

Výměna a korelace v elektronovém plynu

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2025

- 1 Úvod
- 2 Aproximace lokální hustoty
- 3 Gradientní korekce pro E_{xc}
- 4 Vývoj za LDA a GGA

- 1 Úvod
- 2 Aproximace lokální hustoty
- 3 Gradientní korekce pro E_{xc}
- 4 Vývoj za LDA a GGA

- Pro výpočty elektronové struktury PL potřebujeme realistické funkcionály $E_{xc}[n]$ (a potenciály V_{xc}), abychom mohli plně využít výhod DFT ve spojení s KS rovnicemi.
- Zdůrazněme, že DFT je exaktní (nerelativistická) teorie pro základní stav dané PL (pro fixní jádra) a přesnost vypočtených výsledků závisí na přesnosti (či nepřesnosti) $E_{xc}[n]$.
- Obvykle mluvíme o (interagujícím) elektronovém plynu, který je obecně nehomogenní. Elektronový náboj je kompenzován kladně nabitými jádry (nebo homogenním kladně nabitým pozadím).
- Při hledání/konstruování E_{xc} se jedná vlastně o aplikaci mnohačasticové kvantové fyziky (*many body quantum physics*) na PL a mnohdy je třeba použít i kvantovou teorii pole.
- Existují i numerické knihovny různých E_{xc} pro praktické výpočty. Například Libxc (<http://www.tddft.org/programs/Libxc>) obsahuje 100+ funkcionálů.

- Zdefinovali jsme si, že $E_{xc}[n]$ si vyjádříme pomocí výměnné korelační energie na jeden elektron, tj.

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}). \quad (1)$$

- Dále je vhodné rozdělit 'XC' na 'X' + 'C' (výměnu a korelaci), neboli

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] = \int d\mathbf{r} [\epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r}))]n(\mathbf{r}). \quad (2)$$

- 'Výměna' je část energie související s výměnnými integrály (viz HF teorie).
- Zhruba řečeno, 'korelace' je všechno, co zbývá mimo kinetickou energii, interakci s vnějším polem (jádra), elektrostatickou interakcí mezi elektrony a výměnou.
- Jak přesně definovat E_x a E_c ?

- Definice se v literatuře poněkud liší, ale použijeme zde následující přístup.
- Výměna:

$$E_x[n] = \langle \Phi_0 | \hat{U}_{ee} | \Phi_0 \rangle - U_H[n], \quad (3)$$

kde $\hat{U}_{ee} = \sum_i \sum_{j < i} 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$,

Φ_0 je vlnová funkce základního stavu neinteragujícího systému ($\hat{U}_{ee} = 0$) s hustotou n (odpovídající 'vnější' potenciál označíme V_s) a $U_H[n]$ je coulombická interakční energie elektronové hustoty n .

- Korelace:

$$E_c[n] = F[n] - (T_s[n] + U_H[n] + E_x[n]) \quad (4)$$

$$= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi_0 \rangle, \quad (5)$$

kde Ψ_0 je nyní vlnová funkce základního stavu interagujícího systému.

- Zdroj: J.P. Perdew, S. Kurth: *Density Functionals for Non-Relativistic Coulomb Systems*, in *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer, 1998 (<http://link.springer.com/book/10.1007/BFb0106730>).

- Z důvodů praktických se ukazuje, že je vhodné uvažovat závislost E_{xc} nejenom na n , ale i na ∇n , $\nabla^2 n$ atd. (byť ∇n závisí na n).
- 'Jákobův žebřík do nebe':

0 Hartree: $E_{xc}^{(H)}[n] = 0$

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

2 GGA: $E_{xc}^{(GGA)}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{(GGA)}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})$

3 mGGA: $E_{xc}^{(mGGA)}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{(mGGA)}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})$

...

∞ přesný funkcionál $E_{xc}^{\infty}[n]$

$\tau(n(\mathbf{r}))$ je hustota kinetické energie

- V teoriích o výměně a korelaci hraje důležitou roli tzv. *parametr hustoty*, který je definován vztahem

$$\frac{4}{3}\pi (r_s a_0)^3 n = 1. \quad (6)$$

To znamená, že r_s udává poloměr koule (v jednotkách a_0), ve které se nachází právě jeden elektron (homogenně rozložený) v elektronovém plynu s hustotou n .

- r_s je obecně lokální veličina, tj. $r_s(\mathbf{r})$.
- r_s je udáváno v atomových jednotkách, tj. násobcích Bohrova poloměru $a_0 \approx 0.53 \text{ \AA}$.
- Čím větší je hustota, tím menší je r_s .
- Průměrná hustota vodivostních elektronů v kovech je obvykle charakterizována parametrem r_s od 2 do 4.
- V okolí jader je r_s typicky mnohem menší (~ 0.01), ale stále $r_s > 0$.

Neinteragující homogenní elektronový plyn

- Budeme nejprve studovat model, který se jmenuje 'volný elektronový plyn' (*free electron gas*).
- Uvažujme N elektronů (náboj $-Ne$) v krychli o straně L .
- Elektrony spolu neinteragují, ale jejich náboj je kompenzován homogenním kladně nabitým pozadím se stejným celkovým nábojem ($+Ne$) v krychli.
- Řešení KS rovnic ($-\frac{1}{2}\Delta\psi_i = \epsilon_i\psi_i$; $\phi = 0$, $V_{xc} = 0$) je možné zapsat ve tvaru rovinných vln indexovaných vlnovým vektorem \mathbf{k} , tj.
 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{L^3}$ a $\epsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2$.
- Z periodických okrajových podmínek potom plyne, že pro složky k_i vektoru \mathbf{k} platí: $k_i = m_i 2\pi/L$ pro $m_i \in \mathbb{Z}$.
- Nyní zaplňujeme postupně stavy s nejnižšími energiemi, abychom získali nejmenší energii $E = \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}}$ (s použitím Pauliho principu) a měli zároveň N elektronů, tj. $N = \sum_{\mathbf{k}} 2$.
- Na každý objemový element $(2\pi/L)^3$ v \mathbf{k} -prostoru případnou dva stavy (pokud je zaplníme) díky uvedeným kvantovacím podmínkám.

Neinteragující homogenní elektronový plyn

- Sčítání probíhá pro $|\mathbf{k}| < k_F$, kde k_F je *Fermiho vlnový vektor*, který dostaneme z podmínky:

$$N = \sum_{\mathbf{k}, |\mathbf{k}| < k_F} 2 \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} 2 d\mathbf{k} = 2 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{L^3}{3\pi^2} k_F^3, \quad (7)$$

- Jelikož L^3 je objem a $N/L^3 = n$ je elektronová hustota, dostaneme z předchozího vztahu

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}, \quad (8)$$

což už nezávisí na konkrétním tvaru buňky/cely.

- Takto definované k_F použijeme později i pro nehomogenní elektronový plyn.
- Stavů zaplňujeme až do Fermiho energie $E_F = k_F^2/2$, neboli

$$E_F = \frac{1}{2}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2} \approx \frac{1.84}{r_s^2}. \quad (9)$$

Neinteragující homogenní elektronový plyn

- Pokud bychom vodivostní elektrony v běžných kovech ($r_s \in [2, 4]$) 'aproximovali' volnými elektrony, dostali bychom odhad pro E_F ($E_F \in [0.12, 0.46]$ Ha $\rightarrow E_F \in [3.1, 12.5]$ eV; tj. jednotky eV).
- Kinetická energie celého systému elektronů bude

$$E = T_s = \sum_{\mathbf{k}, |\mathbf{k}| < k_F} 2\epsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k} 2 \frac{k^2}{2} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{5} k_F^5. \quad (10)$$

- Energie na jeden elektron bude

$$E/N = T_s/N = \frac{1}{10\pi^2} \frac{k_F^5}{n} = \frac{3}{5} \frac{k_F^2}{2} = \frac{3}{5} E_F, \quad (11)$$

kde jsme použili, že $k_F^3/n = 3\pi^2$ podle vztahu (8), a definici E_F .

- Zároveň je T_s/N kinetickou energií (τ_s) na jeden elektron

$$\tau_s(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^2}. \quad (12)$$

- Formálně můžeme psát

$$E[n] = T_s[n] = N \tau_s(n) = \int d\mathbf{r} \tau_s(n) n. \quad (13)$$

- Vztah (13) (s τ_s podle (12)) je v principu možné využít pro definici $T_s[n]$ i pro případy, kdy $n(\mathbf{r})$ není homogenní.

Thomasova-Fermiho aproximace

- Thomasova-Fermiho (TF) aproximace je předstupeň DFT a byla vyvinuta v roce 1927.
- V rámci TF aproximace je kinetická energie vyjádřena pomocí $T_s[n]$ pro homogenní elektronový plyn a dále přičteme k energii Hartreeho člen a také interakci s vnějším potenciálem.
- Příslušný funkcionál vypadá takto:

$$E[n] = T_s[n] + V[n] + U_H[n], \quad (14)$$

kde za $T_s[n]$ vezmeme funkcionál pro homogenní neinteragující elektronový plyn (vztah (13) s hustotou kinetické energie (12)).

- TF model není příliš kvantitativně úspěšný (zanedbává výměnu a korelaci a aproximace pro kinetickou energii je moc hrubá) a nebudeme se jím dále příliš zabývat.
- TF model je vlastně historicky první DFT bez orbitalů (*orbital free DFT*): optimalizujeme přímo $n(\mathbf{r})$ a nehledáme KS orbitály.
- V souvislosti TF aproximací však byly odvozeny některé důležité parametry nehomogenního elektronového plynu.

Thomasova-Fermiho aproximace

- Je to především Thomasův-Fermiho stínící vektor

$$k_{TF} = 2\sqrt{\frac{k_F}{\pi}} = 2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{6}} n^{\frac{1}{6}} = 2\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{\frac{1}{6}} \frac{1}{\sqrt{r_s}}, \quad (15)$$

který popisuje elektrostatické stínění bodového náboje v elektronovém plynu.

- Potenciál odstíněného náboje Q (v počátku) bude (Yukawův potenciál)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} e^{-rk_{TF}} = \frac{Q}{r} e^{-r/\lambda_{TF}}, \quad (16)$$

kde λ_{TF} je Thomasova-Fermiho stínící délka

$$\lambda_{TF} = \frac{1}{k_{TF}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{k_F}}, \quad (17)$$

která udává na jaké vzdálenosti je (ve smyslu vztahu (16)) náboj Q odstíněn.

- V nehomogenním plynu potom λ_{TF} chápeme jako funkci hustoty. λ_{TF} bude malé (velké) pro velké (malé) hustoty.

Nehomogenita plynu

- V reálných situacích elektronový plyn není homogenní.
- Otázkou je, jak tuto nehomogenitu charakterizovat.
- Nejjednodušší je samozřejmě použít gradient hustoty $\nabla n(\mathbf{r})$ a nebo jeho velikost $|\nabla n(\mathbf{r})|$, přičemž tato druhá možnost je využívána v současných teoretických přístupech.
- Je však vhodnější vztahovat $|\nabla n(\mathbf{r})|$, který má rozměr hustota/délka, k nějaké jiné '1/délce' (neboli vlnovému vektoru) a navíc mít výslednou veličinu bezrozměrnou (tj. gradient podělit hustotou).
- Historicky tak vznikly dva parametry neboli redukované (škálované) gradienty hustoty:

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}} = \frac{3}{2} \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}} |\nabla r_s| \quad (18)$$

a

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_{TF} n} = \frac{|\nabla n|}{4(3/\pi)^{\frac{1}{6}} n^{\frac{7}{6}}} = \frac{1}{2} \pi^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{|\nabla r_s|}{\sqrt{r_s}} \quad (19)$$

- Tyto parametry se uplatňují na druhé příčce Jákobova žebříku (GGA).

Stručně k interagujícímu homogennímu plynu

- V rámci formalismu druhého kvantování budeme pro elektrony uvažovat i spin (index $\lambda = \uparrow, \downarrow$). Pro kreační (\hat{c}^+) a anihilační (\hat{c}) elektronové operátory potom postulujeme tyto antikomutační relace:

$$\{\hat{c}_{\mathbf{k}\lambda}^+, \hat{c}_{\mathbf{k}'\lambda'}^+\} = \{\hat{c}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{c}_{\mathbf{k}'\lambda'}\} = 0 \quad \text{and} \quad \{\hat{c}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{c}_{\mathbf{k}'\lambda'}^+\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (20)$$

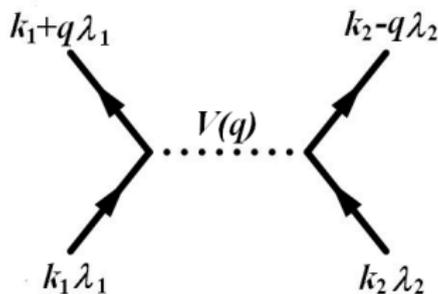
dle podmínek kvantování pro \mathbf{k} a \mathbf{k}' uvedených na straně 9.

- Interakční elektron-elektronový Hamiltonián \hat{H}_{ee} , který neobsahuje elektrostatickou interakci (Hartree), potom (v atomových jednotkách) bude

$$\hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \frac{1}{L^3} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi}{q^2} \hat{c}_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \lambda_1}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \lambda_2}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \lambda_2} \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}, \quad (21)$$

kde sčítáme v principu přes celý reciproký prostor vektorů $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}$ a spinové indexy λ_1 a λ_2 .

- Efekt interakcí v Hamiltonianu \hat{H}_{ee} je možné zobrazit ve formě diagramu, kde $V(\mathbf{q}) = 4\pi/q^2$ ($\mathbf{q} \neq 0$): elektrony \mathbf{k}_1, λ_1 and \mathbf{k}_2, λ_2 anihilují a v důsledku jejich interakce vznikají nové elektrony $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \lambda_1$ and $\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \lambda_2$.



- 1 Úvod
- 2 Aproximace lokální hustoty**
- 3 Gradientní korekce pro E_{xc}
- 4 Vývoj za LDA a GGA

- Aproximace lokální hustoty (LDA = *local density approximation*) spočívá v tom, že i pro nehomogenní systém (atom, molekula, pevná látka) použijeme pro $E_{xc}[n]$ funkcionál pro interagující homogenní elektronový plyn (HEG).
- Ani takový funkcionál není znám zcela přesně, ale lze ho aproximovat velice úspěšně na základě numerických výpočtů/simulací HEG pro různé elektronové hustoty n (r_s).
- Začneme s výměnným funkcionálem $E_x[n]$.
- Výměnnou energii na jeden elektron lze odvodit exaktně (jako pro neinteragující plyn):

$$\epsilon_x(n) = -\frac{3}{4\pi}k_F = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}. \quad (22)$$

- Předchozí vztah se často nazývá *Slaterova výměna* (*Slater exchange*), a je jí možné získat v prvním řádu poruchové teorie z interakčního Hamiltoniánu \hat{H}_{ee} (21).
- Poznamenejme, že $\epsilon_x < 0$ a tudíž $E_x[n] = \int d\mathbf{r} n\epsilon_x(n) < 0$ neboli výměna snižuje energii.

Korelace při vysokých a nízkých hustotách

- Korelační energie je podstatně složitější.
- Pro velké hustoty ($r_s \rightarrow 0$) je znám rozvoj korelační energie

$$\epsilon_c(r_s) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (23)$$

z mnohočásticové poruchové teorie (c_i jsou kladné konstanty; $c_0 \doteq 0.031$ Ha a $c_1 \doteq 0.047$ Ha jsou známé).

V principu je možné využít i interakční Hamiltonián \hat{H}_{ee} (21) a použít důmyslně poruchový počet druhého i vyšších řádů.

- Naopak pro malé hustoty ($r_s \rightarrow \infty$) platí, že

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots, \quad (24)$$

kde konstanty $d_0 \approx -9/10$ Ha a d_1 lze odvodit z elektrostatiky a dalších 'jednoduchých' úvah.

- Pokud není hustota ani velká ani malá, lze provést 'interpolaci' mezi vztahy (23) a (24) pomocí formule

$$\epsilon_c(r_s) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (25)$$

kde konstanty $\beta_1 = e^{-c_1/2c_0}/2c_0$ a $\beta_2 = 2c_0\beta_1^2$ a konstanty α_1 , β_3 a β_4 jsou získány fitací na nasimulovanou závislost $\epsilon_c(r_s)$ (viz níže).

- Momentálně (už po dobu ca 30 let) jsou doporučené hodnoty $\alpha_1 \doteq 0.214$, $\beta_3 \doteq 1.638$ a $\beta_4 \doteq 0.493$ z práce J.P. Perdew, Y. Wang: Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992), kde jsou také hodnoty c_2 , c_3 , d_0 a d_1 .

Korelace při libovolných hustotách

- K výše uvedené fitaci byla použita studie D. Ceperley: PRB **18**, 3126 (1978) (někdy se uvádí PRL **45**, 566 (1980)).
- K simulacím byla použita metoda kvantové Monte Carlo.
- Korelační energie ze simulace je získána jako celková energie minus HF energie (vše na jeden elektron).

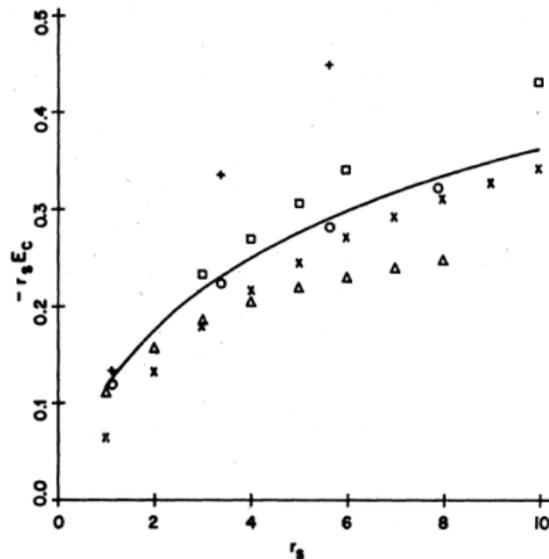


FIG. 1. Minus the correlation energy times r_s vs r_s from our calculation (solid line) compared with other variational calculations. The correlation energy (E_c) is the Hartree-Fock energy minus the ground-state energy in Rydbergs. The solid line is from Eq. (30) and Table IV. The other symbols represent the results of (+) Becker, Broyles, and Dunn (Ref. 23), (□) Monnier (Ref. 24), (Δ) Talman (Ref. 20), (○) Stevens and Pokrant (Ref. 25), and (×) Lee and Ree (Ref. 42).

Vliv spinové polarizace

- Pokud je systém spinově polarizovaný, tj. parametr

$$\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n} = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (0 \leq \zeta \leq 1), \quad (26)$$

vztah pro ϵ_c je nutno modifikovat a $\epsilon_c(r_s)$ je nahrazeno $\epsilon_c(r_s, \zeta)$.

- Elektronový systém s $\zeta = 0$ se někdy nazývá paramagnetický, neboť máme vlastně $n_{\uparrow} = n_{\downarrow}$ (celkový spin je však nulový).
- Výsledná formule pro ϵ_c pak vypadá takto

$$\epsilon_c(r_s, \zeta) = \epsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4, \quad (27)$$

kde funkce

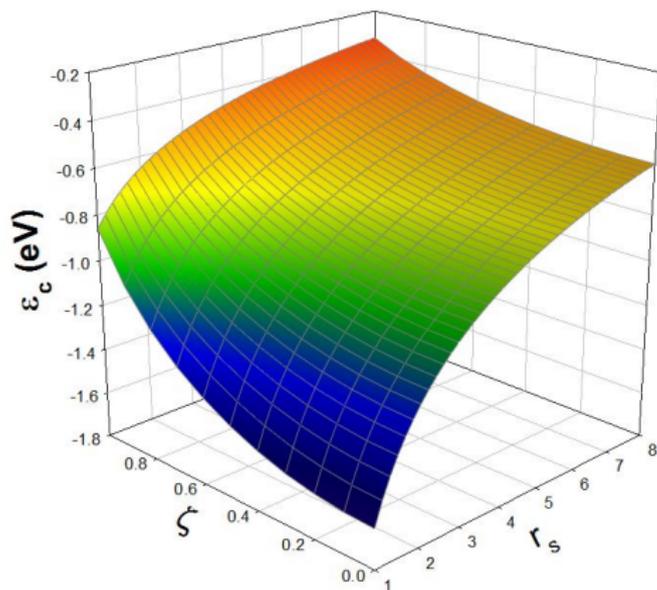
$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}$$

a $\epsilon_c(r_s, 0) \equiv \epsilon_c(r_s)$ ze vztahu (25) se stejnými parametry.

- Vztahy pro $\epsilon_c(r_s, 1)$ a $\alpha_c(r_s)$ jsou stejné jako pro $\epsilon_c(r_s)$, ale sada parametrů je jiná (viz PRB **45**, 13244 (1992); tabulka I).

Vliv spinové polarizace

- Funkce $\alpha(r_s)$ je někdy nazývána 'spinová tuhost' (*spin stiffness*) a platí, že $\alpha(r_s) = \partial^2 \epsilon_c(r_s, \zeta) / \partial \zeta^2 |_{\zeta=0}$.
- Vztah (27) pak vhodně interpoluje mezi funkcemi $\epsilon_c(r_s, 0)$ a $\epsilon_c(r_s, 1)$.
- Následující obrázek demonsturuje závislost veličiny ϵ_c na r_s a ζ :



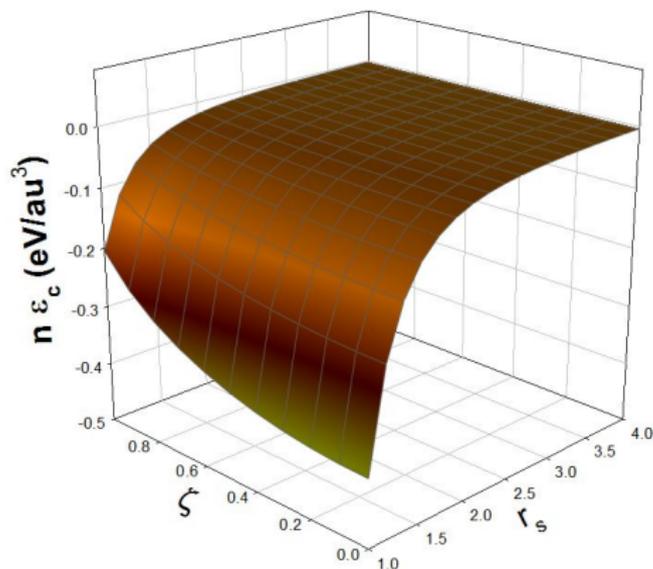
$\epsilon_c(r_s, \zeta)$ je záporné !!
nejvíce v blízkosti atomů

$\epsilon_c(r_s, \zeta)$ obecně narůstá
(velikost ale klesá) s

- rostoucím r_s
(klesající hustotou)
- rostoucím ζ

Vliv spinové polarizace

- Další obrázek ukazuje závislost veličiny $n\epsilon_c$ (příspěvek k celkové korelační energii E_c) na r_s a ζ :



- Závislost má podobný charakter jako pro samotné ϵ_c , ale blíží se rychle k nule pro rostoucí r_s (malé hustoty).

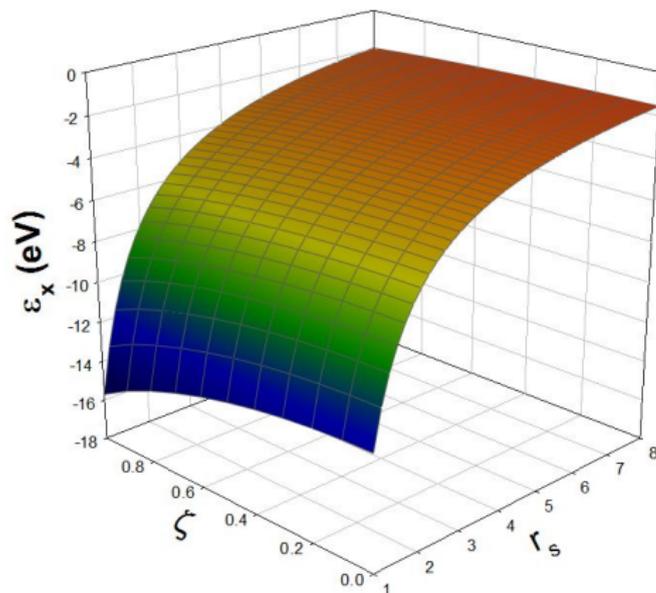
Vliv spinové polarizace

- Pro výměnnou energii potom platí

$$\epsilon_x(r_s, \zeta) = \epsilon_x(r_s) \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}}{2}, \quad (28)$$

kde $\epsilon_x(r_s)$ je dáno vztahem (22).

- Obrázek ukazuje závislost $\epsilon_x(r_s, \zeta)$ pro relevantní rozsah r_s :



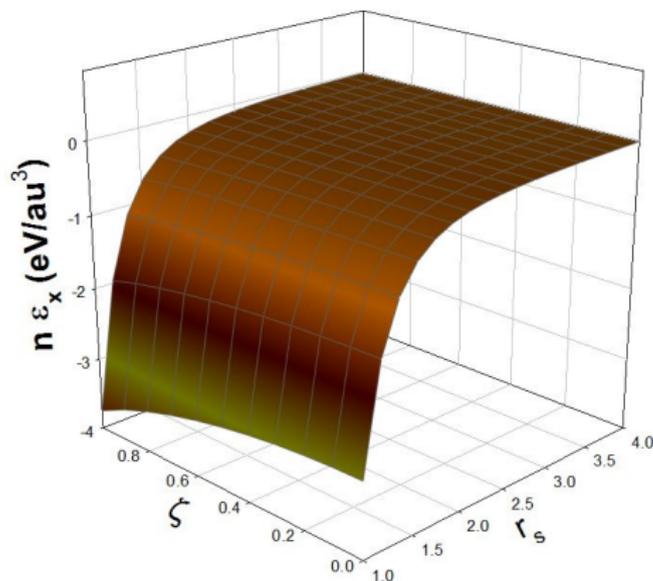
$\epsilon_x(r_s, \zeta)$ je záporné !!
a $\sim 10\times$ větší než ϵ_c

$\epsilon_x(r_s, \zeta)$ obecně narůstá
(velikost ale klesá) s

- rostoucím r_s
(klesající hustotou)
- klesajícím ζ

Vliv spinové polarizace

- Poslední obrázek ukazuje závislost veličiny $n\epsilon_x$ (příspěvek k celkové výměnné energii E_x) na r_s a ζ :



- Závislost má opět podobný charakter jako pro samotné ϵ_x , ale blíží se rychle k nule pro rostoucí r_s (tj. malé hustoty).

Vliv spinové polarizace

- Podobně pro kinetickou energii na jeden elektron bychom použili

$$\tau_s(r_s, \zeta) = \tau_s(r_s) \frac{(1+\zeta)^{5/3} + (1-\zeta)^{5/3}}{2} \quad (29)$$

a τ_s bereme ze vztahu (12).

- Celkovou výměnnou-korelační energii pak spočteme jako

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_{xc}[r_s, \zeta] = \int d\mathbf{r} n (\epsilon_x(r_s, \zeta) + \epsilon_c(r_s, \zeta)) \quad (30)$$

a parametry r_s a ζ závisejí na souřadnici.

- Právě prezentovanému přístupu se říká aproximace lokální spinové hustoty (LSDA).
- Potenciál V_{xc} bychom získali funkcionální derivací $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ podle n_\uparrow a n_\downarrow ; máme pak vlastně dva potenciály pro elektrony \uparrow a \downarrow .
- LDA a LSDA se v prezentované implementaci nedá už příliš vylepšovat.

- 1 Úvod
- 2 Aproximace lokální hustoty
- 3 Gradientní korekce pro E_{xc}**
- 4 Vývoj za LDA a GGA

Obecně o gradientních korekcích

- Konzistentní gradientní korekce k L(S)DA je celkem problematická věc a trvalo více jak 20 let, než se jí podařilo vyvinout.
- Nyní je takových konzistentních gradientních korekcí velké množství. Nazývají se zobecněné gradientní aproximace (GGA, *generalized gradient approximation*).
- V následujícím pojednáme GGA, jak ji prezentovali Perdew, Burke a Ernzerhof v roce 1996 (PRL **77**, 3865 (1996)), tj. tzv. PBE GGA.
- To je v současnosti pravděpodobně nejpoužívanější varianta GGA.
- Gradientní korekce je 'semilokální', neboť závisí na gradientu hustoty v daném místě (r) pro jehož výpočet je potřeba i nejbližší okolí ($r + \delta r$).
- Ve výkladu se omezíme na tvrzení bez detailních zdůvodnění, která jsou poměrně komplikovaná.

Korekce pro korelační energii

- Korelační energii můžeme psát následovně

$$E_c^{\text{GGA}}[r_s, \zeta, t] = \int d\mathbf{r} n(r_s) [\epsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (31)$$

přičemž t je redukovaný gradient podle vztahu (19) dělený navíc funkcí $\phi(\zeta)$ (viz níže), i.e. $t \rightarrow t/\phi$.

- Pro korekční člen H je možné 'odvodit' tento vztah

$$H(r_s, \zeta, t) = c_0 \phi^3(\zeta) \ln \left[1 + \frac{\beta}{c_0} \tilde{t}^2 \left(\frac{1 + A(r_s, \zeta) \tilde{t}^2}{1 + A(r_s, \zeta) \tilde{t}^2 + A^2(r_s, \zeta) \tilde{t}^4} \right) \right], \quad (32)$$

kde

$$\phi(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}{2},$$

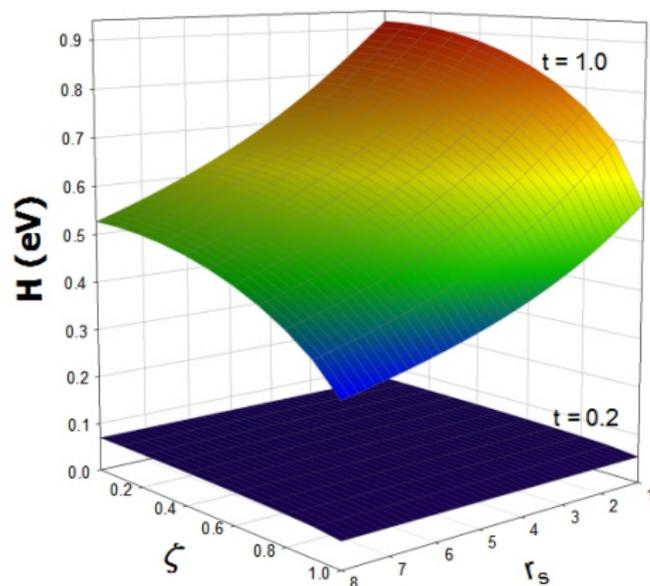
$$A(r_s, \zeta) = \frac{\beta}{c_0} \frac{1}{\exp[-\epsilon_c(r_s, \zeta)/c_0 \phi^3(\zeta)] - 1}$$

a $c_0 \approx 0.031$ Ha (viz (23)); $\beta \approx 0.067$ Ha je konstanta pocházející z poměrně komplikovaných výpočtů; $\tilde{t} = t/\phi(\zeta)$.

- Součet $\epsilon_c + H$ potom splňuje různé 'konzistentní' podmínky kladené na funkcionál E_c (např. chování $t \rightarrow 0$, tj. $H \rightarrow 0$).

Korekce pro korelační energii

- Obrázek níže prezentuje závislost $H(r_s, \zeta, t)$ v relevantním rozsahu r_s , $\zeta \in [0, 1]$ pro dvě hodnoty $t = 0.2, 1.0$:



$H(r_s, \zeta, t)$ je kladné !!
a porovnatelné s $|\epsilon_c|$
(avšak v závislosti na t).

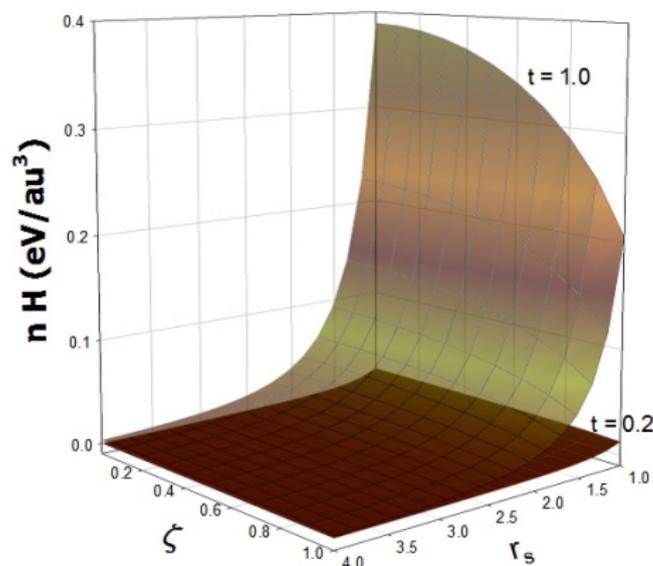
$H(r_s, \zeta, t)$ obecně
narůstá s

- klesajícím r_s
(rostoucí hustotou)
- klesajícím ζ

Oba trendy jsou obrácené
ve srovnání s $\epsilon_c(r_s, \zeta)$.

- Součet $\epsilon_c + H$ se může (v závislosti na t) odlišovat významně od ϵ_c .

- Obrázek níže nyní zobrazuje $n(r_s)H(r_s, \zeta, t)$ jako funkci r_s a ζ pro dvě hodnoty $t = 0.2, 1.0$:



$nH(r_s, \zeta, t)$ je kladné !!
a porovnatelné s $|n\epsilon_c|$
(v závislosti na t).

$nH(r_s, \zeta, t)$ obecně
narůstá s

- klesajícím r_s
(rostoucí hustotou)
- klesajícím ζ

Oba trendy jsou obrácené
ve srovnání s $n\epsilon_c(r_s, \zeta)$.

- Pro spinově-polarizovaný systém platí

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2}E_x[2n_\uparrow] + \frac{1}{2}E_x[2n_\downarrow] \quad (33)$$

a tatáž relace je platná pro $E_x^{\text{GGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow]$.

- Stačí tedy provést gradientní korekci pro $E_x[n]$.
- Obecně je možné psát

$$E_x^{\text{GGA}}[n] = \int d\mathbf{r} n \epsilon_x(n) F_x(s), \quad (34)$$

kde s je redukovaný gradient podle vztahu (18) a F_x je tzv. zesilovací faktor ($\epsilon_x(n)$ viz vztah (22)).

- Na základě jistých úvah lze odvodit, že

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (35)$$

přičemž $\kappa = 0.804$ a $\mu = \beta\pi^2/3 \doteq 0.220$.

- Analogicky k úvahám pro E_c^{GGA} a E_x^{GGA} je možné získat pro kinetickou energii

$$T_s^{\text{GGA}}[r_s, \zeta] = \int d\mathbf{r} n\tau_s(n)G(s, \zeta), \quad (36)$$

s funkcí

$$G(s, \zeta) = \frac{1}{2} \left[(1+\zeta)^{5/3} + (1-\zeta)^{5/3} \right] + \frac{5}{27}s^2$$

a $\tau_s(n)$ podle vztahu (12).

- Tímto je možno považovat konstrukci PBE GGA za ukončenou.

- 1 Úvod
- 2 Aproximace lokální hustoty
- 3 Gradientní korekce pro E_{xc}
- 4 Vývoj za LDA a GGA

- Tzv. meta-GGA (nebo mGGA) je další stupeň Jákobova žebříku.
- Kromě n , ∇n zahrneme i orbitální hustoty kinetické energie (které souvisí s $\nabla^2 n$).
- Tyto hustoty jsou definovány jako

$$\tau = \sum_i \frac{1}{2} |\nabla \psi_i|^2, \quad (37)$$

kde sčítáme přes obsazené orbitaly ψ_i (je možné definovat i τ_{\uparrow} a τ_{\downarrow}).

- V posledních letech se mGGA slibně rozvinula (viz např. PRL **115**, 036402 (2015)) a přináší vylepšení oproti běžným GGA přístupům. Nejpokročilejším přístupem je zřejmě tzv. SCAN (= *strongly constrained and appropriately normed*) meta-GGA.
- Detailní testy existujících teorií jsou prováděny v současné době; přinášejí pokrok, ale neřeší podstatně např. známý problém šířky zakázaného pásu.

- Jako další stupeň Jákobova žebříku je považována někdy tzv. exaktní výměna.
- Funkcionál $E_x[n]$ pak nekonstruujeme z elektronové hustoty (případně ζ a s použitím ∇n či τ), ale pomocí KS orbitalů.
- Obecný vztah pro $E_x[n]$ je následující

$$E_x[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (38)$$

což je vlastně součet výměnných integrálů v HF teorii (sčítáme přes obsazené stavy/orbitaly).

- Tento přístup je implementačně náročný a zejména získání výměnného potenciálu V_x je obtížné. Výpočetní nároky jsou vyšší než pro LDA či GGA.
- Při praktických výpočtech se potom 'míchá' exaktní výměna s LDA či GGA výměnou; takové funkcionály se nazývají hybridní.