

Теория функционала плотности

Основные принципы

Суть теории функционала плотности

Энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц $\rho(\mathbf{r})$.

Движение электронов в конденсированных системах сильно скоррелировано. Для описания движения электронов в этом случае вводится модельная система невзаимодействующих частиц, в которой полная энергия E и электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ совпадают с аналогичными функциями реальной системы, а все эффекты межэлектронных взаимодействий описываются некоторым внешним полем.

Приближения

Адиабатическое приближение Борна-Опенгеймера

Полагается, что любой (даже неравновесной) концентрации ядер можно поставить в соответствие квазиравновесную конфигурацию электронов, которая практически безынерционно следует за движением ядер.

Приближение идеальной кристаллической решетки

Считается, что ионы, образующие кристаллическую решетку, расположены в строго периодическом порядке.

Приближения

С учетом отмеченных приближений гамильтониан многоэлектронной системы в кристалле без учета релятивистских эффектов имеет вид:

$$H = - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \sum_{i,j}' \frac{2}{|r_i - r_j|}$$

1 2 3

- 1) сумма кинетических энергий индивидуальных электронов;
- 2) взаимодействие каждого из этих электронов с потенциалом, создаваемым ядрами;
- 3) энергия кулоновского взаимодействия всевозможных пар электронов.

Формализм теории функционала плотности

Теория функционала электронной плотности основана на теореме Хоэнберга и Кона, согласно которой все свойства основного состояния неоднородного взаимодействующего электронного газа могут быть описаны с помощью введения некоторых функционалов от электронной плотности $\rho(r)$. Вместо обычного гамильтониана системы вводится функционал следующей структуры:

$$E[\rho] = \int dr \rho(r) v_{ext}(r) + \iint d r d r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho]$$

$v_{ext}(\mathbf{r})$ — внешнее поле, в которое входит поле ядер.

Функционал $G[\rho]$ включает кинетическую и обменно-корреляционную энергию электронов. В работе Шэна и Кона он был предложен в виде: $G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho]$. Здесь $T[\rho]$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов плотности $\rho(r)$; функционал $E_{xc}[\rho]$ содержит многоэлектронные эффекты — обмен и корреляцию.

Формализм теории функционала плотности

Полная энергия системы совпадает с экстремумом функционала

$$\delta E[\rho]_{\rho=\rho_0}(\mathbf{r}) = 0,$$

где ρ_0 — распределение электронного заряда.

Таким образом, для нахождения полной энергии системы E не нужно знать волновые функции всех электронов, достаточно лишь определить некоторый функционал $E[\rho]$ и найти его минимум. При этом функционал $G[\rho]$ является универсальным и не зависит от внешнего поля.

Пакет Abinit

Основные переменные и их применение

Задание параметров ЭЯ

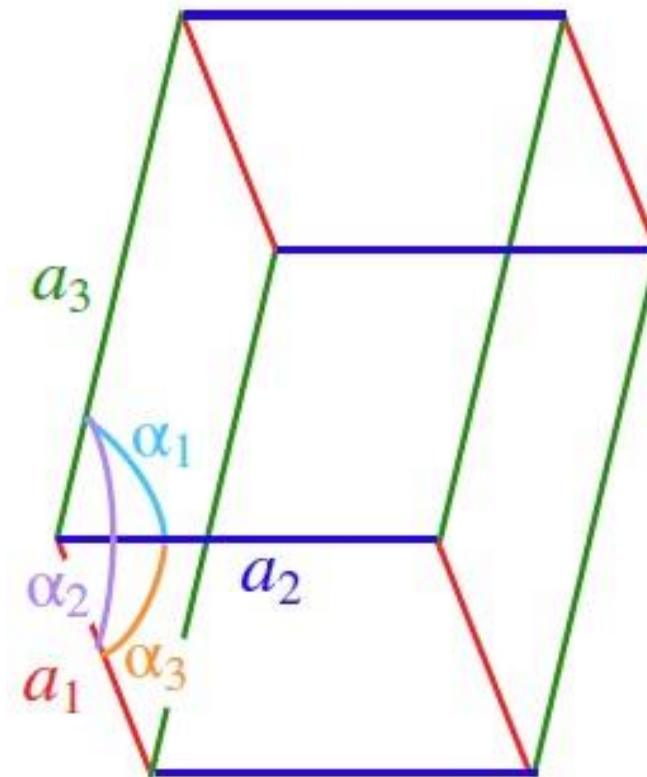
acell a_1 a_2 a_3

angdeg α_1 α_2 α_3

Например, для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

acell 2*17.759653 12.997541

angdeg 2*90 120



Описание атомов

natom – количество всех атомов в ячейке

ntypat – кол-во типов атомов

typat – перечисление атомов по типам (кол-во * №)

znucl – зарядовое число каждого атома

Например, для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

ntypat 4

znucl 20 15 8 9

natom 42

typat 10*1 6*2 24*3 2*4

Координаты атомов

xred – координаты в базисе векторов ЭЯ

xcart – декартовы координаты в борах

xangst – декартовы координаты в ангстремах

Symmetry Builder

spgroup – номер пространственной группы

natrd – количество неэквивалентных атомов

Условия выхода из цикла

nstep – максимальное кол-во итераций

toldfe – разница между полной энергией в итерациях

```
At SCF step 15, etot is converged :  
for the second time, diff in etot= 2.441E-07 < toldfe=  
1.000E-06
```

Энергия отсечки (есut)

Для периодических систем (с векторами решетки \mathbf{R}), теорема Блоха утверждает:

$$\begin{aligned}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) & u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Если мы определяем обратную решетку (с векторами решетки \mathbf{G}), как:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

периодическая часть ф-ции Блоха может быть записана как:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

где коэффициенты $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ получены из преобразования Фурье:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

ecut

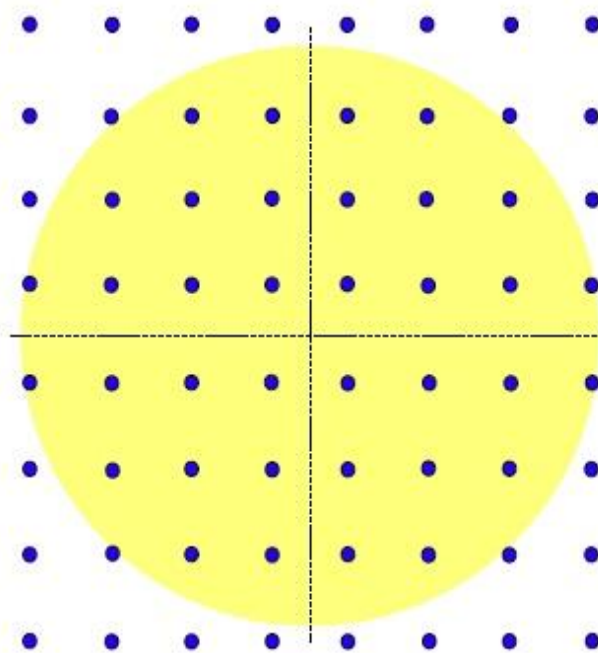
Коэффициенты $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ для собственных функций наименьшей энергии убывают экспоненциально с кинетической энергией $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2/2$

Рассматриваемые в сумме плоские волны выбираются с использованием кинетической энергии отсечки E_{cut} (которая определяет сферу плоских волн)

$$\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} < E_{cut}$$

↑

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$



ecut

Используется для отсечки кинетической энергии, которое контролирует количество плоских волн в данной точке k :

$$(1/2)[(2\pi)(k+G_{\max})]^2 = \mathbf{ecut} \text{ for } G_{\max}.$$

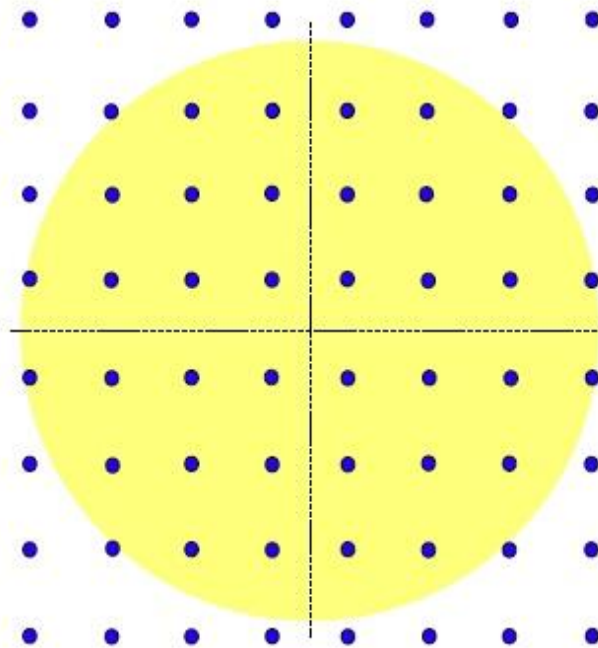
Все плоские волны внутри этой «базисной сферы» с центром в k включат

$$\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} < E_{\text{cut}}$$

↑

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

ecut



rawecutdg

Кроме того, если мы используем PAW-файлы, мы должны включить переменную `rawecutdg`

Обычно она в 2 раза больше `ecut`

Она определяет отсечку для мелкой сетки FFT («двойная сетка», которая позволяет передавать данные из нормальной, грубой сетки FFT в сферическую сетку вокруг каждого атома).

*.OUT - файл

Components of total free energy (in Hartree) :

```
Kinetic energy = 3.96540470277370E+02
Hartree energy = 4.09733190404688E+02
XC energy      = -1.98906562523558E+02
Ewald energy   = -8.03175556128765E+02
PspCore energy = 2.49864789523146E+01
Loc. psp. energy = -1.39308958575764E+03
Spherical terms = 1.96383922037433E+00
>>>>>>> Etotal = -1.56194772555522E+03
```

"Double-counting" decomposition of free energy:

```
Band energy    = -2.97299396224842E+02
Ewald energy   = -8.03175556128765E+02
PspCore energy = 2.49864789523146E+01
Dble-C XC-energy = -3.47863761729148E+02
Spherical terms = -1.38597568012456E+02
>>>> Etotal (DC) = -1.56194980314290E+03
```

```
>Total energy in eV          = -4.25027591293369E+04
>Total DC energy in eV       = -4.25028156633728E+04
```


Релаксация

ionmov

optcell

```
Cartesian components of stress tensor (hartree/bohr^3)
sigma(1 1)= 1.46463983E-04  sigma(3 2)= 0.00000000E+00
sigma(2 2)= 1.46463983E-04  sigma(3 1)= 0.00000000E+00
sigma(3 3)= 1.68066992E-04  sigma(2 1)= 0.00000000E+00
```

DOS

Плотность состояний определяется как количество доступных состояний в энергетическом диапазоне от E до $E+dE$

$$g(E) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{n\mathbf{k}} \delta(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}})$$

```
prtdos 3  
pawprtdos 1  
natsph 1  
iatsph 1  
ratsph 1.9
```