

**Современные методы расчета  
(моделирования) электронной  
структуры реальных сильно  
коррелированных систем:  
от LDA к LDA+DMFT**

**И.А. Некрасов**

Летняя школа «Актуальные проблемы теории конденсированного  
состояния»

4 - 14 июля 2010 г., Зеленогорск Ленинградская область.

# Общий план лекций

ЛЕКЦИЯ 1: Теория функционала электронной плотности и ее практические применения (DFT/LDA)

ЛЕКЦИЯ 2: Теория динамического среднего поля (DMFT) - решение модели Хаббарда

ЛЕКЦИЯ 3: Объединенная расчетная схема LDA+DMFT для изучения зонной структуры реальных сильно коррелированных систем

# Лекция №1

1. Введение в проблему расчета (моделирования) электронной структуры реальных соединений. Основная задача зонных методов.
2. Теория функционала электронной плотности (DFT). Самосогласованная система уравнений Кона-Шема.
3. Выбор вида обменно-корреляционного потенциала - приближение локальной электронной плотности (LDA).
4. Выбор вида потенциала и базисных функций для проведения зонных расчетов.
5. Использование результатов зонных расчетов для вычисления энергетических параметров модельных гамильтонианов.

# “Первопринципные” - как это?

Первопринципные подходы – подходы для описания экспериментально наблюдаемых физических свойств конкретного материала, стартуя только с

1) Кристаллической структуры;

2) Химического состава. (абсолютная мечта!!!! :) )

Например:

Термодинамические характеристики;

Плотность электронных состояний;

Энергетическую дисперсию электронов;

Пространственное распределение зарядовой и спиновой плотности;

Энергии одноэлектронных возбуждений;

Ферми поверхность;

Силы действующие на ионы;

...

# Почему компьютерное моделирование?

Компьютерное моделирование - численный эксперимент по исследованию поведения системы в зависимости от различных параметров, проводимый при помощи компьютера.

- Постоянный и быстрый рост вычислительных мощностей;
- Переход к все более сложным системам;
- Широкое применение зонных методов;
- Воспроизводимость и достоверность результатов;
- Предсказательная способность;
- Применение к новым прикладным и фундаментальным задачам;
- Экономическая целесообразность.

# Электронная структура:

Электронная структура – собственные энергии квантовой системы, определяемые поведением электронов данной системы (спектр собственных значений матрицы гамильтониана данной системы).

## Различные квантовые системы:

- Атом - дискретный (линейчатый) спектр;
- Молекула - полосатый спектр;
- Твердое кристаллическое тело - набор разрешенных и запрещенных **зон**.

В этом смысле говорят о зонной структуре в твердых кристаллических телах (прямое следствие наличия трансляционной симметрии).

# Зонные расчеты:

Зонные расчеты – методы расчета зонной структуры в идеальном бесконечном кристаллическом твердом теле.

По сути это численное решение многочастичного стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

в котором волновая функция представлена в приближении Блоха:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}U_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Решение матричной задачи на нахождение собственных значений и собственных векторов матрицы гамильтониана  $\hat{H}$  в некотором полном ОНБ, по которому разложена функция  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ .

# Теорема Блоха и ее следствия

Теорема Блоха -  $\hat{T}_n \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n} \psi(\mathbf{r})$

Следствия теоремы Блоха: Все волновые функции кристалла и собственные значения нумеруются волновым вектором  $\mathbf{k}$  из первой зоны Бриллюэна

$$\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

$$\epsilon_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}} = \epsilon_{n\mathbf{k}}.$$



# Приближение сильной связи

Сильная связь – валентные электроны “сильно” связаны с ядром в кристалле и имеют атомоподобные волновые функции. Волновая функция кристалла есть линейная комбинация таких атомоподобных ВФ.

Атом + энергия обр. кристалла	Волновая функция
$H(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} H_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \Delta U(\mathbf{r}) .$	$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{m, \mathbf{R}_n} b_m(\mathbf{R}_n) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$

Собственные энергии  $e_m = E_m - \frac{\beta_m + \sum_{\mathbf{R}_n \neq 0} \gamma_m(\mathbf{R}_n) e^{ik \cdot \mathbf{R}_n}}{1 + \sum_{\mathbf{R}_n \neq 0} e^{ik \cdot \mathbf{R}_n} \alpha(\mathbf{R}_n)}$ ,

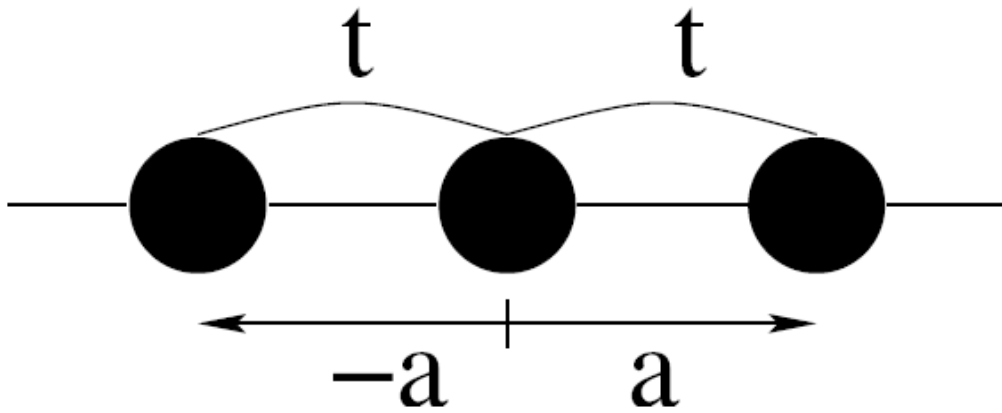
Перескок  $\gamma_m(\mathbf{R}_n) = - \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r ,$

Энергия узла  $\beta_m = - \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) d^3 r$

Перекрытие  $\alpha_m(\mathbf{R}_n) = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r$

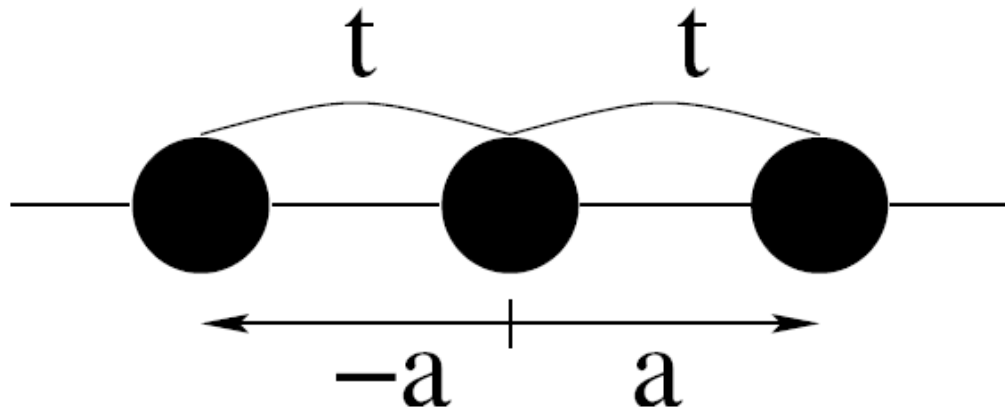
# Зонные расчеты: основная цель

пример - однородная бесконечная цепочка атомов



# Зонные расчеты: основная цель

пример - однородная бесконечная цепочка атомов



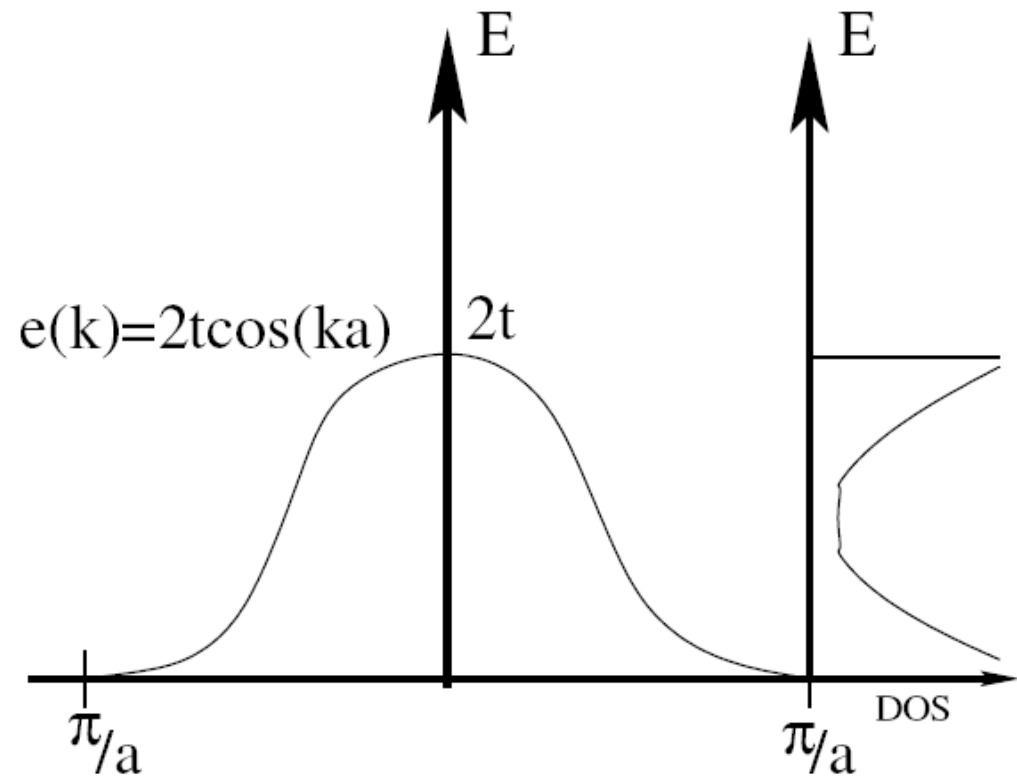
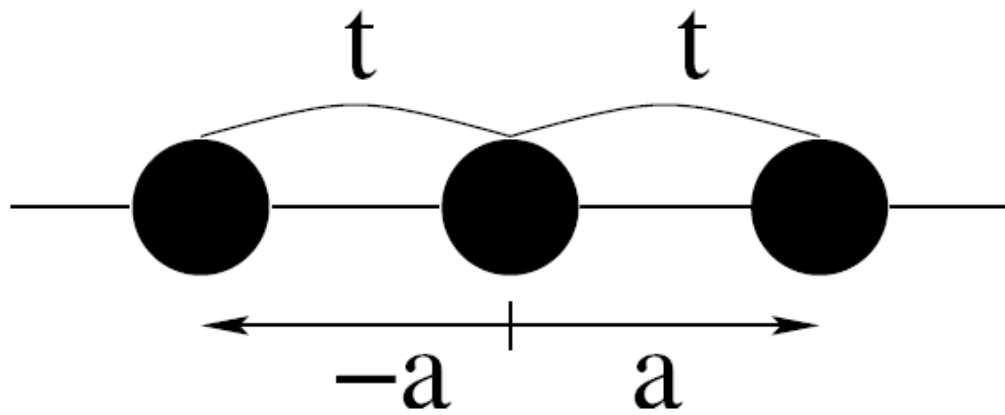
$t_{\vec{R}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{\vec{R}} \rangle$  — (интеграл перескока);  $a$  — постоянная решетки

$$\hat{H} = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} c_0^+ c_{\vec{R}}, \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}\vec{R})$$

если  $\vec{R} = \pm a$ , дисперсия  $\varepsilon(k) = t(\exp(ika) + \exp(-ika)) = 2t \cos(ka)$

# Зонные расчеты: основная цель

пример - однородная бесконечная цепочка атомов



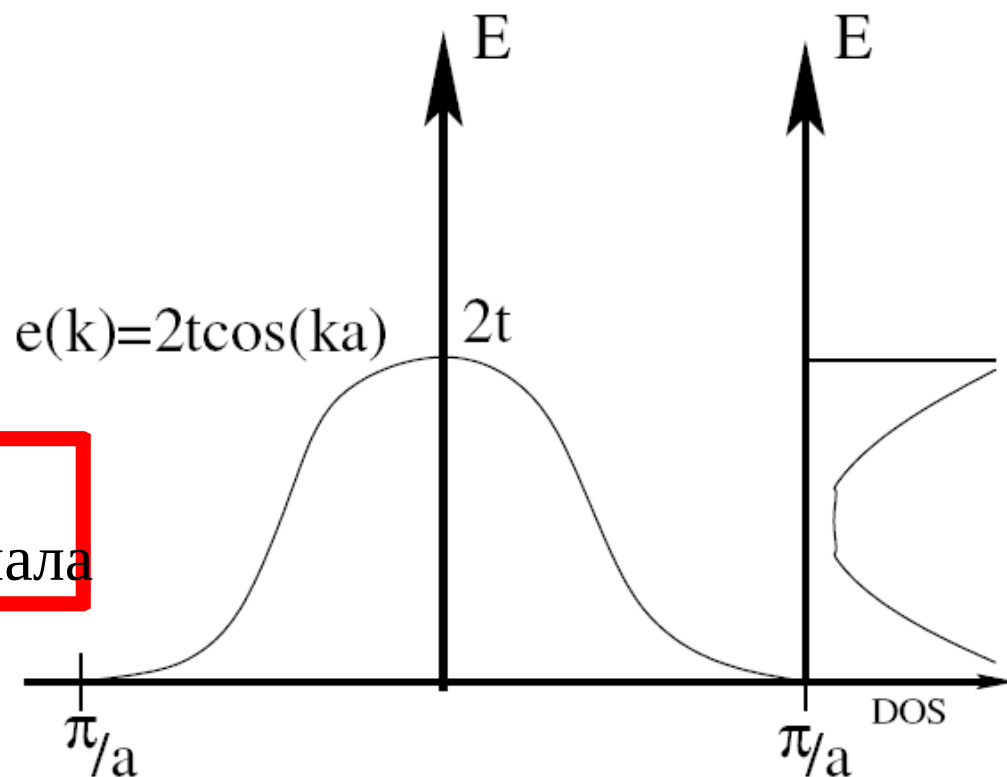
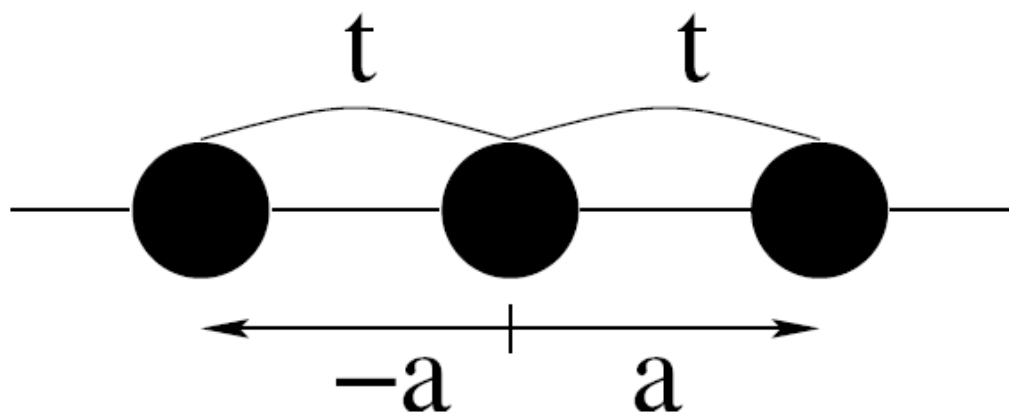
$t_{\vec{R}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{\vec{R}} \rangle$  — (интеграл перескока);  $a$  — постоянная решетки

$$\hat{H} = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} c_0^\dagger c_{\vec{R}}, \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}\vec{R})$$

если  $\vec{R} = \pm a$ , дисперсия  $\varepsilon(k) = t(\exp(ika) + \exp(-ika)) = 2t \cos(ka)$

# Зонные расчеты: основная цель

пример - однородная бесконечная цепочка атомов



Найти разложение ВФ по неким базисным функциям для данного материала

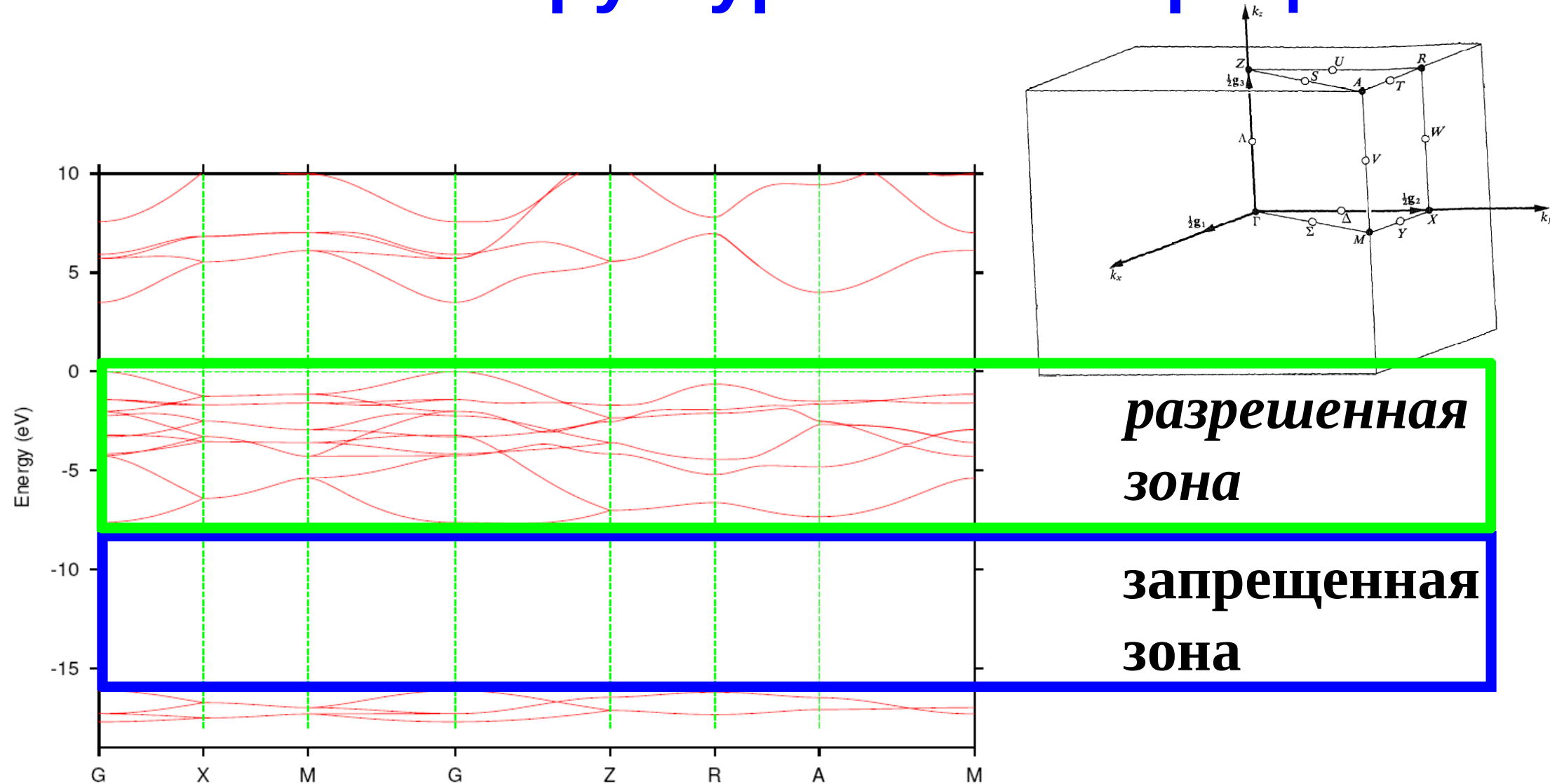
Вычислить интегралы перескока для данного материала.

$t_{\vec{R}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{\vec{R}} \rangle$  — (интеграл перескока);  $a$  — постоянная решетки

$$\hat{H} = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} c_0^\dagger c_{\vec{R}}, \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} t_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}\vec{R})$$

если  $\vec{R} = \pm a$ , дисперсия  $\varepsilon(k) = t(\exp(ika) + \exp(-ika)) = 2t \cos(ka)$

# Зонная структура: иллюстрация



Обычно зонная структура (дисперсия электронных состояний) изображается вдоль высокосимметричных направлений в первой зоне Бриллюэна, т.к. на этих направлениях или на границах зоны Бриллюэна достигаются ее максимумы и минимумы.

# Первопринципный многоэлектронный гамильтониан в адиабатическом приближении

Многочастичный гамильтониан в приближении Борна-Оппенгеймера

Кинетическая энергия



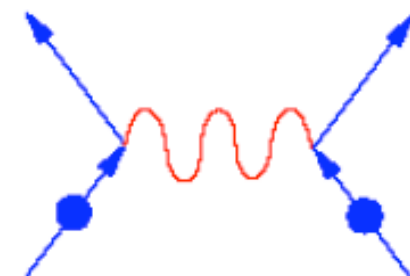
$$H = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + \right]$$

Потенциал решетки



$$\sum_l \left[ \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} \right]$$

Кулоновское отталкивание



$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]$$

# Приближение Томаса-Ферми-Дирака

Статистический подход к вычислению полной энергии

$$E_{\text{TF}}[n] = \underbrace{C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3}}_{\text{Кин. Энергия}} + \underbrace{\int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})}_{\text{Поле ионов}} + \underbrace{C_2 \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3}}_{\text{Обменная энергия}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Энергия Хартри}}$$

Все вклады выражены через локальную зарядовую плотность однородного электронного газа  $n(\mathbf{r})$ - функционал зарядовой плотности.

L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542–548, 1927.

E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6:602–607, 1927.

P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376–385, 1930.



# Приближение Томаса-Ферми-Дирака

Для нахождения энергии основного состояния мы должны минимизировать функционал  $E_{\text{TF}}[n]$  для заданного числа частиц  $N$

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[n] - \mu \left( \int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \right\} / \delta n(\mathbf{r}) = 0$$

Произвольный множитель Лагранжа имеет смысл химпотенциала

L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542–548, 1927.

E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6:602–607, 1927.

P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376–385, 1930.

# Теория функционала плотности

Основная величина в данной теории – зарядовая плотность  $n(\mathbf{r})$

1я Теорема Хоенберга-Кона: Для любой системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , данный потенциал однозначно определен с точностью до константы как функция зарядовой плотности основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Следствие: Так как гамильтониан таким образом полностью определен (с точностью до константы), то и многочастичные волновые функции (основного и возбужденного состояния) также определены. *Таким образом все свойства системы полностью определяются зарядовой плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .*

# Теория функционала плотности

1я Теорема Хоенберга-Кона: Доказательство «от противного»:

Пусть есть два различных потенциала  $V1_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  и  $V2_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , которые задают два различных гамильтониана  $H1$  и  $H2$  с двумя различными волновыми функциями основного состояния  $\Psi1$  и  $\Psi2$ , дающих одну зарядовую плотность основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ , тогда

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

# Теория функционала плотности

1я Теорема Хоенберга-Кона: Доказательство «от противного»:

Пусть есть два различных потенциала  $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$  и  $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ , которые задают два различных гамильтониана  $H_1$  и  $H_2$  с двумя различными волновыми функциями основного состояния  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , дающих одну зарядовую плотность основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ , тогда

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r})$$

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[ V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r})$$

складываем

противоречие

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$$

P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 136:B864–871, 1964.

# Теория функционала плотности

2я Теорема Хоенберга-Кона: Можно задать универсальный функционал для энергии  $E[n]$  от зарядовой плотности  $n(\mathbf{r})$  для любого внешнего потенциала  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Для любого заданного  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  точная энергия основного состояния системы определяется глобальным минимумом данного функционала достигаемого при зарядовой плотности основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Следствие: Функционала  $F_{\text{HK}}[n]$  достаточно для определения точной энергии основного состояния и зарядовой плотности.

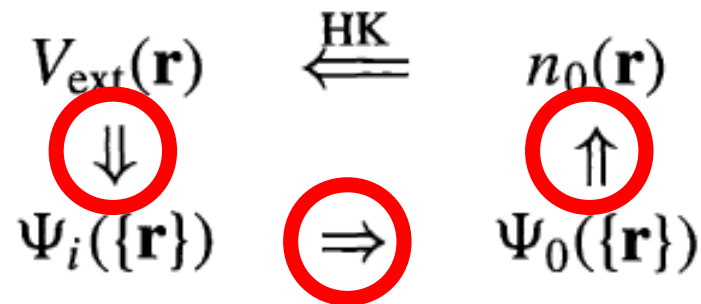
$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

# Теория функционала плотности

Применение теорем Хоенберга-Кона:

Красные кружки соответствуют стандартному способу определения зарядовой плотности для заданного внешнего потенциала

Замкнуть данный цикл позволяют теоремы Хоенберга-Кона (НК)



# Уравнения Кона-Шема

Основная идея: Перейти от *нерешаемой* многочастичной задачи (с многоэлектронным гамильтонианом) к вспомогательной *одночастичной* задаче, которая имеет ту же самую энергию основного состояния, причем все многочастичные эффекты войдут через обменно-корреляционный функционал  $V_{xc}[n]$ . Таким образом точность нахождения зарядовой плотности и полной энергии основного состояния определяются только выбором  $V_{xc}[n]$ .

# Уравнения Кона-Шема

Разобьем функционал плотности  $E[\rho]$  на различные вклады:

$$E[\rho] = E_{\text{kin}}[\rho] + E_{\text{ion}}[\rho] + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

Причем только вклад Хартри

$$E_{\text{Hartree}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3 r' d^3 r V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})$$

И вклад от ионов

$$E_{\text{ion}}[\rho] = \int d^3 r V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

Могут быть выражены как функционалы плотности.



# Уравнения Кона-Шема

Для кинетической части функционала плотности используется приближение

$$E_{\text{kin}}[\rho_{\text{min}}] = - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hbar^2 \Delta / (2m_e) | \varphi_i \rangle$$

Таким образом кинетическая энергия находится для одночастичных орбиталей Кона-Шема, а все многочастичные вклады попадают в обменно-корреляционную часть функционала  $E[n]$ .

# Уравнения Кона-Шема

Поскольку точный вид  $E_{\text{kin}}[n]$  не известен, введем некоторые вспомогательные орбитали (орбитали Кона-Шема), такие что

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Тогда задача поиска минимума полной энергии примет вид

$$\delta \left\{ E[\rho] - \varepsilon_i \left[ \int d^3 r |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \right] - 1 \right\} / \delta \varphi_i(\mathbf{r}) = 0$$

И окончательно уравнения Кона-Шема будут

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

Где  $\varepsilon$  произвольные множители Лагранжа, связь - нормировка  $\varphi$

# Уравнения Кона-Шема: Смысл $\epsilon_i$ (теорема Янака)

Давайте обобщим определение плотности на случай дробного заполнения орбиталей

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{\mathbf{r}})|^2$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\tilde{E} \equiv \tilde{T} + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$[-\nabla^2 + V_H(\vec{\mathbf{r}}) + v_{xc}(\vec{\mathbf{r}})]\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

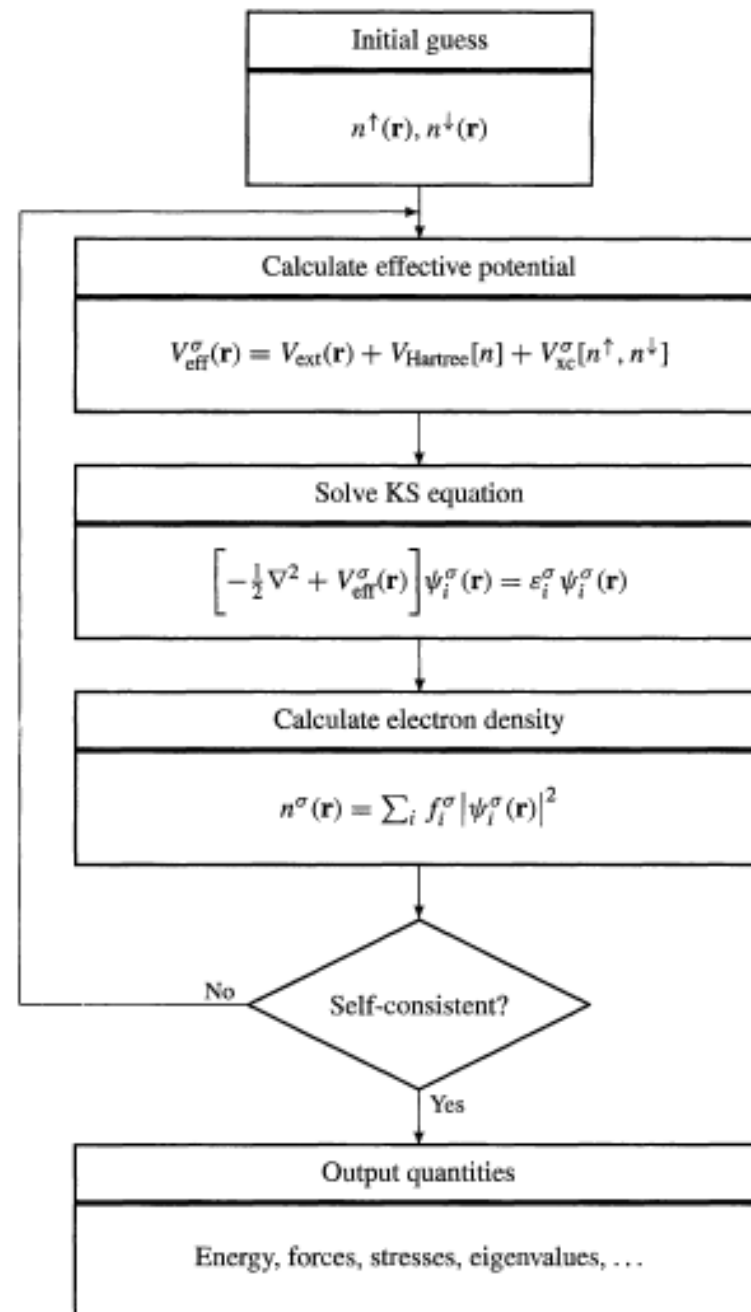
$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \psi_i^* (V_H + v_{xc}) \psi_i d\vec{\mathbf{r}} \quad \tilde{T} \equiv \sum_i n_i \left( \epsilon_i - \int \psi_i^* (V_H + v_{xc}) \psi_i d\vec{\mathbf{r}} \right)$$

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i + \sum_j n_j \left( \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial n_i} (-\nabla^2 + V_H + v_{xc}) \psi_j d\vec{\mathbf{r}} + \text{c.c.} \right) \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial n_i} = \epsilon_i$$

# Уравнения Кона-Шема

Самосогласованное решение уравнений Кона-Шема, которые имеют вид одночастичного уравнения Шредингера

## Self-consistent Kohn–Sham equations



**Что делать с обменно-корреляционным членом???**

# Однородный электронный газ

Ричард Фейнман

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. Курс лекций

## 9. Электронный газ в металле

§ 1. Введение. Волновая функция основного состояния	276
§ 2. Звуковые волны	279
§ 3. Вычисление парной функции $P(R)$	281
§ 4. Корреляционная энергия	283
§ 5. Плазменные колебания	285
§ 6. Приближение случайных фаз	288
§ 7. Вариационный метод	290
§ 8. Корреляционная энергия и фейнмановские диаграммы	290
§ 9. Вклады членов высшего порядка теории возмущений	298
Литература	301

# Однородный электронный газ

Следовательно, гамильтониан записывается следующим образом:

$$H = h_1 + h_2 + \dots, \quad h_1 = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} + V(\mathbf{R}_1), \quad (9.1)$$

и значения энергии определяются уравнениями

$$h_i u_i = \varepsilon_i u_i, \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \text{и} \quad \sum_i n_i = N. \quad (9.2)$$

Согласно принципу Паули,  $n_i = 0$  или  $1$ , и волновая функция всего электронного газа должна быть антисимметричной. При умеренных температурах *почти* все электроны в газе находятся в основном состоянии, т. е. *почти* все  $N$  электронов занимают низшие  $N$  состояний. Для электронного газа, спины всех частиц которого направлены в одну сторону (например, вверх или вниз), волновая функция основного состояния имеет вид

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} [u_i(\mathbf{R}_j)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{R}_1) & u_2(\mathbf{R}_1) & \dots \\ u_1(\mathbf{R}_2) & u_2(\mathbf{R}_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

# Однородный электронный газ

Энергия системы равна <sup>1)</sup>

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \int \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{d^3 \mathbf{K}}{(2\pi)^3} V F(\mathbf{K}). \quad (9.6)$$

Здесь  $V$  — объем и функция  $F(\mathbf{K}) = 1$ , если  $|\mathbf{K}| \leq K_0$ , и  $F(\mathbf{K}) = 0$ , если  $|\mathbf{K}| > K_0$ , где  $\hbar K_0$  — максимальный импульс, т. е.  $E_0 = \hbar^2 K_0^2 / 2m$  — энергия Ферми. Таким образом, имеем

$$E = V \int_0^{K_0} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = V \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\pi^2} K_0^5, \quad (9.7)$$
$$N = V \int_0^{K_0} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = \frac{4}{3} \pi K_0^3 \frac{V}{(2\pi)^3}.$$

Следовательно, если  $\rho_0 = N/V$  и  $\varepsilon = E/V$ , то

$$\varepsilon = \frac{3}{5} \rho_0 \frac{\hbar^2 K_0^2}{2m} = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{4m\pi^2} (6\pi^2)^{2/3} \rho_0^{5/3} = a \rho_0^{5/3}. \quad (9.8)$$

Иногда удобно определить  $r_0$  и  $r_s$  таким образом, чтобы объем на один электрон  $1/\rho_0$  удовлетворял соотношению

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{4\pi}{3} r_0^3,$$
$$r_s = \frac{r_0}{a_0},$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{Zme^2} \quad (9.9)$$



# Однородный электронный газ

$$\left( \varphi, \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi \right) = -\frac{0,916}{r_s} \text{ ридберг.} \quad (9.23)$$

Здесь в соответствии с (9.9)  $r_s = r_0/a_0$ , где  $a_0$  — боровский радиус и  $4\pi r_0^3/3$  — объем на один электрон.

Полная энергия системы (в ридбергах) обычно записывается в виде

$$E = \frac{2,22}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + \varepsilon_c. \quad (9.24)$$

Первый член представляет собой кинетическую энергию, вычисленную в § 1. Величина  $\varepsilon_c$  называется *корреляционной* энергией, но обычно ее определяют как разность между точной энергией  $E$  и первыми двумя членами в правой части равенства (9.24).

Данные вклады хорошо работают в пределе малых плотностей ( $r_s > 10$ ) т.е. в пределе, когда взаимодействие больше кин. энергии ( $r_s$  в металлах 2-6)

# Однородный электронный газ

$$\left( \varphi, \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi \right) = - \frac{0,916}{r_s} \text{ ридберг.} \quad (9.23)$$

Здесь в соответствии с (9.9)  $r_s = r_0/a_0$ , где  $a_0$  — боровский радиус и  $4\pi r_0^3/3$  — объем на один электрон.

Полная энергия системы (в ридбергах) обычно записывается в виде

$$E = \frac{2,22}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + \varepsilon_c. \quad (9.24)$$

Первый член представляет собой кинетическую энергию, вычисленную в § 1. Величина  $\varepsilon_c$  называется *корреляционной* энергией, но обычно ее определяют как разность между точной энергией  $E$  и первыми двумя членами в правой части равенства (9.24).

Вигнер рассмотрел также случай малых  $r_s$ . Наилучшая формула, предложенная им, имеет вид<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon_c = - \frac{0,88}{r_s + 7,8} \text{ ридберг.} \quad (9.27)$$

*Wigner E. P.*, Phys. Rev., 46, 1002 (1934); Trans. Far. Soc., 34, 678 (1938).

# Однородный электронный газ

## § 6

### Приближение случайных фаз

Бом и Пайнс [6] рассмотрели плазменные колебания следующим образом<sup>1)</sup>. Гамильтониан системы

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9.38)$$

при помощи фурье-преобразования потенциальной энергии записывается в виде

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{K'} \frac{4\pi e^2}{K'^2} \left[ \sum_i e^{iK' \cdot R_i} \sum_j e^{-iK' \cdot R_j} - N \right]. \quad (9.39)$$

(Вычитанием  $N$  исключаем собственно-энергетический член с  $i = j$ .)

# Однородный электронный газ

Перейдем к определению уравнений движения для флуктуаций плотности. Рассмотрим оператор плотности

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{x}); \quad (9.40)$$

его фурье-образ имеет вид

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (9.41)$$

Исследуем уравнения движения Гейзенберга для  $\rho_{\mathbf{K}}$ .

$$\begin{aligned} \ddot{\rho}_{\mathbf{K}} = & - \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \frac{1}{m} \left[ \mathbf{K} \cdot \left( \mathbf{P}_i + \frac{\mathbf{K}}{2} \right) \right]^2 - \\ & - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}'} \sum_{i,j} \frac{4\pi e^2}{mK'^2} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}'. \end{aligned}$$

Сделаем теперь грубую аппроксимацию

$$\sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} \frac{1}{m} \left[ \mathbf{K} \cdot \left( \mathbf{P}_i + \frac{\mathbf{K}}{2} \right) \right]^2 \approx \frac{K^2 p_f^2}{3m} \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i} = \frac{K^2 p_f^2}{3m} \rho_{\mathbf{K}},$$

# Однородный электронный газ

Во втором члене в (9.44) отделим члены с  $K' = K$  от членов с  $K' \neq K$ . Для первых получаем

$$\frac{4\pi e^2}{m} \frac{N}{\mathcal{V}} \sum_j e^{iK \cdot R_j} = \frac{4\pi e^2 n}{m} \rho_K, \quad (9.46)$$

где  $n = N/\mathcal{V}$  — число электронов в единице объема. Для членов с  $K' \neq K$  мы можем написать

$$\sum_{K' \neq K} \sum_j \frac{4\pi e^2}{mK'^2} K \cdot K' e^{iK' \cdot R_j} \sum_l e^{i(K-K') \cdot R_l}. \quad (9.47)$$

Бом и Пайнс показали, что этот член мал в случае достаточно высокой плотности. Так называемое *приближение случайных фаз* состоит в том, что этим членом пренебрегают. Физически это означает, что когда координата  $R_j$  пробегает набор точек в пространстве, то отдельные компоненты суммы по  $l$  компенсируют друг друга и вся сумма  $\sum_l$  стремится к нулю. Следует

подчеркнуть, что Бом и Пайнс доказали справедливость этого приближения, а не просто приняли его.

*Bohm D., Pines D., Phys. Rev., 92, 609 (1953).*

# Однородный электронный газ

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 106, NUMBER 2

APRIL 15, 1957

## Correlation Energy of an Electron Gas at High Density\*

MURRAY GELL-MANN, *Department of Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California*

AND

KEITH A. BRUECKNER, *Department of Physics, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania*

(Received December 14, 1956)

The quantity  $\epsilon_c$  is defined as the correlation energy per particle of an electron gas expressed in rydbergs. It is a function of the conventional dimensionless parameter  $r_s$ , where  $r_s^{-3}$  is proportional to the electron density. Here  $\epsilon_c$  is computed for small values of  $r_s$  (high density) and found to be given by  $\epsilon_c = A \ln r_s + C + O(r_s)$ . The value of  $A$  is found to be 0.0622, a result that could be deduced from previous work of Wigner, Macke, and Pines. An exact formula for the constant  $C$  is given here for the first time; earlier workers had made only approximate calculations of  $C$ . Further, it is shown how the next correction in  $r_s$  can be computed. The method is based on summing the most highly divergent terms of the perturbation series under the integral sign to give a convergent result. The summation is performed by a technique similar to Feynman's methods in field theory.

Окончательно полная энергия ОЭГ

$$E = \frac{2,22}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + 0,0622 \ln r_s - 0,096 + O(r_s). \quad (9.79)$$

# Приближение локальной электронной плотности (LDA)

Для достаточно медленно меняющейся в пространстве зарядовой плотности  $n(\mathbf{r}) = \varphi(r/r_0)$ ,  $r_s/r_0 \ll 1$

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Можно выделить обменные процессы отдельно

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + \int n(\mathbf{r}) \epsilon_c(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Обменная энергия на одну частицу в однородном Ферми газе

$$v_x(\mathbf{r}) = - (3/2\pi) \{3\pi^2 n(\mathbf{r})\}^{1/3}$$

# Приближение локальной электронной плотности (LDA)

Далее интерполирую между пределами больших и малых плотностей

$$\epsilon_c^{\text{HL}}(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[ (1 + x^3) \log \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right]$$
$$A = 21, C = 0.045, x = r_s/A$$

J. Phys. C: Solid St. Phys., 1971. Vol. 4. Printed in Great Britain

**Explicit local exchange-correlation potentials**

L. HEDIN† and B. I. LUNDQVIST‡§



# Однородный электронный газ (Jellium)

Взаимодействующий однородный электронный газ электростатически связанный с бесструктурным положительным фоном

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{back}} + \hat{H}_{\text{el-back}},$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{H}_{\text{back}} = \frac{e^2}{2} \int_{\Omega} d\mathbf{R} \int_{\Omega} d\mathbf{R}' \frac{n(\mathbf{R})n(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^2 \int_{\Omega} d\mathbf{R} \int_{\Omega} d\mathbf{R}' \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}$$

$$\hat{H}_{\text{el-back}} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_{\Omega} d\mathbf{R} \frac{\rho(\mathbf{r})n(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = -e^2 \frac{N}{\Omega} \sum_{i=1}^N \int_{\Omega} d\mathbf{R} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}$$

Такая модель позволяет точно учесть электрон-электронные взаимодействия, В то время как второй и третий вклады “взаимно уничтожаются” с соответствующим электрон-электронным вкладом.

# Однородный электронный газ (Jellium)

VOLUME 45, NUMBER 7

PHYSICAL REVIEW LETTERS

18 AUGUST 1980

## Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method

D. M. Ceperley

*National Resource for Computation in Chemistry, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720*

and

B. J. Alder

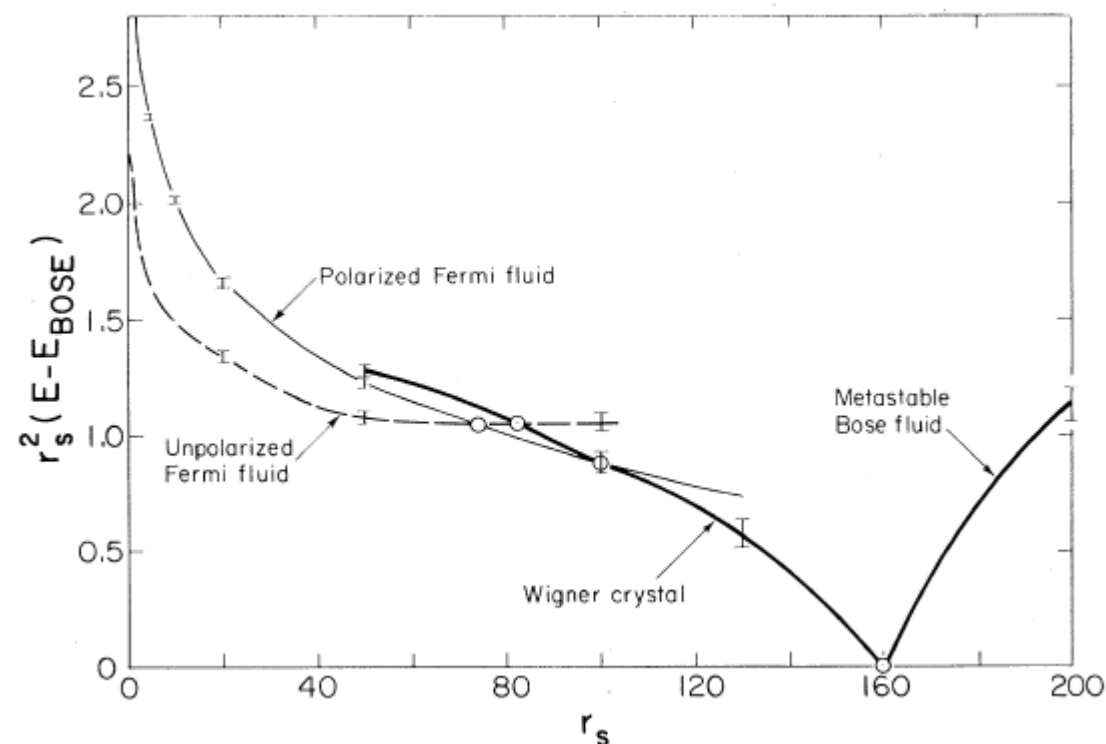
*Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Livermore, California 94550*

(Received 16 April 1980)

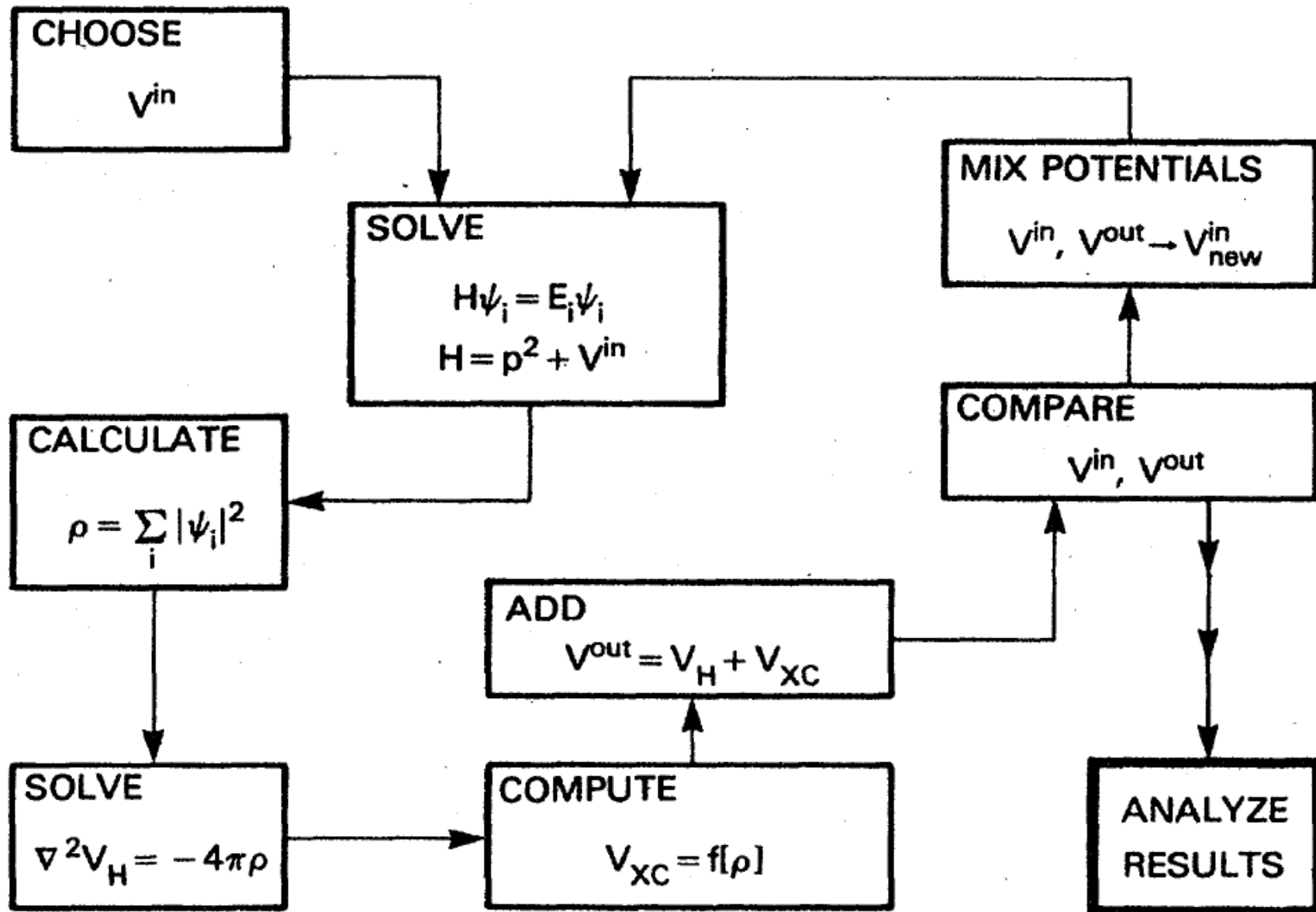
An exact stochastic simulation of the Schroedinger equation for charged bosons and fermions has been used to calculate the correlation energies, to locate the transitions to their respective crystal phases at zero temperature within 10%, and to establish the stability at intermediate densities of a ferromagnetic fluid of electrons.

TABLE I. The ground-state energy of the charged Fermi and Bose systems. The density parameter  $r_s$  is the Wigner-sphere radius in units of Bohr radii. The energies are rydbergs and the digits in parentheses represent the error bar in the last decimal place. The four phases are paramagnetic or unpolarized Fermi fluid (PMF); the ferromagnetic or polarized Fermi fluid (FMF); the Bose fluid (BF); and the Bose crystal with a bcc lattice.

$r_s$	$E_{\text{PMF}}$	$E_{\text{FMF}}$	$E_{\text{BF}}$	$E_{\text{bcc}}$
1.0	1.174(1)	...	...	...
2.0	0.0041(4)	0.2517(6)	-0.4531(1)	...
5.0	-0.1512(1)	-0.1214(2)	-0.216 63(6)	...
10.0	-0.106 75(5)	-0.1013(1)	-0.121 50(3)	...
20.0	-0.063 29(3)	-0.062 51(3)	-0.066 66(2)	...
50.0	-0.028 84(1)	-0.028 78(2)	-0.029 27(1)	-0.028 76(1)
100.0	-0.015 321(5)	-0.015 340(5)	-0.015 427(4)	-0.015 339(3)
130.0	...	...	-0.012 072(4)	-0.012 037(2)
200.0	...	...	-0.008 007(3)	-0.008 035(1)



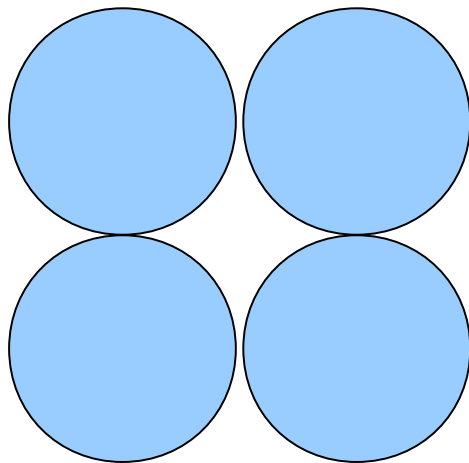
# Самосогласование в теории функционала плотности



Нам нужны базисные функции и потенциал!!!

# Маффин-тин приближение для потенциала

Пусть потенциал сферически симметричен внутри Маффин-тин сферы (касающиеся атомные сферы) и константа в межсферии

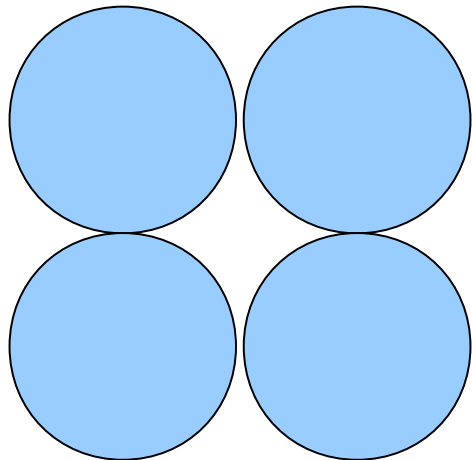


$$V_{\text{MT}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r) & , r < S \\ V_{\text{MTZ}} & , r \geq S \end{cases} .$$

# Маффин-тин приближение для потенциала

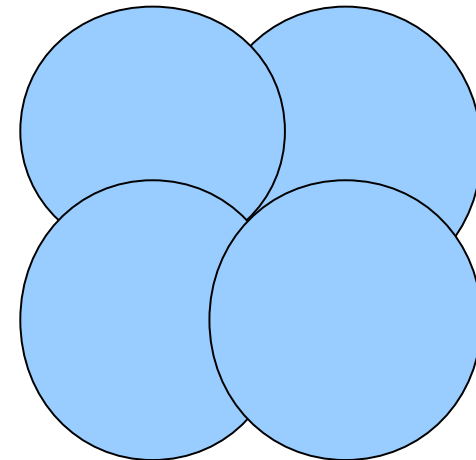
Полнопотенциальные расчеты (Full Potential)

Есть потенциал внутри сферы и есть межсферия -



Приближение атомных сфер (Atomic Spheres Approximation)

Атомные сферы радиуса Вигнера-Зейтца, оставшиеся пустоты заполнены пустыми сферами (нет межсферии - потенциал в межсферии = 0)



# Выбор базисных функций

## Присоединенные плоские волны (APW)

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

Разложение плоской волны по сферическим гармоникам

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_{\alpha}} \sum_{\ell, m} i^{\ell} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}'|) Y_m^{\ell*}(\hat{\vec{k} + \vec{K}}) Y_m^{\ell}(\hat{r}')$$

Из условия сшивки на границе МТ-сферы

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^{\ell} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_{\alpha}}}{\sqrt{V} u_{\ell}^{\alpha}(\vec{R}_{\alpha}, E)} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha}) Y_m^{\ell*}(\hat{\vec{k} + \vec{K}})$$

# Выбор базисных функций

## Присоединенные плоские волны (APW)

$$u_\ell^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_\ell^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$$

Линеаризованные ППВ (LAPW)

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left( A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_{1, \ell}^\alpha) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_{1, \ell}^\alpha) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

В конечном итоге все сводится к секулярному уравнению

# Выбор базисных функций Маффин-тин орбитали (МТО)

Базисная функция выбирается в следующем виде

$$\chi_{lm} = i^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \psi_l(E, r) + P_l(E) \frac{(r/S)^l}{2(2l+1)} & , r \leq S_{MT} \\ (r/S)^{-l-1} & , r \geq S_{MT} \end{cases}$$

$\psi_l(E, r)$  Решение уравнения Шредингера в МТ-сфере

$P_l(E)$  Потенциальная функция

Используются линеаризованные МТО (ЛМТО)

$$\phi_{lm}(\mathbf{r}, E) = i^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) (\phi_\nu(r) + \omega(E) \dot{\phi}_\nu(r)),$$

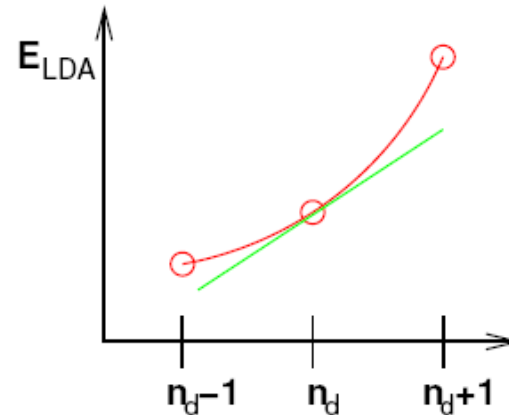
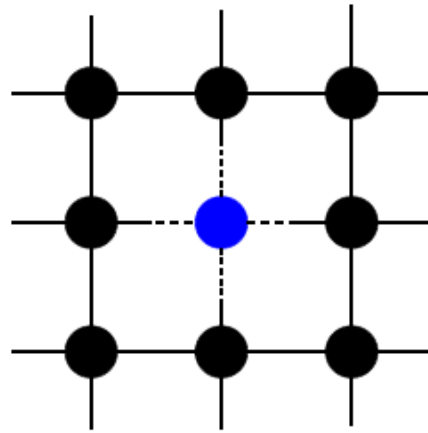
В конечном итоге все сводится к секулярному уравнению



# Расчет величины кулоновского взаимодействия

## Метод сверхячейки в L(S)DA

**Идея:** Фиксируя заселенность  $n_d$  на выделенном кинетически изолированном узле и заселенность  $(n_d - 1)$  на остальных узлах позволить системе самосогласованно релаксировать.



$$\bar{U} \simeq \frac{\partial^2 E_{LDA}}{\partial n_d^2} \simeq E(n_d + 1) + E(n_d - 1) - 2E(n_d) \simeq \frac{\partial e_d^{LDA}}{\partial n_d}$$

$$\bar{J} = \frac{e_{\uparrow}^{LDA} - e_{\downarrow}^{LDA}}{n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}} \quad \text{— на одном узле но для разных спинов}$$

$$e_{d\sigma}^{LDA} = \frac{\partial E_{LDA}}{\partial n_{d\sigma}} \quad \text{— одночастичные LDA энергии. (теорема Слэтера-Янака)}$$

# Вычисление одноэлектронных параметров

Функции Ванье (ФВ) в прямом пространстве:

G.H. Wannier, Phys. Rev. 52, 192 (1937)

$$W_i(\mathbf{r} - \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}} \langle \mathbf{r} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle$$

Почему ФВ для систем с сильными кулоновскими электрон-электронными корреляциями:

- (i) Полный атомоподобный орбитальный базис
- (ii) Можно построить орбиталь с заданной симметрией
- (iii) Взаимодействующий член может быть определен для данных ФВ

## Построение орбитального базиса на ФВ

Преобразование пробных орбиталей на подпространство блоховских функций

Зонные индексы (выбор физически важных орбиталей)

$$\sum_{i=N_1}^{N_2}$$

$$|W_{n\mathbf{k}}\rangle =$$

$$\sum_{i=N_1}^{N_2} |\psi_{i\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \phi_n \rangle$$

← Пробные орбитали (например LMTO)

→ Не ортогональные ФВ в обратном пространстве

← блоховские функции

# Вычисление одноэлектронных параметров

## Построение орбитального базиса на ФВ

Пректирование пробных орбиталей на подпространство блоховских функций

Зонные индексы (выбор физически важных орбиталей)

$$|W_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{i=N_1}^{N_2} |\psi_{i\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \phi_n \rangle$$

← Пробные орбитали (например LMTO)

← блоховские функции

Не ортогональные ФВ в обратном пространстве

Marzari&Vanderbilt'97; Ku, Rosner, Pickett, Scalettar'02

### Матричные элементы малого спроектированного LDA гамильтониана

$$H_{nm}^{WF}(\mathbf{k}) = \langle W_{n\mathbf{k}} | \left( \sum_{i\mathbf{k}'} |\psi_{i\mathbf{k}'}\rangle \epsilon_i(\mathbf{k}') \langle \psi_{i\mathbf{k}'} | \right) | W_{m\mathbf{k}} \rangle$$

← Зоны, рассчитанные в LDA

# Расчет обменного взаимодействия в модели Гайзенберга

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 67 (1987) 65–74  
North-Holland, Amsterdam

65

## LOCAL SPIN DENSITY FUNCTIONAL APPROACH TO THE THEORY OF EXCHANGE INTERACTIONS IN FERROMAGNETIC METALS AND ALLOYS

A.I. LIECHTENSTEIN, M.I. KATSNELSON <sup>+</sup>, V.P. ANTROPOV <sup>+</sup> and V.A. GUBANOV

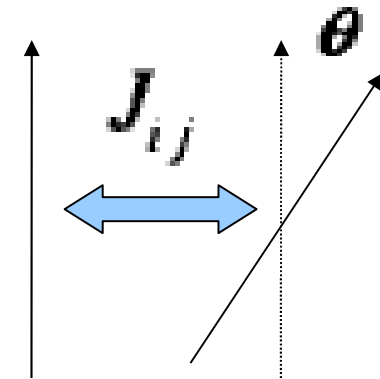
*Institute of Chemistry, Ural Science Center, Sverdlovsk, GSP-135, USSR*

<sup>+</sup> *Institute of Metal Physics, Ural Science Center, Sverdlovsk, USSR*

$$H_{\text{ex}} = - \sum_j' J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \quad (1)$$

$$\delta E_0 = 2 \sum_j J_{0j} (1 - \cos \theta) \approx J_0 \theta^2, \quad (4)$$

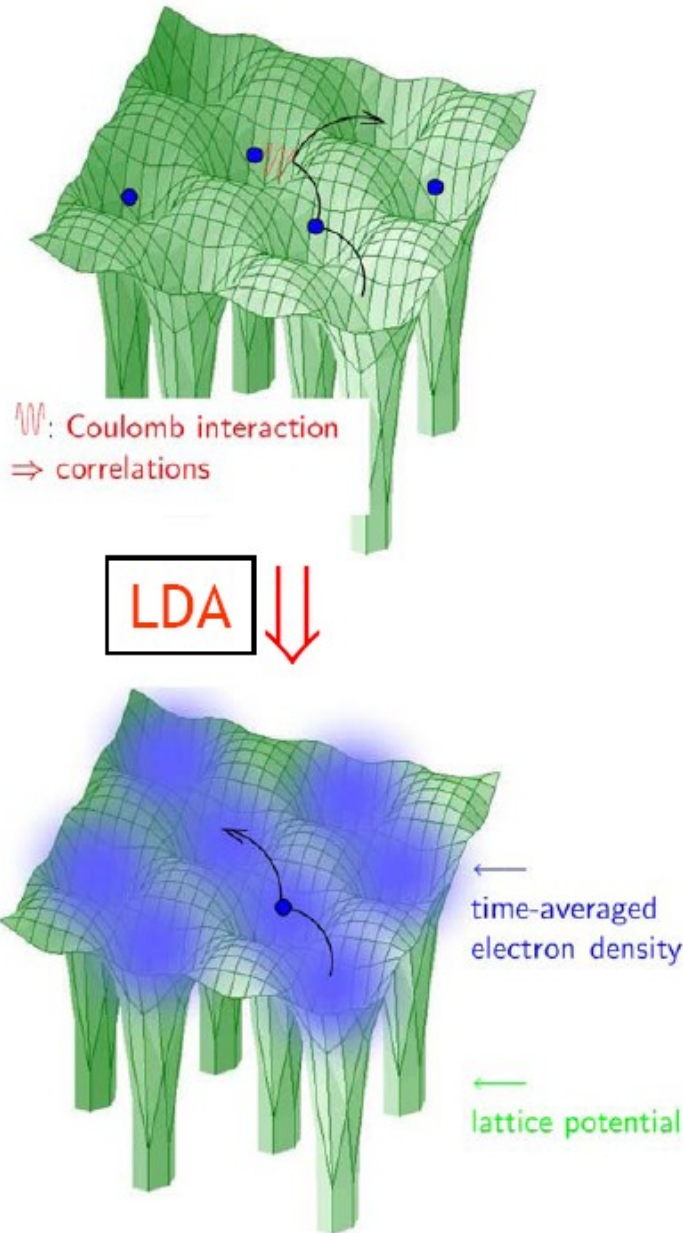
$$J_0 = \sum_j J_{0j}.$$



$$J_{ij} = \sum_{\{m\}} I_{mm'}^i \chi_{mm'm''m'''}^{ij} I_{m''m'''}^j \quad I_{mm'}^i = V_{mm'}^{i\uparrow} - V_{mm'}^{i\downarrow}$$

$$\chi_{mm'm''m'''}^{ij} = \sum_{kn n'} \frac{n_{nk\uparrow} - n_{n'k\downarrow}}{\epsilon_{nk\uparrow} - \epsilon_{n'k\downarrow}} \psi_{nk\uparrow}^{ilm*} \psi_{nk\uparrow}^{jlm''} \psi_{n'k\downarrow}^{ilm'} \psi_{n'k\downarrow}^{jlm'''*}$$

# Основная идея приближения LDA



$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} =: \text{Интерпретация} := \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho_{xc-hole}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|}$$

Используем выражения, полученные для однородного электронного газа для описания систем с сильными неоднородностями.

приближение локальной (спиновой) электронной плотности:

$$V_{xc}^{uniform}[\rho(\vec{r})] := V_{xc}^{uniform}[\rho^{real}(\vec{r})]; \rho^{real}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{real}(\vec{r})|^2$$

Основные недостатки – существенно одноэлектронный подход, содержит самодействие, орбитально независящий потенциал.

Основные достоинства – позволяет максимально точно описать кинетическую часть гамильтониана для реальных систем, дальнодействующую часть кулоновского взаимодействия и вычислять параметры моделей.