}_1)]^{\frac{1}{3}} = -3\alpha\left[\frac{3\rho(\vec{r}_1)}{8\pi}\right]^{\frac{1}{3}}$$

其中 α 是一个无量纲参数，是经过大量的计算之后加进去的，每个元素（每种原子）都有不同的值。α ～0.7-1，大部分元素都接近0.7。

定性解释：同自旋电子密度越大的区域，所考虑电子受到的交换作用越强。

Xα 方程

交换电荷密度

$$H_1 u_i(x_1) + \left[\sum_{k=1}^{n} \int u_k^*(x_2) u_k(x_2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) dx_2\right] u_i(x_1) - \left[\sum_{k=1}^{n} \frac{\int u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) u_k(x_1) u_i(x_2) (1/r_{12}) dx_2}{u_i^*(x_1) u_i(x_1)}\right] u_i(x_1) = E_i u_i(x_1)$$

对不同的分子轨道平均

$$-\frac{\sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} u_j^*(x_1) u_k^*(x_2) u_k(x_1) u_j(x_2)}{\sum_{j=1}^{n} u_j^*(x_1) u_j(x_1)}$$

权重因子

$$\frac{u_i^*(x_1) u_i(x_1)}{\sum_{j=1}^{n} u_j^*(x_1) u_j(x_1)}$$

对自由电子气

$$\text{交换势} = -\frac{3}{4}(6/\pi)^{\frac{2}{3}}\left(e^2/4\pi\varepsilon_0 r_0\right) = -3\left(e^2/4\pi\varepsilon_0\right)(3n/8\pi V)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\boldsymbol{r})$$

Phys. Rev. **1951** 81, 9918

Xα 方程

Hartree-Fock-Slater　Xα方程

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}d\vec{r}_2-3\alpha(\frac{3\rho(\vec{r}_1)}{8\pi})^{\frac{1}{3}}]\psi_i(1)=\varepsilon_i\psi_i(1)$$

以Xα方程发展起来的一套计算方法，称为Xα方法，它不处理相关能，是HF方法的一种近似。由于它涉及的是电荷密度的积分，计算量比从头计算法 (Roothaan方程为基础)小得多。该方法在70-90年代早期有大量研究，90年代中期已经逐渐被新发展的DFT方法所取代。

Xa方法按数值计算的不同处理，分为MS-Xα (多重散射Xα)、DV-Xα (分立变分Xα)、LCAO-Xα。

习题

1. 试证明 $K_D[\rho]=9\pi\int\rho^2(\vec{r})\frac{1}{k_F^2}d\vec{r}[\int_0^\infty\frac{(\sin t-t\cos t)^2}{t^5}dt]$，其中 $t=k_F(\vec{r})s$

2. 试证明

$$T[\Psi_\lambda]=\lambda^2T[\Psi_1] \qquad V_{ee}[\Psi_\lambda]=\lambda V_{ee}[\Psi_1]$$

3. 试证明 $k[\rho_\lambda]=\lambda k[\rho]$

§ 3.2 Hohenberg-Kohn定理

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864 (1964)

1、定理一

对于基态分子，其电子能量和其他电子性质由其电子密度唯一确定。

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

＊又表述为：基态分子的电子性质是电子密度的泛函。

证明：　　对于一个分子体系：

$$\hat{H}_{el} = \sum_n^N -\frac{1}{2}\nabla_n^2 + \sum_n^N V(\vec{r}_n) + \sum_n \sum_{m>n} \frac{1}{r_{mn}}$$

外势：　　$$\hat{V}(r_n) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

Hohenberg-Kohn定理

(1) 总电子数 $N = \int \rho_0(\vec{r})d\vec{r}$

(2) 用反证法：反设两个不同的外势 $V_n'(\vec{r}_i), V_n''(\vec{r}_i)$ 给出同一个基态电子密度函数：

$$V_n'(\vec{r}_i) \rightarrow \rho_0(\vec{r}) \qquad V_n''(\vec{r}_i) \rightarrow \rho_0(\vec{r})$$

我们将证明这不可能。

(3) 由： $V'(\vec{r}_n) \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \{E_0', \Psi_0'\}$

E_0', Ψ_0' 是正确的基态能量和波函数，其中 Ψ_0' 是归一化的。

同样有 $V''(\vec{r}_n) \rightarrow \hat{H}'' \rightarrow \{E_0'', \Psi_0''\}$

必然： $\Psi_0' \neq \Psi_0''$

Hohenberg-Kohn定理

若选取Ψ_0''为$\hat{H}'$的尝试变分函数，由变分原理：$\left\langle \Psi_0'' \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_0'' \right\rangle > E_0'$

上式左部等于：$<\Psi_0''|\hat{H}'-\hat{H}''+\hat{H}''|\Psi_0''>=<\Psi_0''|\hat{H}'-\hat{H}''|\Psi_0''>+E_0''$

于是：$\left\langle \Psi_0'' \middle| \hat{H}'-\hat{H}'' \middle| \Psi_0'' \right\rangle > E_0'-E_0''$

而上式左部：

$$\int \Psi_0''^* \{\sum_{n=1}^{N}[\hat{V}'(\vec{r}_n)-\hat{V}''(\vec{r}_n)]\}\Psi_0'' d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N$$

$$= N\int \Psi_0''^* \Psi_0''[\hat{V}'(\vec{r}_1)-\hat{V}''(\vec{r}_1)]d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N$$

$$= \int \rho''(\vec{r}_1)[\hat{V}'(\vec{r}_1)-\hat{V}''(\vec{r}_1)]d\vec{r}_1$$

所以：

$$\int \rho''(\vec{r})[V'(\vec{r})-V''(\vec{r})]d\vec{r} > E_0'-E_0''$$

以上用到：

$$\rho(\vec{r}_1) = N\int \Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N)d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N$$

Hohenberg-Kohn定理

接前页： $\int \rho''(\vec{r})[V'(\vec{r})-V''(\vec{r})]d\vec{r} > E_0' - E_0''$

同理，用 Ψ_0' 作为 $\hat{H}''$ 的尝试变分函数，可得：

$$\int \rho'(\vec{r})[V''(\vec{r})-V'(\vec{r})]d\vec{r} > E_0'' - E_0'$$

两边同时乘以－1得到：

$$\int \rho'(\vec{r})[V'(\vec{r})-V''(\vec{r})]d\vec{r} < E_0' - E_0''$$

如果 $\rho' = \rho''$ 则两个结果相互矛盾。

* 因此不同的外势一定对应于不同的基态电子密度函数。或者说，基态电子密度函数唯一地确定外势，反之亦然。

Hohenberg-Kohn定理

2、定理 2 (H-K变分定理)

任何一个满足 $\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N$ 和 $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ (对空间任何一点成立)的尝试的密度函数 $\tilde{\rho}$ ，其能量泛函的取值：

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0 \text{ (体系的真正基态能量)}$$

$E_0 = E[\rho_0]$，其中 ρ_0 是真正的基态电子密度函数

*即：正确的基态电子密度使能量密度泛函取最小值。

(波函数的变分原理：正确的基态波函数使得能量期待值(作为波函数的泛函)取最小值)

Hohenberg-Kohn定理

证明：

第一定理保证了尝试密度函数唯一地确定一个外势，从而确定了一个基态波函数(归一化的)。

$$\tilde{\rho} \rightarrow \tilde{V} \rightarrow \tilde{\Psi}$$

将 $\tilde{\Psi}$ 作为体系的尝试变分函数，并利用波函数的变分原理：

$$<\tilde{\Psi}\left|\hat{H}\right|\tilde{\Psi}>= E[\tilde{\rho}] \ \geq \ E_0$$

密度的v-表示与N-表示问题

如果密度与某个外势决定的哈密顿量的反对称基态波函数对应，称为v-表示的。

如果密度可以从某个反对称多体波函数得到，称为N-表示的。

HK定理中泛函定义和变分都是基于v-表示的密度。任意非负、连续同时归一化的密度都是N-表示的，但是判断一个密度是否是v-表示的比较困难。

带约束搜索方法

基于v-表示的HK泛函定义

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\, v(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + F_{\mathrm{HK}}[\rho]$$

HK泛函的带约束搜索定义

$$F_{HK}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \to \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

扩展到N-表示密度

$$F[\rho] = \min_{\Psi \to \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

变分法：

$$\begin{aligned} E &= \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{n} \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \min_{n} \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int d\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \\ &= \min_{n} \{ F[n] + \int d\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r}) n(\boldsymbol{r}) \} \end{aligned}$$

§ 3.3 Kohn-Sham方程

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140A,1133 (1965)

根据Hohenberg-Kohn定理，从原则上讲，分子基态性质都可由基态电子密度 ρ_0 得到，而不必通过分子的波函数计算。但定理本身并没有告诉怎样得到ρ_0。1965年Kohn-Sham提出了一个解决方案，可以得到基态的电子密度 ρ_0，并从 ρ_0 得到基态能量 E_0。

其出发点是类似电子库伦排斥，其主要部分可以写成平均场近似，对动能也希望找到一个简单的近似表达式可以作为精确动能的主要部分。

近似动能泛函

$$T = \sum_i n_i \left\langle \psi_i \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 \middle| \psi_i \right\rangle \qquad \rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_i \sum_s |\psi_i(\boldsymbol{r}, s)|^2$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \middle| -\frac{1}{2}\nabla^2 \middle| \psi_i \right\rangle \qquad \rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\boldsymbol{r}, s)|^2$$

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

$$\mu = \upsilon_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \qquad \upsilon_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) = \upsilon(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})}$$

$$= \upsilon(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + \upsilon_{xc}(\boldsymbol{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_i^N \sum_s \int \psi_i^*(\boldsymbol{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$$

Kohn-Sham方程

假想存在一个电子间无相互作用的参考体系，其电子密度与实际体系的电子密度一致。

引入自旋 K-S 轨道:{ θ_i } —正交归一

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2+\hat{v}_s(1)]\theta_i(1)=\varepsilon_i\theta_i(1)$$

则假想体系的状态可以取为Slater行列式波函数：

$$\Psi_0=\left|\theta_1\theta_2\theta_3....\theta_N\right\rangle$$

* K-S轨道是假想的单电子态，其物理意义由下式给出：

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N}\left|\theta_i(\vec{r})\right|^2$$

Kohn-Sham方程

假想体系(Kohn-Sham 体系)的能量泛函：

$$\bar{E}[\rho]=\bar{T}[\rho]+\bar{V}_s[\rho]$$

其中：

$$\bar{T}=<\Psi_0\left|\sum_n -\frac{1}{2}\nabla_n^2\right|\Psi_0>$$

$$\bar{T}=\sum_i^N <\theta_i(1)\left|-\frac{1}{2}\nabla_1^2\right|\theta_i(1)>$$

$$\bar{V}_s[\rho]=\int \hat{v}_s\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$$

Kohn-Sham方程

令实际体系的能量泛函：

$$E[\rho]=T[\rho]+V_{eN}[\rho]+V_{ee}[\rho]$$

其中：

$$T[\rho]=\bar{T}[\rho]+\Delta T[\rho]$$

$$V_{eN}[\rho]=-\sum_A Z_A\int\frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}}d\vec{r}_1$$

$$V_{ee}[\rho]=\frac{1}{2}\int\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2+\text{非经典项}$$

二分之一是为了避免重复计算。　经典库仑排斥项(Hartree项)。

$$E[\rho]=\bar{T}[\rho]-\sum_A Z_A\int\frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{1A}}d\vec{r}_1+\frac{1}{2}\int\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2+E_{xc}[\rho]$$

$E_{xc}[r]$ 称交换-相关能（交换-相关泛函）：包括 V_{ee} 中的非经典项，以及实际体系与假想的参考体系的动能之差。由于它与外势无关，是电子密度的一个普适性泛函。

Kohn-Sham方程

若泛函 $E_{xc}[\rho]$ 已知，则可以从 ρ 求基态能量 E_0。而 ρ 可由 θ_i 决定，因此问题归结为求 KS 轨道 θ_i

类似于 *HF* 方程，采用变分法推导：

（1） $$\rho = \sum_{i=1}^{N} |\theta_i|^2 \qquad E_0 = E[\rho] = E[\{\theta_i\}]$$

（2） 保持 $$<\theta_i | \theta_j> = \delta_{ij}$$

（3）令 $$\Omega(\{\theta_i\}) = E_0(\{\theta_i\}) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left[\varepsilon_{ij}\left(\langle\theta_i|\theta_j\rangle - \delta_{ij}\right)\right]$$

（4） 对 W 求变分极值， $\theta_i \to \theta_i + \delta\theta_i$， $\delta\Omega = 0$

得到一组决定优化的 {θi} 的方程：K-S 方程。

(首先得到非正则形式，然后正则化)

Kohn-Sham方程

KS 方程：

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\sum_A\frac{Z_A}{r_{1A}}+\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}d\vec{r}_2+\hat{v}_{xc}(1)]\theta_i(1)=\varepsilon_i\theta_i(1)$$

其中：

$$v_{xc}(\vec{r}_1)=\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)]}{\delta\rho(\vec{r}_1)}$$

称交换－相关势(可以由交换－相关泛函得到)

因 E_{xc} 是电子密度 ρ 的泛函，它对 ρ 的泛函微分是 ρ 的泛函，而 ρ 是x，y，z的函数，因此交换－相关势可表为坐标的函数。

$$v_{xc}(\vec{r})=v_{xc}(\rho)=v_{xc}(\rho(\vec{r}))$$

Kohn-Sham方程

K-S方程的等价形式： $\hat{f}^{KS}(1)\theta_i(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i(1)$

其中： $$\hat{f}^{KS}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \hat{v}_{xc}(1)$$

* $\hat{f}^{KS}(1)$ 相当于HF方法中的Fock算符，但它不仅包含库仑作用和交换作用，也包含相关作用。

除最后一项，各项的物理意义，与HF 方程相似。

* θ_i 是假想的参考体系的轨道，严格来说无物理意义，人们只是用它来计算电子密度。但经验表明占据的KS轨道与HF方法中计算的轨道相似。可以用来讨论分子的性质和化学反应。

* 实际计算：引入基组，处理矩阵方程： $\mathbf{F}^{KS}\mathbf{C} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$

无相互作用体系v-表示的问题

KS方案中定义的Ts也有前面遇到的v-表示的问题，这里称为无相互作用体系v表示。一个无相互作用体系v表示的密度是指它是某个无相互作用体系的基态电子密度。通过限制条件下搜索方法可以将定义域扩展到N-表示的密度。

$$T_s[\rho] = \min_{\Psi_D \to \rho} \langle \Psi_D | \hat{T} | \Psi_D \rangle = \min_{\sum |\psi_i|^2 = \rho} \left[\sum_i^N \int \psi_i^*(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(x) dx \right]$$

$$\Omega[\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N] = \sum_i^N \int \psi_i(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(x) dx$$

$$+ \int \lambda(\boldsymbol{r}) \left\{ \sum_{i,s}^N |\psi_i(x)|^2 - \rho(\boldsymbol{r}) \right\} d\boldsymbol{r} - \sum_{ij}^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx$$

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \psi_k(x)} = 0 \qquad \hat{h}_s \psi_k = \sum_l^N \varepsilon_{kl} \psi_l \qquad \hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \lambda(\boldsymbol{r}) \qquad \hat{h}_s \psi_k = \varepsilon_k \psi_k$$

对无相互作用体系v-表示的密度，得到的轨道是$\hat{h}_s$的N个能量最低的本征态，因此回到KS的定义。

非整数占据

$$T_J[\rho] = \min\left[\sum_i n_i \int \psi_i^*(x)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_i(x)dx\right] \qquad \rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_i \sum_s |\psi_i(x)|^2 \qquad N = \sum_i n_i$$

假设通过最小化得到对应的 $\{n_i, \psi_i\}$，则

$$T_J[\rho] = \sum_i n_i \int \psi_i^*(x)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_i(x)dx$$

$$E[\rho] = T_J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_i -\frac{1}{2} n_i \int \psi_i^*(x)\nabla^2\psi_i(x)dx + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

对一组固定的 n_i，则 ψ_i 满足Euler方程

$$\frac{\delta}{\delta\psi_i(x)}\left\{E[\rho] - \sum_i \varepsilon_i'\left(\int |\psi_i|^2 dx - 1\right)\right\} = 0$$

Janak定理

$$\left[-\frac{1}{2}n_i\nabla^2 + n_i v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i'\psi_i$$

做变换 $\varepsilon_i = \varepsilon_i'/n_i$ 后，得到KS方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

Janak定理

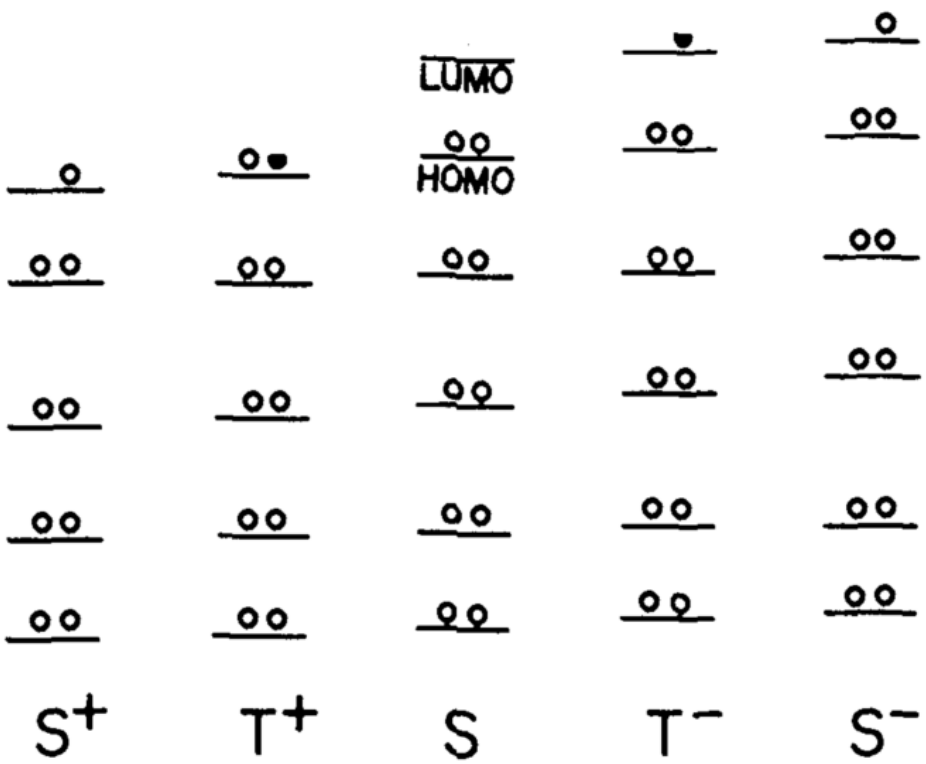
$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial n_i} &= -\frac{1}{2}\int \psi_i^*(x)\nabla^2\psi_i(x)dx + \int \frac{\delta}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}\left\{J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v\rho d\boldsymbol{r}\right\}\frac{\partial\rho(\boldsymbol{r})}{\partial n_i}d\boldsymbol{r} \\ &= -\frac{1}{2}\int \psi_i^*(x)\nabla^2\psi_i(x)dx + \int v_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\psi_i^*(x)\psi_i(x)dx \\ &= \varepsilon_i\end{aligned}$$

在实际计算中，让能量最低的N个KS轨道占据数为1，其他为0，通常是一个很好的选择

“过渡态”方法

$$-A = E_{N+1} - E_N = \int_0^1 \varepsilon_{LUMO}(n)dn \approx \varepsilon_{LUMO}\left(n = \frac{1}{2}\right)$$

$$-I = E_N - E_{N-1} = \int_0^1 \varepsilon_{HOMO}(n)dn \approx \varepsilon_{HOMO}\left(n = \frac{1}{2}\right)$$



自旋自由度

通常的KS理论中，有效势与自旋无关，KS方程的解二重简并：$\phi_i(\boldsymbol{r})\alpha(s)$ *and* $\phi_i(\boldsymbol{r})\beta(s)$。 $\rho(\boldsymbol{r}) = \rho^{\alpha}(\boldsymbol{r}) + \rho^{\beta}(\boldsymbol{r})$

对偶数电子体系

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 2\rho^{\alpha}(\boldsymbol{r}) = 2\rho^{\beta}(\boldsymbol{r}) = 2\sum_{i}^{N/2}|\phi_i(\boldsymbol{r})|^2$$

注意这里对空间轨道的限制，不同于RHF，是KS理论的自然结果。

自旋密度泛函理论

如果有Z方向磁场 $b(\boldsymbol{r})$，设玻尔磁子 $\beta_e = e\hbar/2mc$

$$E_0 = \min_{\Psi}\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N v(\boldsymbol{r_i}) + 2\beta_e \sum_i^N b(\boldsymbol{r_i})\cdot \boldsymbol{s}_z(\boldsymbol{r_i})|\Psi\rangle$$

$$= \min_{\rho^\alpha,\rho^\beta}\left\{\min_{\Psi\to\rho^\alpha,\rho^\beta}\langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\Psi\rangle + \int[v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) - b(\boldsymbol{r})m(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r}\right\}$$

$$= \min_{\rho^\alpha,\rho^\beta}\left\{F[\rho^\alpha,\rho^\beta] + \int d\boldsymbol{r}\left[\left(v(\boldsymbol{r}) + \beta_e\, b(\boldsymbol{r})\right)\rho^\alpha(\boldsymbol{r}) + \left(v(\boldsymbol{r}) - \beta_e b(\boldsymbol{r})\right)\rho^\beta(\boldsymbol{r})\right]\right\}$$

$$F[\rho^\alpha,\rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha,\rho^\beta] + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha,\rho^\beta]$$

$$T_s[\rho^\alpha,\rho^\beta] = \min\sum_{i\sigma} n_{i\sigma}\int d\boldsymbol{r}\phi_{i\sigma}^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\phi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})$$

$$\sum_i n_{i\alpha}|\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})|^2 = \rho^\alpha(\boldsymbol{r}) \qquad \sum_i n_{i\beta}|\phi_{i\beta}(\boldsymbol{r})|^2 = \rho^\beta(\boldsymbol{r})$$

自旋密度泛函理论

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, 0] + T_s[0, \rho^\beta]$$

对无自旋极化情形，有 $\rho^\alpha(r) = \rho^\beta(r) = \frac{1}{2}\rho(r)$

$$T_s\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] = 2T_s\left[\frac{1}{2}\rho, 0\right] = 2T_s\left[0, \frac{1}{2}\rho\right]$$

记 $T_s[\rho, \rho] = T_s^0[2\rho]$

则 $T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}T_s^0[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2}T_s^0[2\rho^\beta]$

注意：一般来说 $T_s[\rho] \neq T_s\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] = T_s^0[\rho]$

自旋密度泛函理论

能量泛函写成

$$E[\rho^\alpha,\rho^\beta]=\sum_{i\sigma}n_{i\sigma}\int d\boldsymbol{r}\phi_{i\sigma}^*(\boldsymbol{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\phi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})+J[\rho^\alpha+\rho^\beta]+E_{xc}[\rho^\alpha,\rho^\beta]$$

$$+\int d\boldsymbol{r}\left[\left(v(\boldsymbol{r})+\beta_e\, b(\boldsymbol{r})\right)\rho^\alpha(\boldsymbol{r})+\left(v(\boldsymbol{r})-\beta_e b(\boldsymbol{r})\right)\rho^\beta(\boldsymbol{r})\right]$$

在限制 $\int\phi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})\phi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}=1$ 下，得到KS方程

$$\hat{h}_{\text{eff}}^\alpha\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{\text{eff}}^\alpha\right]\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})=\frac{\varepsilon_{i\alpha}'}{n_{i\alpha}}\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{i\alpha}\phi_{i\alpha}(\boldsymbol{r})\qquad i=1,2,\cdots,N^\alpha$$

$$\hat{h}_{\text{eff}}^\beta\phi_{j\beta}(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{\text{eff}}^\beta\right]\phi_{j\beta}(\boldsymbol{r})=\frac{\varepsilon_{j\beta}'}{n_{j\beta}}\phi_{j\beta}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{j\beta}\phi_{j\beta}(\boldsymbol{r})\qquad j=1,2,\cdots,N^\beta$$

其中

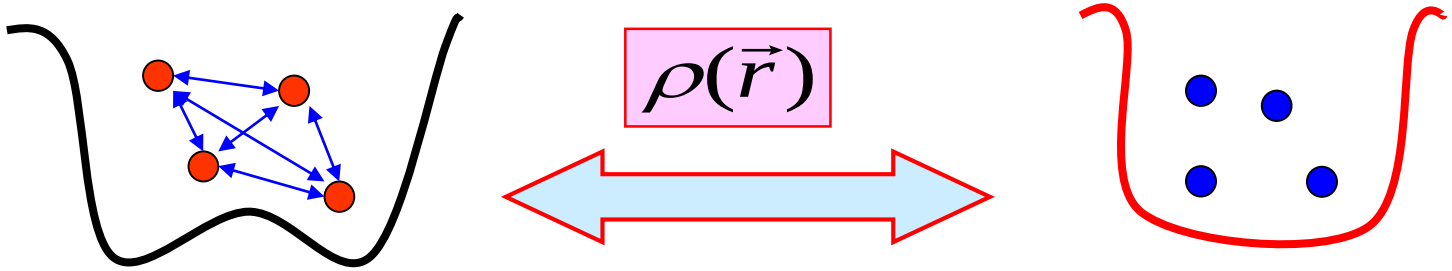
$$v_{\text{eff}}^\alpha=v(\boldsymbol{r})+\beta_e b(\boldsymbol{r})+\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'+\frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha,\rho^\beta]}{\delta\rho^\alpha(\boldsymbol{r})}$$

$$v_{\text{eff}}^\beta=v(\boldsymbol{r})-\beta_e b(\boldsymbol{r})+\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'+\frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha,\rho^\beta]}{\delta\rho^\beta(\boldsymbol{r})}$$

Kohn-Sham方程

Schrödinger Equation

Kohn-Sham Equation



Electron

Interaction

Real potential

Non-interacting electron

Effective potential

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = -\sum_A \frac{Z_A}{\left|\vec{r} - \vec{R}_A\right|} + \int \frac{\rho(2)}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d\vec{r}' + \hat{v}_{xc}(\vec{r})$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

LDA
GGA
etc

习题

1. 对单电子体系，试给出一维势V(x)，其基态密度是高斯函数$A\exp(-\alpha x^2)$。

§3.4 交换关联能与交换关联势

交换－关联能泛函：$E_{xc}[\rho]$

交换－关联势：$v_{xc}(\vec{r}) = \dfrac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$

可以分解为：$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ $\quad v_{xc} = v_x + v_c$

$$\langle\psi_n^{SD}|\hat{T} + \hat{U}|\psi_n^{SD}\rangle = T_S[n] + U_H[n] + E_X[n]$$

$$E_X[n] = \langle\psi_n^{SD}|\hat{U}|\psi_n^{SD}\rangle - U_H[n]$$

$$E_C[n] = F[n] - (T_S\,[n] + U_H[n] + E_X[n])$$

$$= \langle\psi_n^{min}|\hat{T} + \hat{U}|\psi_n^{min}\rangle - \langle\psi_n^{SD}|\hat{T} + \hat{U}|\psi_n^{SD}\rangle$$

严格的 $E_{xc}[\rho]$ 具体形式目前尚不知道，理论工作者已采用各种模型进行了专门研究，并已提出一些近似的 $E_{xc}[\rho]$。经常使用的大约有十多种。采用哪种，往往取决于要研究的实际问题。

局域密度近似 (LDA)

采用均匀电子气模型(HEG)，可用统计方法导出交换－相关能泛函(其中交换能部分较简单，相关能部分很复杂)。将HEG模型的相关结果用于电子密度非均匀的体系，称局域密度近似。LDA的交换－关联能只依赖于电子密度。

$$E_{xc}^{LDA}[\rho]=\int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$$

其中:

$$\varepsilon_{xc}(\rho)=\varepsilon_x(\rho)+\varepsilon_c(\rho)$$

它代表密度为ρ的均匀电子气中单位体积内的电子的交换－关联能（称交换－关联能密度）。

$$\begin{aligned}E_{xc}^{LDA}[\rho]&=\int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}\\&=\int \rho(\vec{r})[\varepsilon_x(\rho(\vec{r})+\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))]d\vec{r}\\&=E_x^{LDA}[\rho]+E_c^{LDA}[\rho]\end{aligned}$$

局域密度近似 (LDA)

由均匀电子气模型可获得：

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}[\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}$$

局域密度近似下交换能的解析表达式为 (Dirac，1930)：

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}}\int[\rho(\vec{r})]^{4/3}d\vec{r}$$

对它的变分导数给出局域密度近似下的交换势：

$$v_x^{LDA}(\vec{r}) = -[\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}$$

局域密度近似 (LDA)

局域密度近似下的关联能有精确的QMC数值解。

（Ceperley and Alder, Phys. Rev. Lett. 45，566, 1980.）

现已高精度地拟合为多种解析形式；一般来说，公式都很复杂。

（Vosko, Wilk, Nusair， Can. J. Phys.， 58， 1200 (1980)；

Perdew, Wang, Phys. Rev. B, 45, 13244 (1992) ... ）

例如：

$$E_c^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$$

其中：

$$\varepsilon_c(\rho) = \varepsilon_c^{VWN}(\rho)$$

$E_c^{LDA}[\rho]$ 的变分导数给出局域密度近似下的关联势,例如：

$$v_c^{LDA} = v_c^{VWN}$$

局域密度近似 (LDA)

* LSDA (局域自旋密度近似)：考虑了不同自旋的电子几率密度的不同，因此交换势不同。

$$E_X[n^\uparrow, n^\downarrow] = E_X[n^\uparrow, 0] + E_X[0, n^\downarrow]$$

对自旋非极化体系有

$$E_X^0[n] \equiv E_X[n/2, n/2] = E_X[n/2,0] + E_X[0, n/2] = 2E_X[n/2,0]$$

自旋标度关系

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2}\left[E_X^0[2n^\uparrow] + E_X^0[2n^\downarrow]\right]$$

因此，对交换相互作用，只需考虑自旋非极化体系。

$$\varepsilon_x(n,\zeta) = \varepsilon_x(n,0) + [\varepsilon_x(n,1) - \varepsilon_x(n,0)]f_x(\zeta)$$

$$\zeta = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n} \qquad f_x(\zeta) = \frac{1}{2}\frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1}$$

局域密度近似 (LDA)

* 不同的LDA泛函大同小异。

* LDA一般低估交换能(～10%)，但高估关联能(～ 200%)，总的能量精度得益于误差抵消。

* LDA通常可以给出较好的几何结构和振动频率，但是会显著高估结合能。

* 从DFT的观点来看，x_α 方程是局域密度近似的基础上忽略了相关势。同时，LDA交换势与Slater交换势相差一个常数因子。

$$V_x(\boldsymbol{r}) = \left[\varepsilon_{xc}^{hom} + n\frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}}{\partial n}\right]_{\boldsymbol{r},\sigma} = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\boldsymbol{r})$$

$$V_x^{Slater}(\boldsymbol{r}) = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\boldsymbol{r})$$

广义梯度近似 (GGA)

局域密度近似的交换-关联能仅依赖于电子密度。

$$E_{xc}^{LDA}[\rho]=\int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \qquad \sim [\rho]$$

广义梯度近似的的交换-关联能不仅依赖于电子密度，还依赖于电子密度的梯度。

$$E_{xc}^{GGA}[\rho]=\int f(\rho,\nabla\rho)d\vec{r} \qquad \sim [\rho, \nabla\rho] \quad \text{or} \quad [\rho, \frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}}]$$

简单的梯度展开被证明是失败的！

广义梯度近似的的交换-关联能同样可分解为：

$$E_{xc}^{GGA}=E_{x}^{GGA}+E_{c}^{GGA}$$

广义梯度近似 (GGA)

包含梯度校正的交换能泛函有：

$$E_x^{B88}, E_x^{PW86}, E_x^{PW91}$$

例如：

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - b\int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1+6b\sinh^{-1} x} d\vec{r}$$

其中：参数 b=0.0042，$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$，$\sinh^{-1} x = \ln[x+(x^2+1)^{1/2}]$

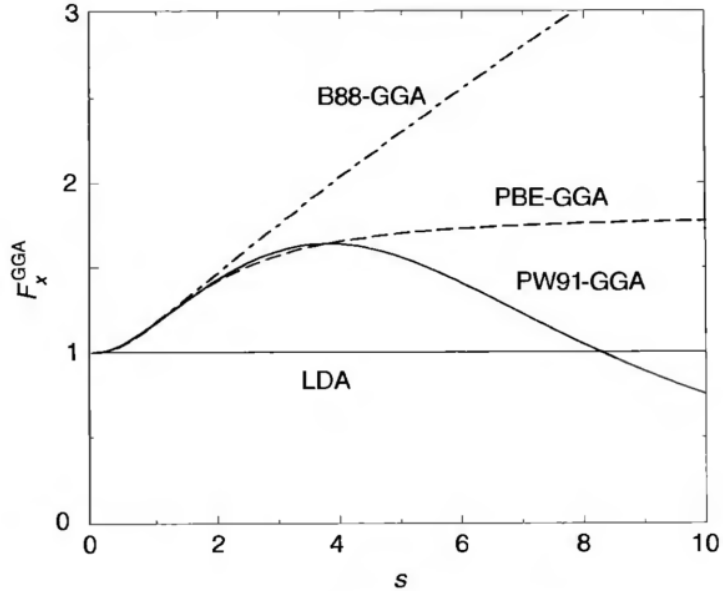
包含梯度校正的关联能泛函有：$E_c^{PW91}, E_c^{B95}, E_c^{LYP}$

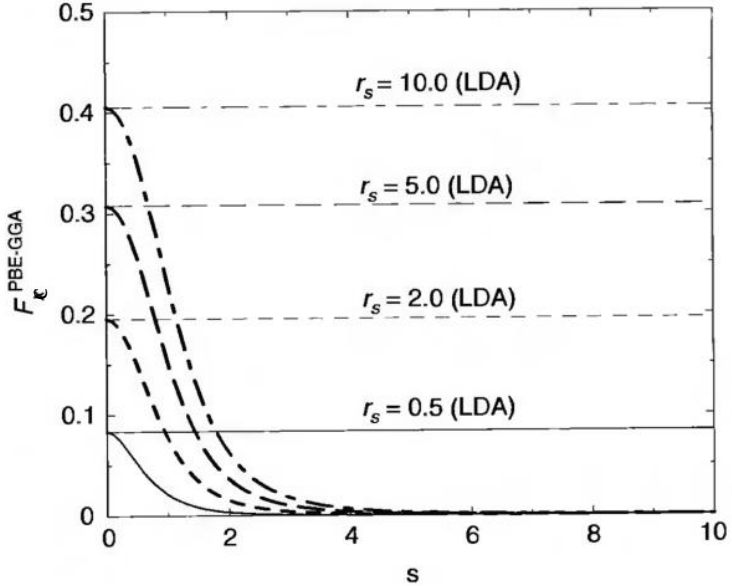
B (Becke)，PW (Perdew and Wang)，LYP (Lee, Yang, Parr)

* 经验泛函 vs. 第一性原理泛函

广义梯度近似 (GGA)

$$E_{XC}^{GGA}[n^{\uparrow},n^{\downarrow}] \equiv \int d^3r n(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_x^{hom}(n) F_{XC}(n^{\uparrow},n^{\downarrow},|\nabla n^{\uparrow}|,|\nabla n^{\downarrow}|,\cdots)$$





因为原子中密度梯度通常大于固体和分子，因此GGA降低了LDA对结合能的高估。

一般说来，密度梯度增加时关联减弱。

广义梯度近似 (GGA)

交换关联势

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\frac{F[f+\varepsilon\phi]-F[f]}{\varepsilon}\right]=\left\{\frac{d}{d\varepsilon}(F[f+\varepsilon\phi])\right\}_{\varepsilon=0}=\int\frac{\delta F}{\delta f(x)}\phi(x)dx$$

$$\delta F=\int\frac{\delta F}{\delta f(x)}\delta f(x)dx$$

泛函微分 $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$可能依赖于f在其他点的值，因此，对每个x，$\frac{\delta F}{\delta f(x)}$都可能是一个泛函。

对泛函 $F[\rho]=\int f\left(x,\rho,\rho^{(1)},\rho^{(2)},\cdots,\rho^{(n)}\right)dx$

$$\frac{\delta F}{\delta\rho(x)}=\frac{\partial f}{\partial\rho}-\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial f}{\partial\rho^{(1)}}\right)+\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{\partial f}{\partial\rho^{(2)}}\right)-\cdots+(-1)^n\frac{d^n}{dx^n}\left(\frac{\partial f}{\partial\rho^{(n)}}\right)$$

其三维推广只需将 d/dx 用 ∇ 代替。

广义梯度近似 (GGA)

交换关联势

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int d\boldsymbol{r} \left[\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\boldsymbol{r},\sigma} \delta n(\boldsymbol{r},\sigma)$$

方案一：分部积分

$$V_{xc}^{\sigma}(\boldsymbol{r}) = \left[\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} - \nabla \left(n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right) \right]_{\boldsymbol{r},\sigma}$$

方案二：直接使用算符

$$\langle \psi_j | \hat{V}_{xc} | \psi_i \rangle = \int \left[\tilde{V}_{xc} \psi_j^* \psi_i + \psi_j^* V_{xc} \cdot \nabla \psi_i + \left(V_{xc} \cdot \nabla \psi_j^* \right) \psi_i \right]$$

$$\tilde{V}_{xc} = \epsilon_{xc} + n(\partial \epsilon_{xc} / \partial n)$$

$$V_{xc} = n(\partial \epsilon_{xc} / \partial \nabla n)$$

广义梯度近似 (GGA)

方案三：将E_{xc}严格看成密度的泛函

$$\delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma} \int d\boldsymbol{r} \left[\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\boldsymbol{r},\sigma} \delta n(\boldsymbol{r},\sigma)$$
$$+ \sum_{\sigma} \int \int d\boldsymbol{r}\, d\boldsymbol{r}' n(\boldsymbol{r}) \left[\frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\boldsymbol{r},\sigma} \frac{\delta \nabla n(\boldsymbol{r}')}{\delta n(\boldsymbol{r})} \delta n(\boldsymbol{r},\sigma)$$

$$\nabla n(\boldsymbol{r}_m) = \sum_{m'} \boldsymbol{C}_{m-m'}\, n(\boldsymbol{r}_{m'})$$ 有限差分

meta-GGA

除了密度及其梯度外， meta-GGA 还包括密度的二阶导数。目前， meta-GGA 指能量泛函包含所谓“动能密度" (kinetic-energy density):

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2}\sum_i \left|\nabla \theta_i(\vec{r})\right|^2$$

即:

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau) d\vec{r}$$

SCAN (Strongly constrained and Appropriately Normed)

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.

meta-GGA

最优有效势 (Optimized Effective Potential, OEP)

$$v_{xc}[n](\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\phi_i\}]}{\delta n(\boldsymbol{r})} = \int d^3\boldsymbol{r}' \int d^3\boldsymbol{r}'' \sum_{\boldsymbol{i}} \left[\frac{\delta E_{xc}^{orb}[\{\phi_i\}]}{\delta \phi_i(\boldsymbol{r}')} \frac{\delta \phi_i(\boldsymbol{r}')}{\delta v_s(\boldsymbol{r}'')} \frac{\delta v_s(\boldsymbol{r}'')}{\delta n(\boldsymbol{r})} + c.c \right]$$

$$\frac{\delta E_{xc}^{orb}}{\delta \psi_i^{\sigma'}(\boldsymbol{r}')} \equiv V_{i,xc}^{\sigma',NL}(\boldsymbol{r}')\psi_i^{\sigma'}(\boldsymbol{r}')$$

$$\frac{\delta \psi_i^{\sigma'}(\boldsymbol{r}')}{\delta V^{\sigma',KS}(\boldsymbol{r}'')} = G_0^{\sigma'}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\psi_i^{\sigma'}(\boldsymbol{r}'') \quad G_0^{\sigma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_{j\neq i}^{\infty} \frac{\psi_j^{\sigma}(\boldsymbol{r})\psi_j^{\sigma *}(\boldsymbol{r}')}{\varepsilon_{\sigma i} - \varepsilon_{\sigma j}}$$

$$\chi_0^{\sigma,KS}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{\delta n^{\sigma}(\boldsymbol{r})}{\delta V^{\sigma',KS}(\boldsymbol{r}'')} = \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \psi_i^{\sigma *}(\boldsymbol{r})\, G_0^{\sigma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\psi_i^{\sigma}(\boldsymbol{r}')$$

Slater potential → KLI → CEDA

杂化泛函

绝热连接：设计一条路径连接无相互作用体系和真实多体体系

$$F_\lambda[\rho(\boldsymbol{r})] = \min_{\Psi\to\rho}\langle\Psi|\hat{T}+\lambda\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle = \langle\Psi_\rho^\lambda|\hat{T}+\lambda\hat{V}_{ee}|\Psi_\rho^\lambda\rangle$$

$$F_1[\rho] = F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$F_0[\rho] = T_s[\rho]$ 对无相互作用体系v-表示的密度

$$\mathrm{E_{xc}}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho]$$

$$= F_1[\rho] - F_0[\rho] - J[\rho]$$

$$= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial\lambda} - J[\rho]$$

杂化泛函

带约束搜索中保持密度不变的约束条件可表示为

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle\Psi|\hat{\rho}(\boldsymbol{r})|\Psi\rangle = \left\langle\Psi\middle|\sum_i^n \delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i}\right)\middle|\Psi\right\rangle$$

因此需要对如下泛函求极值

$$\langle\Psi|\hat{T}+\lambda\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle + \int\left(\upsilon_\lambda(\boldsymbol{r}) - \frac{E_\lambda}{N}\right)\langle\Psi|\hat{\rho}(\boldsymbol{r})|\Psi\rangle d\boldsymbol{r}$$

$$= \langle\Psi|\hat{T}+\lambda\hat{V}_{ee}+\sum_i^N \upsilon_\lambda(\boldsymbol{r_i}) - E_\lambda|\Psi\rangle$$

也就是说 Ψ_ρ^λ 是哈密顿算符 $\hat{H}_\lambda$ 的本征态

$$\hat{H}_\lambda\left|\Psi_\rho^\lambda\right\rangle = \left(\hat{T}+\lambda\hat{V}_{ee}+\sum_i^N \upsilon_\lambda(\boldsymbol{r_i})\right)\left|\Psi_\rho^\lambda\right\rangle = E_\lambda\left|\Psi_\rho^\lambda\right\rangle$$

杂化泛函

Hellmann-Feynmann定理

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\hat{H}_\lambda|\Psi_\lambda\rangle$$

$$= \underbrace{\left\langle\frac{\partial\Psi_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\hat{H}_\lambda\middle|\Psi_\lambda\right\rangle + \left\langle\Psi_\lambda\middle|\hat{H}_\lambda\middle|\frac{\partial\Psi_\lambda}{\partial\lambda}\right\rangle}_{= E_\lambda\frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|\Psi_\lambda\rangle = 0} + \left\langle\Psi_\lambda\middle|\frac{\partial\hat{H}_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\Psi_\lambda\right\rangle$$

因此

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial\lambda} = \left\langle\Psi_\rho^\lambda\middle|\frac{\partial\hat{H}_\lambda}{\partial\lambda}\middle|\Psi_\rho^\lambda\right\rangle$$

$$= \langle\Psi_\rho^\lambda|\hat{V}_{ee}|\Psi_\rho^\lambda\rangle + \left\langle\Psi_\rho^\lambda\middle|\frac{\partial}{\partial\lambda}\sum_i^N \upsilon_\lambda(\boldsymbol{r_i})\middle|\Psi_\rho^\lambda\right\rangle$$

$$= \langle\Psi_\rho^\lambda|\hat{V}_{ee}|\Psi_\rho^\lambda\rangle + \int\rho(\boldsymbol{r})\frac{\partial}{\partial\lambda}\upsilon_\lambda(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial\lambda} = \frac{\partial E_\lambda}{\partial\lambda} - \frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\Psi_\rho^\lambda|\sum_i^N \upsilon_\lambda(\boldsymbol{r_i})|\Psi_\rho^\lambda\rangle = \langle\Psi_\rho^\lambda|\hat{V}_{ee}|\Psi_\rho^\lambda\rangle$$

杂化泛函

绝热连接 $E_{xc}[\rho] = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\rho^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle - J[\rho]$

λ=0时，基于KS轨道得到的HF交换被称为精确交换。将上式中的积分近似为梯形求和，可以得到混合了精确交换的泛函。例如，B3LYP和PBE0

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}$$

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$ —经验参数

$$E_{xc}^0 = E_{xc}^{DFT} + 0.25(E_x^{exact} - E_x^{DFT})$$

屏蔽的杂化泛函：

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \mathrm{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\mathrm{erf}(\omega r)}{r}$$

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

杂化泛函

推广的KS方案

$$V_x(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r}) \Rightarrow \int d^3r_1 V_x^{HF}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\psi_n(\boldsymbol{r}_1)$$

local exchange　　HF non-local exchange

有效单电子方程

$$\frac{\delta E[\{\psi_l\}]}{\delta\psi_n^*(\boldsymbol{r})} - \epsilon_n\psi_n(\boldsymbol{r}) = 0$$

Euler-Lagrange procedure

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) - a_0 V_x^{GGA}(\boldsymbol{r})\right)\psi_n(\boldsymbol{r})$$

$$+ a_0\int d^3r_1 V_x^{HF}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1)\psi_n(\boldsymbol{r}_1) = \epsilon_n\psi_n(\boldsymbol{r})$$

$$V_x^{HF}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}_1) = -\sum_n \frac{\psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_n(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1|}$$

双杂化泛函

三参数杂化泛函

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LDA} + c_1\left(E_X^{exact} - E_X^{LDA}\right) + c_2\Delta E_X^{GGA} + c_3\Delta E_C^{GGA}$$

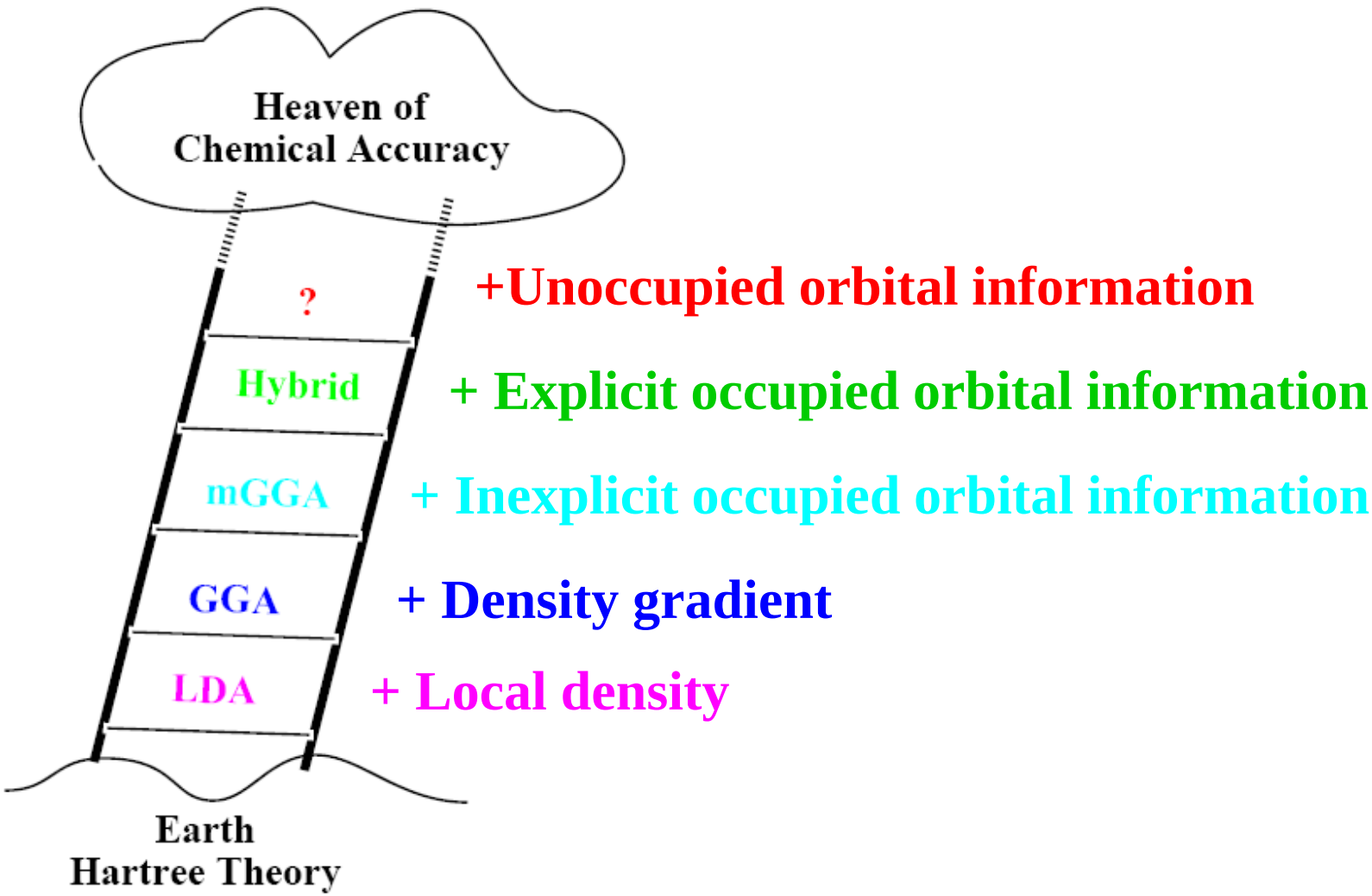
双杂化

$$E_{XC}^{DH} = E_{XC}^{LDA} + c_1\left(E_X^{exact} - E_X^{LDA}\right) + c_2\Delta E_X^{GGA} + c_3\left(E_C^{PT2} - E_C^{LDA}\right) + c_4\Delta E_C^{GGA}$$

PT2

$$E_C^{PT2} = -\frac{1}{4}\sum_{ij}\sum_{\alpha\beta}\frac{\left|\langle\varphi_i\varphi_j|\hat{v}_{ee}|\varphi_\alpha\varphi_\beta\rangle\right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}$$

Jacob天梯


Heaven of
Chemical Accuracy
?
+Unoccupied orbital information
Hybrid
+ Explicit occupied orbital information
mGGA
+ Inexplicit occupied orbital information
GGA
+ Density gradient
LDA
+ Local density
Earth
Hartree Theory

自相互作用修正

单电子体系

$$E_c[n] = 0$$

$$E_X[n] = -E_H[n]$$

自相互作用修正

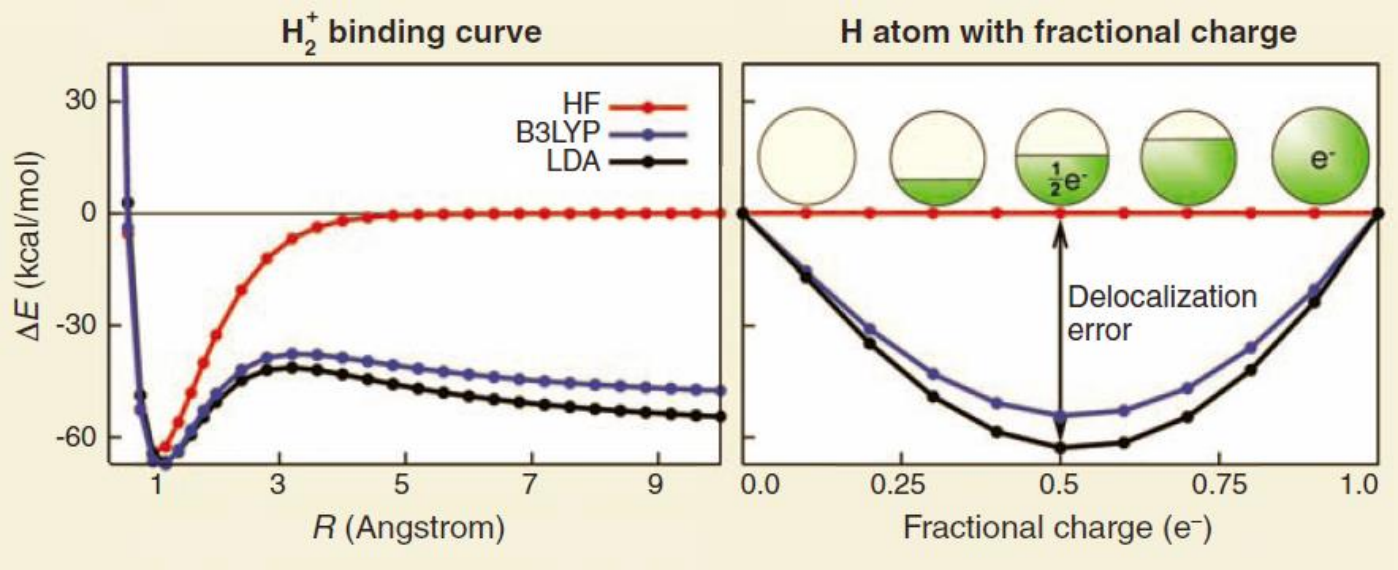
$$E_{xc}^{SIC}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] - \sum_{i,\sigma}(E_H[n_{i\sigma}] + E_{xc}[n_{i\sigma}, 0])$$

$$E_{xc}^{SIC}[n^{(1)}, 0] = -E_H[n^{(1)}]$$

头痛医头，脚痛医脚？

离域化误差

- Dissociation of H_2^+ molecule

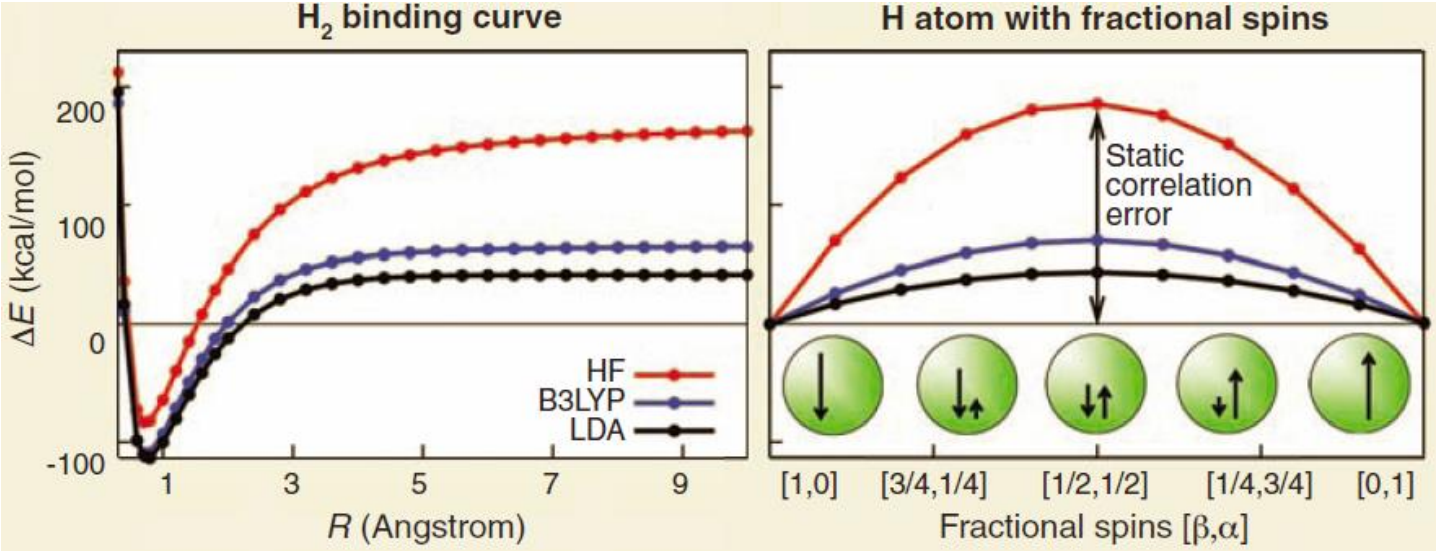


- underestimate the barriers of chemical reactions and the band gaps of materials, overestimate conductivity

Science **2008** 321, 792

静态关联误差

- Dissociation of H_2 molecule



- broken-symmetry open-shell calculation

Science **2008** 321, 792

DFT+U

- Mott绝缘体，on-site库仑排斥
- Hubbard模型

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} \left(c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_{i=1}^{N} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

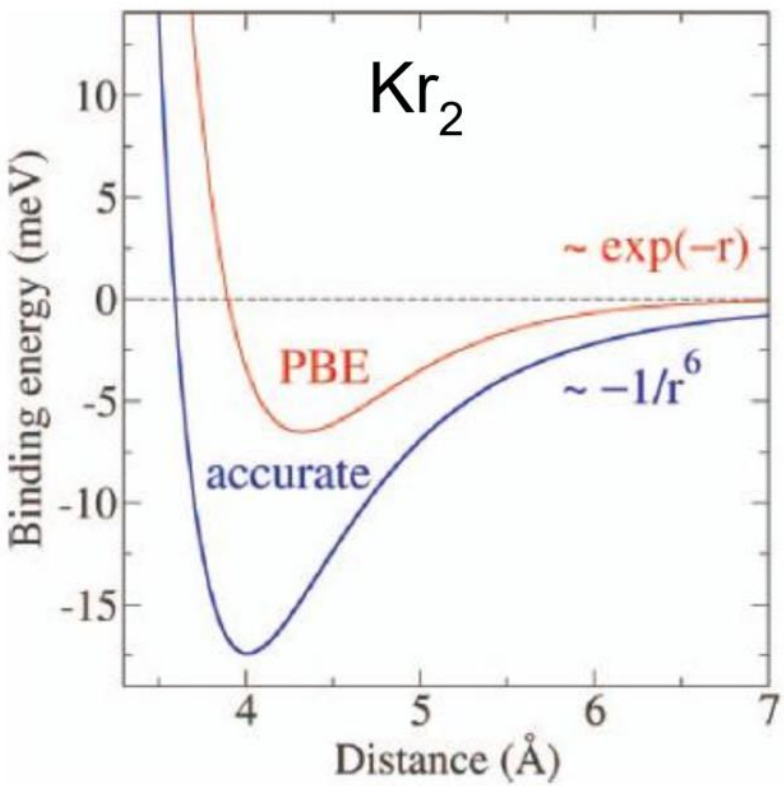
- 加入一个惩罚函数

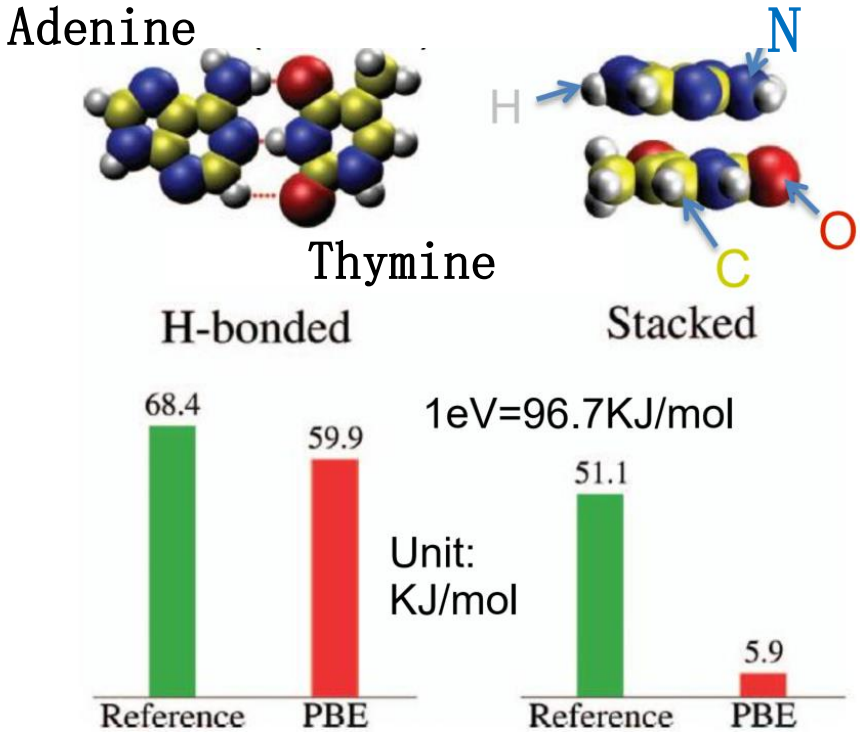
$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + U^{eff} \sum_{\sigma} \left(\sum_{m_1} n_{m_1 m_1}^{\sigma} - \sum_{m_1 m_2} n_{m_1 m_2}^{\sigma} n_{m_2 m_1}^{\sigma} \right)$$

使n趋于幂等

- Molecular DFT+U
  - CO on Rh(111) surface

弱相互作用


Kr2
~ exp(−r)
PBE
~ −1/r6
accurate
Binding energy (meV)
Distance (Å)
10
5
0
-5
-10
-15
4
5
6
7


Adenine
Thymine
H
N
C
O
H-bonded
Stacked
1eV=96.7KJ/mol
Unit:
KJ/mol
68.4
59.9
51.1
5.9
Reference
PBE
Reference
PBE

DFT-D

- DFT-D

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + C_6 R^{-6} f_{dmp}(R) \qquad C_6^{ij} = 2\frac{C_6^i C_6^j}{C_6^i + C_6^j}$$

- DFT-D2

$$f_{d,6}(r_{ij}) = \frac{s_6}{1 + e^{-d(r_{ij}/(s_R R_{0ij})-1)}} \qquad C_6^{\mathrm{a}} = 0.05 N I_{\mathrm{p}}^{\mathrm{a}} \alpha^{\mathrm{a}} \qquad C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$$

- DFT-D3

Dispersion coefficients from (TD)DFT A_mH_n and B_kH_l reference molecules

$$E_{disp} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{\alpha t}}\sum_{i=1}^{N_{\alpha t}}\sum_{L}{}' f_{d,6}(r_{ij,L})\frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij,L})\frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8},$$

$$f_{d,n}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6\left(r_{ij}/\left(s_{R,n}R_{0ij}\right)\right)^{-\alpha_n}}$$

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})E^{ABC}, \qquad E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3\cos\theta_a\cos\theta_b\cos\theta_c + 1)}{(r_{AB}r_{BC}r_{CA})^3}$$

vdW-DF

- vdW-DF

$$E_{vdW-DF} = E^{GGA} + (E_c^{LDA} + E_c^{nl} - E_c^{GGA})$$

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2}\int\int d^3\boldsymbol{r}_1 d^3\boldsymbol{r}_2 n(\boldsymbol{r}_1)\phi(q_1, q_2, r_{12})n(\boldsymbol{r}_2)$$

- opt-X
  - optB88-vdW
  - optB86b-vdW
- vdW-DF2
  - rPW86
  - Z_{ab}=-1.887

准粒子与自能

- Quasiparticle equation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext}\right]\Psi_i(r) + \int \Sigma(r, r', E_i)\,\Psi_i(r')dr' = E_i\Psi_i(r)$$

- Hedin's equation

$$\Sigma(12) = i\int d(34)G(14)W(1^+3)\Gamma(423)$$

$$W(12) = v(12) + \int d(34)v(42)P(34)W(13)$$

$$P(12) = -i\int d(34)G(23)G(42)\Gamma(341)$$

$$\Gamma(123) = \delta(12)\delta(13) + \int d(4567)\frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(45)}G(46)G(75)\Gamma(673)$$

近似形式

- Hartree

$$\Sigma(12) = 0$$

- Hartree-Fock

$$\Sigma(12) = iG(12)v(12)$$

- DFT-LDA

$$\Sigma(12) = V_{xc}(1)\delta(12)$$

GW近似

GW

$$\boxed{\Sigma(12) = i\int d(34)G(14)W(1^{+}3)}\Gamma(423)$$

$$W(12) = v(12) + \int d(34)v(42)P(34)W(13)$$

$$P(12) = -i\int d(34)G(23)G(42)\Gamma(341)$$

$$\Gamma(123) = \delta(12)\delta(13) \cancel{+ \int d(4567)\frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(45)}G(46)G(75)\Gamma(673)}$$

Kohn-Sham DFT的计算流程

1. $\{\vec{R}_A,\ Z_A\}$, N, $\{\chi_\nu \,|\, \nu = 1, 2, \ldots\ldots, m\}$

2. 猜测一个 $\rho^0(\vec{r})$

3. $\rho^0(\vec{r}) \longrightarrow v_{xc}^0(\vec{r}) \longrightarrow \hat{h}^{KS}$

4. 解K-S方程 $\mathbf{h}^{KS}\mathbf{C}^{KS} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{KS}\boldsymbol{\varepsilon}^{KS}$

$$\varepsilon_i^{KS}, \{C_i^{KS}\} / \theta_i$$

5. $\rho = \sum_{i=1}^{N} |\theta_i|^2$

6. 返回迭代直到自洽。

性质计算

能量：

$$E_0 = E[\rho_0]$$

$$\hat{Q} = \sum_{i=1}^{N} \hat{A}(\vec{r}_i)$$

基态单电子性质：

$$\boxed{<Q> = \int \hat{A}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}$$

[证明：]

$$<Q> = <\Psi\left|\sum_{i=1}^{N}\hat{A}(\vec{r}_i)\right|\Psi> = N\int \Psi^* \hat{A}(\vec{r}_1)\Psi d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$$

$$= \int \hat{A}(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 = \int \hat{A}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

以上推导利用了：

$$\boxed{\rho(\vec{r}_1) = N\int \Psi^*(1,2,\ldots N)\Psi(1,2,\ldots N)d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N}$$

DFT计算的特点

1、优点：计算量小(与HF差不多，但结果好很多)。

2、缺点：

①近似的交换-相关泛函。

a.势能曲线在R大时偏离正确值。

b. 分子间力结果不好（目前已有很大改进）。

②反应活化能有时结果不好。

③K-S 是基态理论，能否处理激发态曾有疑问，但是目前已经发展了一些较为可靠的激发态计算方法。(如TDDFT)

④改进计算精度的途径

CI, MPn: 大基组，加入高级校正项(或更多组态)

DFT：发展方法（寻找更好的X-C泛函）。

习题

1. 已知泛函 $$T_W[\rho] = \frac{1}{8}\int \frac{\nabla\rho(\boldsymbol{r})\cdot\nabla\rho(\boldsymbol{r})}{\rho(\boldsymbol{r})}d\boldsymbol{r}$$

试证明 $$\frac{\delta T_W[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} = -\frac{1}{4}\frac{\nabla^2\rho}{\rho} + \frac{1}{8}\frac{\nabla\rho\cdot\nabla\rho}{\rho^2}$$

2. 根据Dirac交换表达式和自旋标度关系，给出完全自旋极化体系和无自旋极化体系的交换能量密度$\varepsilon_x(n,1)$和$\varepsilon_x(n,0)$之间的关系。

量子化学计算方法等级体系

分子力学（分子力场）：MM

经验方法：HMO

半经验方法：EHMO，PPP, CNDO，INDO，MNDO,

AM1，PM3，.....

从头计算法（ab initio)：HF-SCF

高级方法(电子相关计算):

CI，MP2，MCSCF，CC，DFT

高精度方法：G1，G2，CBS

组合方法（杂化方法）：QM/MM

本章复习思考题

Thomas-Fermi 模型；

Dirac 交换能表示式；

Hohenberg-Kohn第一和第二定理；

Kohn-Sham方程；

Kohn-Sham算符的具体形式、各项的意义；

局域密度泛函、广义梯度近似、杂化泛函的含义。