



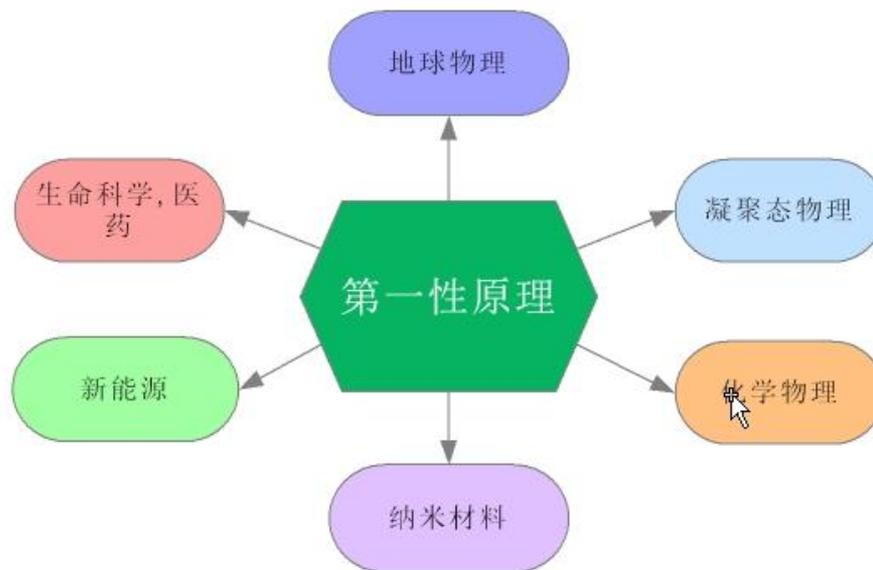
五、密度泛函理论及第一性原理方法简介



The **Nobel Prize in Chemistry 1998** was awarded to W. Kohn "for his development of the density-functional theory".



◆应用发展:



◆算法发展:

泛函发展: 更准确的物理性质。
计算方法: 计算更大的系统。



Hohenberg-Kohn 第一定理 PR 136, B864 (1964)

定理 I: 对于一个给定外势场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中的任意相互作用系统, 这个外势场由这个系统基态的电荷密度 $n_0(\mathbf{r})$ (除一常数外) 唯一决定。

推论 I: 这个系统的所有性质都由这个系统基态的电荷密度 $n_0(\mathbf{r})$ 完全决定。

$$n_0(\mathbf{r}) \Rightarrow V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \text{Hamiltonian} \Rightarrow \text{all physical properties}$$

重要性: 系统的性质可以由基态的电荷密度, 而无需波函数完全确定。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Leftrightarrow n_0(\mathbf{r})$$



Hohenberg-Kohn 第二定理 PR 136, B864 (1964)

定理 II: 存在一个对任意外场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 都适用的普适的能量-密度范函 $E[n]$ 。对于任意给定的外势场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ，系统的基态能量对应于这个范函的能量（全局）最小值，并且对应这个能量最小值的电荷密度即为基态电荷密度 $n_0(\mathbf{r})$ 。

推论 II: 这个普适的能量范函 $E[n]$ 可以充分确定基态的能量和电荷密度。



Levy-Lieb 能量范函

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

Step 1: 在给定电荷密度下求能量最小值, 即:

$$\begin{aligned} E_{LL}[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &= F_{LL}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Step 2: 优化 $E_{LL}[n]$ 得到能量基态。

$E_{LL}[n]$ 即定义了一种普适的能量-密度范函, 满足Hohenberg-Kohn第二定理的要求。严格的无任何近似, 但仅为形式上的定义。



Kohn-Sham 能量泛函

为了构造实用的泛函，W. Kohn 与 L. Sham 将相互作用的多体系统影射到一个无相互作用的系统。这个无相互作用的系统与相互作用的系统有相同的基态密度和总能量。

$$\begin{aligned}
E_{KS}[n] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{occ}} \langle \psi_i | \hat{T} | \psi_i \rangle + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x[n] + E_c[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\
&= \underbrace{T_s[n]}_{\text{动能}} + \underbrace{U[n]}_{\text{库仑能}} + \underbrace{E_x[n]}_{\text{交换能}} + \underbrace{E_c[n]}_{\text{关联能}} + \underbrace{E_{\text{ext}}[n]}_{\text{外场能}}
\end{aligned}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\psi_i|^2 \quad \text{电荷密度}$$



$$E_X[n] = \langle \Phi[n] | V_{ee} | \Phi[n] \rangle - U[n] \quad \text{交换能定义}$$

其中 $\Phi[n]$ 是无相互作用系统的波函数，即Slater行列式

$$E_C[n] = F_{LL}[n] - T_s[n] - U[n] - E_X[n] \quad \text{关联能定义}$$

所有未知的部分被划分到了关联能里面。在实际体系中关联能要远远小于动能，库仑能，交换能。一般只占总能量的1-10%，甚至更小。



Kohn-Sham 方程

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad \text{s.t.} \quad \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N_{\text{elec}}$$

$$\longrightarrow \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{XC}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Kohn-Sham 方程将一个多体问题映射到了一个单电子问题。这个映射是严格的，没有任何近似。如果能量泛函是严格的，Kohn-Sham 方程也是严格的。



Kohn-Sham 方程解的物理含义

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

Kohn-Sham 方程描述的是一个在外势场 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 中运动的无相互作用体系。这个体系与原来的相互作用多电子体系有相同的基态能量与电荷密度。

Kohn-Sham 方程中的单粒子波函数与单粒子能级原则上没有物理含义，但在实际应用中常被当成准粒子的波函数与能级，并且与实验符合的很好。



$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[n, \mathbf{r}]$$
 交换-关联能的一般范函形式

局域密度近似 (LDA)

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$$
 即交换-关联能密度只与该点的电荷密度相关。

1. LDA 对均匀的电子气是严格成立的。
2. LDA能量范函的具体形式及参数可以通过对均匀电子气进行蒙特卡洛模拟，结合多体微扰理论获得。
3. 虽然固体中的电子并非均匀分布的，但LDA也能给出非常不错的结果。但在分子体系中表现较差。



局域自旋密度近似 (LSDA)

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$$

可以把LDA近似推广到包含自旋的情况，即LSDA。LSDA可以处理含自旋的体系，研究系统的磁性等。



广义梯度近似 (GGA)

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$$

包含了对非均匀电子气的梯度的修正

1. 在处理分子体系时，精度较LDA有较大提高。目前已广泛应用于化学，生物等研究领域。
2. 在固体中相对LDA 有时有所改进，但一般会过度矫正LDA误差。



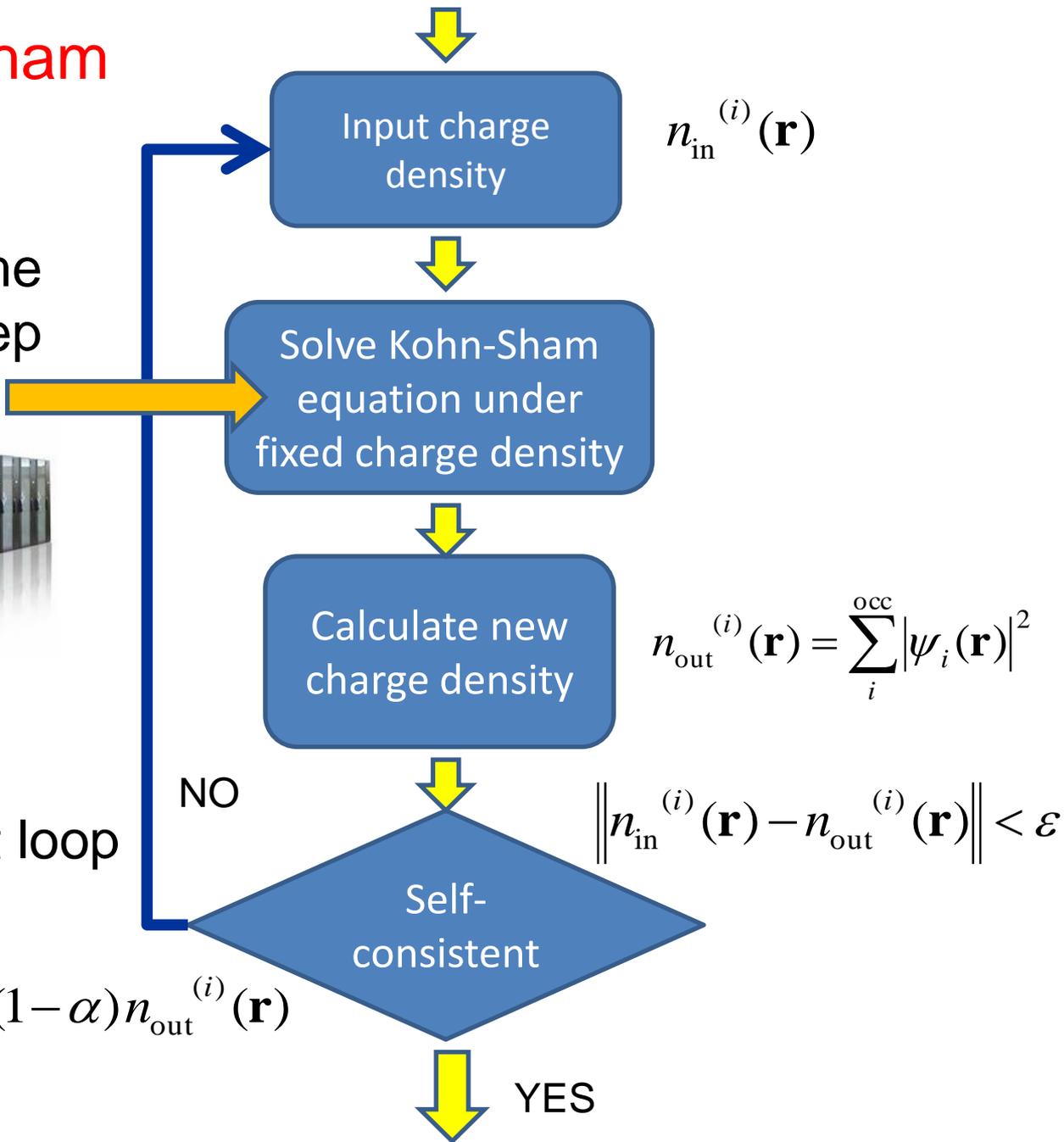
Kohn-Sham 方程的自洽解

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{XC}[n](\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ & n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \right.$$

由于Kohn-Sham方程包含电荷密度，是一个非线性的方程，需要自洽解。注意，单电子的薛定谔方程的外势场是一个常数，可以直接求解。

Solving Kohn-Sham equation

Most time consuming step



$$n_{\text{in}}^{(i+1)}(\mathbf{r}) = \alpha n_{\text{in}}^{(i)}(\mathbf{r}) - (1 - \alpha) n_{\text{out}}^{(i)}(\mathbf{r})$$



求解固定电荷密度下的Kohn-Sham方程

选择合适的基矢，把Kohn-Sham 方程变成矩阵本征值问题

$$|\psi_i\rangle = \sum_{q'} c_{i,q'} |q'\rangle$$

$$\sum_{q'} \langle q|H|q'\rangle c_{i,q'} = \varepsilon_i \sum_{q'} c_{i,q'} \langle q|q'\rangle$$

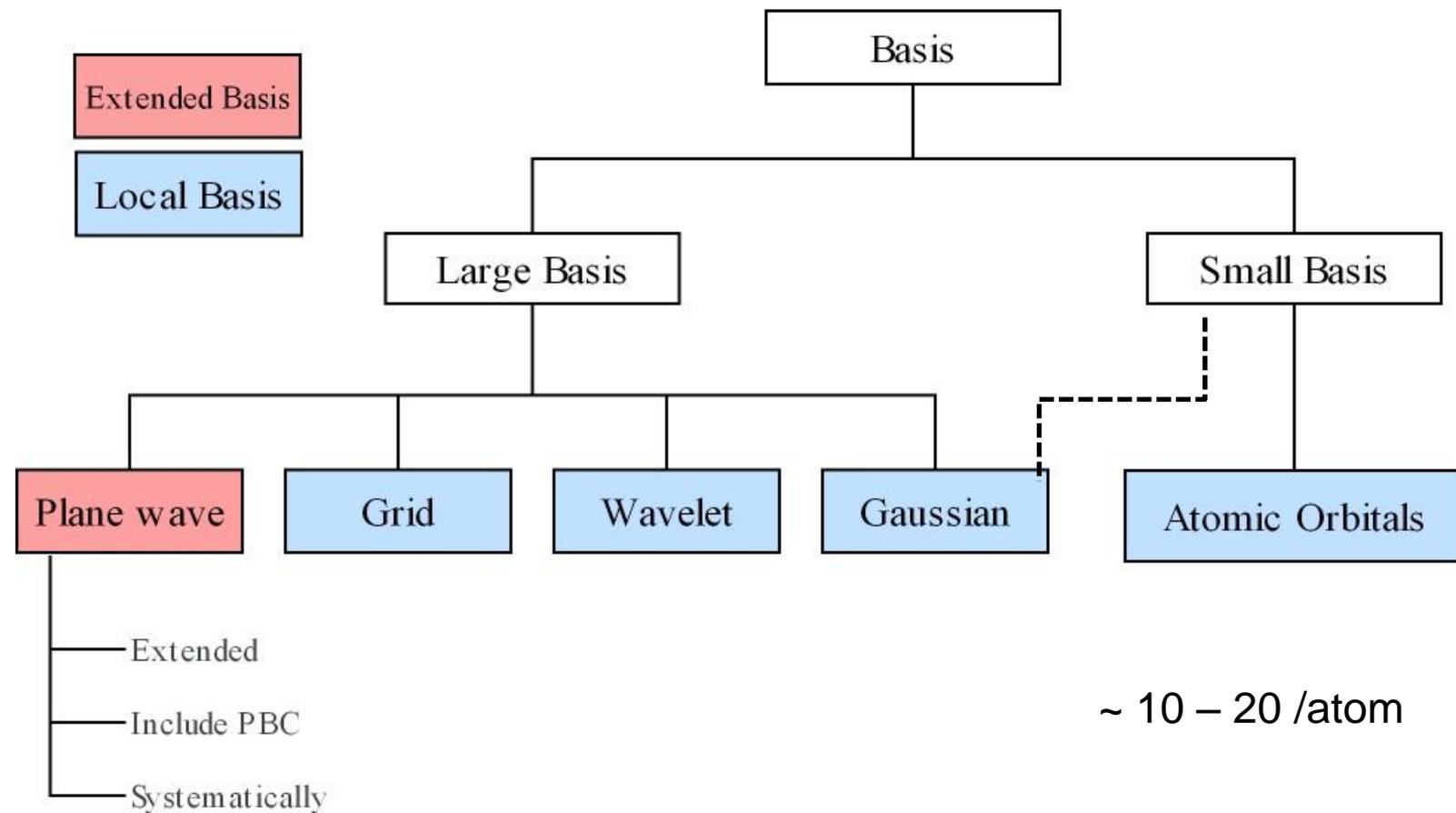
→
$$\sum_{q'} H(q, q') c_{i,q'} = \varepsilon_i \sum_{q'} S(q, q') c_{i,q'}$$

$$S(q, q') = \langle q|q'\rangle = \delta_{q,q'} \quad \text{正交基组}$$

选择合适的基组对算法的效率和精度非常重要



常用基组



~ 500 - 1000 /atom



平面波方程 (I)

平面波基矢 $|\mathbf{G}_m\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}$

Bloch 波函数 $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_m c_{n\mathbf{k},m} |\mathbf{G}_m\rangle = \sum_m c_{n\mathbf{k},m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m\rangle$

$$\langle \mathbf{q} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}$$

Kohn-Sham 方程

$$\sum_{m'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle c_{n\mathbf{k},m'} = \epsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k},m}$$



平面波方程 (II)

Kohn-Sham 方程

$$H_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$$

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k},m'} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k},m}$$

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m| \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'})$$

其中 $V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) = \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \cdot \mathbf{r}}$



平面波方法的优缺点

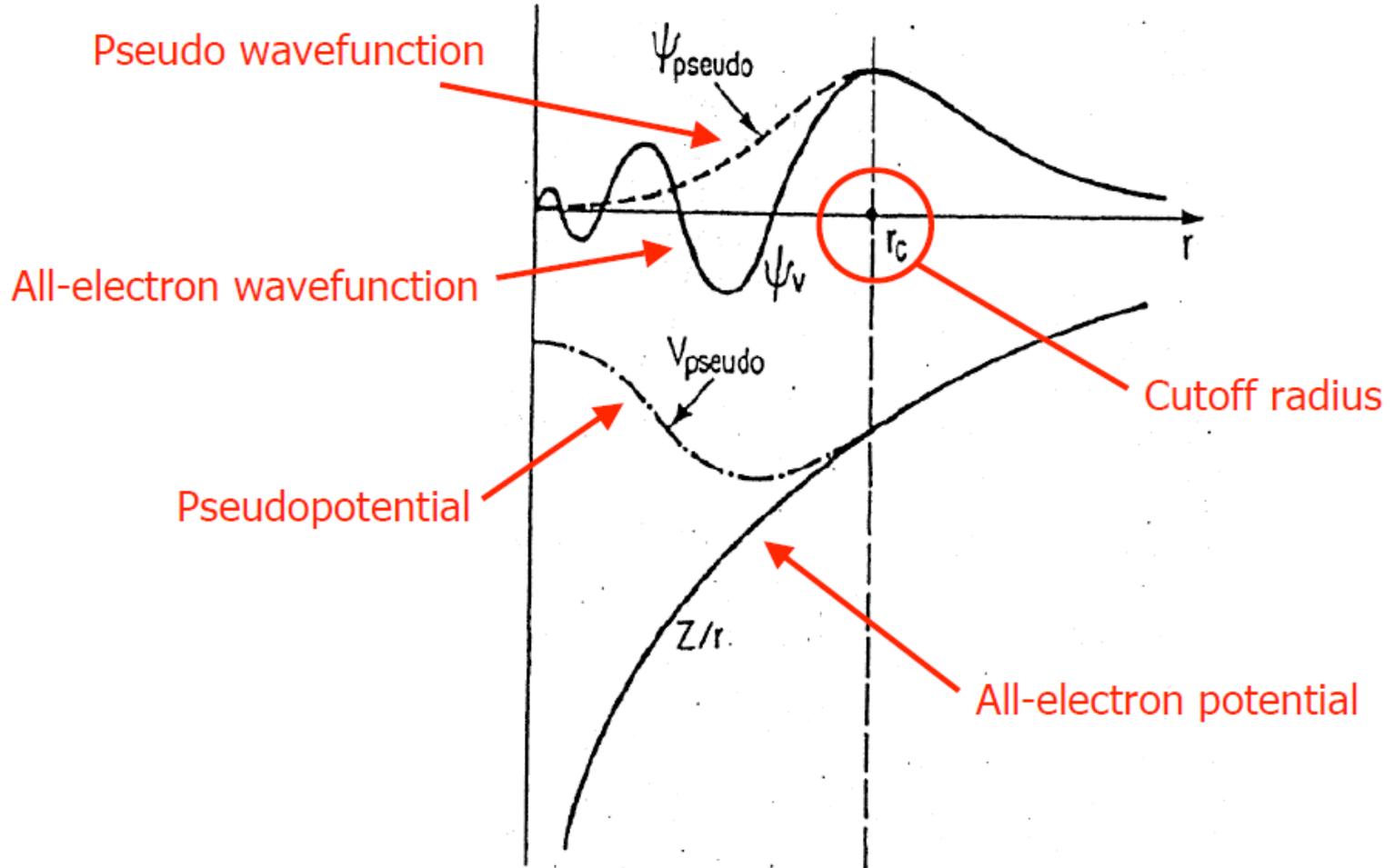
优点:

1. 实现方便
2. 精度可系统提高（增大平面波的数量）
3. 自然满足Bloch定理，适合研究周期性体系
4. 处理小系统(<100 原子)时效率很高。

缺点：平面波基矢数量太大，在处理大系统时效率不高。

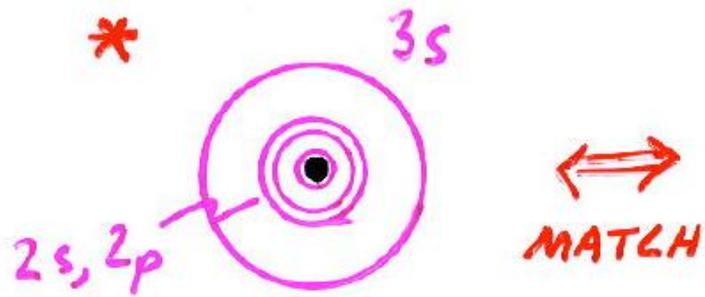


赝势理论





赝势理论



DFT CALC. ON
"ALL-ELECTRON"
FREE ATOM
"AE"



DFT CALC. ON
CONSTRUCTED
PSEUDOPOTENTIAL
"PSEUDO"



First-principles pseudopotentials: History

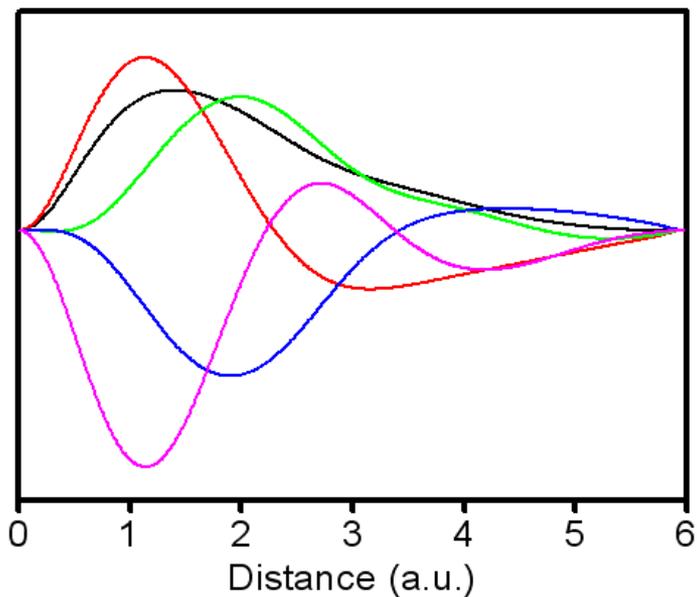
- Zunger & Cohen, Starkloff & Joannopoulos, Kerker: ~1978
- Hamann, Schlüter & Chang, 1979 模守恒赝势
- Separability
 - Kleinman & Bylander, 1982
- Smoothness
 - Vanderbilt, 1985
 - Rappe, Rabe, Kaxiras & Joannopoulos, 1990
 - Troullier & Martins, 1991
- Ultrasoft pseudopotentials 超软赝势
 - Vanderbilt, 1990
- Projector-augmented-wave (PAW) potentials PAW 赝势
 - Blöchl, 1994



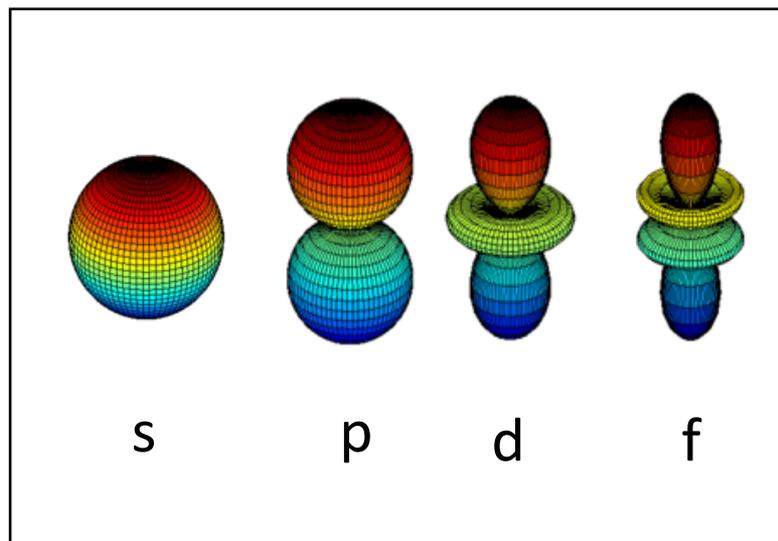
原子轨道基组 (LCAO)

$$\phi_{I,l,m,n}(\vec{r}) = R_{I,l,n}(r)Y_{l,m}(\hat{r}_I)$$

径向波函数



球谐函数





原子基组下的Kohn-Sham 方程

$$H_{i\mu,j\nu} = \left\langle \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ps}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}) \right| \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\rangle$$

$$S_{i\mu,j\nu} = \left\langle \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left| \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\rangle$$

$$\rightarrow \sum_{\nu j} H_{\mu\nu,ij} C_{\nu j} = \varepsilon \sum_{\nu j} S_{\mu\nu,ij} C_{\nu j}$$

矩阵本征值问题



原子方法的优缺点

优点:

1. 实现较为方便
2. 基组数量远远小于平面波的数量，效率很高。

缺点：精度不如平面波高。



怎样提高原子轨道基组的质量

低精度

最小基组



高精度

多径向波函数+
高角动量轨道

直接使用自然的原子轨道效果很不好，需要构造新的“原子轨道”，我们一般称为“数值原子轨道”。目前有多种构造原子轨道的方法。



- ◆ **Multi-zeta orbitals:** Different radial wave functions for the same angular momentum
- ◆ **Polar orbitals:** Orbitals with higher angular momentum than valence orbitals.
- **Systematically improvement:** 'SZ', 'DZ', 'DZP', 'TZDP' ...

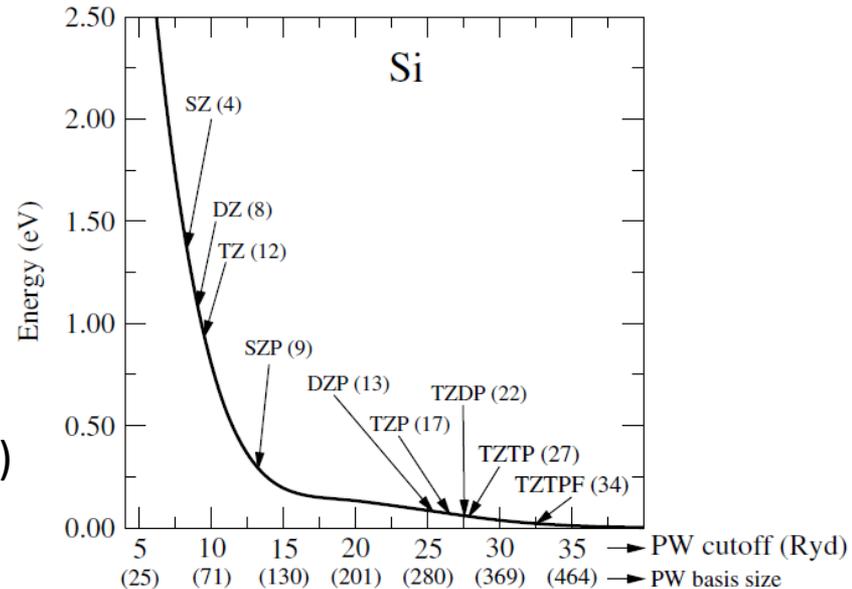
SZ: Single-zeta (minimal basis set sp)

DZ: Double-zeta (2s2p)

DZP: Double-zeta + Polar orbital (2s2p1d)

TZDP: Triple-zeta + double Polar orbital (3s3p2d)

Taken Si as an example





密度范函理论的应用

1. 总能量及与总能相关的物理量
力，晶体结构，声子谱等
2. 电荷密度及相关的物理量
3. 磁性及相关的物理量
4. 能带，电极化，光学，输运等性质



LDA 的表现

1. 总能量的绝对值误差在 7% - 10%，但相对误差可以非常小。
2. LDA 一般会高估分子和固体的结合能。
3. 电荷密度一般计算得非常好。
4. LDA 一般会高估分子和固体的结合能。
5. 晶体结构计算得非常准确，一般晶格常数低估 1%左右。声子谱计算一般非常准确。
6. 能带结构一般很好，但会严重低估能隙（对半导体 20 - 50 %）。
7. 强关联的材料计算误差较大。
8. 不能处理范德华力。

GGA 一般会过度修正 LDA 的结果。在分子中要优于 LDA，但在固体中这种提高不是系统性的。