

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Н.Ю. Кручинин

# **МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»  
для обучающихся по образовательным программам  
высшего образования по направлениям подготовки  
03.03.03 Радиофизика и 03.04.02 Физика

Оренбург  
2017

УДК 538(9)  
ББК 22.37  
К 84

Рецензент – кандидат физико-математических наук Д.А. Кислов

**Кручинин, Н.Ю.**

К 84      **Метод функционала плотности для расчета свойств молекул и твердых тел: учебное пособие / Н.Ю. Кручинин. – Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2017. – 128 с.  
ISBN 978-5-7410-1739-5**

В учебном пособии рассматривается метод функционала плотности и его применение для расчета свойств молекул и твердых тел.

Учебное пособие предназначено для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 03.03.03 Радиофизика 03.04.02 Физика для изучения дисциплин «Математическое моделирование физических процессов, «Основы молекулярной электроники и фотоники».

УДК 538(9)  
ББК 22.37

ISBN 978-5-7410-1739-5

© Кручинин Н.Ю., 2017  
© ОГУ, 2017

## Содержание

Аннотация .....	5
Введение.....	5
Предисловие.....	6
1 Теория функционала плотности .....	7
1.1 Аппроксимация Томаса-Ферми-Дирака .....	7
1.2 Теоремы Хоэнберга-Кона .....	8
1.3 Метод Кона-Шэма .....	12
1.4 Функционалы для обмена и корреляции .....	20
1.5 Решение уравнений Кона-Шэма .....	29
1.6 Псевдопотенциалы .....	34
1.7 Плоские волны и сетки .....	37
1.8 Электронные спектры в теории функционала плотности .....	44
2 Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT) .....	46
2.1 Метод расчета оптического линейного отклика с использования нестационарной теории функционала плотности .....	48
2.2 Вычислительные методы .....	52
2.3 Метод Штернхаймера.....	61
2.4 Метод Касиды.....	67
3 Приближение GW. Уравнение Бете-Солпитера.....	70
3.1 Приближение GW.....	70
3.2 Уравнение Бете-Солпитера.....	79
4 Неэмпирическая молекулярная динамика.....	85
4.1 Молекулярная динамика Эренфеста.....	90
4.2 Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера.....	91
4.3 Молекулярная динамика Кара-Парринелло.....	92
5 Программный комплекс ABINIT.....	95
5.1 Начало работы.....	95

5.2	Основные переменные.....	96
5.3	Примеры.....	104
	Заключение.....	124
	Список использованных источников .....	125

## **Аннотация**

Учебное пособие «Метод функционала плотности для расчета свойств молекул и твердых тел» предназначено для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 03.03.03 Радиофизика 03.04.02 Физика для изучения дисциплин «Математическое моделирование физических процессов, «Основы молекулярной электроники и фотоники». В учебном пособии рассмотрен метод функционала электронной плотности и его применение для расчета свойств молекул, атомарных кластеров и кристаллов.

## **Введение**

Учебное пособие содержит пять глав, в которых рассмотрен метод функционала плотности, в том числе, в нестационарной формулировке. Рассмотрены теоремы Хоэнберга-Кона, метод Кона-Шэма, функционалы для обмена и корреляции, псевдопотенциалы, плоские волны и сетки, метод расчета оптического линейного отклика, методы Штернхаймера и Касиды, приближение GW и уравнение Бете-Солпитера. Представлено описание неэмпирической молекулярной динамики Эренфеста, Борна-Оппенгеймера, Кара-Парринелло.

Представлено краткое описание программного комплекса ABINIT. Рассмотрены примеры для расчетов с использованием метода функционала плотности: свойств молекулы водорода, свойств кристаллического кремния и алюминия, корректировки собственной энергии в приближении GW и спектра поглощения с использованием уравнения Бете-Солпитера для кристаллического кремния, силы осциллятора с использованием подхода Касиды для молекулы азота, зависимостей линейного и нелинейного отклика для кристалла арсенида галлия.

## Предисловие

Метод функционала плотности является методом расчета электронной структуры многочастичной системы, который основывается на том, что любое свойство системы взаимодействующих частиц может быть определено через функционал  $F[n(\mathbf{r})]$  электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . В настоящее время метод функционала плотности стал основным инструментом для расчета электронной структуры конденсированной среды. Современная формулировка теории функционала плотности была предложена Хоэнбергом и Коном, широкое использование получил метод Кона-Шэма. Формальным обоснованием нестационарной теории функционала плотности являются теоремы Рунге-Гросса, которые являются нестационарным аналогом теорем Хоэнберга-Кона. Приближение GW и уравнение Бете-Солпитера применяется для описания одночастичных и двухчастичных возбуждений, для расчета энергии квазичастиц, спектров поглощения, зонной структуры твердых тел, свойств конечных систем.

Традиционная молекулярная динамика была расширена семейством методов, которые называют неэмпирической молекулярной динамикой. Основной идеей, лежащей в основе неэмпирической молекулярной динамики, является вычисление силы, действующей на ядра из расчетов электронной структуры, которые выполнены «на лету» в процессе моделирования молекулярной динамики.

# 1 Теория функционала плотности

## 1.1 Аппроксимация Томаса-Ферми-Дирака

В методе Томаса-Ферми [8-9] кинетическая энергия системы электронов аппроксимируется как явный функционал плотности невзаимодействующих электронов в однородном газе с плотностью, равной локальной плотности в любой заданной точке. Обменными взаимодействиями и электронной корреляцией пренебрегают. Дирак [8] расширил метод, сформулировав локальное приближение для обменных взаимодействий. Функционал энергии для электронов во внешнем потенциале  $V_{ext}(\mathbf{r})$ :

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (1.1)$$

где  $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ ,  $C_2 = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ . Первое слагаемое - локальное приближение кинетической энергии, второе – потенциальная энергия электронов, третье - обменная энергия, последнее – классическая электростатическая энергия Хартри.

Плотность и энергию основного состояния можно найти, минимизируя функционал энергии (1.1) по всем возможным плотностям  $n(\mathbf{r})$  при ограничении на общее количество электронов:

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (1.2)$$

Используя метод множителей Лагранжа, решение можно найти минимизацией функционала:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right\}, \quad (1.3)$$

где множитель Лагранжа  $\mu$  - это энергия Ферми (эквивалентно химическому потенциалу в основном состоянии). Для малой вариации плотности  $\delta n(\mathbf{r})$  условие для стационарной точки:

$$\int d^3r \{ \Omega_{TF}[n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})] - \Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] \} \rightarrow \int d^3r \left\{ \frac{5}{3} C_1 n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu \right\} \delta n(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.4)$$

где  $V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_X(\mathbf{r})$  - это полный потенциал. Выпажение (1.4) должно выполняться для любой функции  $\delta n(\mathbf{r})$ , поэтому функционал стационарен тогда и только тогда, когда для плотности и потенциала справедливо соотношение:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (1.5)$$

Уравнение для плотности значительно проще, чем полное многочастичное уравнение Шредингера, которое включает  $3N$  степеней свободы для  $N$  электронов. Однако, приближения в методе Томаса-Ферми слишком грубые, не учитывается структура оболочки атомов и связывание молекул, на практике метод не дает точных результатов. Основные ошибки этого метода в определении кинетической и обменной энергии, а также не учитывается электронная корреляция [24].

## 1.2 Теоремы Хоэнберга-Кона

Метод П. Хоэнберга и У. Кона [15] заключается в формулировке теории функционала плотности, как точной теории многочастичной системы. Формулировка применима к любой системе взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , где Гамильтониан может быть записан:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.6)$$

Теория функционала плотности базируется на двух теоремах, доказанных Хоэнбергом и Коном (рисунок 1.1). Малые стрелки означают обычное решение



уравнения Шредингера, где потенциал  $V_{ext}(\mathbf{r})$  определяет все состояния системы  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ , включая основное состояние  $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$  и плотность в основном состоянии  $n_0(\mathbf{r})$ . Стрелка с надписью НК означает теорему Хоэнберга-Кона [24].

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\text{НК}} & n_0(\mathbf{r}) \\
 \Downarrow & & \Uparrow \\
 \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\})
 \end{array}$$

Рисунок 1.1 - Схематическое представление теоремы Хоэнберга-Кона

Теорема 1:

Для любой системы взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем потенциале  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , потенциал  $V_{ext}(\mathbf{r})$  определяется однозначно плотностью частиц в основном состоянии  $n_0(\mathbf{r})$ .

Следствие:

Так как Гамильтониан полностью определен, следовательно, определены и волновые функции многочастичной системы  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$  для всех состояний (основного и возбужденного). Поэтому все свойства системы полностью определяются только плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Теорема 2:

Универсальный функционал для энергии  $E[n]$  может быть определен через плотность  $n(\mathbf{r})$  для любого внешнего потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Для любого потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r})$  точным значением энергии системы в основном состоянии является минимальное значение этого функционала, а плотность  $n(\mathbf{r})$ , при которой минимизируется этот функционал, является точной плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Следствие:

Функционала  $E[n]$  достаточно для того, чтобы точно определить энергию и плотность основного состояния.

Функционал полной энергии может быть записан как:

$$\begin{aligned}
E_{HK}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\
&= F_{HK}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}
\end{aligned}
\tag{1.7}$$

где  $E_{II}$  - энергия взаимодействия между ядрами,  $T[n]$  - кинетическая энергия,  $E_{\text{int}}[n]$  - энергия межэлектронного взаимодействия. Функционал  $F_{HK}[n]$  включает в себя всю внутреннюю энергию взаимодействующей электронной системы и не зависит от внешнего потенциала:

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] . \tag{1.8}$$

Функционал  $F_{HK}[n]$  определяет только свойства в основном состоянии и не дает никакой информации относительно возбужденных состояний [24].

### 1.2.1 Альтернативное определение функционала Леви и Либа.

Идея Леви и Либа (LL) [20-21] заключается в определении двухступенчатого порядка минимизации, начиная с обычного общего выражения для энергии через многочастичную волновую функцию  $\Psi$ :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V_{\text{int}} \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} . \tag{1.9}$$

Основное состояние можно найти путем минимизации энергии по всем переменным  $\Psi$ . Рассмотрим энергию многочастичных волновых функций, которые имеют одинаковую плотность  $n(\mathbf{r})$ . Для любой волновой функции полная энергия может быть записана:

$$E = \langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{int}} | \Psi \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) . \tag{1.10}$$

Минимизируя эту энергию по волновым функциям с одинаковой плотностью  $n(\mathbf{r})$ , можно определить низшую энергию для этой плотности:

$$\begin{aligned}
E_{LL} &= [\langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{int}} | \Psi \rangle] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\
&\equiv F_{LL}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}
\end{aligned}
\tag{1.11}$$

где функционал Леви-Либа (LL) плотности определяется как:

$$F_{LL}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} [\langle \Psi | T + V_{\text{int}} | \Psi \rangle]. \quad (1.12)$$

Формулировка Леви-Либа (1.12) проясняет смысл функционала: минимум суммы кинетической энергии и энергии взаимодействий для всех возможных волновых функций с данной плотностью  $n(\mathbf{r})$ . Данная формулировка имеет важные формальные отличия от формулировки Хоэнберга-Кона. В формулировке Леви-Либа функционал (1.12) определяется любой плотностью  $n(\mathbf{r})$ , полученной из волновой функции  $\Psi_N$  для  $N$  электронов. Это называется  $N$ -представление: существует такая волновая функция  $\Psi_N$  для любой плотности, удовлетворяющая простым условиям. Функционал Хоэнберга-Кона определен только для плотностей, которые могут генерироваться каким-то внешним потенциалом ( $V$ -представление), условия для таких плотностей неизвестны. При минимальной полной энергии в данном внешнем потенциале, LL-функционал  $F_{LL}[n]$  должен быть равен функционалу Хоэнберга-Кона  $F_{HK}[n]$ , так как минимальной является плотность, которая может быть сгенерирована внешним потенциалом [24].

### 1.2.2 Теория функционала спиновой плотности

Теоремы Хоэнберга-Кона можно обобщить на несколько типов частиц. Рассмотрим два вида плотности: плотность частиц  $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) + n(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow)$  и спиновую плотность  $s(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) - s(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow)$ . Это приводит к функционалу энергии:

$$E = E_{HK}[n, s] \equiv E'_{HK}[n], \quad (1.13)$$

где в  $E'_{HK}[n]$  предполагается, что  $[n]$  обозначает функционал плотности, который зависит и от положения в пространстве  $\mathbf{r}$  и от спина  $\sigma$ .

Теория функционала плотности не позволяет понять свойства материала, просто посмотрев на форму плотности. Нет способа извлечь непосредственно из

плотности какой-либо комплекс свойств, например, является ли материал металлом или диэлектриком.

Например, в случае твердых тел плотность похожа на сумму перекрывающихся плотностей атомов. Ковалентную связь трудно отличить в общей плотности. Ионный кристалл часто рассматривается как сумма ионов, но он также хорошо представляется в виде суммы нейтральных атомов. Это возможно потому, что отрицательный анион настолько велик, что его плотность простирается вокруг положительного катиона, вследствие чего плотность подобна плотности нейтральных атомов. Таким образом, даже для известных ионных кристаллов, совсем не очевидно, как извлечь необходимую информацию из электронной плотности. Еще труднее отличить металлы от диэлектриков.

Это приводит методу Кона-Шэма, который основан на том, что включает в себя кинетическую энергию невзаимодействующих электронов с точки зрения волновых функций независимых частиц в дополнение к энергии взаимодействия, которая явно задана, как функционал плотности [15, 24].

### **1.3 Метод Кона-Шэма**

В настоящее время теория функционала плотности наиболее широко используется для расчета электронной структуры из-за метода, который был предложен Коном и Шэмом. Они предложили заменить сложную систему взаимодействующих частиц, описываемую Гамильтонианом (1.14), другой вспомогательной системой, которая может быть решена более легко. Предполагается, что плотность исходной системы взаимодействующих частиц в основном состоянии равна плотности некой выбранной системы невзаимодействующих частиц. Это приводит к уравнениям независимых частиц, которые могут быть точно решены, а все сложные многочастичные взаимодействия включены в обменно-корреляционный функционал плотности. В результате решения этих уравнений находятся плотность и энергия в основном состоянии

исходной системы взаимодействующих частиц с точностью, которая ограничивается точностью обменно-корреляционного функционала.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} . \quad (1.14)$$

Метод Кона-Шэма привел к приближениям, которые позволяют предсказать свойства конденсированных сред и больших молекулярных систем.

Метод Кона-Шэма опирается на два предположения.

1. Точная плотность системы взаимодействующих частиц в основном состоянии может быть представлена плотностью вспомогательной системы невзаимодействующих частиц в основном состоянии (рисунок. 1.2).
2. Вспомогательный Гамильтониан выбирается таким образом, чтобы он имел обычный кинетический оператор и эффективный локальный потенциал  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ , действующий на электрон со спином  $\sigma$  в точке  $\mathbf{r}$ . Локальная форма не важна, что является очень полезным упрощением. Предполагается, что внешний потенциал  $V_{ext}$  является спин-независимым. Вспомогательный эффективный потенциал  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$  должен зависеть от спина для правильного определения плотности для каждого спина.

Расчеты производятся со вспомогательной системой независимых частиц, которая определяется вспомогательным Гамильтонианом (в атомных единицах):

$$H_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}) . \quad (1.15)$$

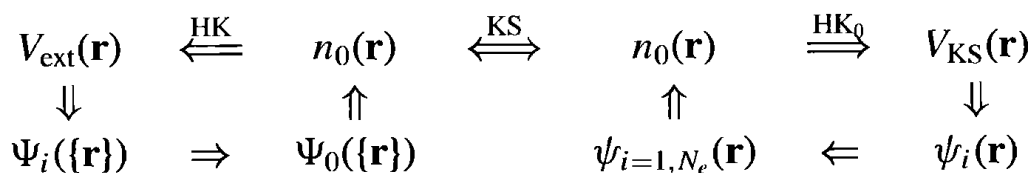


Рисунок 1.2 - Схематическое представление метода Кона-Шэма

На рисунке 1.2 подпись НК<sub>0</sub> означает теорему Хоэнберга-Кона, примененную для системы невзаимодействующих частиц. Стрелка с подписью KS описывает соединение систем невзаимодействующих и взаимодействующих частиц [24].

Форма  $V^\sigma(\mathbf{r})$  не указана, выражения должны применяться для всех  $V^\sigma(\mathbf{r})$  в некотором диапазоне. Для системы  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  независимых электронов, подчиняющихся этому Гамильтониану, в основном состоянии один электрон находится на каждой из  $N^\sigma$  орбиталей  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  (волновая функция независимой частицы) с наименьшими собственными значениями  $\varepsilon_i^\sigma$  Гамильтониана (1.15). Плотность вспомогательной системы задается суммой квадратов орбиталей для каждого спина:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 . \quad (1.16)$$

Кинетическая энергия  $T_s$  системы независимых частиц задается как:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\nabla \psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 . \quad (1.17)$$

Классическая кулоновская энергия взаимодействия электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , взаимодействующей с самой собой (энергия Хартри):

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (1.18)$$

Метод Кона-Шэма к полной задаче взаимодействующих частиц состоит в том, что переписывается выражение Хоэнберга-Кона для функционала (1.7) энергии основного состояния в виде:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{II} + E_{XC}[n] . \quad (1.19)$$

Здесь  $V_{ext}(\mathbf{r})$  - это внешний потенциал, обусловленный ядрами и любыми другими внешними полями (предполагается независимым от спина),  $E_{II}$  - это энергия взаимодействия между ядрами. Таким образом, сумма слагаемых, включающих в

себя  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ,  $E_H$  и  $E_{II}$ , образует нейтральную группировку, которая четко определена. Кинетическая энергия  $T_s$  независимых частиц задается явно, как функционал орбиталей. Однако,  $T_s$  для каждого спина  $\sigma$  должна быть уникальным функционалом плотности  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  с применением аргументов Хоэнберга-Кона к Гамильтониану системы независимых частиц (1.15).

Все многочастичные эффекты обмена и корреляции сгруппированы в обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$ . Сравнивая выражения Хоэнберга-Кона (1.7), (1.13) и выражение Кона-Шэма (1.19) для полной энергии, видно, что  $E_{xc}$  может быть записан как:

$$E_{xc} = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_H[n]) , \quad (1.20)$$

или:

$$E_{xc} = \langle T \rangle - T_s[n] + \langle V_{int} \rangle - E_H[n] . \quad (1.21)$$

Здесь  $[n]$  обозначает функционал плотности  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ , который зависит от положения в пространстве  $\mathbf{r}$  и спина  $\sigma$ . Последнее уравнение явно показывает, что  $E_{xc}$  - это разность кинетической энергии и энергии внутренних взаимодействий истинной взаимодействующей многочастичной системы и фиктивной системы невзаимодействующих частиц с энергией взаимодействия между электронами, которая равна энергии Хартри.

Если универсальный функционал  $E_{xc}[n]$  определен в выражении (1.21), то точное значение энергии и плотности в основном состоянии в многочастичной задаче для электронов могут быть найдены, решая уравнения Кона-Шэма для системы независимых частиц. Приближенная форма  $E_{xc}[n]$  описывает истинную обменно-корреляционную энергию [18, 24].

### 1.3.1 Вариационные уравнения Кона-Шэма.

Решение для вспомогательной системы Кона-Шэма в основном состоянии может быть рассмотрено как задача минимизации по отношению либо к плотности

$n(\mathbf{r}, \sigma)$ , либо к некому эффективному потенциалу  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ . Так как  $T_s$  (1.17) явно выражается как функционал орбиталей, а все другие слагаемые являются функционалами плотности, то можно получить вариационное уравнение:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = 0, \quad (1.22)$$

при условии соблюдения ограничений ортогонализации:

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma, \sigma'}. \quad (1.23)$$

Используя выражения (1.16) и (1.17) для  $n^\sigma(\mathbf{r})$  и  $T_s$ , получаем:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

$$\frac{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

и используя метод множителей Лагранжа, можно получить уравнения Кона-Шэма, подобные уравнениям Шредингера:

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.26)$$

где  $\varepsilon_i$  - это собственные значения, а  $H_{KS}$  - это эффективный Гамильтониан:

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

где:

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Уравнения (1.24 - 1.28) известны, как уравнения Кона-Шэма с плотностью  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  (1.16) и полной энергией  $E_{KS}$  (1.19). Уравнения имеют форму уравнений независимых частиц с потенциалом, который должен быть найден самосогласованно



с плотностью  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ . Эти уравнения не зависят от какого-либо приближения функционала  $E_{XC}[n]$  и приводят к точным значениям плотности и энергии в основном состоянии для взаимодействующей системы, если известен точный функционал  $E_{XC}[n]$ . Так как плотность в основном состоянии, как следует из теоремы Хоэнберга-Кона, однозначно определяет потенциал в минимуме, то уникальный потенциал Кона-Шэма  $V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r})|_{\min} \equiv V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r})$  ассоциируется с любой заданной системой взаимодействующих электронов [18, 24].

### 1.3.2 Обменно-корреляционный потенциал

В методе Кона-Шэма, явно выделяя кинетическую энергию и дальнедействующие взаимодействия Хартри, оставшийся обменно-корреляционный функционал  $E_{XC}[n]$  может приближенно представлен как локальный или почти локальный функционал плотности. Это означает, что энергия  $E_{XC}$  может быть выражена в виде:

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r}), \quad (1.29)$$

где  $\varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$  - это энергия, приходящаяся на один электрон в точке  $\mathbf{r}$ , которая зависит только от плотности  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  в некоторой окрестности точки  $\mathbf{r}$ . В выражении (1.29) обозначена только общая плотность, так как кулоновское взаимодействие не зависит от спина; в спин-поляризованных системах  $\varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$  включает в себя информацию о спиновой плотности.

Также можно получить:

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &= \int_0^{e^2} d\lambda \left\langle \Psi_{\lambda} \left| \frac{dV_{\text{int}}}{d\lambda} \right| \Psi_{\lambda} \right\rangle - E_H[n], \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (1.30)$$

где:

$$\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda n_{XC}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (1.31)$$

где  $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  - это обменно-корреляционная дырка (уменьшение электронной плотности; вероятность нахождения одного электрона в точке  $\mathbf{r}$ , второго в точке  $\mathbf{r}'$ ), которая суммируется по электронам с параллельным ( $\sigma = \sigma'$ ) и антипараллельным ( $\sigma \neq \sigma'$ ) спином.

Из выражений (1.29) и (1.30) можно показать, что обменно-корреляционная плотность может быть записана как:

$$\varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (1.32)$$

Обменно-корреляционный потенциал  $V_{XC}^\sigma[\mathbf{r}]$  является функциональной производной от  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}^\sigma[\mathbf{r}] = \varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} . \quad (1.33)$$

Второе слагаемое (иногда называемое «потенциал отклика») связано с изменением обменно-корреляционной дырки от плотности. В изоляторе эта производная имеет разрыв в запрещенной зоне. В результате, когда добавляется один электрон, потенциал Кона-Шэма для всех электронов в кристалле меняется на постоянную величину. Таким образом, даже в точной теории Кона-Шэма, разница между самым высоким занятым и самым низким незанятым собственным значением не равняется фактической ширине запрещенной зоны.

Поведение потенциала Кона-Шэма в зависимости от плотности кажется парадоксальным. Добавив один электрон, смещается потенциал для всех остальных электронов в твердом теле. Кинетическая энергия  $T_s$  для системы независимых частиц в (1.17) изменяется скачком при переходе от занятой в пустой зоне, так как  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  различна для разных зон. Это означает, что формально функционал плотности  $T_s[n]$  имеет прерывистые производные при плотностях, соответствующих

заполненным зонам. Проблема заключается в том, что такое поведение трудно включить в явный функционал плотности. Видно, что истинный обменно-корреляционный функционал должен изменяться скачком. Такое свойство не включено в простые явные функционалы плотности такие, как приближение локальной плотности (LDA) или обобщенное градиентное приближение (GGA), однако, включено в орбитально-зависимых формулировках таких, как OEP [24].

### 1.3.3 Собственные значения Кона-Шэма

Собственные значения Кона-Шэма не имеют физического смысла. Они не являются энергиями добавления или удаления электронов во взаимодействующей многочастичной системе. Существует только одно исключение: наивысшее собственное значение в конечной системе является энергией ионизации с минусом.

Они могут быть использованы для построения физически значимых величин. Например, выражения возмущения для энергий возбуждения стартуют с собственных функций и собственных значений Кона-Шэма.

Собственные значения имеют определенный математический смысл - это производная от общей энергии по отношению к занятости состояний:

$$\varepsilon_i = \frac{dE_{total}}{dn_i} = \int dr \frac{dE_{total}}{dn(\mathbf{r})} \frac{dn(\mathbf{r})}{dn_i}. \quad (1.34)$$

Обменно-корреляционная энергия является функционалом плотности, а производная потенциальных членов  $\frac{dE_{total}}{dn_i}$  является эффективным потенциалом

$V_{XC}^\sigma[\mathbf{r}]$  в (1.33). Потенциал  $V_{XC}^\sigma[\mathbf{r}]$  содержит «потенциал отклика», который является производной  $\varepsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$  по отношению к  $n(\mathbf{r})$ . Он может варьироваться прерывисто между состояниями, вызывая скачки собственных значений [24].

## 1.4 Функционалы для обмена и корреляции

### 1.4.1 Приближение локальной спиновой плотности (LSDA)

Кон и Шэм указали, что твердые тела часто могут быть рассмотрены в пределе однородного электронного газа. В этом пределе эффекты обмена и корреляции носят локальный характер. Было предложено приближение локальной плотности (LDA) (или в более общем случае приближение локальной спиновой плотности (LSDA)), в которых обменно-корреляционная энергия – это интеграл по всему пространству, а плотность обменно-корреляционной энергии в каждой точке предполагается такой, как у однородного электронного газа.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int dr^3 n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \\ &= \int dr^3 n(\mathbf{r}) [\varepsilon_X^{\text{hom}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \int dr^3 n(\mathbf{r}) \varepsilon_C^{\text{hom}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))] \end{aligned} \quad (1.35)$$

Приближение LSDA можно сформулировать в терминах либо двух спиновых плотностей  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  и  $n^\downarrow(\mathbf{r})$ , либо суммарной плотности  $n(\mathbf{r})$  и дробной спиновой поляризации  $\zeta(\mathbf{r})$ :

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (1.36)$$

Для неполяризованных систем приближение LDA получается установкой  $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$ .

Так как функционал  $E_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow]$  является универсальным, следовательно, он точно такой же, как и для однородного газа. Единственная необходимая информация - это обменно-корреляционная энергия однородного газа в зависимости от плотности. Обменная энергия однородного газа задается в простой аналитической форме, корреляционная энергия была рассчитана с большой точностью методом Монте-Карло.

Основанием для локального приближения является то, что для плотностей, характерных в твердых телах, диапазон эффектов обмена и корреляции довольно короткий. Это приближение будет лучше применимо для твердых веществ, близких к однородному газу (свободных электронов металла), но хуже для очень неоднородных случаев, как для атомов, где плотность должна быть равна нулю вне атома [24].

### 1.4.2 Обобщенное градиентное приближение (GGA)

Первым шагом для расширения локальной аппроксимации было «градиентное расширение приближение» (GEA), которое было предложено Коном и Шэмом, в нем функционал зависел от величины градиента плотности  $|\nabla n^\sigma|$ , а также от значения плотности  $n$  в каждой точке. Однако, приближение GEA не приводит к улучшению над приближением LSDA и часто приводит к худшим результатам. Основная проблема связана с большой величиной градиентов плотности в реальных материалах.

Обобщенное градиентное расширение (GGA) включает в себя множество способов для задания функций, которые изменяют поведение при больших градиентах таким образом, чтобы сохранить заданные свойства.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int dr^3 n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int dr^3 n(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{\text{hom}}(n) F_{XC}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (1.37)$$

где  $F_{XC}$  - безразмерный коэффициент, а  $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n)$  - обменная энергия неполяризованного газа.

Для описания обменной энергии есть «спин-масштабирование соотношение»:

$$E_X[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_X[2n^\uparrow] + E_X[2n^\downarrow]], \quad (1.38)$$

где  $E_X[n]$  - обменная энергия неполяризованной системы с плотностью  $n(\mathbf{r})$ . Таким образом, для обмена мы должны рассматривать только спин-неполяризованный

коэффициент  $F_X[n, |\nabla n|]$ . Безразмерные приведенные градиенты порядка  $m$  могут быть определены как:

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} . \quad (1.39)$$

Так как  $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ , то величина  $s_m$  пропорциональна частичной вариации плотности порядка  $m$ , нормализованной на среднее расстояние между электронами  $r_s$ . Явное выражение для первых градиентов может быть записано как:

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} . \quad (1.40)$$

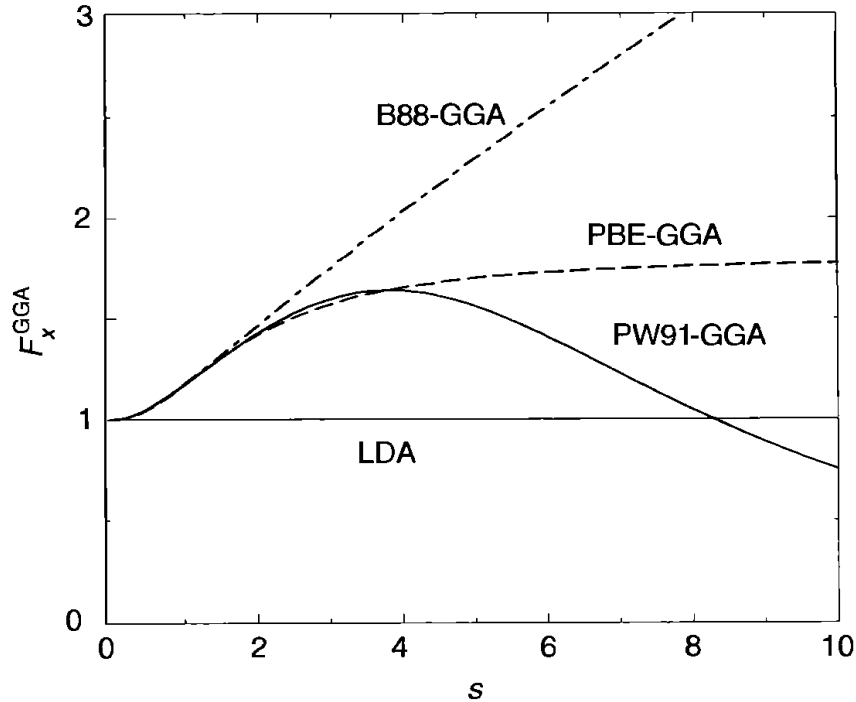


Рисунок 1.3 - Обменный коэффициент  $F_X$  в зависимости от безразмерных градиентов плотности для различных приближений GGA. В диапазоне  $0 < s < 3$  величина обменного коэффициента увеличивается на коэффициент 1.3-.1.6 [24]

Низшие члены в разложении  $F_X$  могут быть вычислены аналитически:

$$F_X = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots . \quad (1.41)$$

Были предложены многочисленные формы для  $F_X(n, s)$ , где  $s = s_1$ . На рисунке 1.3 представлены три широко используемые формы: Бекке (Becke, B88) [5], Пердью и Ван (Perdew and Wang, PW91) [28], Пердью, Эрнзерхоф и Берк (Perdew, Burke, and Enzerhof, PBE) [29]. Большинство других приближений находятся между B88 и PBE. Можно разделить зависимость обменного коэффициента GGA на две области: первая с малым  $0 < s < 3$  и вторая с большим  $s > 3$  безразмерным градиентом плотности.

В первой области, которая подходит для большинства физических приложений, различные обменные коэффициенты  $F_X$  имеют почти идентичные формы, что является причиной того, что различные приближения GGA приводят к улучшению для многих обычных систем при небольшом градиенте плотности. На рисунке 1.3 видно, поскольку  $F_X \geq 1$ , то для всех приближений GGA энергии обмена ниже, чем для приближения LDA. Это приводит к уменьшению энергии связи и коррекции связей по отношению к приближению LDA, улучшению согласования с экспериментом.

Во второй области различные предельные режимы  $F_X$  являются результатом выбора различных физических условий для  $s \rightarrow \infty$ . В приближении B88-GGA обменный коэффициент  $F_X^{B88-GGA}(s) \sim s / \ln(s)$ , в приближении PW91-GGA обменный коэффициент  $F_X^{PW91-GGA}(s) \sim s^{-1/2}$ , в приближении PBE-GGA обменный коэффициент  $F_X^{PBE-GGA}(s) \sim const$ . Тот факт, что разные физические условия приводят к очень разным поведением  $F_X$  во второй области, отражает отсутствие знаний об областях с большим градиентом плотности и вызывает трудности при описании градиента плотности в этом регионе. Даже если одна из форм приближения GGA дает правильный результат для определенного физического свойства в то время, как другие приближения GGA являются неудачными, это не гарантирует того, что данная форма приближения GGA подходит для других физических свойств.

Корреляцию труднее определить в плане функционала, но ее вклад в общую энергию, как правило, значительно меньше, чем обменные взаимодействия. Расширение градиента низшего порядка при высокой плотности:

$$F_C = \frac{\varepsilon_C^{LDA}(n)}{\varepsilon_X^{LDA}(n)} (1 - 0.219,51s_1^2 + \dots) . \quad (1.42)$$

При больших градиентах плотности величина корреляционной энергии снижается и стремится к нулю при  $s_1 \rightarrow \infty$ . На рисунке 1.4 изображен корреляционный коэффициент  $F_C$  в зависимости от безразмерных градиентов плотности для приближения PBE-GGA.

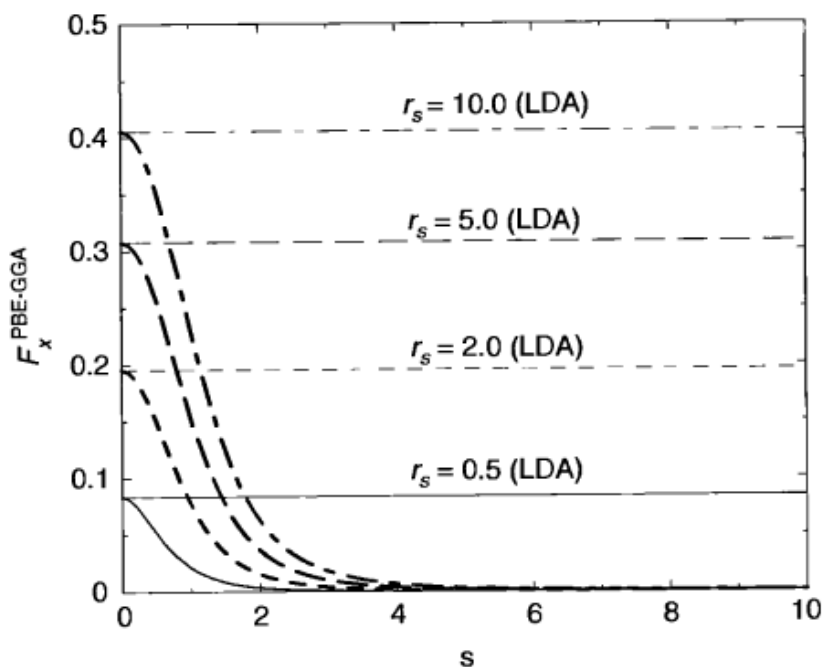


Рисунок 1.4 - Корреляционный коэффициент  $F_C$  в зависимости от безразмерных градиентов плотности для приближения PBE-GGA [24]

### 1.4.3 Выражения для обменно-корреляционного потенциала в приближениях LDA и GGA

Обменно-корреляционный потенциал определяется как функциональная производная в выражениях (1.28) и (1.33), но он может быть выражен напрямую из функционалов для приближений LDA (1.35) и GGA (1.37).



В LDA форма обменно-корреляционного потенциала очень простая:

$$\delta E_{XC}[n] = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[ \varepsilon_{XC}^{\text{hom}} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r},\sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) , \quad (1.43)$$

$$V_{XC}^{\sigma}[\mathbf{r}] = \left[ \varepsilon_{XC}^{\text{hom}} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r},\sigma} . \quad (1.44)$$

Таким образом, обменно-корреляционный потенциал включает в себя только обычные производные  $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow})$ . Здесь индексы  $\mathbf{r}, \sigma$  у квадратных скобок означают, что величины в квадратных скобках вычисляются для  $n^{\sigma} = n(\mathbf{r}, \sigma)$ . Обменный потенциал в приближении LDA очень прост:

$$V_X^{\sigma}[\mathbf{r}] = \frac{4}{3} \varepsilon_X^{\text{hom}} n(\mathbf{r}, \sigma) . \quad (1.45)$$

В приближении GGA можно определить обменно-корреляционный потенциал, находя изменение  $\delta E_{XC}[n]$ :

$$\delta E_{XC}[n] = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[ \varepsilon_{XC} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\mathbf{r},\sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) . \quad (1.46)$$

Выражение в квадратных скобках может считаться обменно-корреляционным потенциалом. Однако он не имеет форму локального потенциала из-за последнего члена, который является дифференциальным оператором. Есть три подхода к обработке последнего члена.

Первый метод предполагает найти локальный  $V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r})$  путем интегрирования по частям последнего члена в квадратных скобках (1.46):

$$V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[ \varepsilon_{XC} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} - \nabla \left( n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right) \right]_{\mathbf{r},\sigma} . \quad (1.47)$$

Эта форма используется наиболее часто. Недостаток метода в том, что требуются высокие производные плотности, что может привести к патологическим

потенциалам и численным трудностям, например, вблизи ядра или во внешних областях атомов, где плотность сильно изменяется или очень мала.

Во втором подходе используется тот факт, что плотность можно записать через волновые функции  $\psi_i$ . Матричные элементы оператора можно записать (для простоты переменные  $\mathbf{r}$  и  $\sigma$  не показаны):

$$\langle \psi_j | V_{XC} | \psi_i \rangle = \int [\tilde{V}_{XC} \psi_j^* \psi_i + \psi_j^* \mathbf{V}_{XC} \cdot \nabla \psi_i + (\mathbf{V}_{XC} \cdot \nabla \psi_j^*) \psi_i], \quad (1.48)$$

где  $\tilde{V}_{XC} = \varepsilon_{XC} + n(\partial \varepsilon_{XC} / \partial n)$  и  $\mathbf{V}_{XC} = n(\partial \varepsilon_{XC} / \partial \nabla n)$ . Эта форма численно более стабильна, однако, требует включение дополнительного оператора вектора в уравнения Кона-Шэма, что может значительно увеличить вычислительные затраты. Например, в методе плоских волн потребуется четыре преобразования Фурье вместо одного.

В третьем методе рассматривают  $E_{XC}$  строго как функцию плотности. Тогда (1.46) можно записать:

$$\begin{aligned} \delta E_{XC}[n] = & \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \left[ \varepsilon_{XC}^{\text{hom}} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \\ & + \sum_{\sigma} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \frac{\delta \nabla n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}, \sigma), \end{aligned} \quad (1.49)$$

где  $\delta \nabla n(\mathbf{r}') / \delta n(\mathbf{r})$  обозначает функциональную производную, которая не зависит от спина. В методе сеток плотность для любого спина задается только в точке сетки  $n(\mathbf{r}_m)$  и градиент  $\nabla n(\mathbf{r}_m)$  определяются по формуле:

$$\nabla n(\mathbf{r}_m) = \sum_{m'} \mathbf{C}_{m-m'} n(\mathbf{r}_{m'}), \quad (1.50)$$

таким образом:

$$\frac{\delta \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\delta n(\mathbf{r}_{m'})} \rightarrow \frac{\partial \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\partial n(\mathbf{r}_{m'})} = \mathbf{C}_{m-m'}, \quad (1.51)$$

где  $\mathbf{C}_{m'} = \{C_m^x, C_m^y, C_m^z\}$  - вектор в пространстве.

Обменно-корреляционный функционал задается как:

$$V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}_m) = \left[ \varepsilon_{XC} + n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n} \right]_{\mathbf{r}_m, \sigma} + \sum_{m'} \left[ n \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial |\nabla n|} \frac{\nabla n}{|\nabla n|} \right]_{\mathbf{r}_m, \sigma} \mathbf{C}_{m'-m} . \quad (1.52)$$

Эта форма уменьшает численные проблемы, связанные с (1.47) без векторного оператора, как в (1.48) [24].

#### 1.4.4 Формулировки нелокальной плотности: ADA и WDA

Другой подход к обобщению приближения локальной плотности состоит в построении нелокального функционала, который зависит от плотности в некоторой области вокруг каждой точки  $\mathbf{r}$ . Одним методом является приближение средней плотности (ADA), другим - приближение средневзвешенной плотности (WDA). В приближении ADA обменно-корреляционная дырка и энергия аппроксимируются средней плотностью  $\bar{n}^{\sigma}$  вместо локальной плотности  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ . Это приводит к выражению:

$$E_{XC}^{ADA}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}) = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\bar{n}^{\uparrow}(\mathbf{r}), \bar{n}^{\downarrow}(\mathbf{r})) , \quad (1.53)$$

$$\bar{n}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' w(\bar{n}(\mathbf{r}); |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}') , \quad (1.54)$$

где  $\bar{n}(\mathbf{r})$  не является локальным функционалом плотности для каждого спина отдельно. Важный момент заключается в нелокальном характере обменно-корреляционной дырки в приближении ADA, которая зависит не только от плотности в точке наблюдения, но и средневзвешенной плотности вокруг точки  $\mathbf{r}$ . Весовая функция и может быть выбрана несколькими способами. Было предложено формировать весовую функцию на основе линейного отклика однородного электронного газа, заданной в табличной форма. Приближение WDA отличается способом определения взвешивания.

Тесты показали, что есть определенные преимущества приближений ADA и WDA. Например, превосходство этих приближений над обычными приближениями LDA и GGA в пределе, где трехмерная система приближается к двухмерной, нелокальные функционалы ведут себя хорошо. С другой стороны, функционалы

ADA и WDA имеют серьезные трудности, так как остовные электроны искажают взвешивание нефизическим образом. Таким образом, в любом взвешивании обязательно должно присутствовать разложение оболочки для того, чтобы отделить воздействие от остовных и валентных электронов [24].

### 1.4.5 Гибридные функционалы

Возможно построение класса «гибридных» функционалов, которые являются комбинацией орбитально-зависимого функционала Хартри-Фока и явного функционала плотности [24].

Гибридная формулировка возникает при аппроксимации интеграла в (1.30) в терминах информации в конечных точках и зависимости от константы связи  $\lambda$ . Например, при  $\lambda = 0$  энергия является обменной энергией Хартри-Фока, которая легко выражается через обменную дырку, а она может быть вычислена из орбиталей. Беке предложил, что интеграл в (1.30) может быть аппроксимирован с линейной зависимостью от  $\lambda$ , которая приводит к форме:

$$E_{XC} = \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFA}), \quad (1.55)$$

где DFA обозначает функционал LDA или GGA. Позже Бекке представил параметризованную гибридную форму точную для многих молекул: «B3P91» – трехпараметрический функционал (смесь функционала Хартри-Фока для обмена, функционала Бекке (B88) [5] для обмена и функционала Пердью и Вана (PW91) [28] для корреляции). Другой гибридный функционал B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) использует корреляцию Ли, Янга и Парра [19]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (1.56)$$

где коэффициенты подогнаны эмпирически из атомных и молекулярных данных:  $a_0 = 0.2$ ,  $a_X = 0.72$ ,  $a_C = 0.81$ .

Пердью, Эрнзерхоф и Берк (PBE) [29, 30] предложили следующую форму:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_{XC}^{DFA}) . \quad (1.57)$$

## 1.5 Решение уравнений Кона-Шэма

Уравнения Кона-Шэма представляют собой набор уравнений, подобных уравнению Шредингера для независимых частиц, которые должны быть решены при условии, что эффективный потенциал  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$  и плотность  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  согласуются друг с другом (рисунок 1.5). Далее за исключением необходимых случаев явная ссылка на спин не будет указана, будут использоваться обозначения  $V_{eff}$  и  $n$ . В процессе вычисления последовательно изменяют потенциал  $V_{eff}$  и плотность  $n$  для того, чтобы найти самосогласованное решение. Для заданного входного потенциала  $V^{in}$  из уравнений однозначно определяется выходная плотность  $n^{out}$ , то есть  $V^{in} \rightarrow n^{out}$ . С другой стороны, для заданной формы обменно-корреляционного функционала любая плотность  $n$  определяет потенциал  $V_{eff}$ .

Входные и выходные потенциалы и плотности не согласованы (за исключением точного решения). Чтобы прийти к новому решению оперативно определяют новый потенциал  $n^{out} \rightarrow V^{new}$ , с которым затем стартует новый цикл. Процедуру, показанную на рисунке 1.5, нужно делать в итерационной прогрессии:

$$V_i \rightarrow n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow n_{i+1} \rightarrow \dots , \quad (1.58)$$

где  $i$  - номер шага.

Поведение различных функционалов, каждый из которых имеет одинаковое минимальное значение энергии при решении уравнений Кона-Шэма, отличается вдали от минимума. Это означает, что отличается поведение входных и выходных величин  $\Delta V = V^{out} - V^{in}$  и  $\Delta n = n^{out} - n^{in}$ , где  $n^{out}$  является результирующей плотностью, полученной путем решения уравнений с потенциалом  $V^{in}$ .

Перепишем оригинальное выражение для функционала энергии Кона-Шэма (1.19) с группировкой всех потенциальных слагаемых в  $E_{pot}[n]$ :

$$E_{KS} = T_s[n] + E_{pot}[n] . \quad (1.59)$$

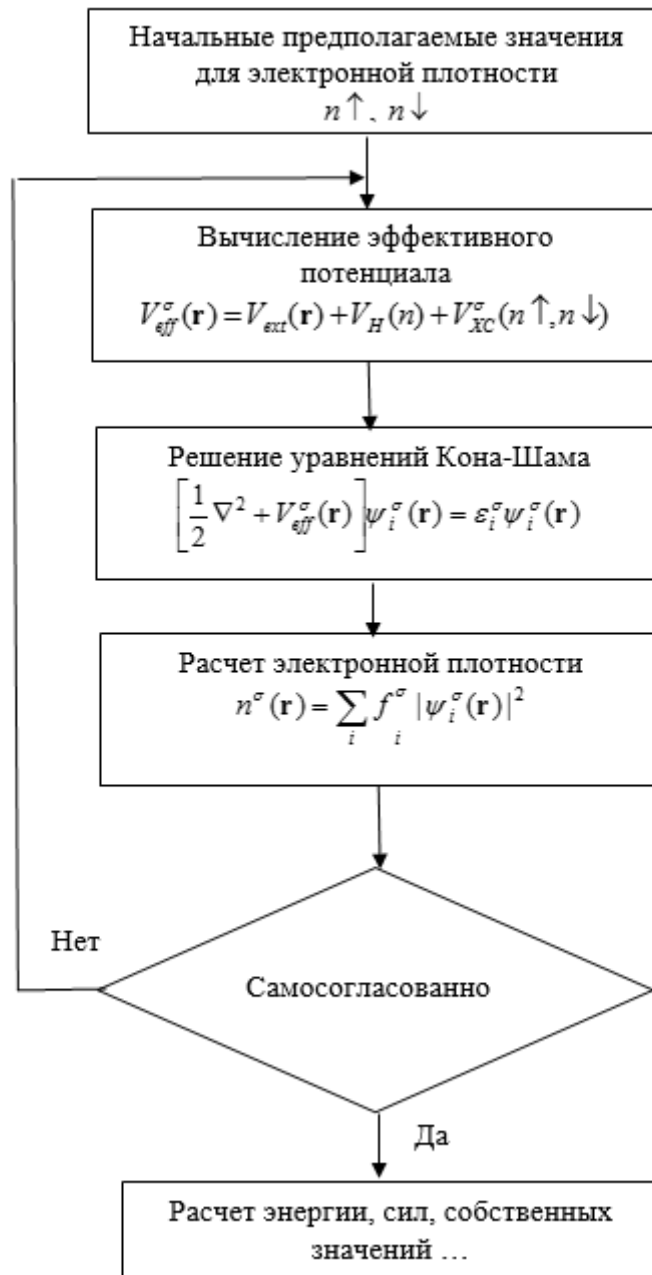


Рисунок 1.5 – Схема самосогласованного цикла для решения уравнений Кона-Шэма. В общем случае необходимо рассчитывать две таких петли одновременно для двух спинов, потенциалом для каждого спина является функционал от плотности обоих спинов

Первые три слагаемые в правой части выражения для  $E_{pot}[n]$  вместе образуют нейтральную группировку равную классическому кулоновскому взаимодействию  $E^{CC}$ :

$$E_{pot}[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{II} + E_{XC}[n] . \quad (1.60)$$

Собственные значения уравнений Кона-Шэма задаются как:

$$\varepsilon_i^\sigma = \langle \psi_i^\sigma | H_{KS}^\sigma | \psi_i^\sigma \rangle , \quad (1.61)$$

а кинетическая энергия:

$$T_s = E_s - \sum_\sigma \int d\mathbf{r} V^{\sigma,in}(\mathbf{r})n^{\sigma,out}(\mathbf{r},\sigma) , \quad (1.62)$$

где:

$$E_s = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \varepsilon_i^\sigma . \quad (1.63)$$

Преимущества этой формулировки в том, что собственные значения доступны в реальных расчетах и, кроме того,  $E_s$  в (1.63) является энергией основного состояния невзаимодействующей электронной системы, для которой теоремы Хоэнберга-Кона применимы простым способом [24].

### 1.5.1 Функционал Кона-Шэма от входного потенциала

Хотя энергия Кона-Шэма (1.59) является в принципе функционалом плотности, но при решении уравнений Кона-Шэма она задается как функционал входного потенциала  $E_{KS}[V^{in}]$  (рис. 1.5). На любой стадии расчета Кона-Шэма, когда энергия не является минимальной,  $V^{in}$  определяет все величины в энергии:

$$E_{KS}[V^{in}] = E_s[V^{in}] - \sum_\sigma \int d\mathbf{r} V^{\sigma,in}(\mathbf{r})n^{\sigma,out}(\mathbf{r},\sigma) + E_{pot}[n^{\sigma,out}] . \quad (1.64)$$

Первые два слагаемых в правой части представляют собой кинетическую энергию системы независимых частиц, как в (1.62), а потенциальная энергия  $E_{pot}$  определяется, как в (1.60), и оценивается при  $n = n^{out}$ . Так как энергия  $E_s$  является суммой собственных значений (1.63), а плотность  $n^{out}(\mathbf{r}, \sigma)$  является выходной плотностью, которая непосредственно определяется потенциалом  $V^{\sigma, in}(\mathbf{r})$ , то очевидно, что энергия является функционалом от потенциала  $V^{in}$ . Конечно, энергию  $E_{KS}$  можно формально рассматривать, как функционал от плотности  $n^{out}$ , так как выходная плотность связана с входным потенциалом, однако, уравнения Кона-Шэма не дают никакого способа выбора плотности  $n^{out}$ , чем через потенциал.

Уравнения Кона-Шэма решаются для потенциала  $V^{in}$ , чтобы минимизировать энергию (1.64). Тогда  $V^{in} = V_{KS}$ , выходная плотность  $n^{out}$  является плотностью основного состояния  $n^0$ , потенциал и плотность согласуются с соотношением (1.28). Функционал  $E_{KS}[V^{in}]$  является вариационным, все другие потенциалы приводят к энергиям, которые выше на величину квадратичной ошибки  $V^{in} - V_{KS}$ . Вблизи минимума энергии, погрешность энергии также должна быть квадратичной ошибке плотности  $\delta n = n^{out} - n^0$ :

$$E_{KS}[V^{in}] = E_{KS}[V_{KS}] + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[ \frac{\delta^2 E_{KS}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma) \delta n(\mathbf{r}', \sigma')} \right]_{n^0} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \delta n(\mathbf{r}', \sigma'), \quad (1.65)$$

где второе слагаемое всегда положительно [24].

### 1.5.2 Явный функционал от плотности

Можно выбрать различные выражения для функционала полной энергии, которые заданы явно через плотность (Харрис (Harris) [415], Вайнерт (Weinert) [416], Фоукс, Хэйдок (Foulkes, Haydock) [417]). Функционал представляется через плотность  $n^{in}$  и определяет входной потенциал  $V[n^{in}] \equiv V_{n^{in}}$ , определяет сумму



собственных значений (первое слагаемое в правой части (1.64)). Энергия определяется путем оценки функционала  $E_{pot}[n^{in}]$  в (1.60) через выбранную входную плотность  $n^{in}(\mathbf{r}, \sigma)$  (вместо выходной плотности  $n^{out}(\mathbf{r}, \sigma)$ , как в функционале Кона-Шэма):

$$E_{HWF}[n^{in}] = E_s[V_{n^{in}}] - \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} V_{n^{in}}^{\sigma}(\mathbf{r}) n^{in}(\mathbf{r}, \sigma) + E_{pot}[n^{in}]. \quad (1.66)$$

Для данных входной плотности  $n^{in}$  и потенциала  $V_{n^{in}}$ , разница в двух выражениях для энергии включает в себя только потенциальные слагаемые:

$$E_{KS}[V^{in}] - E_{HWF}[n^{in}] = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} V_{n^{in}}^{\sigma}(\mathbf{r}) [n^{out}(\mathbf{r}, \sigma) - n^{in}(\mathbf{r}, \sigma)] + [E_{pot}[n^{out}] - E_{pot}[n^{in}]] \quad (1.67)$$

Если  $\Delta n = n^{out} - n^{in}$  мало, тогда:

$$E_{KS}[V^{in}] - E_{HWF}[n^{in}] \approx \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')_{n^{in}} \Delta n(\mathbf{r}, \sigma) \Delta n(\mathbf{r}', \sigma'), \quad (1.68)$$

где ядро  $K$  определяется как:

$$K(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') \equiv \frac{\delta^2 (E_H[n] + E_{XC}[n])}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma) \delta n(\mathbf{r}', \sigma')} = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{\sigma, \sigma'} + \frac{\delta^2 E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma) \delta n(\mathbf{r}', \sigma')}. \quad (1.69)$$

Основным преимуществом явного функционала плотности (1.66) является то, что для плотностей вблизи правильного решения, он может точно аппроксимировать истинную энергию Кона-Шэма. В частности, в случае хорошего приближения расчет останавливается после одного вычисления собственных значений без какой-либо самосогласованности: в этом случае даже не нужно вычислять выходную плотность [6, 24].

## 1.6 Псевдопотенциалы

Идея псевдопотенциала заключается в замене сильного кулоновского потенциала ядра и остовных электронов на эффективный ионный потенциал, действующий на валентные электроны. Псевдопотенциалы могут быть получены в атомных расчетах, а затем использоваться для вычисления свойств валентных электронов в молекулах или твердых веществах, так как ядерные состояния остаются почти без изменений. Кроме того, псевдопотенциалы не являются уникальными, что позволяет выбирать их форму, которая упрощает расчеты и интерпретацию полученной электронной структуры.

Большинство современных расчетов основаны на «ab initio сохраняющих норму» потенциалах (NCPP). Требование сохранения нормы является ключевым шагом для построения точных и переносимых псевдопотенциалов. Они построены обычно для атомов, могут точно описать валентные свойства в различных средах, включая ионы, молекулы и конденсированные среды.

Можно воспользоваться вспомогательными локализованными функциями для того, чтобы определить ультрамягкие псевдопотенциалы. Выражая псевдофункции в виде суммы гладкой части и более быстро меняющейся функции, локализуемой вокруг каждого ионного остова, возможно улучшить точность сохраняющих норму псевдопотенциалов, при этом делая расчеты вычислительно дешевле (за счет дополнительной сложности в программах) [6, 24].

### 1.6.1 NCPP псевдопотенциалы

Псевдопотенциалы, генерируемые расчетами на изолированных атомах, называются ab initio (неэмпирическими), так как они не устанавливаются экспериментом. Понятие сохранения нормы упрощает применение псевдопотенциалов, делает их более точными и допускает их переносимость. Псевдофункции (сохраняющие норму)  $\psi_i^{PS}(\mathbf{r})$  нормированы и являются решениями модельного потенциала, выбранного для воспроизведения валентных свойств в

вычислениях для всех электронов. В применении таких псевдопотенциалов в сложных системах, таких как молекулы, кластеры, твердые вещества, валентные псевдофункции удовлетворяют обычным условиям ортонормированности как в уравнении (1.23):

$$\langle \psi_i^{\sigma,PS} | \psi_j^{\sigma',PS} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}, \quad (1.70)$$

Таким образом, что для уравнения Кона-Шэма имеют тот же вид, что и в (1.26):

$$(H_{KS}^{\sigma,PS} - \varepsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{PS}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.71)$$

с  $H_{KS}^{\sigma,PS}$ , который задается в (1.27) и (1.28).

Список требований к «хорошему» неэмпирическому псевдопотенциалу:

- 1) полноэлектронные и псевдовалентные собственные значения согласовываются для выбранной атомной эталонной конфигурации;
- 2) полноэлектронные и псевдовалентные волновые функции согласовываются вне выбранного радиуса ядра  $R_c$ ;
- 3) логарифмические производные полноэлектронных и псевдоволновых функций согласованы в  $R_c$ ;
- 4) встроенный заряд внутри  $R_c$  для каждой волновой функции согласовывается (сохранение нормы);
- 5) первые производные энергии логарифмических производных полноэлектронных и псевдоволновых функций согласовываются в  $R_c$ .

Из пунктов 1 и 2 следует, что NCPP псевдопотенциалы равны атомному потенциалу за пределами «ядерной области» радиуса  $R_c$ . Это потому, что потенциал однозначно определяется волновой функцией и энергией  $\varepsilon$ , которая необязательно должно быть собственной энергией. Из пункта 3 следует, что радиальная волновая функция  $\psi_l(\mathbf{r})$  и ее радиальная производная  $\psi_l'(\mathbf{r})$  непрерывны в  $R_c$  для любого гладкого потенциала. Безразмерная логарифмическая производная  $D$  определяется как:

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r\psi_l'(\varepsilon, r)/\psi_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r) . \quad (1.72)$$

Внутри  $R_c$  псевдопотенциал и радиальная псевдоорбитальная  $\psi_l^{PS}$  отличаются от их полноэлектронного аналога, однако, пункт 4 требует, чтобы интегрированный заряд:

$$Q_l = \int_0^{R_c} dr r^2 |\psi_l(r)|^2 = \int_0^{R_c} dr \phi_l(r)^2 , \quad (1.73)$$

был одинаков для  $\psi_l^{PS}$  (или  $\phi_l^{PS}$ ), как и для полноэлектронной радиальной орбитали  $\psi_l$  (или  $\phi_l$ ) для валентного состояния. Сохранение заряда  $Q_l$  гарантирует, что: (а) суммарный заряд в ядерной области правильный; (б) нормализованные псевдоорбитали равны истинным орбиталам вне  $R_c$ . Применительно к молекуле или твердому телу эти условия обеспечивают, чтобы нормированные псевдоорбитали были правильными в области вне  $R_c$  между атомами, где происходит связывание, а потенциал вне  $R_c$  является правильным, так как потенциал вне сферически симметричного распределения заряда зависит только от полного заряда внутри сферы.

Пункт 5 очень является важным на пути построения хорошего псевдопотенциала, который может быть получен в простой среде такой, как сферический атом, а затем быть использованным в более сложных средах. В молекуле или твердом теле волновые функции и собственные значения изменяются, а псевдопотенциал, который удовлетворяет пункту 5, будет воспроизводить изменения в собственных значениях в линейном порядке в изменениях самосогласованного потенциала [6, 24, 34].

## 1.6.2 Ультрамягкие псевдопотенциалы

Одной из целей псевдопотенциала является создание псевдофункции, которая является гладкой насколько это возможно и при этом остается точной. NSPP псевдопотенциалы достигают точности, как правило, в ущерб гладкости.

Метод «ультрамягких псевдопотенциалов» использует гладкую и вспомогательную функции вокруг каждого ионного остова. Вводится вспомогательная псевдоволновая функция, которая плавно переходит в полноэлектронную волновую функцию на радиусе обрезания. Каждой полноэлектронной функции можно сопоставить псевдоволновую функцию при единственном условии – совпадении этих функций на радиусе обрезания [6, 24, 35].

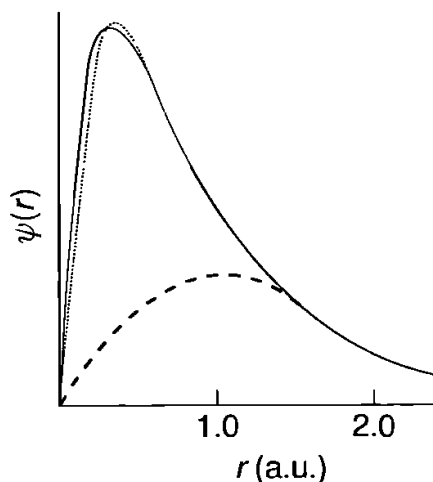


Рисунок 1.6 -  $2p$  радиальная волновая функция  $\psi(r)$  для кислорода в приближении LDA: полноэлектронная функция (сплошная линия); псевдофункция, генерируемая с использованием сохраняющего норму псевдопотенциала (точечная линия); гладкая часть псевдофункции  $\tilde{\psi}$  в «ультрамягком» методе (пунктирная линия) [24]

### 1.7 Плоские волны и сетки

Метод плоских волн подходит для описания периодических кристаллов, где они обеспечивают интуитивное понимание, а также простые алгоритмы для практических расчетов. Методы, основанные на сетках в реальном пространстве, являются наиболее подходящими для конечных систем. Современные алгоритмы используют методы плоских волн и сеток с быстрым преобразованием Фурье [24].

### 1.7.1 Уравнение Шредингера для системы независимых частиц в базе плоских волн

Собственные состояния для любой независимой частицы в уравнениях Кона-Шэма, подобных уравнению Шредингера, в которых каждый электрон движется в эффективном потенциале  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , отвечают требованиям уравнения на собственные значения:

$$H_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) . \quad (1.74)$$

В твердом теле (или любом другом состоянии конденсированной среды) удобно, чтобы состояния были нормализованы и подчинялись периодическим граничным условиям в большом объеме  $\Omega$ , что позволит перейти к бесконечности. Пользуясь тем, что любая периодическая функция может быть разложена в полный набор компонент Фурье, собственная функция может быть записана как:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle , \quad (1.75)$$

где  $c_{i,\mathbf{q}}$  - коэффициенты разложения волновой функции по базису ортонормированных волн  $|\mathbf{q}\rangle$ :

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}} . \quad (1.76)$$

Подставляя (1.75) в (1.74), умножая слева на  $\langle \mathbf{q}'$  и интегрируя как в (1.76) получают уравнение Шредингера в пространстве Фурье:

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | H_{eff} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{q}'} . \quad (1.77)$$

Матричный элемент оператора кинетической энергии (последнее выражение в единицах Хартри):

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |q|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \rightarrow \frac{1}{2} |q|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} . \quad (1.78)$$

Для кристалла потенциал  $V_{eff}(\mathbf{r})$  периодический и может быть представлен в виде суммы компонент Фурье:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (1.79)$$

где  $\mathbf{G}_m$  - вектор обратной решетки и:

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (1.80)$$

где  $\Omega_{cell}$  - объем основной ячейки. Таким образом, матричные элементы потенциала:

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{q}',\mathbf{G}_m} , \quad (1.81)$$

Отличаются от нуля тогда и только тогда, когда  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$  отличаются некоторым вектором обратной решетки  $\mathbf{G}_m$ .

Определим  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$  и  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$  (которые отличаются на вектор обратной решетки  $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}$ ), тогда уравнение Шредингера для любого заданного  $\mathbf{k}$  можно записать в виде матричного уравнения:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) , \quad (1.82)$$

где:

$$\begin{aligned} H_{m,m'}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) . \end{aligned} \quad (1.83)$$

Здесь обозначены собственные значения и собственные функции  $i=1,2,\dots$  для дискретного набора решений матричных уравнений для заданного  $\mathbf{k}$ . Уравнения

(1.82) и (1.83) являются основными уравнениями Шредингера в периодическом кристалле [24].

### 1.7.2 Теорема Блоха и электронные зоны

Теорема Блоха:

Каждая собственная функция в уравнении Шредингера (1.82) для заданного  $\mathbf{k}$  задается выражением (1.75) с суммой по  $\mathbf{q}$  ограниченной  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ , которая может быть записана как:

$$\begin{aligned} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}) \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.84)$$

где  $\Omega = N_{cell} \Omega_{cell}$  и:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) . \quad (1.85)$$

которая имеет периодичность кристалла. Теорема Блоха устанавливает, что любой собственный вектор является произведением  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  и периодической функции. Волновая функция  $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  должна быть ортонормирована по объему  $\Omega$ , а функция  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ортонормирована в одной примитивной ячейке, то есть:

$$\frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{cell} d\mathbf{r} u_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{i',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i',m}(\mathbf{k}) = \delta_{i,i'} . \quad (1.86)$$

Зоны собственных значений.

Так как уравнение Шредингера (1.82) определяется для каждого  $\mathbf{k}$  по отдельности, тогда каждое состояние может быть помечено волновым вектором  $\mathbf{k}$ , а собственные значения и собственные векторы для каждого  $\mathbf{k}$  независимы, если они не отличаются на вектор обратной решетки. В пределе большого объема  $\Omega$  точки  $\mathbf{k}$  станут плотным континуумом, а собственные значения  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$  становятся



непрерывными зонами. Для каждого  $\mathbf{k}$  существует дискретный набор собственных состояний обозначенных  $i=1,2,\dots$ , которые могут быть найдены из Гамильтониана (1.83) в базисе дискретных компонент Фурье  $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ ,  $m=1,2,\dots$  [24].

### 1.7.3 Расчет электронной плотности: сетки

Одной из наиболее важных операций является вычисление плотности электронов  $n$ . Общая форма для кристалла в теории независимых частиц может быть записана в виде:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}, i} f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}}) n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.87)$$

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2,$$

которая является средней по  $\mathbf{k}$  точкам с  $i$ , которая обозначает зоны в каждой точке  $\mathbf{k}$ , а  $f(\varepsilon_{i,\mathbf{k}})$  - функция Ферми. В базисе плоских волн, используя (1.84):

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}), \quad (1.88)$$

$$n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}), \quad (1.89)$$

где  $m''$  определяет вектор  $\mathbf{G}$ , для которого  $\mathbf{G}_{m''} \equiv \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$ .

Несмотря на простоту выражения (1.89), это не самый эффективный способ для расчета плотности  $n(\mathbf{r})$  или  $n(\mathbf{G})$ . Проблема в том, что нахождение всех компонент Фурье, используя (1.89), включает в себя двойную сумму, которая требует  $N_G^2$  операций, где  $N_G$  - это количество векторов  $\mathbf{G}$ , необходимых для описания плотности. Для больших систем расчёты становятся трудоемкими. С другой стороны, если состояния Блоха известны на сетке  $N_R$  точек в реальном пространстве, то плотность можно найти просто как квадрат  $N_R$  операций. Можно использовать быстрое преобразование Фурье (FFT), которое позволяет преобразовать из одного пространства в другое  $N$  в  $N$  операций, где  $N = N_G = N_R$ .

Блок-схема на рисунке 1.7 иллюстрирует алгоритм и общие черты для всех таких операций.

На рисунке 1.7  $\{\mathbf{G}\}$  и  $\{\mathbf{R}\}$  обозначает наборы  $N$  векторов  $\mathbf{G}$  и  $N$  точек сетки  $\mathbf{R}$ . Результат дается как в реальном, так и в обратном пространстве, что необходимо для расчета обменно-корреляционного и Хартри термов.

Плотность  $n(\mathbf{r})$  необходима для нахождения обменно-корреляционных плотности  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  и потенциала  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . Обратное преобразование может быть использовано для нахождения плотности  $n(\mathbf{G})$ .

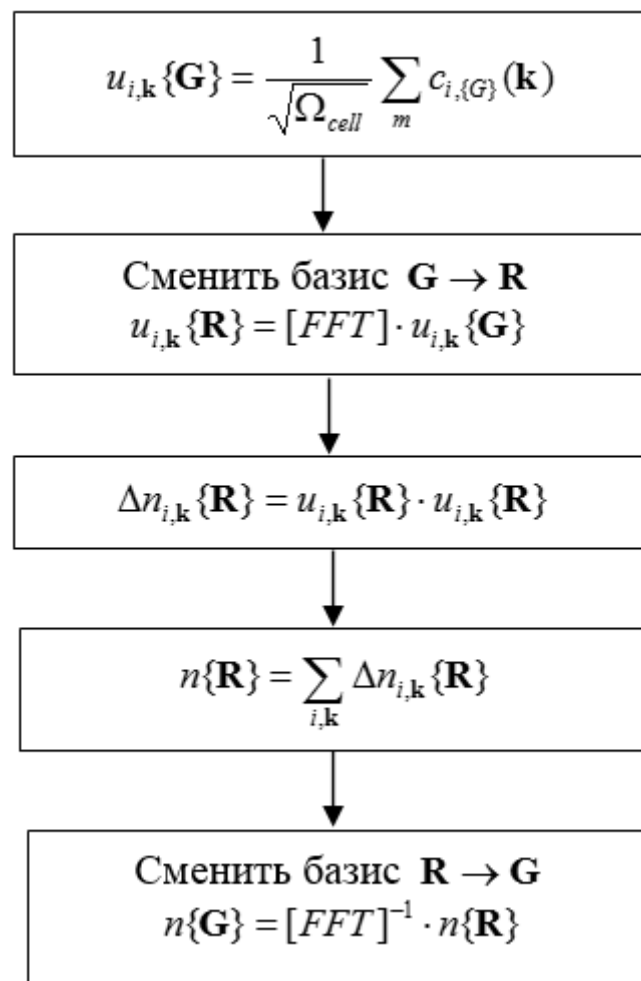


Рисунок 1.7 - Вычисление плотности с использованием преобразования Фурье и сеток

Идеальными примерами применения метода плоских волн являются кристаллы с небольшими примитивными ячейками и атомами, с точно представленными псевдопотенциалами. Если ячейка в реальном пространстве мала, то относительно

небольшой набор плоских волн  $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$  является эффективной основой. Операции просты, легко вычислить полную энергию, плотность электронов, силы и т.д. [24].

#### 1.7.4 Методы в реальном пространстве. Метод конечных разностей.

При расчете плотности многие операции легче выполнять в реальном пространстве. Например, если  $\psi(\mathbf{r})$  явно представлена на сетке, тогда можно найти  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi(\mathbf{r})|^2$  без необходимости быстрого преобразования Фурье (FFT) в соответствии с требованиями метода плоских волн. Потенциал Хартри можно найти с помощью FFT или алгоритмов множественных сеток в реальном пространстве. При решении уравнений Пуассона и Шредингера методы в реальном пространстве являются предпочтительными для конечных систем, где волновые функции равны нулю вне некоторой границы и кулоновский потенциал не подчиняется периодическим граничным условиям.

В методе конечных разностей (МКР) оператор Лапласа кинетической энергии оценивается из значений функции на множестве точек сетки. Для равномерной трехмерной сетки с точками  $(x_i, y_j, z_k)$  в приближении  $m$  порядка:

$$\left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right]_{x_i, y_j, z_k} = \sum_{-m}^m C_m \psi(x_i + mh, y_j, z_k) + O(h^{2m+2}), \quad (1.90)$$

где  $h$  - шаг сетки, а  $m$  - положительное целое число. На рисунке 1.8А показано, что Лапласиан в центральной точке вычисляется через значения функции в точках на пересекающихся осях. Размер 25 точек уменьшается согласно величине  $C_m$ .

Расчеты с использованием алгоритмов конечных разностей были применены ко многим задачам, в том числе для кластеров и других конечных систем. Многосеточный метод, основанный на форме, изображенной на рисунке 1.8Б, для Лапласиана был применен ко многим периодическим и непериодическим системам. Вариант на рисунке 1.8Б является предпочтительнее варианта на рисунке 1.8А, особенно для конечных систем, где более расширенный «крест» приводит к более

сложным краевым эффектам. Размеры точки обозначают их вес схематично: А) ортогональных «крест» с 25 очками; Б) более компактный куб из 27 точек.

Конечные системы, такие как кластеры и молекулы могут быть изучены, используя плоские волны или сетки. Сетки являются очевидным выбором для локализованных функций, так как нужно учитывать только ту часть сетки, где функция отлична от нуля. В случае плоских волн важно построить суперячейку, в которой локализована система [1, 3, 4, 6, 24].

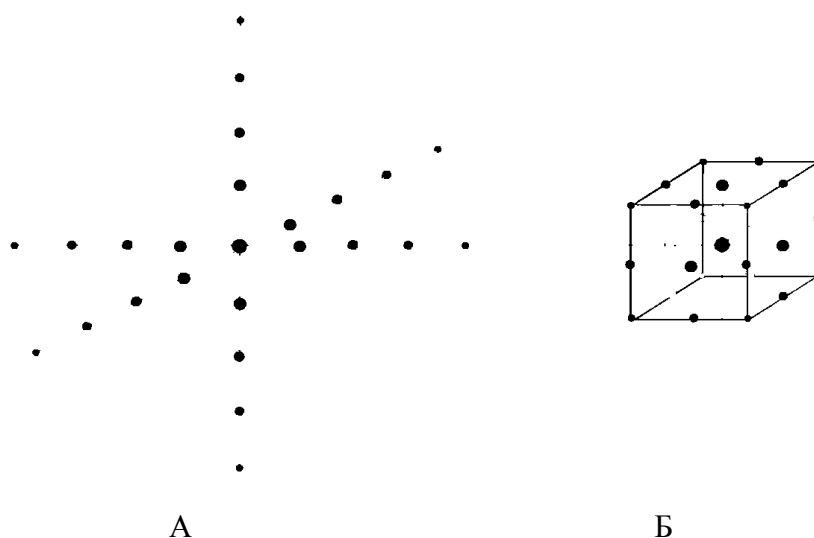


Рисунок 1.8 - Два примера трафаретов для расчета Лапласиана методом конечных разностей

### 1.8 Электронные спектры в теории функционала плотности

Как отмечалось в пункте 1.33, собственные значения Кона-Шэма не имеют физического смысла, разность между собственными значениями не соответствует действительным энергиям возбуждения. Тем не менее, собственные значения Кона-Шэма были использованы для обсуждения спектров твердых тел, атомов и молекул. Это приводит к проблеме запрещенной зоны: в приближении LDA предсказания запрещенной зоны, как правило, на 30 - 50 процентов (и более) ниже ширины запрещенной зоны, полученной из эксперимента. Например, для кремния ширина запрещенной зоны, полученная методом функционала плотности, составляет 2.6 эВ, тогда как экспериментальное значение 3.4 эВ.

Несмотря на эти трудности, в первом приближении исследование электронных спектров в пределах статической теории функционала плотности полезно.

Можно записать уравнение для поляризуемости системы независимых частиц  $\chi^0$  (приближение случайных фаз (RPA)), как сумму по независимым переходам:

$$\chi^0 = 2 \sum_{v,c} \frac{|\langle \psi_c | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \psi_v \rangle|^2}{w - (\varepsilon_c - \varepsilon_v) + i\eta}, \quad (1.91)$$

где  $\psi$  - собственные одноэлектронные волновые функции,  $\varepsilon$  - собственные значения,  $v$  и  $c$  обозначает валентные зоны и зоны проводимости.

Диэлектрическая проницаемость ( $\nu$  - Кулоновский потенциал):

$$\varepsilon = 1 - \nu \chi^0, \quad (1.92)$$

мнимая часть которой описывает спектр поглощения:

$$Abs = \text{Im}\{\varepsilon\} = \text{Im}\{1 - \nu \chi^0\} = -\nu \text{Im}\{\chi^0\}, \quad (1.93)$$

а мнимая часть обратной  $\varepsilon^{-1}$  описывает спектр характеристических потерь энергии электронами (EELS):

$$EELS = -\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon}\right\} = -\nu \text{Im}\left\{\frac{\chi^0}{1 - \nu \chi^0}\right\}. \quad (1.94)$$

Спектр поглощения более явно

$$Abs = \text{Im}\{\varepsilon\} \propto \sum_{v,c} |\langle \psi_c | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \psi_v \rangle|^2 \delta(w - (\varepsilon_c - \varepsilon_v)). \quad (1.95)$$

Несмотря на простоту, это приближение может быть использовано для качественного, а иногда и количественного описания электронных спектров [32].

## 2 Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT)

В методе Кона-Шэма многочастичная задача заменяется задачей независимых частиц, в которой эффективный потенциал зависит от плотности. Собственные значения уравнений Кона-Шэма являются собственными значениями системы независимых частиц, которые не соответствуют истинным энергиям удаления или присоединения электронов. Аналогично, разница между собственными значениями не соответствуют энергиям возбуждения.

Для того чтобы должным образом описать возбужденные состояния, необходимо перейти к формулировке с точки зрения взаимодействующей плотности. В многочастичной задаче возбуждения наиболее легко могут быть описаны с точки зрения функций отклика, то есть отклика системы на внешние возмущения.

Формальным обоснованием нестационарной теории функционала плотности являются теоремы Рунге-Гросса (Runge, Gross) [31], которые являются нестационарным аналогом теорем Хоэнберга-Кона.

Теорема 1.

Пусть есть система из  $N$  электронов, которая описывается уравнением Шредингера:

$$H(t)\Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t), \quad (2.1)$$

где  $\Psi(t)$  - многочастичная волновая функция, а Гамильтониан  $H(t)$ :

$$\begin{aligned} H(t) &= T + V_{ee} + V_{ext} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i, t), \end{aligned} \quad (2.2)$$

представляет собой сумму кинетической энергии, Кулоновского потенциала и внешнего нестационарного потенциала. Внешний нестационарный потенциал должен быть расширяемым в ряд Тейлора в окрестности  $t_0$  таким образом, что  $V_{ext}(\mathbf{r}, t_0) = V_{ext}(\mathbf{r})$ . Рунге и Гросс показали, что плотности  $n(\mathbf{r}, t)$  и  $n'(\mathbf{r}, t)$ , которые

эволюционируют от общего начального состояния  $\Psi(t_0) = \Psi_0$  под влиянием двух внешних потенциалов  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  и  $V_{ext}'(\mathbf{r}, t)$ , всегда различны при условии, что внешние потенциалы отличаются более чем чисто нестационарную функцию  $c(t)$ . Это аналог первой теоремы Хоэнберга-Кона. Как следствие, зависящая от времени плотность однозначно определяет внешний потенциал. С другой стороны потенциал определяет нестационарную волновую функцию.

Теорема 2.

Аналог второй теоремы Хоэнберга-Кона записывается с помощью принципа действия:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Psi(t) \right\rangle, \quad (2.3)$$

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0. \quad (2.4)$$

Для функционала  $A$  можно записать:

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) V_{ext}(\mathbf{r}, t), \quad (2.5)$$

где универсальный функционал  $B[n]$ :

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - T - V_{ee} \right| \Psi(t) \right\rangle, \quad (2.6)$$

Как и для стационарной теории функционала плотности введем систему невзаимодействующих частиц с той же плотностью  $n(\mathbf{r}, t)$ . После применения стационарного условия к уравнению (2.5) с учетом выражения для нестационарной плотности:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.7)$$

получаются нестационарные уравнения Кона-Шэма (TDKS):

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(\mathbf{r},t) \right] \psi(\mathbf{r},t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r},t), \quad (2.8)$$

$$V_{tot}(\mathbf{r},t) = V_{ext}(\mathbf{r},t) + \int v(\mathbf{r},\mathbf{r}') n(\mathbf{r}',t) d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r},t), \quad (2.9)$$

которые являются аналогом уравнений (1.27-1.28).

Формально  $V_{XC}[n](\mathbf{r},t)$  является функционалом от  $t'$  для всех  $t' < t$ . Это является недостатком TDDFT: не известно, как создать универсальный функционал от времени. По существу, используют адиабатическое приближение, в котором обменно-корреляционный потенциал является обычным нестационарным функционалом от плотности  $V_{XC}[n(t)](\mathbf{r})$ , например, в адиабатическом приближении локальной плотности (ALDA) [1, 23, 24, 32].:

$$V_{XC}(\mathbf{r},t) = V_{XC}(n(\mathbf{r},t)) . \quad (2.10)$$

## 2.1 Метод расчета оптического линейного отклика с использования нестационарной теории функционала плотности

Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT) предназначена для описания изменения электронной плотности в основном состоянии, вызванным внешним потенциалом. При линейном отклике TDDFT вычисляется изменение электронной плотности в первом порядке теории возмущений, а затем из полученной нестационарной плотности рассчитываются физические величины.

Для небольшого внешнего потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r},t)$  изменение плотности является линейным функционалом от внешнего потенциала. Электронная плотность в момент времени  $t$  будет  $n(\mathbf{r},t)$ , а плотность в основном состоянии  $n_0(\mathbf{r})$ . Изменение электронной плотности  $\delta n(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},t) - n_0(\mathbf{r})$  связано с внешним потенциалом функцией отклика  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',t-t')$ , предполагается, что система независима от времени при отсутствии внешнего потенциала:

$$\delta n(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',t-t') V_{ext}(\mathbf{r}',t') . \quad (2.11)$$



Для квантовой системы, которая описывается многочастичным, независящим от времени Гамильтонианом  $H$ , функция отклика плотность-плотность  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$  может быть выражена следующим образом:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{i\hbar} \theta(t - t') \langle \Phi_0 | [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{n}(\mathbf{r}', t')] | \Phi_0 \rangle, \quad (2.12)$$

где  $\theta(t - t')$  - ступенчатая функция,  $\Phi_0$  - волновая функция в основном состоянии,  $\hat{n}(\mathbf{r}, t) = \exp(iHt/\hbar) \hat{n}(\mathbf{r}) \exp(-iHt/\hbar)$ ,  $\hat{n}(\mathbf{r})$  - оператор плотности,  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}_i$  - координата  $i$  электрона.

Для возмущения с фиксированной частотой  $\omega$  функция определяется преобразованием Фурье выражения (2.12). Запишем явное выражение для функции отклика через собственные энергии  $E_n$  и собственные функции  $\Phi_n$  Гамильтониана  $H$ :

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n, \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \\ &= \sum_n \frac{\langle \Phi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Phi_0 \rangle}{\hbar\omega + i\eta - (E_n - E_0)} - \frac{\langle \Phi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle}{\hbar\omega + i\eta + (E_n - E_0)}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где сумма по  $n$  возбужденным состояниям системы,  $\eta$  - малое положительное число. Функция отклика плотность-плотность в частотном представлении включает в себя информацию о возбужденных состояниях

Линейные оптические свойства систем конечных размеров характеризуется частотно-зависимой дипольной поляризуемостью. Рассмотрим поле диполя с частотой  $\omega$  в направлении  $\nu$ . Потенциал задается как:

$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = eE_0 r_\nu \exp(-i\omega t), \quad (2.15)$$

где  $r_\nu$  - одна из декартовых координат  $x, y, z$ . Поляризуемость  $\alpha_{\mu\nu}(\omega)$  связывает поляризацию  $p_\mu(t)$  в направлении  $\mu$  с электрическим полем  $E_\nu(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$  в направлении  $\nu$ :

$$p_\mu(t) = \int d\mathbf{r} (-e) r_\mu \delta n(\mathbf{r}, t) = \alpha_{\mu\nu}(\omega) E_\nu(t) . \quad (2.16)$$

Используя функцию отклика плотность-плотность:

$$\alpha_{\mu\nu}(\omega) = -e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' r_\mu r_\nu \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) . \quad (2.17)$$

Следует отметить, что полюса дипольной поляризуемости соответствуют энергиям возбуждения системы.

Запишем нестационарные уравнения Кона-Шэма (2.8) в виде:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \{h_{KS}[n(t)] + V_{ext}(\mathbf{r}, t)\} \psi_i(\mathbf{r}, t) , \quad (2.18)$$

где Гамильтониан Кона-Шэма  $h_{KS}[n(t)]$  задается как:

$$h_{KS}[n(t)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}', t) + V_{xc}[n(\mathbf{r}, t)] , \quad (2.19)$$

Как уже отмечалось ранее обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}[n(\mathbf{r}, t)]$  является функционалом от нестационарной плотности, а на практике используется простое адиабатическое приближение (2.10). В адиабатическом приближении локальной плотности (ALDA) Гамильтониан Кона-Шэма принимает вид:

$$h_{KS}[n(\mathbf{r}, t)] = h_{KS}[n_0(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta h_{KS}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r}', t) , \quad (2.20)$$

где функциональная производная Гамильтониана Кона-Шэма  $\delta h_{KS} / \delta n$  имеет следующий вид:

$$\frac{\delta h_{KS}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}')} = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta V_{xc}[n(\mathbf{r}, t)]}{\delta n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') . \quad (2.21)$$

Потенциал  $\frac{\delta h_{KS}}{\delta n} \delta n(t)$  включает в себя эффект динамического экранирования, вызванный изменением электронной плотности. Если рассматривать сумму внешнего потенциала и наведенного потенциала как возмущение, то можно описать отклик системы через функцию отклика плотность-плотность без двухчастичных взаимодействий, которая называется функцию отклика независимых частиц и обозначается  $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ . Запишем изменение плотности через функцию отклика независимых частиц:

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \left\{ V_{ext}(\mathbf{r}', t') + \int d\mathbf{r}'' \frac{\delta h_{KS}[n(\mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r}'')} \delta n(\mathbf{r}'', t') \right\}. \quad (2.22)$$

Для возмущения с фиксированной частотой  $\omega$  можно отделить переменную, зависящую от времени. Выражение  $\delta n(\mathbf{r}, t)$  представить как  $\delta n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ , а  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  - как  $V_{ext}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ , тогда:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left\{ V_{ext}(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' \frac{\delta h_{KS}[n(\mathbf{r}')]}{\delta n(\mathbf{r}'')} \delta n(\mathbf{r}'') \right\}. \quad (2.23)$$

А это уравнение может быть решено для  $\delta n(\mathbf{r})$  на каждой частоте  $\omega$ .

В явном виде функция отклика задается в виде:

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{(i \in occ)} \sum_{(m \in unocc)} \left\{ \frac{\phi_i(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_m - \hbar\omega - i\eta} + \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_m + \hbar\omega + i\eta} \right\}, \quad (2.24)$$

где  $\phi_i$  и  $\phi_m$  - занятые и незанятые орбитали Кона-Шэма с собственными энергиями  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_m$ .

Дипольная поляризуемость в нестационарной теории функционала плотности находится как в выражении (2.16): устанавливается потенциал  $V_{ext}(\mathbf{r}) = r_\nu$ , затем рассчитывается для  $\delta n(\mathbf{r})$  на каждой частоте  $\omega$ . Получаем поляризуемость [23, 38]:

$$\alpha_{\mu\nu}(w) = -e^2 \int d\mathbf{r} r_\mu \delta n(\mathbf{r}) . \quad (2.25)$$

## 2.2 Вычислительные методы

Для систем без сферической симметрии явное построение функции отклика независимых частиц (2.24) численно требовательно, так как она является функцией двух координат  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ . Это особенно актуально в методах сеток, таких как разложения в базисе плоской волны и представления координатной сетки. По этой причине были разработаны некоторые эффективные вычислительные методы, которые позволяют избежать явного построения функции отклика [38]

### 2.2.1 Представление 3D Декартовой сетки

В методе конечных разностей в 3D Декартовых координатах координаты задаются дискретными равномерно. Обычно рассматриваются только валентные электроны, а электрон-ионное взаимодействие заменяется псевдопотенциалом, сохраняющим норму. Уравнения Кона-Шэма в дискретном виде могут быть получены с дискретными Декартовыми координатами  $x_l = lh$ ,  $y_m = mh$ ,  $z_n = nh$ , где  $h$  - шаг сетки, а  $l$ ,  $m$ ,  $n$  целые числа:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar}{2m} \sum_{l',m',n'} C_{l',m',n'} \phi_i(x_l + l'h, y_m + m'h, z_n + n'h) \\ & + V_{loc}(x_l, y_m, z_n) \phi_i(x_l, y_m, z_n) \\ & + \sum_{l',m',n'} V_{nonloc}(x_l, y_m, z_n; x_{l'}, y_{m'}, z_{n'}) \phi_i(x_{l'}, y_{m'}, z_{n'}) \\ & = \varepsilon \phi_i(x_l, y_m, z_n) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Локальный потенциал  $V_{loc}$  включает потенциал Хартри, обменно-корреляционный потенциал и локальную часть ионного потенциала. Нелокальный потенциал  $V_{nonloc}$  представлен нелокальной частью псевдопотенциала.

Чтобы уменьшить число точек сетки при сохранении высокой численной точности, следует использовать формулы конечных разностей высокого порядка для

оператора кинетической энергии, обычным значением является 9-точечная формула для каждой Декартовой координаты.

### 2.2.2 Эволюция волновой функции в реальном времени

Гамильтониан Кона-Шэма зависит от времени, но на небольшом промежутке времени эту временную зависимость можно игнорировать. Поэтому эволюция во времени от  $t$  до  $t + \Delta t$  может быть вычислена в момент времени  $t$  из Гамильтониана:

$$\psi_i(t + \Delta t) = \exp(-ih_{KS}(t)\Delta t / \hbar)\psi_i(t) . \quad (2.27)$$

После разложения в ряд Тейлора:

$$\psi_i(t + \Delta t) \approx \sum_{k=0}^{k_{\max}} \frac{1}{k!} \left( \frac{-ih_{KS}(t)}{\hbar} \right)^k \psi_i(t) . \quad (2.28)$$

Стабильность алгоритма зависит от  $k_{\max}$  и шага времени  $\Delta t$ . Например, алгоритм является стабильным при  $k_{\max} = 4$ , при этом  $\Delta t < 2.8\hbar / \varepsilon_{\max}$ , где  $\varepsilon_{\max} \sim 3 \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{h} \right)^2$  максимальное собственное значение Гамильтониана  $h_{KS}$  [38].

### 2.2.3 Метод реального времени

Можно рассчитать поляризуемость, решив уравнение нестационарные уравнения Кона-Шэма в режиме реального времени. Рассмотрим индуцированную поляризуемость  $p_\mu$  для электрического поля в произвольный момент в направлении  $\nu$ ,  $V_{ext}(\mathbf{r}, t) = eE(t)r_\nu$ . В случае линейного отклика каждый компонент  $w$  в  $p_\mu(t)$  и  $E(t)$  должен быть связан с дипольной поляризуемостью  $\alpha_{\mu\nu}(w)$ :

$$\int dt \exp(iwt) p_\mu(t) = \alpha_{\mu\nu}(w) \int dt \exp(iwt) E(t) . \quad (2.29)$$

Поэтому, для данного приложенного электрического поля можно вычислить дипольную поляризуемость произведя преобразования Фурье:

$$\alpha_{\mu\nu}(w) = \frac{1}{\tilde{E}(w)} \int dt \exp(iwt) p_{\mu}(t) , \quad (2.30)$$

где  $\tilde{E}(w) = \int dt \exp(iwt) E(t)$  - преобразование Фурье приложенного электрического поля.

Есть два простых варианта для временного профиля электрического поля.

Первым способом является импульсное электрическое поле. Потенциал импульсного электрического поля:

$$V_{ext}(\mathbf{r}, t) = I\delta(t)r_{\nu} , \quad (2.31)$$

где  $I$  - величина импульса. В классической механике все электроны получают скорость от этого импульса, в квантовой механике каждая орбиталь умножается на плоскую волну с импульсом  $I$ . Перед получением импульса система находится в основном состоянии, которое описывается статическими орбиталями Кона-Шэма. Орбитали после получения импульса связаны с орбиталями до получения импульса соотношением:

$$\psi_i(t_{0+}) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \int_{0-}^{0+} dt (h_{KS}[n_0] + I\delta(t)r_{\nu})\right\} \psi_i(t_{0-}) . \quad (2.32)$$

Для небольшого промежутка времени Гамильтониан Кона-Шэма может быть проигнорирован. Таким образом, орбитали после получения импульса:

$$\psi_i(\mathbf{r}, t = 0_{+}) = \exp(ikr_{\nu}) \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.33)$$

где  $k = I / \hbar$ .

Начиная с этой начальной волновой функции орбитали развиваются без какого-либо внешнего потенциала.

Дипольный момент рассчитывается из орбиталей:

$$d_{\mu}(t) = \int d\mathbf{r} r_{\mu} \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 . \quad (2.34)$$

Поляризуемость вычисляется как:

$$\alpha_{\mu\nu}(w) = -\frac{e^2}{I} \int_0^{\infty} dt \exp(iwt) d_{\mu}(t) . \quad (2.35)$$

Так как импульсное поле включает в себя равномерно все компоненты частоты, поэтому можно получить поляризуемость для всей спектральной области через эволюцию по времени.

Другим способом является применение однородного статического поля при  $t > 0$ :

$$E(t) = \begin{cases} 0(t < 0) \\ E_0(t > 0) \end{cases} . \quad (2.36)$$

Преобразование Фурье задается как  $\tilde{E}(w) = -E_0/iw$ . До  $t = 0$  система находится в основном состоянии, которое описывается статическими орбиталями Кона-Шэма. После включения электрического поля поляризация осциллирует около статической поляризации  $p_{\mu}^0$ , которая связана со статической поляризуемостью  $p_{\mu}^0 = \alpha_{\mu\nu}(0)E_0$ . Поляризуемость может быть рассчитана как:

$$\alpha_{\mu\nu}(w) = -\frac{iw}{E_0} \int_0^{+\infty} dt \exp(iwt) p_{\mu}(t) . \quad (2.37)$$

Переход к связанным возбужденным состояниям представляется как дельта функция в мнимой части поляризуемости. На практике, время эволюции производится в течение ограниченного периода  $T$ . Разрешение энергии спектра  $\Delta E$ , полученного из преобразования Фурье, связано с периодом как  $\Delta E \sim h/T$ .

В поляризации  $p_{\mu}(t)$  переходы связанных возбужденных состояний представляется в виде осцилляций, которые сохраняются без затухания. Преобразование Фурье подобных колебаний в ограниченном периоде сопровождается покачиванием вокруг энергии возбуждения из-за резкого прекращения колебаний. Для того чтобы исключить подобное, добавляют дополнительную функцию затухания в преобразование Фурье. Это можно сделать

добавив небольшую мнимую часть  $i\gamma$  в частоту  $\omega$ , что равносильно умножению на функцию затухания в преобразование Фурье в (2.30):

$$f(t) = \exp(-i\gamma t) . \quad (2.38)$$

Можно использовать другую функцию затухания, например:

$$f(t) = 1 - 3\left(\frac{t}{T}\right)^2 + 2\left(\frac{t}{T}\right)^3 . \quad (2.39)$$

Эта функция обладает следующими свойствами:  $f(0) = 1$ ,  $f'(0) = f(T) = f'(T) = 0$ . Такое условие  $f(T) = f'(T) = 0$  делает поляризацию  $p_\mu(t)$  плавно исчезающей при  $t = T$ . Условие  $f'(0) = 0$  гарантирует, что интеграл силы осциллятора не изменится после введения функции затухания. Если использовать данную функцию затухания, то полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) находится как:

$$\Gamma_{\text{FWHM}} \approx 6.2\hbar/T . \quad (2.40)$$

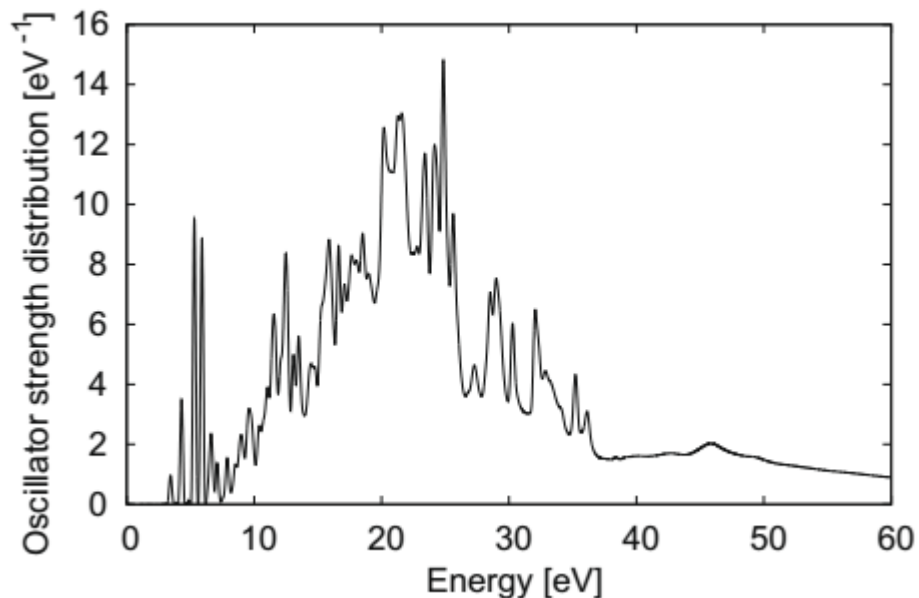


Рисунок 2.1 - Распределение силы осциллятора фуллерена C60 [17]. Использовалось адиабатическое приближение локальной плотности (ALDA)

С учетом (2.39) можно записать уравнение для поляризуемости (2.35):



$$\alpha_{\mu\nu}(w) = -\frac{e^2 T}{k\hbar} \int_0^T dt f(t) \exp(iwt) d_{\mu}(t) . \quad (2.41)$$

Сила осциллятора:

$$S(w) = \frac{2w}{\pi} \text{Im}\alpha(w) . \quad (2.42)$$

Эта функция соответствует спектру оптического поглощения.

На рисунке 2.1 изображена зависимость силы осциллятора рассчитанная методом реального времени для фуллерена C60 [17].

На рисунках 2.2-2.5 изображены результаты расчетов методом реального времени для фуллеренов C60, C20, C80 в программном комплексе Octopus 4.01. Параметры расчета: сетка имеет вид сферы радиусом 1.5 нм, шаг времени 0.0007  $\hbar/\text{эВ}$ , расстояние между точками в сетке 0.003 нм. На рисунке 2.2 изображена зависимость дипольного момента (2.34) после воздействия импульса электрического поля для фуллерена C60. Изображено распределение силы осциллятора (2.42) для фуллерена C60 (рис. 2.3), C20 (рис. 2.4), C80 (рис. 2.5).

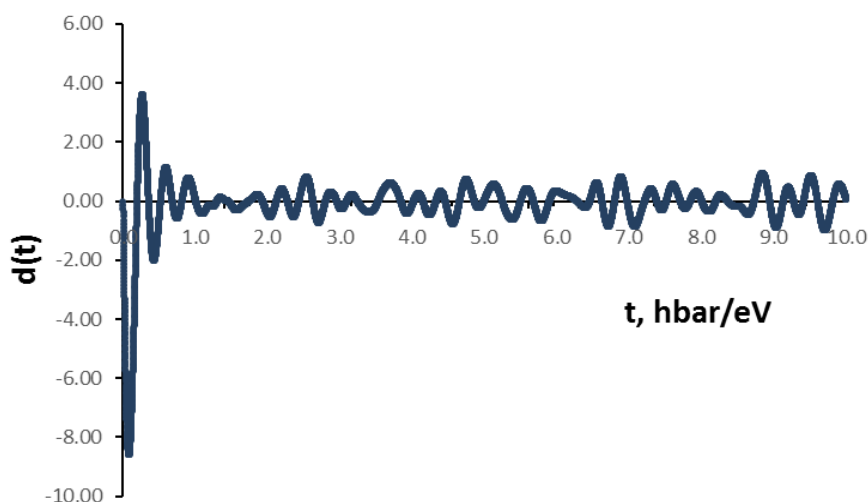


Рисунок 2.2 - Зависимость изменения дипольного момента фуллерена C60 от времени после воздействия импульса электрического поля

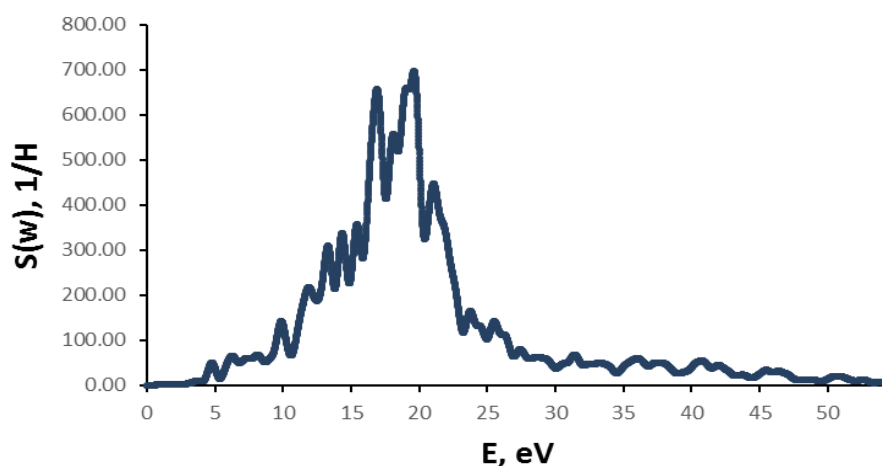


Рисунок 2.3 - Распределение силы осциллятора фуллерена C60, рассчитанное методом реального времени в программном комплексе Octopus

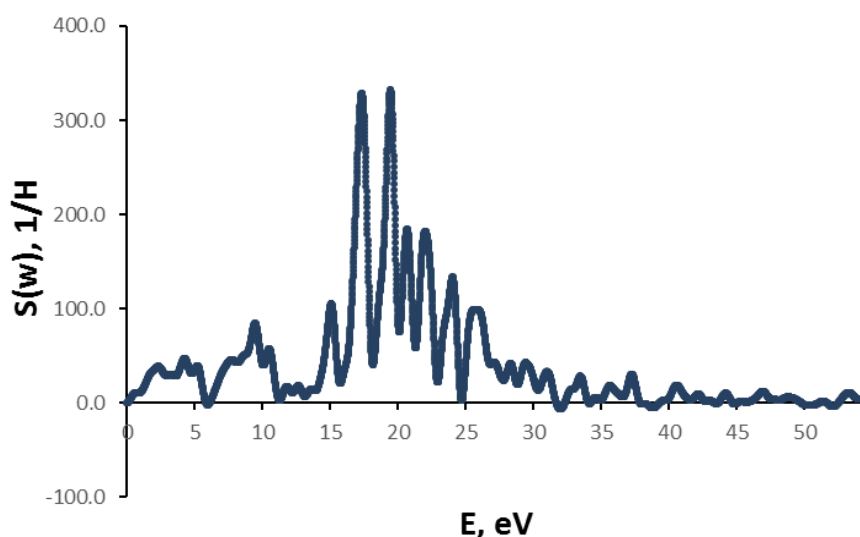


Рисунок 2.4 - Распределение силы осциллятора фуллерена C20, рассчитанное методом реального времени в программном комплексе Octopus

Есть несколько характерных особенностей метода реального времени. Во-первых, не нужно рассчитывать незанятые орбитали Кона-Шэма. Информация о незанятых орбиталях приходит через эволюцию по времени орбиталей Кона-Шэма. Так как рассчитывается эволюция во времени для занятых орбиталей, то требования к памяти в расчетах равно умноженному на два количеству памяти для расчета статических орбиталей Кона-Шэма. Во-вторых, можно получить спектр всей частотной области от единого времени эволюции. В-третьих, вычислительный алгоритм достаточно прост [17, 23, 37, 38].

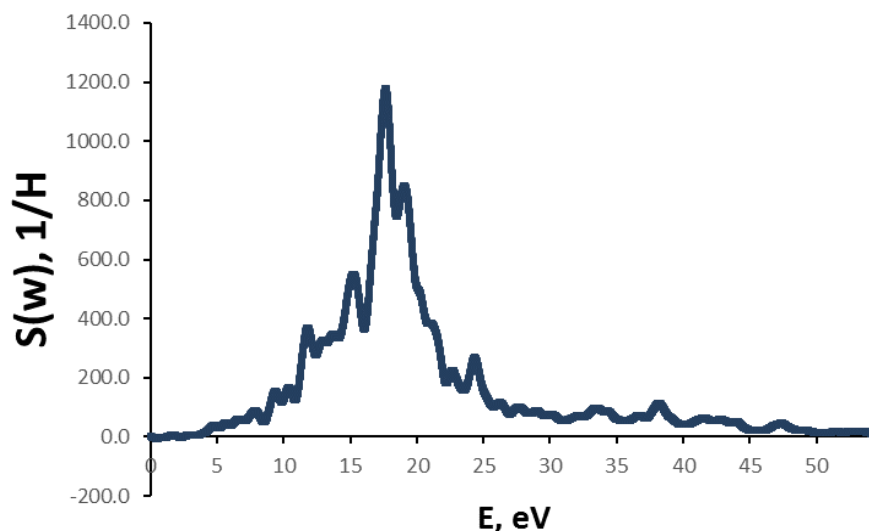


Рисунок 2.5 - Распределение силы осциллятора фуллерена C80, рассчитанное методом реального времени в программном комплексе Octopus

#### 2.2.4 Метод реального времени для периодических систем

Оптические свойства объемных периодических систем характеризуется частотно-зависимой диэлектрической функцией.

Для периодических систем выражения, полученные для конечных систем, не могут применены, поэтому сначала нужно сделать калибровочное преобразование:

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \exp\left\{\frac{ie}{\hbar c} A(t) r_v\right\} \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.43)$$

где  $A(t)$  - нестационарный пространственно-однородный векторный потенциал, связанный с электрическим полем как:

$$E(t) = -(1/c) dA(t)/dt. \quad (2.44)$$

Нестационарное уравнение Кона-Шэма (TDKS) с внешним электрическим полем  $E(t)$  преобразуется в:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = \left\{ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} A(t) \hat{r}_v \right)^2 + V_{loc} \right\} \tilde{\psi}_i(t), \quad (2.45)$$

$$+ \exp(-ieA(t)r_v / \hbar c) V_{nonloc} \exp(ieA(t)r_v / \hbar c) \tilde{\psi}_i(t)$$

где  $\hat{n}_v$  - единичный вектор в направлении  $v$ .

Так как дипольный момент не может быть определен для бесконечных систем, поэтому вместо него рассматривается ток интегрированный по пространству, которое является производной по времени дипольного момента:

$$i_\mu(t) = \frac{d}{dt} p_\mu(t) = -\frac{e}{m} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t r_\mu} \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) - i \frac{e}{\hbar} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \{ V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') r_\mu' - r_\mu V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.46)$$

где нелокальная часть псевдопотенциала вносит свой вклад в ток, как указано в последнем члене.

Для применения метода реального времени для бесконечных периодических систем необходимо принимать во внимание эффект поверхностного заряда. Макроскопическое электрическое поле внутри материала  $E(t)$  состоит из внешнего электрического поля, которое пропорционально электрической индукции  $D(t)$ , и макроскопического электрического поля, вызванного поляризацией  $P(t)$  на поверхности:

$$E(t) = D(t) - 4\pi P(t) \quad (2.47)$$

Так как поляризация на поверхности индуцируется током внутри элементарной ячейки, то:

$$\frac{d}{dt} P(t) = \frac{1}{\Omega} i_\mu(t) \quad (2.48)$$

где  $\Omega$  представляет собой объем элементарной ячейки, а  $i_\mu(t)$  определяется как интеграл тока по элементарной ячейке объемом  $\Omega$ . Пусть индуцированный векторный потенциал  $A_{ind}(t)$ , который связан с поляризацией:

$$P(t) = \frac{1}{4\pi c} \frac{\partial A_{ind}(t)}{\partial t} \quad (2.49)$$

Тогда уравнение (2.48) преобразуется:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A_{ind}(t) = \frac{4\pi c}{\Omega} i_{\mu}(t) . \quad (2.50)$$

Векторный потенциал  $A(t)$  в нестационарном уравнении Кона-Шэма (2.45) представляет собой сумму индуцированного векторного потенциала  $A_{ind}(t)$  и внешнего векторного потенциала  $A_{ext}(t)$ , который связан с электрической индукцией  $D(t)$ , как  $D(t) = -(1/c)(\partial A_{ext}(t)/\partial t)$ .

Как и при расчете поляризуемости, можно вычислить диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  из расчета уравнений Кона-Шэма в реальном времени с внешним векторным потенциалом. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  определяется из соотношения:

$$\int dt \exp(i\omega t) D(t) = \varepsilon(\omega) \int dt \exp(i\omega t) E(t) . \quad (2.51)$$

Выражая через векторный потенциал, получается выражение, которое позволяет вычислить диэлектрическую проницаемость из решения нестационарных уравнений Кона-Шэма:

$$\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\int dt \exp(i\omega t) \frac{dA_{tot}(t)}{dt}}{\int dt \exp(i\omega t) \frac{dA_{ext}(t)}{dt}} , \quad (2.52)$$

где  $A_{tot}(t) = A_{ext}(t) + A_{ind}(t)$ .

Внешний векторный потенциал можно задать через ступенчатую функцию  $A_{ext}(t) = A_0 \theta(t)$ , что соответствует импульсному электрическому полю  $E(t) = -(1/c)(dA(t)/dt) = -(1/c)A_0 \delta(t)$  [38].

### 2.3 Метод Штернхаймера

Если к нестационарным уравнениям Кона-Шэма применить нестационарную теорию возмущений, то получится метод Штернхаймера (Sternheimer), который также называется теорией возмущений функционала плотности (DFPT).

Нестационарным уравнениям Кона-Шэма запишем в виде:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k(\mathbf{r}, t) = H_{KS}[n](\mathbf{r}, t) \varphi_k(\mathbf{r}, t), \quad (2.53)$$

где  $\varphi_k(\mathbf{r}, t)$  - одночастичная волновая функция.

Нестационарное внешнее возмущение выбирается слабым, поэтому можно преобразовать состояния и Гамильтониан нестационарных уравнений Кона-Шэма в степенной ряд по отношению к возмущающей силе  $\lambda$ . Состояния Кона-Шэма выражаются как:

$$\varphi_k(\mathbf{r}, t) = \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 \varphi_k^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.54)$$

где отклик нулевого порядка:

$$\varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(-i\varepsilon_k^{(0)}t), \quad (2.55)$$

разложение Гамильтониана  $H_{KS}[n]$ :

$$\begin{aligned} H_{KS}[n](\mathbf{r}, t) = & H_{KS}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}, t) + \lambda V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \\ & + \lambda H_{KS}^{(1)}[n^{(1)}](\mathbf{r}, t) + \lambda^2 V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 H_{KS}^{(2)}[n^{(2)}](\mathbf{r}, t) + \dots \end{aligned}, \quad (2.56)$$

где  $H_{KS}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}, t)$  - Гамильтониан в основном состоянии. Гамильтонианы  $H_{KS}^{(k)}[n](\mathbf{r}, t)$  - производные  $k$  порядка по отношению к внешнему возмущению. Эти Гамильтонианы отклика возникают из-за нелинейности TDKS Гамильтониана.

Нестационарная плотность выражается как:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_k n_k |\varphi_k(\mathbf{r}, t)|^2 = n^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \lambda n^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \lambda^2 n^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.57)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_k n_k \left\{ \begin{array}{l} \left| \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) \right|^2 \\ + \lambda \left\{ \left| \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) \right|^* \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \left[ \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right]^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) \right\} \\ + \lambda^2 \left\{ \begin{array}{l} \left| \varphi_k^{(2)}(\mathbf{r}, t) \right|^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) \\ + \left[ \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) \right]^* \varphi_k^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \left| \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right|^2 \end{array} \right\} + \dots \end{array} \right\}, \quad (2.58)$$

где  $n_k$  - это занятие  $k$ -го состояния Кона-Шэма.

Каждый Гамильтониан отклика  $H_{KS}^{(k)}[n(\mathbf{r}', t)](\mathbf{r}, t)$  зависит только от отклика плотности  $n^{(j \leq k)}(\mathbf{r}, t)$ , равного или более низкого порядка. Например, Гамильтониан отклика первого порядка - это Гамильтониан Кона-Шэма основного состояния, который зависит только от плотности в основном состоянии. Гамильтониан отклика первого порядка:

$$H_{KS}^{(1)}[n(\mathbf{r}, t)] = \int d^3 r' f_{Hxc} \left[ n^{(0)} \right] (\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^{(1)}(\mathbf{r}', t), \quad (2.59)$$

где  $f_{Hxc} \left[ n^{(0)} \right] (\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  - Хартри-обменно-корреляционное ядро первого порядка, которое зависит от плотности в основном состоянии  $n^{(0)}(\mathbf{r})$  умноженной на плотность первого порядка  $n^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ .

Таким образом, нестационарные уравнение Кона-Шэма нулевого порядка:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) = H_{KS}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}) \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.60)$$

первого порядка:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) = H_{KS}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}) \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \left[ H_{KS}^{(1)}[n(\mathbf{r}, t)] + V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.61)$$

второго порядка:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k^{(2)}(\mathbf{r}, t) = H_{KS}^{(0)}[n^{(0)}](\mathbf{r}) \varphi_k^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \left[ H_{KS}^{(1)}[n(\mathbf{r}, t)] + V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \left[ H_{KS}^{(2)}[n(\mathbf{r}, t)] + V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.62)$$

и так далее. Уравнения образуют иерархию, отклик более высокого порядка может быть вычислен, зная отклики низших порядков.

Эти уравнения все еще зависят от времени нетривиальным образом (за исключением нулевого порядка). Единственная явная зависимость от времени - это нестационарный внешний потенциал. Если потенциал имеет только одну частоту, то линейный отклик также будет иметь только одну частоту. Если потенциал имеет две частоты, то линейный отклик имеет тоже две. Отклик второго порядка будет иметь частоты, которые являются суммами и разностями исходных частот. При третьем порядке смешиваются три частоты, и в дополнение к частотам поля, он могут смешиваться частоты, генерируемые откликом второго порядка.

Рассмотрим случай только с одной частотой  $w$  внешнего поля:

$$V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}^{+w}(\mathbf{r}) \exp(+iwt) + V_{ext}^{-w}(\mathbf{r}) \exp(-iwt), \quad (2.63)$$

или с косинусоидальным полем:

$$V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} V_{ext}^w(\mathbf{r}) \exp(+iwt) + \frac{1}{2} V_{ext}^w(\mathbf{r}) \exp(-iwt) = V_{ext}^w(\mathbf{r}) \cos(wt). \quad (2.64)$$

В этом случае общая волновая функция может быть записана таким образом:

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \exp(-i\varepsilon^{(0)}t - i\lambda\Delta\varepsilon^{(1)}(t)) \times \left\{ \varphi^{(0)}(\mathbf{r}) + \lambda \left[ \varphi_{+w}^{(1)}(\mathbf{r}) \exp(iwt) + \varphi_{-w}^{(1)}(\mathbf{r}) \exp(-iwt) \right] \right\} + O(\lambda^2), \quad (2.65)$$

где  $\varphi_w(\mathbf{r})$  не зависит от времени, а  $\Delta\varepsilon^{(1)}(t)$  - это нестационарный сдвиг уровня:

$$\Delta\varepsilon^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t dt \left\langle \varphi^{(0)} \left| \hat{H}_{KS}^{(1)}[n](t) + V_{ext}^{(1)}(t) \right| \varphi^{(0)} \right\rangle. \quad (2.66)$$

Сдвиг уровня первого порядка  $\Delta\varepsilon^{(1)}(t)$  является поправкой первого порядка к фазе нулевого порядка волновой функции, вызванный Гамильтонианом первого порядка.



Из волновой функции получаем отклик плотности. Плотность нулевого порядка:

$$n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \sum_k n_k \left| \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (2.67)$$

а первого порядка колеблется на частоте  $w$ :

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \sum_k n_k \left\{ \begin{aligned} & \left[ \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_{k,+w}^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(iwt) \\ & + \left[ \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_{k,-w}^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(-iwt) \\ & + \left[ \varphi_{k,+w}^{(1)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(-iwt) \\ & + \left[ \varphi_{k,-w}^{(1)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(iwt) \end{aligned} \right\}. \quad (2.68)$$

$$= \sum_k n_k \left\{ \left[ \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_{k,+w}^{(1)}(\mathbf{r}) + \left[ \varphi_{k,-w}^{(1)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right\} \exp(iwt) + cc$$

Волновая функция (2.65) подставляется в нестационарные уравнения Кона-Шэма и получаются уравнения первого порядка. Уравнения первого порядка могут быть записаны в матричной форме, собирая части пропорциональные резонансной части  $\exp(iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t - i\lambda\Delta\varepsilon_k^{(1)}(t))$  и антирезонансной  $\exp(-iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t - i\lambda\Delta\varepsilon_k^{(1)}(t))$ :

$$\begin{pmatrix} H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)} + w & 0 \\ 0 & H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)} - w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{k,+w}^{(1)} \\ \varphi_{k,-w}^{(1)} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left( V_{Hxc,+w}^{(1)} + V_{ext,+w}^{(1)} - \varepsilon_{k,+w}^{(1)} \right) \varphi_k^{(0)} \\ \left( V_{Hxc,-w}^{(1)} + V_{ext,-w}^{(1)} - \varepsilon_{k,-w}^{(1)} \right) \varphi_k^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (2.69)$$

где:

$$V_{Hxc,\pm w}^{(1)} \exp(\pm iwt) = \int dr^3 f_{Hxc} \left[ n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{\pm w}^{(1)}(\mathbf{r}', t) \right], \quad (2.70)$$

$$n_{\pm w}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \sum_k n_k \left\{ \left[ \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_{k,\pm w}^{(0)}(\mathbf{r}) + \left[ \varphi_{k,\mp w}^{(1)}(\mathbf{r}) \right]^* \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}) \right\} \exp(\pm iwt), \quad (2.71)$$

а  $\varepsilon_{k,\pm w}^{(1)}$  - это преобразование Фурье от  $\frac{\partial}{\partial t} \Delta\varepsilon_k^{(1)}(t)$ :

$$\varepsilon_{k,\pm w}^{(1)} = \langle \varphi_k^{(0)} | V_{Hxc,\pm w}^{(1)} + V_{ext,\pm w}^{(1)} | \varphi_k^{(0)} \rangle. \quad (2.72)$$

Решение производится путем самосогласованных итераций для отклика плотности  $n_{\pm w}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ .

Как и в методе реального времени нужно включить время жизни путем умножения волновой функции первого порядка  $\varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  и внешнего потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  на член распада  $\exp(-\eta t)$ . В первом порядке получаются матричные уравнения:

$$\begin{pmatrix} H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)} + w + i\eta & 0 \\ 0 & H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)} - w + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{k,+w}^{(1)} \\ \varphi_{k,-w}^{(1)} \end{pmatrix} = -P_c \begin{pmatrix} (V_{Hxc,+w}^{(1)} + V_{ext,+w}^{(1)}) \varphi_k^{(0)} \\ (V_{Hxc,-w}^{(1)} + V_{ext,-w}^{(1)}) \varphi_k^{(0)} \end{pmatrix}. \quad (2.73)$$

Добавлен проектор на незанятое пространство  $P_c = 1 - P_{occ}$ , который ортогонализует волновые функции Кона-Шэма отклика по отношению к занятым волновым функциям Кона-Шэма в основном состоянии. Компоненты волновых функций отклика в занятом подпространстве не нужны, потому что они компенсируются в отклике плотности. Проектор позволяет избежать решения для этих компонентов, что делает численное решение более эффективным и стабильным, а также упрощает уравнение удаляя  $\Delta\varepsilon_{\pm w}^{(1)}$ . После того, как самосогласованное решение найдено, можно получить линейный отклик плотности из уравнения (2.71).

Метод Штернхаймера подходит для расчета отклика более высоких порядков, так как решение задачи первого порядка дает доступ к более высоким порядкам [23, 38].

## 2.4 Метод Касиды

Из метода Штернхаймера можно получить уравнения Касиды (Casida) путем написания линейного уравнения Штернхаймера в базисе частица-дырка, то есть в орбитальном базисе Кона-Шэма, включая незаполненные состояния. Волновая функция отклика первого порядка записывается в виде линейной комбинации орбиталей Кона-Шэма:

$$\varphi_k^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_a c_a^{(k)} \varphi_a^{(0)}(\mathbf{r}), \quad (2.74)$$

где  $c_a^{(k)}$  - проекция отклика  $k$ -го состояния на  $a$ -тое невозмущенное состояние Кона-Шэма  $\varphi_a^{(0)}$ . Эти коэффициенты представляют собой возбуждения из состояния  $k$  в состояние  $a$ . Как и в уравнении (2.73), рассматривается только проекция  $\varphi_k^{(1)}(\mathbf{r})$  на незанятое подпространство, которая удалит сдвиг уровня. Данная линейная комбинация вставляется в уравнение первого порядка и умножается слева на  $\langle \varphi_b^{(0)} |$ , то есть берется скалярное произведение с другой базисной функцией. Таким образом, нестационарные уравнения Кона-Шэма первого порядка (2.69) принимают вид:

$$\begin{aligned} & \sum_a (-w + \varepsilon_k^{(0)}) \delta_{a,b} \exp(iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t) c_a^{(k,+w)} \\ & + \sum_a (w + \varepsilon_k^{(0)}) \delta_{a,b} \exp(-iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t) c_a^{(k,-w)} \\ & = \sum_a \varepsilon_a^{(0)} \delta_{a,b} \exp(iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t) c_a^{(k,+w)} \\ & + \sum_a \varepsilon_a^{(0)} \delta_{a,b} \exp(iwt - i\varepsilon_k^{(0)}t) c_a^{(k,-w)} \\ & + \langle \varphi_b^{(0)} | f_{Hxc} [n^{(0)}] n^{(1)}(t) | \varphi_k^{(0)} \rangle \exp(-i\varepsilon_k^{(0)}t) + \langle \varphi_b^{(0)} | V_{ext}(t) | \varphi_k^{(0)} \rangle \exp(-i\varepsilon_k^{(0)}t) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Подставляя разложение для  $\varphi^{(1)}$  незанятых собственных функций Кона-Шэма, получается:

$$\begin{aligned}
& \langle \varphi_b^{(0)} | f_{Hxc} [n^{(0)}] n^{(1)}(t) | \varphi_k^{(0)} \rangle \exp(-i\varepsilon_k^{(0)}t) \\
&= \sum_{k',b'} n_{k'} K_{bk,b'k'} \times \left\{ \begin{aligned} & \left\{ c_{b'}^{(k',+w)} + [c_{b'}^{(k',-w)}]^* \right\} \exp(iwt) \\ & + \left\{ c_{b'}^{(k',-w)} + [c_{b'}^{(k',+w)}]^* \right\} \exp(-iwt) \end{aligned} \right\}, \quad (2.76)
\end{aligned}$$

где:

$$K_{bk,b'k'} = \int d^3r \int d^3r' \Big|_{Hxc} [n^{(0)}] (\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}') \varphi_b^{(0)}(\mathbf{r}') \varphi_b^{(0)}(\mathbf{r}) \varphi_k^{(0)}(\mathbf{r}), \quad (2.77)$$

-это Хартри-обменно-корреляционный матричный элемент для взаимодействия возбуждений  $b \leftarrow k$  и  $b' \leftarrow k'$  ( $k$  и  $k'$  - занятые орбитали, а  $b$  и  $b'$  - незанятые орбитали). Он связывает возбуждения независимых частиц (разности собственных значений Кона-Шэма) с возбуждениями взаимодействующих частиц (частот переходов нестационарных уравнений Кона-Шэма).

Матричная форма уравнения Штернхаймера в базисе частица-дырка:

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} \Delta E + wI & 0 & -\eta & 0 \\ 0 & \Delta E - wI & 0 & -\eta \\ \eta & 0 & \Delta E + wI & 0 \\ 0 & \eta & 0 & \Delta E - wI \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^{(+w,re)} \\ C^{(-w,re)} \\ C^{(+w,im)} \\ C^{(-w,im)} \end{pmatrix} \\
&= - \begin{pmatrix} K & K & 0 & 0 \\ K & K & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K & -K \\ 0 & 0 & -K & K \end{pmatrix} N \begin{pmatrix} C^{(+w,re)} \\ C^{(-w,re)} \\ C^{(+w,im)} \\ C^{(-w,im)} \end{pmatrix} - N^{1/2} \begin{pmatrix} V_{+w,re} \\ V_{-w,re} \\ V_{+w,im} \\ V_{-w,im} \end{pmatrix}, \quad (2.78)
\end{aligned}$$

где действительные и мнимые части были разделены,  $\Delta E_{bk,b'k'} = \delta_{k,k'} \delta_{b,b'} (\varepsilon_b - \varepsilon_k)$ ,

$N_{bk,b'k'} = \delta_{k,k'} \delta_{b,b'} n_{k'}$ ,  $V_{bk}^{\pm w} = \langle \varphi_b^{(0)} | V_{ext,\pm w} | \varphi_k^{(0)} \rangle$  и  $K$  - Хартри-обменно-

корреляционный матричный элемент (2.77). Нелинейность устранена, выражение (2.78) является линейным уравнением. Если первое слагаемое в правой стороне переместить влево:

$$\left[ \begin{pmatrix} -\Delta E - \odot & -\odot & -\eta & 0 \\ \odot & \Delta E + \odot & 0 & -\eta \\ \eta & 0 & -\Delta E - \odot & \odot \\ 0 & \eta & -\odot & \Delta E + \odot \end{pmatrix} - wI \right] \times \begin{pmatrix} B^{(+w, re)} \\ B^{(-w, re)} \\ B^{(+w, im)} \\ B^{(-w, im)} \end{pmatrix}, \quad (2.79)$$

$$= -N \begin{pmatrix} -V_{+w, re} \\ V_{-w, re} \\ -V_{+w, im} \\ V_{-w, im} \end{pmatrix}$$

где  $\odot = N^{1/2}KN^{1/2}$ ,  $B = N^{1/2}C$ .

В пределе, когда параметр времени жизни  $\eta$  стремится к нулю (бесконечное время жизни), можно найти взаимодействующие резонансные частоты путем нахождения особенности (сингулярности) матрицы. Получается следующее уравнение, из которого находят собственные значения:

$$\left[ \begin{pmatrix} -\Delta E - \odot & -\odot \\ \odot & \Delta E + \odot \end{pmatrix} - wI \right] \begin{pmatrix} -B^{(+w, re)} \\ B^{(-w, re)} \end{pmatrix} = 0. \quad (2.80)$$

Из данного уравнения можно получить уравнения Касиды (уравнение собственных значений):

$$\Delta E^2 + 2\Delta E^{1/2}N^{1/2}KN^{1/2}\Delta E^{1/2} = w^2I. \quad (2.81)$$

Собственные вектора  $F$  уравнений Касиды могут быть использованы для расчета силы отклика на внешнее поле. Поляризуемость может быть записана таким образом:

$$\alpha_{\gamma\delta}(w) = \mu_\gamma N^{1/2} \Delta E^{1/2} \sum_k F_k (w_k^2 - w^2)^{-1} F_k^\tau \Delta E^{1/2} N^{1/2} \mu_\delta, \quad (2.82)$$

где  $\mu_\delta$  - оператор дипольного момента в направлении  $\delta$  с матричными элементами в базисе частица-дырка  $\mu_{\delta, ai} = \langle \varphi_a^{(0)} | r_\delta | \varphi_i^{(0)} \rangle$  [23].

### 3 Приближение GW. Уравнение Бете-Солпитера

Приближение GW и уравнение Бете-Солпитера применяются для описания одночастичных и двухчастичных возбуждений, для расчета энергии квазичастиц, спектров поглощения, зонной структуры твердых тел, свойств конечных систем.

#### 3.1 Приближение GW

Система из  $N$  взаимодействующих электронов описывается Гамильтонианом (в атомных координатах):

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.1)$$

где  $\mathbf{r}_i$  - координата электрона,  $V_{ext}$  - внешний потенциал, который учитывает взаимодействие с ядрами. Последнее слагаемое описывает Кулоновское взаимодействие между электронами.

Приближение основывается на концепции квазичастиц и методе функций Грина. Кулоновское отталкивание между электронами приводит к уменьшению отрицательного заряда вокруг данного электрона, электрон и положительный заряд экранирования вокруг него образуют квазичастицу, которая слабо взаимодействует с другими квазичастицами через экранирование, а не через голый кулоновской потенциал.

Математически квазичастицы описываются на основе одночастичной функции Грина  $G$ , чье точное определение требует знание собственной энергии квазичастицы  $\Sigma$ . Состояния квазичастиц не являются собственными состояниями Гамильтониана системы из  $N$  электронов, время их жизни конечно. Кроме того, экранирование может привести к «эффективной массе», которая отличается от массы частицы. Собственная энергия  $\Sigma$  является неэрмитовым, зависящий от энергии, нелокальным оператором, который описывает эффекты обмена и корреляции за пределами приближения Хартри.

Разность энергий между квазичастицей и «голой» частицей описывается собственной энергией  $\Sigma$ , которая должна учитывать все обменные и корреляционные эффекты за пределами приближения Хартри. Точное определение собственной энергии для реальных систем не представляется возможным. Для расчета энергий возбуждения в металлах, полупроводниках и изоляторах используется динамически экранированное взаимодействие или приближение GW (разработано Хединым (Hedin) [14]). В этом приближении собственная энергия  $\Sigma$  расширяется линейно через экранированное взаимодействие  $W$ :

$$\Sigma \approx GW. \quad (3.2)$$

В многочастичной теории возмущений энергия квазичастиц и волновые функции определяются, решая уравнение, подобное уравнению Шредингера. Уравнение, которое описывает поведение квазичастицы называется квазичастичное уравнение. Пренебрегая спиновыми степенями свободы оно может быть записано в виде:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H + V_{ext} \right] \Psi_i(\mathbf{r}, w) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w) \Psi_i(\mathbf{r}', w) = E_i(w) \Psi_i(\mathbf{r}, w). \quad (3.3)$$

где  $w = E_i(w)$ ,  $V_{ext}$  - внешний потенциал от ионов,  $\Psi_i$  и  $E_i$  - волновая функция и энергия квазичастицы соответственно,  $V_H$  - электростатический потенциал Хартри электронов с электронной плотностью  $n(\mathbf{r}')$ :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.4)$$

В твердом теле индекс  $i$  представляет собой волновой вектор  $\mathbf{k}$  и указатель зоны  $n$ .

Свойства квазичастицы, такие как энергия, времена жизни, средние значения одночастичных операторов (плотность и полная энергия системы многих тел) определяются одночастичной функцией Грина. Функция Грина  $G$  также называется одночастичным пропагатором. Одночастичная упорядоченная по времени функция Грина определяется как:

$$\begin{aligned}
G(1,2) &= -i\langle N | T[\psi(1)\psi'(2)] | N \rangle \\
&= \begin{cases} -i\langle N | [\psi(1)\psi'(2)] | N \rangle, t_1 > t_2, \\ i\langle N | [\psi'(2)\psi(1)] | N \rangle, t_1 < t_2 \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.5}$$

где  $\psi$  - фермиевский оператор уничтожения частиц,  $\psi'$  - соответствующий оператор создания частиц, где  $1 \equiv (\mathbf{r}_1, \sigma_1 = \pm \frac{1}{2}, t_1)$ ,  $2 \equiv (\mathbf{r}_2, \sigma_2 = \pm \frac{1}{2}, t_2)$ ,  $T$  - оператор временного упорядочения. Когда  $t_1 > t_2$ , описывается распространение частицы, добавленной к многочастичной системе,  $t_1 < t_2$  - описывается распространение дырки. Функция Грина  $G(1,2)$  называется пропагатором, так как описывает амплитуду вероятности для распространения электрона из положения  $\mathbf{r}_2$  в момент времени  $t_2$  в положение  $\mathbf{r}_1$  в момент времени  $t_1$ . То есть функция Грина описывает динамику  $N \rightarrow N \pm 1$  возбуждений в системе  $N$  электронов.

Многочастичный Гамильтониан (3.1) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
H &= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \psi'(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \psi'(\mathbf{r}) V_{ext} \psi(\mathbf{r}) \\
&+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi'(\mathbf{r}) \psi'(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{3.6}$$

со слагаемыми соответственно: кинетическим, взаимодействия с внешним полем и межэлектронного взаимодействия.

Из уравнения движения Гейзенберга:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H, \psi], \tag{3.7}$$

можно получить уравнение движения:

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - H_0(1) \right] G(1,2) - \int d3 \Sigma(1,3) G(3,2) = \delta(1,2), \tag{3.8}$$

где:

$$H_0(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_{ext}(1) + V_H(1). \tag{3.9}$$



Если  $\Sigma = 0$ , то получается уравнение для невзаимодействующей функции Грина  $G^0$ :

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t_1} - H_0(1) \right] G^0(1,2) = \delta(1,2). \quad (3.10)$$

Из уравнений (3.8) и (3.10) получается уравнение:

$$G(1,2) = G^0(1,2) + \int d(3,4) G^0(1,3) \Sigma(3,4) G(4,2), \quad (3.11)$$

которое представляет собой уравнение Дайсона для функции Грина.

В спектральном представлении функция Грина:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w) = \sum_i \frac{\Psi_i(\mathbf{r}, w) \Psi_i^*(\mathbf{r}', w)}{w - E_i(w)}, \quad (3.12)$$

где  $\Psi_i$ ,  $E_i$  - решение уравнения (3.3).

Мнимая часть функции Грина определяет спектральную функцию  $A$ , связанную со спектром фотоэмиссии:

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w) = \pi^{-1} |\text{Im}\{G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w)\}|. \quad (3.13)$$

Невзаимодействующая функция Грина:

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', w) = \sum_i \frac{\phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}')}{w - \varepsilon_i}, \quad (3.14)$$

где  $\varepsilon_i$  - собственные значения одной частицы,  $i$  - обозначает невзаимодействующие состояния. Спектральная функция представляет собой ряд  $\delta$  - функций собственных значений Гамильтониана невзаимодействующих электронов.

С использованием уравнения Дайсона (3.11), используя  $E_i = \varepsilon_i + \text{Re}\{\Sigma\} + i \text{Im}\{\Sigma\}$ , получается [32]:

$$A(w) = \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{\text{Im}\{\Sigma(w)\}}{|w - \varepsilon_i - \text{Re}\{\Sigma(w)\}|^2 + |\text{Im}\{\Sigma(w)\}|^2}. \quad (3.15)$$

### 3.1.1 Уравнения Хедина

Способ нахождения собственной энергии  $\Sigma$  был предложен Хединым [14] и содержит систему из пяти уравнений, которая решается итеративно:

$$\Sigma(1,2) = i \int d(34)G(1,3)\Gamma(3,2,4)W(4,1^+), \quad (3.16)$$

$$G(1,2) = G^0(1,2) + \int d(34)G^0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2), \quad (3.17)$$

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) + \int d(4567) \frac{\delta\Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)} G(4,6)G(7,5)\Gamma(6,7,3), \quad (3.18)$$

$$W(1,2) = \nu(1,2) + \int d(34)\nu(1,3)P(3,4)W(4,2), \quad (3.19)$$

$$\tilde{P}(1,2) = -i \int d(34)G(1,3)G(4,1^+)\Gamma(3,4,2), \quad (3.20)$$

где  $1^+ = (\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1 + \delta)$ , где  $\delta$  - положительная бесконечно малая величина,  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ ,

неприводимая поляризуемость:

$$\tilde{P}(1,2) = \frac{\delta n(1)}{\delta U(2)} = \frac{\delta n(1)}{\delta(V_{ext}(2) + V_H(2))}, \quad (3.21)$$

$W$  - экранированное взаимодействие, вершинная функция:

$$\Gamma(1,2,3) = -\frac{\delta G^{-1}(1,2)}{\delta U(3)} = \delta(1,2)\delta(1,3) + \frac{\delta\Sigma(1,2)}{\delta U(3)}. \quad (3.22)$$

Если диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon = \delta(1,2) - \int d3\nu(1,3)P(3,2). \quad (3.23)$$

тогда уравнение экранирования (3.19) становится:

$$W = \varepsilon^{-1}\nu, \quad (3.24)$$

связывая экранирование и голое кулоновское взаимодействие  $\nu$ .

Приводимая поляризуемость связана с неприводимой:

$$P = \tilde{P} + \tilde{P}\nu P. \quad (3.25)$$

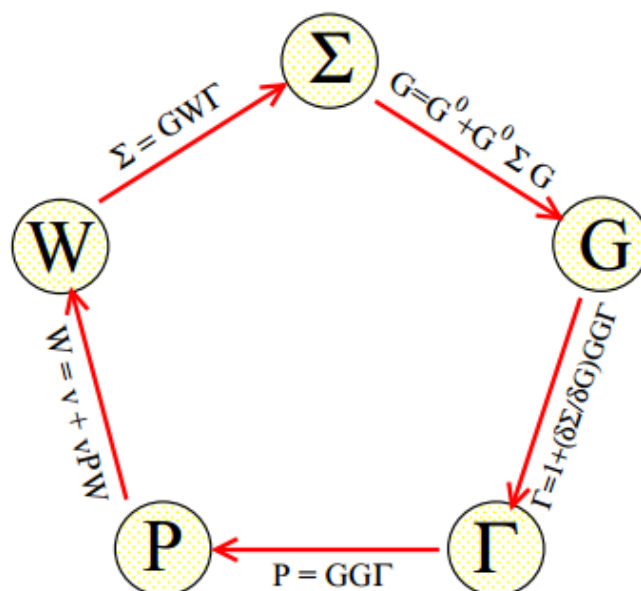


Рисунок 3.1 - Пентагон Хедина

На рисунке 3.1 изображен пентагон Хедина, который определяет порядок решения уравнений (3.16-3.20). Решение начинается с верхней части со значения собственной энергии  $\Sigma = 0$ . Получают по порядку: на первом шаге функцию Грина  $G^0$ , вершинную функцию  $\Gamma$  (на первом шаге только дельта-функция), поляризуемость  $P^0$  (для независимых частиц или в рамках приближения хаотических фаз (RPA)), экранирование  $W^0 = W^{RPA}$ , затем получается собственная энергия  $\Sigma = iG^0W^0$ . Этот процесс должен продолжаться до тех пор пока не будет достигнуто самосогласование, но, на практике, полное самосогласованное решение уравнений Хедина не находится. Реальные расчеты обычно останавливаются после первого круга или до самосогласованного расчета сокращенного количества уравнений. Эти приближения соответственно называются несамосогласованным и самосогласованным приближением GW [32].

### 3.1.2 Стандартное приближение GW

В несамосогласованном приближении GW функция  $\Gamma$  равна:

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3). \quad (3.26)$$

На практике в качестве стартовой точки выбирается функция  $G^0$ , которая может быть получена из решения уравнений Кона-Шэма. После того, как функция  $G^0$  найдена, рассчитывается функция  $P^0$ , далее  $W^0$  и собственная энергия  $\Sigma^{GW} = G^0 W^0$ :

$$P^0(1,2) = -iG^0(1,2)G^0(2,1^+), \quad (3.27)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int d(3,4)v(1^+,3)P^0(3,4)W^0(4,2), \quad (3.28)$$

$$\Sigma(1,2) = iG^0(1,2)W^0(1^+,2). \quad (3.29)$$

Полученную собственную энергию можно использовать для расчета энергии квазичастиц с помощью квазичастичного уравнения (3.3). Волновые функции для квазичастиц и волновые функции в уравнениях Кона-Шэма похожи, поэтому для энергии квазичастицы можно записать:

$$E_i = \varepsilon_i + \langle \phi_i^{LDA} | \Sigma(E_i) - V_{XC}^{LDA} | \phi_i^{LDA} \rangle. \quad (3.30)$$

где  $\varepsilon_i$  - собственные значения Кона-Шэма. В стандартном приближении GW находят поправку GW в первом порядке относительно энергии Кона-Шэма:

$$E_i - \varepsilon_i = \frac{\langle \Sigma(\varepsilon_i) \rangle - \langle V_{XC} \rangle}{1 - \left\langle \frac{\partial \Sigma(w)}{\partial w} \Big|_{w=\varepsilon_i} \right\rangle} = Z_i [\langle \Sigma(\varepsilon_i) \rangle - \langle V_{XC} \rangle], \quad (3.31)$$

где  $Z_i$  - фактор перенормировки.

Стандартное приближение GW позволяет точно получить энергии возбуждения, ширину запрещенной зоны твердых тел, время жизни квазичастиц. Таким образом, основные этапы метода:

1. Вычисление основного состояния методом функционала плотности (например, LDA) и построение  $G^0$ ;

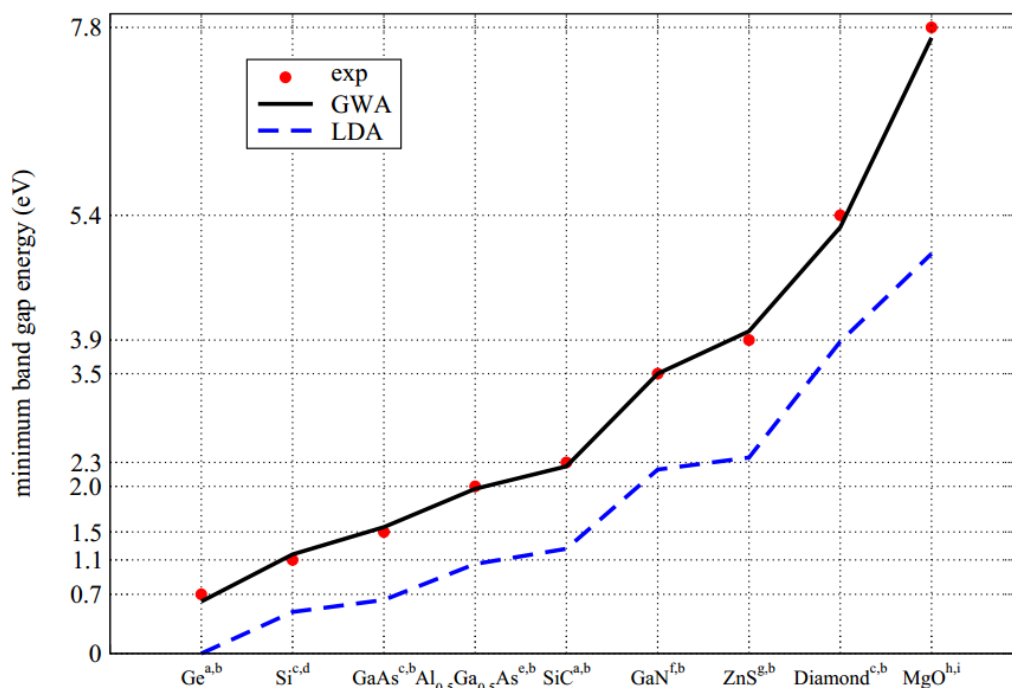


Рисунок 3.2 - Сравнение результатов вычисления ширины запрещенной зоны: exp – эксперимент, LDA – приближение локальной плотности [32]

2. Расчет  $P^0$ ,  $W^0$ ,  $\Sigma^{GW}$ ;
3. Расчет энергии квазичастиц.

### 3.1.3 Плазмонное приближение

При вычислении  $W = \varepsilon^{-1}v$  диэлектрическая проницаемость является частотно-зависимой матрицей. Плазмонное приближение (plasmon-pole model) состоит в замене элементов мнимой части матрицы частотной зависимости узкой частью пика Лоренца, что связано с плазмонными возбуждениями системы, так как  $-\text{Im}\{\varepsilon^{-1}\}$  является функцией потерь. Тогда диэлектрическая проницаемость в обратном пространстве:

$$\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \frac{\Omega_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}{w^2 - w_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^2(\mathbf{q})}, \quad (3.32)$$

где  $\Omega$  и  $w$  - параметры задающие силу и положение полюсов соответственно [32].

### 3.1.4 Функции отклика

Приводимая функция отклика  $P$  определяется как:

$$P(1,2) = \frac{\delta n(1)}{\delta V_{ext}(2)} = -i \frac{\delta G(1,1^+)}{\delta V_{ext}(2)}, \quad (3.33)$$

и представляет собой изменение индуцированной плотности при изменении внешнего поля  $V_{ext}$ . Неприводимая поляризуемость  $\tilde{P}$  определяется как:

$$\tilde{P}(1,2) = \frac{\delta n(1)}{\delta U(2)} = -i \frac{\delta G(1,1^+)}{\delta(V_{ext}(2) + V_H(2))}, \quad (3.34)$$

то есть как изменение индуцированной плотности при изменении полного потенциала, в данном случае внешнего и Хартри. Обратная диэлектрическая проницаемость:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{-1}(1,2) &= \frac{\delta U(1)}{\delta V_{ext}(2)} = \delta(1,2) + \int d3v(1,3) \frac{\delta n(3)}{\delta V_{ext}(2)}. \\ &= \delta(1,2) + \int d3v(1,3) P(3,2) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Используя соотношение между  $P$  и  $\tilde{P}$  можно получить, что:

$$\varepsilon^{-1}(1,2) = (1 - v\tilde{P})^{-1}. \quad (3.36)$$

Поляризуемость в приближении GW-RPA:

$$\chi_{GW}^0(\mathbf{G}; \mathbf{G}', w) = 2 \sum_{i,j} \frac{\langle \phi_i | \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \exp(-i\mathbf{G}'\mathbf{r}') | \phi_i \rangle}{w - (E_j - E_i) + i\eta}. \quad (3.37)$$

Несмотря на то, что в приближении GW достаточно точно рассчитываются энергетические уровни и спектры фотоэмиссии, спектры нейтральных возбуждений получаются неточными. На рисунке 3.2 изображен спектр поглощения кристалла кремния полученный в разных приближениях и экспериментальные значения. Ошибка в приближении GW связана с тем, что это приближение описывает добавление или удаление электрона (дырки), но при нейтральных возбуждениях

число электронов (дырок) остается постоянным. При поглощении света образуется электрон и дырка, таким образом нужно описывать двухчастичные возбуждения. В приближении GW это сделать невозможно, так как исключается любое взаимодействие электрона  $G(1,2)$  и дырки  $G(2,1^+)$  [32]

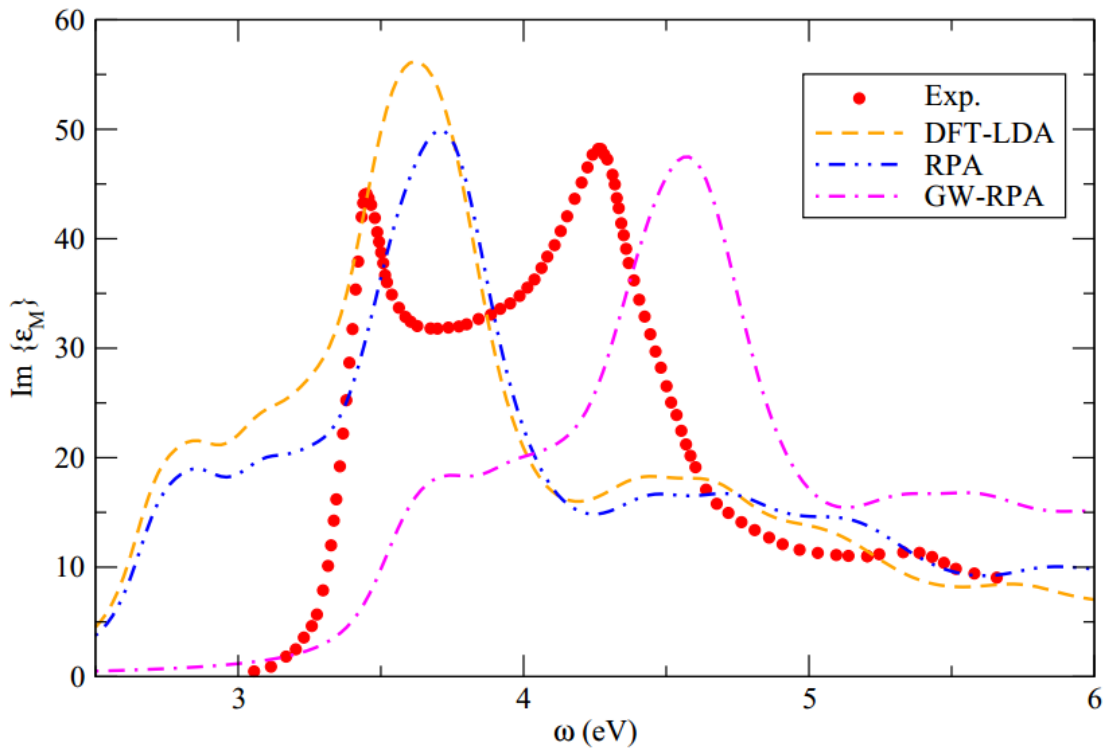


Рисунок 3.2 - Спектр поглощения твердого кремния: сравнение результатов, полученных в приближениях LDA, RPA, GW-RPA с экспериментом [32]

### 3.2 Уравнение Бете-Солпитера

Процессы двухчастичных возбуждений описываются с помощью двухчастичной функции Грина:

$$G(1,2,3,4) = (-i)^2 \langle N | T[\psi(1)\psi(3)\psi'(4)\psi'(2)] \rangle. \quad (3.38)$$

Введем 4-точечную (приводимую) поляризуемость:

$$L(1,2,3,4) = L^0(1,2,3,4) - G(1,2,3,4), \quad (3.39)$$

где поляризуемость для независимых дырки и электрона:

$$L^0(1,2,3,4) = iG(1,3)G(2,4), \quad (3.40)$$

описывает распространение электроны и дырки по отдельности.

Для функций  $L$  и  $\bar{L}$  выполняются уравнения Дайсона, которые известны, как уравнения Бете-Солпитера (BSE):

$$L(1,2,3,4) = L^0(1,2,3,4) - \int d(5678)L^0(1,2,5,6)K(5,6,7,8)L(7,8,3,4), \quad (3.41)$$

$$\bar{L}(1,2,3,4) = L^0(1,2,3,4) - \int d(5678)L^0(1,2,5,6)\bar{K}(5,6,7,8)\bar{L}(7,8,3,4), \quad (3.42)$$

где  $K$  и  $\bar{K}$ :

$$K(5,6,7,8) = \delta(5,6)\delta(7,8)v(5,7) + i\Xi(5,6,7,8), \quad (3.43)$$

$$\bar{K}(5,6,7,8) = \delta(5,6)\delta(7,8)\bar{v}(5,7) + i\Xi(5,6,7,8), \quad (3.44)$$

а  $\Xi$  определяется как:

$$\Xi(1,2,3,4) = \frac{\delta\Sigma(1,3)}{\delta G(2,4)}. \quad (3.45)$$

Связь с неприводимой поляризуемостью производится через 4-точечное расширение с кулоновским потенциалом  $v(1,2,3,4) = \delta(1,2)\delta(3,4)v(1,3)$ :

$$\bar{L}(1,2,3,4) = \tilde{L}(1,2,3,4) - \int d(5678)\tilde{L}(1,2,3,4)\bar{v}(5,6,7,8)\bar{L}(7,8,3,4), \quad (3.46)$$

$$L(1,2,3,4) = \tilde{L}(1,2,3,4) - \int d(5678)\tilde{L}(1,2,3,4)v(5,6,7,8)L(7,8,3,4). \quad (3.47)$$

Уравнения (3.46-3.47) в сочетании с:

$$\tilde{L}(1,2,3,4) = L^0(1,2,3,4) + i\int d(5678)L^0(1,2,5,6)\Xi(5,6,7,8)\tilde{L}(7,8,3,4), \quad (3.48)$$

дают уравнения (3.41-3.42).

Макроскопическая диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v(\mathbf{q}) \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \bar{L}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}', \omega), \quad (3.49)$$

а ее мнимая часть задает спектр поглощения. Спектр характеристических потерь энергии электронами (EELS) задается уравнением (3.49), если произвести замену  $\bar{L}$  на  $L$ .



В выражении (3.43) ядро  $K$  состоит из двух слагаемых: 4-точечного Кулоновского взаимодействия, также называемого электронно-дырочным обменом, а второе слагаемое – изменение собственной энергии в зависимости от изменения функции Грина. В приближении GW собственная энергия  $\Sigma = iG(1,2)W(2,1)$ , что приводит к:

$$K(1,2,3,4) = \delta(1,2)\delta(3,4)\bar{v}(1,3) - \delta(1,3)\delta(2,4)W(1,2), \quad (3.50)$$

где не учитывали изменение экранирования вследствие возбуждения,  $\bar{v}$  - означает, что Кулоновские взаимодействия должны быть взяты без дальнедействующего компонента Фурье при  $\mathbf{G} = 0$  [32]:

$$\begin{cases} \bar{v}(\mathbf{q}) = v(\mathbf{q}), \mathbf{q} \neq 0 \\ \bar{v}(\mathbf{q} = 0) = 0 \end{cases} \quad (3.51)$$

### 3.2.1 Эффективные двухчастичные уравнения

Четыре переменные времени, которые неявно содержатся в 4-точечной поляризуемости, могут сведены к одной, рассматривая распространение и взаимодействие двух частиц, электрона и дырки, как одновременное и мгновенное, что соответствует, что  $(t_2 = t_1^+; t_4 = t_3^+)$  и  $W(1,2) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\delta(t_1 - t_2)$ . Таким образом, благодаря преобразованию Фурье, мы имеем:

$$L(1,2,3,4) \rightarrow L(1,2,3,4 | w), \quad (3.52)$$

$$\bar{L}(1,2,3,4) \rightarrow \bar{L}(1,2,3,4 | w), \quad (3.53)$$

где цифры в скобках указывают только на пространственные и спиновые переменные, но не на время.

Определим поляризуемость в переходном пространстве через пары одночастичных волновых функций (то есть переходы):

$$L_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 L(1,2,3,4) \phi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{n_3}^*(\mathbf{r}_3) \phi_{n_4}(\mathbf{r}_4), \quad (3.54)$$

где индекс  $n$  включает зону и волновой вектор. Тогда уравнения (3.41-3.42) перейдут в:

$$\bar{L}_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = L_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^0 + L_{(n_1 n_2)(n_5 n_6)}^0 K_{(n_5 n_6)(n_7 n_8)} \bar{L}_{(n_7 n_8)(n_3 n_4)}. \quad (3.55)$$

Если  $\phi$  - это волновые функции Кона-Шэма, то:

$$L_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^0 = \frac{(f_{n_2} - f_{n_1}) \delta_{n_1, n_3} \delta_{n_2, n_4}}{E_{n_2} - E_{n_1} - w - i\eta}, \quad (3.56)$$

где  $\eta$  - небольшой сдвиг для того, чтобы избежать расхождения в знаменателе.

Если решить уравнение (3.55), то:

$$\bar{L}_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \left[ \frac{1}{1 - L^0 K^0} \right] L^0 = \Pi L^0, \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} &= \left[ (E_{m_2} - E_{m_1} - w) \delta_{m_1, m_3} \delta_{m_2, m_4} \right. \\ &\times \left. (f_{m_1} - f_{m_2}) K_{(m_1 m_2)(m_3 m_4)} \right]_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{-1} (E_{m_2} - E_{m_1} - w). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Можно определить двухчастичный или экситонный Гамильтониан:

$$H_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{2p} = (E_{n_2} - E_{n_1}) \delta_{n_1, n_3} \delta_{n_2, n_4} + (f_{n_1} - f_{n_2}) K_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}, \quad (3.58)$$

тогда уравнение (3.56) станет:

$$\bar{L}_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \left[ H^{2p} - Iw \right]_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{-1} (f_{n_3} - f_{n_4}), \quad (3.59)$$

$$I = \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_3, n_4}. \quad (3.60)$$

Структура экситонного Гамильтониана весьма сложна, используется Гамильтониан такого вида:

$$H^{2p, exc} = \begin{pmatrix} H_{(vc)(v'c')}^{2p, reso} & K_{(vc)(c'v')}^{coupling} \\ -\left[ K_{(vc)(c'v')}^{coupling} \right]^* & -\left[ H_{(vc)(v'c')}^{2p, reso} \right]^* \end{pmatrix}, \quad (3.61)$$

где  $v, v'$  - занятые состояния Кона-Шэма,  $c, c'$  - свободные состояния,  $K_{(vc)(c'v')}^{coupling}$  - соединительная часть, которая смешивает положительные и отрицательные частоты переходов, в приближении Тамма-Данкова эта часть равна нулю. Матрица  $H_{(vc)(v'c')}^{2p, reso}$

связана только с положительными частотами переходов и называется резонансным членом:

$$H_{(vc)(v'c')}^{2p,reso} = (E_c - E_v) \delta_{v,v'} \delta_{c,c'} + K_{(vc)(v'c')}, \quad (3.62)$$

а четвертый член матрицы – антирезонансный.

Представим обратный экситонный Гамильтониан в спектральном представлении:

$$\left[ H^{2p,exc} - Iw \right]_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{-1} = \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{A_{\lambda}^{(n_1 n_2)} S_{\lambda \lambda'}^{-1} A_{\lambda'}^{*(n_3 n_4)}}{E_{\lambda}^{exc} - w}, \quad (3.63)$$

система собственных векторов и собственных значений определяется из двухчастичного уравнения Шредингера для экситонной системы:

$$H_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)}^{2p,exc} A_{\lambda}^{(n_3 n_4)} = E_{\lambda}^{exc} A_{\lambda}^{(n_1 n_2)}. \quad (3.64)$$

Матрица перекрытия задается как:

$$S_{\lambda \lambda'} = \sum_{n_1 n_2} A_{\lambda}^{*(n_1 n_2)} A_{\lambda'}^{(n_1 n_2)}. \quad (3.65)$$

Данное приближение приводит к тому, что экситонные собственные значения  $E_{\lambda}^{exc}$  реальные, а возбуждение имеет бесконечное время жизни. Поляризация находится после нахождения экситонных собственных значений как:

$$\bar{L}_{(n_1 n_2)(n_3 n_4)} = \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{A_{\lambda}^{(n_1 n_2)} S_{\lambda \lambda'}^{-1} A_{\lambda'}^{*(n_3 n_4)}}{E_{\lambda}^{exc} - w}, \quad (3.66)$$

которую можно поставить в (3.49):

$$\varepsilon_M(w) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \nu_0(\mathbf{q}) \sum_{\lambda} \frac{\left| \sum_{(n_1 n_2)} \langle n_1 | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) | n_2 \rangle A_{\lambda}^{(n_1 n_2)} \right|^2}{E_{\lambda}^{exc} - w - i\eta}. \quad (3.67)$$

Выражение (3.67) хорошо подходит для расчета спектров поглощения полупроводников. Обнуление соединительной части не приводит к ошибкам в

спектре поглощения, но для спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS) данное соединительное слагаемое нужно учитывать.

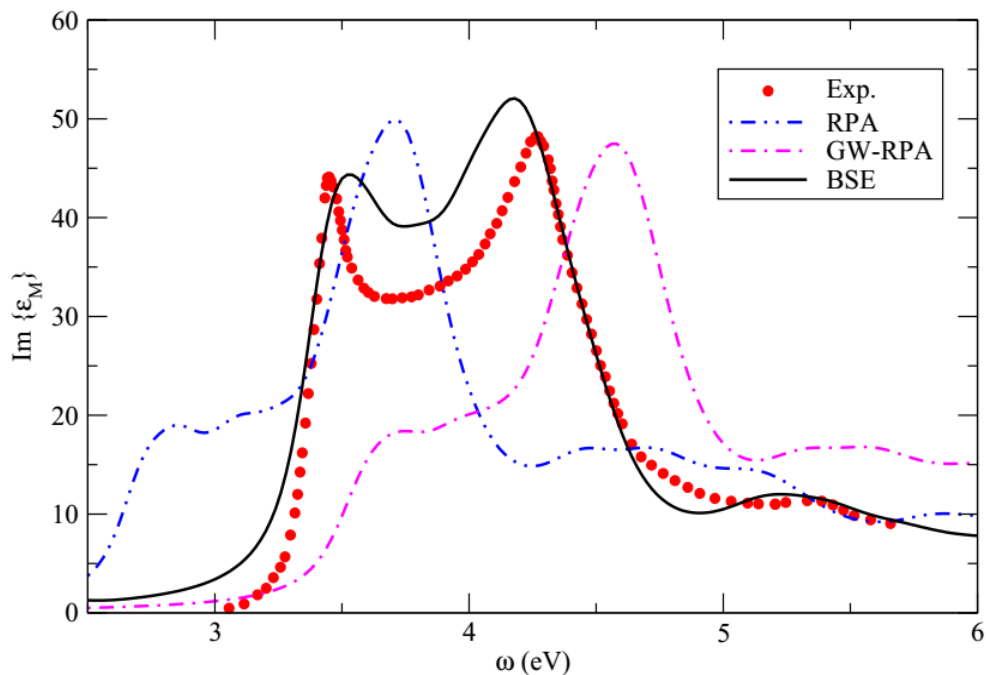


Рисунок 3.3 - Спектр поглощения твердого кремния: сравнение результатов, полученных с использованием BSE с другими методами (RPA, GW-RPA) и из эксперимента [32]

На рисунке 3.3 изображен спектр поглощения кристаллического кремния, который получался разными методами, в том числе и с использованием уравнений Бете-Солпитера [32].

## 4 Неэмпирическая молекулярная динамика

Классическая молекулярная динамика использует predetermined потенциалы, которые основаны на эмпирических данных или на независимых электронных структурных вычислениях, и применяется для исследования многочастичных систем.

В методе молекулярной динамики главным является вопрос, как описать межатомные взаимодействия. Традиционно в молекулярной динамике определяют эти потенциалы заранее. Как правило, полное взаимодействие разбито на взаимодействия двух тел, трех тел и многих тел, дальнодействующие и короткодействующие, которые представлены подходящими функциональными формами.

Однако, использование фиксированного модельного потенциала предполагает серьезные недостатки. Например, системы, содержащие много различных атомов или типов молекул приводят к большому числу различных межатомных взаимодействий, которые должны параметризоваться. В других системах электронная структура изменяется качественно в ходе моделирования. Такие системы можно назвать «химически сложными». Кроме того, существуют и практические сложности: потенциалы взаимодействия для определенной системы в случае каких-либо изменений приходится заново параметризовать.

Традиционная молекулярная динамика и методы определения электронной структуры были расширены семейством методов, которые называют неэмпирической (*ab initio*) молекулярной динамикой (AIMD). Другие названия - молекулярная динамика из первых принципов (FPMD), молекулярная динамика Кара и Паринелло (Car-Parrinello MD), «на лету», прямая, расширенного Лагранжиана (ELMD), Гельман-Феймана (Hellmann-Feynman MD), кванто-химическая, квантовая (QMD), функционала плотности (DFMD), со свободным потенциалом и т. д.

Основной идеей, лежащей в основе неэмпирической молекулярной динамики, является вычисление силы, действующей на ядра из расчетов электронной

структуры, которые выполнены «на лету» в процессе моделирования молекулярной динамики. Электронные переменные не представлены фиксированными потенциалами заранее, а являются активными степенями свободы в процессе моделирования. То есть, если электронная структура резко меняется во время динамики, то она может легко обрабатываться методом молекулярной динамики. Это означает, что теперь не разрабатывается потенциал взаимодействия, а необходимо решать уравнение Шредингера с каким-либо приближением.

Нестационарное уравнение Шредингера в сочетании со стандартным Гамильтонианом для электронных  $\mathbf{r}_i$  и ядерных  $\mathbf{R}_I$  степеней свободы:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = H \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t), \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Разделим ядерные и электронные вклады в полной волновой функции  $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t)$ :

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \approx \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \chi(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{E}_e(t') \right], \quad (4.3)$$

где ядерные  $\chi$  и электронные волновые функции  $\Psi$  отдельно нормализованы к единице в каждый момент времени, то есть  $\langle \chi; t | \chi; t \rangle = 1$  и  $\langle \Psi; t | \Psi; t \rangle = 1$ . Фазовый фактор  $\tilde{E}_e$  введен для удобства:

$$\tilde{E}_e = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \chi^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) H_e \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \chi(\{\mathbf{R}_I\}; t). \quad (4.4)$$

Это приближение называют одно-детерминантным подходом для полной волновой функции.

Подстановка (4.3) в (4.1) и (4.2) дает следующие соотношения:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left\{ \int d\mathbf{R} \chi^* (\{\mathbf{R}_I\}; t) V_{n-e} (\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}\}) \chi (\{\mathbf{R}_I\}; t) \right\} \Psi, \quad (4.5)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int d\mathbf{r} \Psi^* (\{\mathbf{r}_I\}; t) H_e (\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}\}) \Psi (\{\mathbf{r}_I\}; t) \right\} \chi, \quad (4.6)$$

Этот набор связанных нестационарных уравнений Шредингера определяет основы метода нестационарного самосогласованного поля (TDSCF). Электроны и ядра движутся квантово-механически в нестационарном потенциале, то есть самосогласованно получены средние поля, заданные выражениями в фигурных скобках.

Представим ядра как классические точечные частицы. Для это перепишем волновую функцию для ядер:

$$\chi (\{\mathbf{R}_I\}; t) = A (\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp[iS (\{\mathbf{R}_I\}; t) / \hbar], \quad (4.7)$$

где  $A$  - амплитудный, а  $S$  - фазовый факторы, которые оба реальные, а  $A > 0$  в полярном представлении. После преобразования ядерной волновой функции в уравнении (4.6), уравнения нестационарного самосогласованного поля:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A}, \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} A (\nabla_I^2 S) = 0, \quad (4.9)$$

уравнение (4.8) в классическом пределе  $\hbar \rightarrow 0$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = 0. \quad (4.10)$$

Получающееся уравнение теперь изоморфно к уравнениям движение в формулировке Гамильтона-Якоби классической механики:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H (\{\mathbf{R}_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0. \quad (4.11)$$

Можно записать уравнение движения Ньютона для классических ядер:

$$M_I \mathbf{R}(t) = -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = -\nabla_I V_e^E(\{\mathbf{R}_I(t)\}). \quad (4.12)$$

Таким образом ядра перемещаются согласно классической механике в эффективном потенциале  $V_e^E$  за счет электронов. Этот потенциал является функцией только ядерных позиций во время  $t$  в результате усреднения  $H_e$  по электронным степеням свободы, то есть, вычисляя ее квантово-математическое ожидание  $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$  и сохраняя при этом ядерные позиции фиксированными на их мгновенных значениях  $\mathbf{R}_I(t)$ .

Однако ядерная волновая функция все еще есть в уравнении нестационарного самосогласованного поля для электронных степеней свободы и должны быть заменена положениями ядер для совместимости. В классическом пределе получается нестационарное волновое уравнение для электронов:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \Psi \\ &= H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Теперь  $H_e$  и  $\Psi$  зависят параметрически от классических ядерных положений  $\{\mathbf{R}_I(t)\}$  во время  $t$  через  $V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\})$ .

Такой метод, основанный на решении уравнений (4.12) и (4.13) иногда называют молекулярная динамика Эренфеста (Ehrenfest). В данном случае только ядра ведут себя как классические частицы, тогда как электроны рассматриваются как квантовые объекты. В данном методе могут быть описаны переходы между электронными состояниями. Если расширить электронную волновую функцию  $\Psi$  через волновую функцию многих электронных состояний  $\Psi_k$  с комплексным коэффициентом  $\{c_k(t)\}$ :

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}). \quad (4.14)$$



В этом случае коэффициенты  $\{|c_k(t)|^2\}$  ( $\sum_k |c_k(t)|^2 \equiv 1$ ) явно описывают развитие во времени занятости различных состояний. Один возможный набор для базисных функций  $\{\Psi_k\}$  - это адиабатический базис, полученный из решения стационарного электронного уравнения Шредингера:

$$H_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})\Psi_k = E_k(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}). \quad (4.15)$$

Дальнейшее упрощение может быть произведено, ограничивая полную электронную волновую функцию  $\Psi$  таким образом, чтобы она была волновой функцией основного состояния  $\Psi_0$  Гамильтониана  $H_e$  в каждый момент времени согласно (4.14) и (4.15). Данное приближение будет хорошим, если разность энергий между  $\Psi_0$  и первым возбужденным состоянием  $\Psi_1$  больше, чем тепловая энергия  $k_B T$ . В этом пределе ядра перемещаются согласно (4.12) на единственной поверхности потенциальной энергии:

$$V_e^E = \int d\mathbf{r} \Psi_0^* H_e \Psi_0 \equiv E_0(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (4.16)$$

которая может быть рассчитана, путем решения стационарного электронного уравнения Шредингера (4.15) только для основного состояния:

$$H_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0. \quad (4.17)$$

Это приводит к отождествлению  $V_e^E \equiv E_0$ , то есть потенциал Эренфеста идентичен потенциалу Борна-Оппенгеймера в основном состоянии.

Следовательно, можно отделить задачу генерации ядерной динамики от задачи вычисления поверхности потенциальной энергии. На первом шаге вычисляется энергия в основном состоянии  $E_0$ , решая (4.17). На втором шаге находят глобальную поверхность потенциальной энергии, из которой могут быть аналитически получены градиенты. На третьем шаге решается уравнение движения Ньютона (4.12) для этой поверхности [6, 25, 26, 27].

## 4.1 Молекулярная динамика Эренфеста

Силы вычисляют, решая численно систему уравнений:

$$M_I \dot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = -\nabla_I \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = -\nabla_I \langle H_e \rangle = -\nabla_I V_e^E, \quad (4.19)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \right] \Psi = H_e \Psi. \quad (4.20)$$

Таким образом, избегают строительства поверхности потенциальной энергии с самого начала, решая нестационарное уравнение Шредингера «на лету». Это позволяет рассчитать силу из  $-\nabla_I \langle H_e \rangle$  для каждой ядерной конфигурации  $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ , произведенной молекулярной динамикой.

Уравнения движения, используя (4.15) и (4.14):

$$M_I \dot{\mathbf{R}}(t) = \sum_k |c_k(t)|^2 \nabla_I E_k - \sum_{k,l} c_k^* c_l (E_k - E_l) \mathbf{d}_I^{kl}, \quad (4.21)$$

$$i\hbar \dot{c}_k(t) = c_k(t) E_k - i\hbar \sum_{l} c_l(t) \mathbf{R}_I \mathbf{d}_I^{kl}, \quad (4.22)$$

где соединительные элементы:

$$\mathbf{d}_I^{kl}(\{\mathbf{R}_I(t)\}) = \int d\mathbf{r} \Psi_k^* \nabla_I \Psi_l, \quad (4.23)$$

если  $d_I^{kk} \equiv 0$ . Метод Эренфеста включает в себя неадиабатические переходы между различными электронными состояниями  $\Psi_k$  и  $\Psi_l$  в пределах классического движения ядер и приближения среднего поля метода нестационарного самосогласованного поля (TDSCF) для электронной структуры.

Ограничение на одно электронное состояние в (4.14), которое в большинстве случаев является основным состоянием  $\Psi_0$ , приводит к:

$$M_I \dot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle, \quad (4.24)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = H_e \Psi_0, \quad (4.25)$$

частному случаю уравнений (4.19) и (4.20), Гамильтониан  $H_e$  зависит от времени через ядерные координаты  $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ .

Молекулярная динамика Эренфеста является самым старым методом молекулярной динамики «на лету» и, как правило, используется для задач столкновения и рассеивания. Она никогда не используется для систем со многими активными степенями свободы, типичных для задач в средах в конденсированном состоянии [6, 25, 26, 27].

## 4.2 Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера

Другим подходом включения электронной структуры в моделирование является прямое решение задачи статической электронной структуры на каждом шаге молекулярно-динамического моделирования для данного набора неподвижных позиций ядер в этот момент времени. Таким образом, расчет электронной структуры сводится к решению стационарной квантовой задачи, решая стационарное уравнение Шредингера, при этом ядра движутся согласно классической молекулярной динамике. Таким образом временная зависимость электронной структуры является следствием движения ядер. Метод молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера для основного электронного состояния определяется как:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle\}, \quad (4.26)$$

$$E_0 \Psi_0 = H_e \Psi_0. \quad (4.27)$$

Отличие от молекулярной динамики Эренфеста относительно ядерного уравнения движения в том, что минимум  $\langle H_e \rangle$  должен быть достигнут на каждом шаге молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера согласно (4.26). В динамике Эренфеста волновая функция, которая минимизировала  $\langle H_e \rangle$  первоначально, также останется в его соответствующем минимуме, так как ядра движутся согласно уравнению (4.24).

Ранние приложения молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера выполнялись в рамках полуэмпирической аппроксимации. Затем метод стал осуществляться в пределах аппроксимации Хартри-Фока. Метод функционала плотности значительно улучшил производительность расчетов в части электронной структуры [6, 25, 26, 27].

### 4.3 Молекулярная динамика Кара-Парринелло

Основная идея подхода Кара-Парринелло (Car-Parrinello) в использовании квантово-механическом адиабатическом разделении по времени быстрых электронных (квантовых) и медленных (классических) ядерных движений. Это достигается за счет превращения этого разделения в адиабатическое разделение по энергии согласно классической механике.

Для того, чтобы достичь этой цели, двухкомпонентная квантово-классическая задача отображается на двухкомпонентную классическую задачу с двумя отдельными энергетическими шкалами за счет потери явной временной зависимости динамики квантовой подсистемы. Энергия электронной подсистемы  $\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$  оценивается с некоторой волновой функцией  $\Psi_0$ , которая является функцией позиций ядер  $\{\mathbf{R}_I\}$ . Но в то же самое время энергию электронной подсистемы можно рассматривать как функционал волновой функции  $\Psi_0$ , и, таким образом, из набора одночастичных орбиталей  $\{\psi_i\}$ , используемых для построения этой волновой функции. В классической механике сила на ядрах получается из производной от функции Лагранжа относительно ядерных позиций. Функциональная производная по отношению к орбиталям может дать силу на орбиталях, учитывая соответствующий Лагранжиан.

Кара и Парринелло постулировали Лагранжиан вида:

$$L_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \mathbf{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle - \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \text{ограничения}, \quad (4.28)$$

где первые два слагаемых - кинетическая энергия ядер и электронов, третье слагаемое – потенциальная энергия электронов, а также ограничения на ортонормированность. Соответствующие уравнения движения Ньютона получаются из соответствующих уравнений Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (4.29)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \psi_i^*} = \frac{\partial L}{\partial \psi_i^*}, \quad (4.30)$$

как и в классической механике, но для ядерных позиций и орбиталей;

Уравнения движения Кара-Парринелло могут быть записаны в следующей форме:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \{ограничения\}, \quad (4.31)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \{ограничения\}, \quad (4.32)$$

где  $\mu_i (= \mu)$  - «фиктивные массы» или параметры инерции, назначенные по орбитальным степеням свободы.

Согласно уравнениям движения Кара-Парринелло ядра движутся при определенной (мгновенной) физической температуре  $\propto \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$ , а «фиктивная температура»  $\propto \sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  связана с электронными степенями свободы. В этой терминологии, «низкая электронная температура» или «холодные электроны» означает, что электронная подсистема близка к мгновенной минимальной энергии  $\min_{\{\psi_i\}} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$ , то есть к точной поверхности Борна-Оппенгеймера. Таким образом, волновая функция основного состояния, оптимизированная для начальной конфигурации ядер, будет оставаться вблизи к ее основному состоянию в процессе временной эволюции, если сохраняется достаточно низкая температура.

Остается задача отделения на практике ядерного и электронного движение таким образом, чтобы быстрая электронная подсистема оставалась холодной в течение долгого времени, но при этом следовала адиабатическим образом (или мгновенно) за медленным ядерным движением. Ядра находятся при гораздо более высокой температуре. Это можно достичь в нелинейной классической динамике через разъединение двух подсистем и квазиадиабатической эволюции по времени [6, 25, 26, 27].

## 5 Программный комплекс ABINIT

ABINIT – это программный комплекс, который позволяет, используя теорию функционала плотности, рассчитывать полную энергию, плотность зарядов и электронную структуру систем, состоящих из электронов и ядер (молекул и периодических твердых тел). Также ABINIT позволяет производить геометрическую оптимизацию, молекулярную динамику из первых принципов, рассчитывать зонную структуру твердых тел, использовать функции отклика, рассчитывать различные свойства молекул и твердых тел [1].

### 5.1 Начало работы

Для запуска необходимо создать файл с расширением `.files`, который содержит информацию о входных и выходных файлах (например, файл `tbase1_1.files` (рис. 5.1)).

```
tbase1_1.in  
tbase1_1.out  
tbase1_1i  
tbase1_1o  
tbase1_1  
01h.pspgth
```

Рисунок 5.1 - Содержание файла `tbase1_1.files`

Для запуска расчеты нужно выполнить набрав в командной строке: `abinit < tbase1_1.files > log`, где `log` – имя лог-файла.

На рисунке 5.2 приведен пример входного файла `t11.in`.

```

#задание ячейки
acell 10 10 10

#определение типов атомов
ntypat 1
znucl 1

#определение атомов
natom 2
typat 1 1
xcart
  -0.7 0.0 0.0
   0.7 0.0 0.0

#определение набора данных плоских волн
ecut 10.0

#определение сетки k-точек
kptopt 0
nkpt 1

#определение процедуры сходимости
nstep 10
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0
optforces 1

```

Рисунок 5.2 - Конфигурационный файл для расчета энергии молекулы водорода (share\abinit-test\tutorial\Input\tbase1\_1.in)

Во входном файле задаются параметры, которые соответствуют входным переменным [1].

## 5.2 Основные переменные

*accuracy* - настройка точности расчета, при это автоматически устанавливаются переменные *ecut*, *boxcutmin*, *fband*, *tolvrs*, *tolmxf*, *optforces*, *timopt*, *npulayit*, *nstep*, *prteig*, *prtden*, и если *usepaw* = 1, *pawecutdg*, *bxctmindg*, *pawxcdev*, *pawmixdg*, *pawovlp*, *pawnhatxc*. По умолчанию значение устанавливается равным 4, что соответствует вычислениям с высокой точностью.

*acell* – коэффициенты масштабирования примитивных векторов (*rprim*). По умолчанию в атомных единицах 3\*1 Бор, может быть указано в Ангстремах.



*angdeg* - задает углы между направлениями примитивных векторов элементарной ячейки (в градусах), альтернатива использованию входного массива *rprim*, используется совместно с *acell*.

*bdgw* – зоны, между которыми будет рассчитана GW корректировка.

*boxcenter* - определяет центральную часть коробки моделирования, используется только при расчетах в рамках нестационарной теории функционала плотности для вычисления силы осциллятора. Нужно задавать *boxcenter* так, чтобы он примерно соответствовал в центре кластера или молекулы.

*bs\_algorithm* – алгоритм Бете-Солпитера, по умолчанию параметр равен двум. Определяет алгоритм, используемый для расчета макроскопической диэлектрической функции: 1 - макроскопическая диэлектрическая получается путем выполнения прямой диагонализации экситонного Гамильтониана, 2 - итерационный метод Хэйдока, 3 – метод сопряженных градиентов.

*bs\_calctype* – тип расчета Бете-Солпитера. По умолчанию параметр равен 1 – использовать собственные значения Кона-Шэма и волновые функции, которые хранятся в KSS файлах, 2 - энергии считываются из внешнего файла GW, 3 - амплитуды и энергии квазичастиц будут считаны из файла QPS.

*bs\_coulomb\_term* - расчет Кулоновского члена, по умолчанию параметр равен 11.

*bs\_exchange\_term* – расчет обменного члена, по умолчанию параметр равен единице – обменный член рассчитывается, 0 – обменный член не рассчитывается.

*bs\_haydock\_niter* - определяет максимальное число итераций метода Хэйдока, используемых для вычисления макроскопической диэлектрической функции. Итерационный алгоритм останавливается, когда разница между двумя последовательными оценками оптических спектров меньше *bs\_haydock\_tol*.

*bs\_haydock\_tol* - определяет критерий сходимости для итерационного метода Хэйдока.

*bs\_loband* –индекс наименьшей занимаемой зоны. Для спин-поляризованных расчетов, необходимо использовать два отдельных индекса.

*chkymbreak* – проверка нарушения симметрии. По умолчанию параметр равен 1 – проверка производится, 0 – проверка не производится.

*diemac* – макроскопическая диэлектрическая проницаемость, по умолчанию 1000000. Приближенное значение макроскопической диэлектрической проницаемости системы позволяет ускорить процедуру самосогласования. Для металлов задают очень большое значение. Для кремния параметр задается равным 12, аналогичное значение можно применять для других полупроводников. Для диэлектриков используют значения 2-4. Для молекул в случае большой пустой ячейки используют значения 1.5-3.

*ecut* – отсечка кинетической энергии, задает количество плоских волн. Влияет на качество расчета – чем выше *ecut*, тем лучше сходятся расчеты. По умолчанию указывается в Хартри, может быть указана в других величинах. Обычно выбирают минимальное значение, которое приводит к достоверным результатам.

*ecuteps* - отсечка энергии для расчета диэлектрической матрицы. Должен быть не больше, чем в четыре раза параметра *ecutwfn*.

*ecutsigx* - отсечка энергии для создания обменной части оператора собственной энергии, используется только при параметре *optdriver* равном 4.

*ecutwfn* – отсечка энергии для волновых функций при параметре *optdriver* равном 3 или 4. Как правило, этот параметр меньше *ecut*.

*enunit* – единица измерения энергии, в которой производится вывод в выходной файл. По умолчанию параметр равен нулю (Хартри), 1 – эВ, 2 – Хартри и эВ. Также используется для вывода частот фононов: 1 – эВ и ТГц, 2 – Хартри, эВ, см<sup>-1</sup>, ТГц, К.

*getden* – выбрать набор данных, из которого будет использоваться ранее вычисленная электронная плотность, по умолчанию параметр равен нулю – ранее вычисленная электронная плотность не используется. Положительное значение – номер набора данных, отрицательное – на сколько сместиться к предыдущему набору данных.

*icutcoul* – определяет выражение, по которому будет рассчитываться Кулоновское взаимодействие в обратном пространстве, выбор зависит от размерности пространства.

*ionmov* – выбор алгоритма для перемещения ионов, по умолчанию параметр равен нулю (не двигать ионы). Если значение равно 1, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 23 - производится молекулярно-динамическое моделирование различными способами. Если значение равно 2, 3, 4, 10, 11, 20 - структурная оптимизация различными способами. При *ionmov*=30 производится расчет фононной структуры.

*iscf* – положительные значения (0-7, 12-17) - выбор между алгоритмами для SCF (самосогласованного поля). Отрицательные значения (-1, -2, -3) для несамосогласованных расчетов. Значение -2 используется для расчета зонной структуры, производится вычисление собственных значений занятых и незанятых состояний при произвольных  $k$  – точках в фиксированном самосогласованном потенциале. Значение -1 используется для определения возбужденных состояний при TDDFT расчетах.

*ixc* – выбор функционалов обмена и корреляции. По умолчанию равен 1 (LDA или LSD). Если параметр равен нулю – тогда функционал обмена и корреляции не используется.

*jdtsset* - индекс набора данных. Индекс используется для спецификации каждого набора данных: имена переменных для этого набора данных используются с добавлением индекса.

*kpt* – число  $k$ -точек в обратном пространстве. Используется при условии *kptopt* = 0.

*kptbounds* –  $k$ -точки границ. Задается с помощью примитивных векторов в обратном пространстве.

*kprlatt* – сетка  $k$ -точек в реальном пространстве, по умолчанию параметр равен нулю. Параметр частично определяет сетку  $k$ -точек, другая часть информации содержится в *shiftk*. Этот параметр не может быть использован вместе с *ngkpt*. Значения *kprlatt* – это координаты трех векторов в реальном пространстве, они определяют супер-решетку в реальном пространстве. Решетка  $k$ -точек является

обратной этой супер-решетки и может быть сдвинута (*shiftk*). Если *ngkpt* и *kptrlatt* не определены, то будет автоматически генерироваться множество сеток k-точек и выбраться наилучшее сочетание *kptrlatt* и *shiftk*, что позволяет достигать достаточной величины *kptrlen*.

*kptrnm* – нормализующий знаменатель для каждой k-точки.

*kptopt* – начальная установка списка k-точек. Задает либо прямое чтение k-точек, либо получение их из других переменных. Если значение равно нулю, то происходит непосредственное чтение из параметров *nkpt*, *kpt*, *kptrnm*, *wtk*. Значение равно 1-4, в этом случае k-точки задаются из обработки значений *ngkpt*, *kptrlatt*, *nshiftk*, *shiftk*. Если значение отрицательное, то k-точки задаются из обработки *kptbounds*, *ndivk* и используется для расчета зонной структуры по различным направлениям (*iscf* = - 2).

*kptrlen* - длина наименьшего из реальных пространственных векторов. Когда *ngkpt* и *kptrlatt* не определены, будет автоматически генерироваться большой набор возможных сеток k-точек и будут выбраться из этого множества те сетки, которые дают длину наименьшего вектора, который больше, чем *kptrlen*, и такие, которые при использовании совместно с *kptopt* = 1 сводятся к наименьшему числу k-точек. Эта процедура может занять много времени и ее делают один раз для данной элементарной ячейки, но не использовать эту процедуру по умолчанию.

*natom* – общее число атомов в элементарной ячейке. По умолчанию значение равно 1.

*nband* – число занятых и возможно незанятых зон, для которых вычисляются волновые функции наряду с собственными значениями. Если параметр *osscopt* не равен 0 или 2, то это значение может не использоваться – количество зон в этом случае задается переменной *fband*. В случае GW расчетов *nband* задает число зон, которые будут использоваться для генерации экранирования (восприимчивости и диэлектрической матрицы) и собственной энергии.

*ndivk* – количество делений k-линий. Задает число делений каждого из сегментов зонной структуры, которые определяются *kptopt* и *kptbounds*. Можно

автоматически генерировать количество делений – для этого нужно использовать *ndivsm*.

*ndivsm* – число делений наименьшего сегмента. Для других сегментов количество делений вычисляется автоматически.

*ndtset* – количество наборов данных. По умолчанию 0 - множественные наборы данных не используются.

*ngkpt* – число точек сетки для генерации k-точек, используется только при *kptopt*  $\geq 0$  и если *kptrlatt* не был определен.

*nkpt* – число k-точек. Если значение равно нулю, то оно получается из других переменных. Для расчетов в основном состоянии нужно выбрать k-точку в первой зоне Бриллюэна.

*nshiftk* – задает число смещенных сеток, которые будут использоваться для создания полной сетки k-точек. Максимальное значение 8, значения сдвигов определяются в *shiftk*.

*nsppol* – число независимых спиновых поляризации, может принимать значения 1 или 2.

*nstep* – максимальное количество шагов итераций, по умолчанию равно 30. Полная сходимость обычно происходит через 12-20 шагов.

*nsym* – количество пространственных групп симметрии. Если в задаче нет симметрии, то *nsym*=1. По умолчанию параметр равен нулю – в этом случае происходит автоматический поиск симметрии.

*ntime* – количество шагов времени, по умолчанию равно нулю.

*ntypat* – число типов атомов, по умолчанию параметр равен единице.

*oss* - уровень занятости всех зон, по умолчанию параметр равен нулю. Используется, если *oscopt* == 0 или *oscopt* == 2, при *iscf* не равным -2. Типичные значения 2 или 0, но может быть и 1.

*oscopt* – опции заселенности, контроль обрабатывания параметров *nband*, *oss* и *wtk*. Если значение равно нулю, то все k-точки имеют одинаковое число зон и заселенность зон. Если значение равно единице (по умолчанию), то формируется массив *oss* для полупроводника. Значение равно 2 – k-точки могут иметь разное

количество зон и различную заселенность, *occ* задается явно для зон во всех *k*-точках. Если значения *occopt* равны от 3 до 7, то это соответствует заселенности в металлах.

*optcell* - оптимизируют форму и размер ячейки, по умолчанию параметр равен нулю (изменение только позиций ядер). Если *optcell* = 1, то изменяется только объем ячейки (не изменяется *rprim*). Если *optcell* = 2, то производится полная оптимизация геометрии ячейки. Если *optcell* = 3, то производится полная оптимизация геометрии ячейки при постоянном объеме. Если параметр *optcell* равен 4, 5 или 6, то производится оптимизация геометрии ячейки в одном из направлений, при постоянных двух других. Если параметр *optcell* равен 7, 8 или 9, то производится оптимизация геометрии ячейки в двух направлениях, при постоянном одном.

*optdriver* – для каждого набора данных выбирается задачи, которая выполняется подпрограммой. По умолчанию *optdriver* = 0 – расчет основного состояния, подпрограмма *gstate*. Если *optdriver* = 1, то выполняется вычисление функции отклика (RF), подпрограмма *respfn*; *optdriver* = 2 - расчет восприимчивости (SUS), подпрограммой *suscep*; *optdriver* = 3 - расчет восприимчивости и диэлектрической матрицы (SCR), подпрограмма *screening*; *optdriver* = 4 - расчет собственной энергии (SIG), подпрограмма *sigma*; *optdriver* = 5 – расчет нелинейных функций отклика подпрограмма *nonlinear*; *optdriver* = 99 - расчет в приближении Бете-Солпитера (BSE), подпрограмма *bethe\_salpeter*.

*ppmfrq* – мнимая частота в приближении GW с плазмонно-полусной моделью.

*prtkpt* –распечатать множество *k*-точек, по умолчанию параметр равен нулю.

*qpt* – координаты *q*-точки, по умолчанию [0, 0, 0], используется если *ngpt* = 1.

*rfdir* – задает направление вычисления функции отклика, по умолчанию [0, 0, 0]. Три элемента соответствуют примитивным векторам.

*rfelfd* - включение расчетов функции отклика электрического поля. По умолчанию параметр равен нулю – нет поля возмущения, 1 – полный расчет, 2 – только производная от основного состояния относительно волновых векторов, 3 – только генерация отклика первого порядка.

*rprim* – примитивные трансляции в реальном пространстве. По умолчанию параметр равен  $[[1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]]$ . В столбцах матрицы задаются три безразмерных примитивных трансляции в реальном пространстве, по умолчанию это три единичных вектора в декартовой системе координат. Каждый из векторов умножается на значения в *acell* и коэффициент перемасштабирования *scalecart*. Альтернатива – *angdeg*.

*scalecart* – коэффициенты перемасштабирования декартовых координат, на которые умножаются вектора в *rprim*.

*shiftk* – смещение k-точек. Используется в случае  $kptopt \geq 0$  и должен быть определен, если  $nshiftk > 1$ . Возможно автоматическое задание комбинации параметров *kptrlatt* и *shiftk*, процедура описывается с входными переменными *kptrlen*.

*spinat* – задает первоначальный спин для каждого атома, по умолчанию ноль.

*symmorphi* – указывает на возможность работы с несимморфными векторами: 1 (по умолчанию) – разрешены, 0 – не разрешены.

*symrel* – симметрия в реальном пространстве, матрица 3x3. По умолчанию  $[[1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]]$ , если  $nsym == 1$ . Когда используется поиск симметрии, данный параметр будет рассчитываться автоматически.

*toldfe* – предел сходимости для абсолютных разностей полной энергии, которые должны дважды достигнуть этого значения для остановки расчета. По умолчанию ноль (игнорируется). Когда геометрия оптимизирована, использование *toldfe* следует избегать, лучше использовать *toldff* или *tolrff*. Когда все силы равны нулю в силу симметрии, то лучше использовать *tolvrs*.

*toldff* - предел сходимости для разностей сил для остановки расчета.

*tolmxf* - предел сходимости для максимальной разности сил для остановки расчета.

*tolrff* - предел сходимости для разностей относительных сил для остановки расчета (по отношению к максимальной силе).

*tolvrs* – предел сходимости для остатка потенциала. Остаточный потенциал – это разница между входным и выходным потенциалом, когда последний получается

из плотности, определенной из собственных функций входного потенциала. Когда самосогласование достигается, входной и выходной потенциалы должны быть равны, а остаточный потенциал должен быть равен нулю.

*tsmear* – температура распределения, значение по умолчанию 0.01 Хартри. Если *occopt* = 3 (распределение Ферми-Дирака), то *tsmear* является физической температурой, в других случаях – параметр для сходимости.

*typat* – набор меток каждого атома с обозначением его типа. Набор должен быть согласован с координатами атомов, с указанными псевдопотенциалами и зарядом ядра *znuc1*.

*wtk* – веса для k-точек. По умолчанию параметр равен единице. Позволяет не использовать дробные веса.

*xangst* – параметр задает декартовы координаты атомов в ангстремах.

*xcart* - декартовы координаты атомов в атомных единицах.

*xred* - координаты атомов в обратном пространстве в пределах элементарной ячейки.

*znuc1* – задает заряд ядра атома для каждого типа псевдопотенциала по порядку [1].

## 5.3 Примеры

### 5.3.1 Исследование физических свойств молекулы водорода

Состоит из нескольких частей (файлы *tbase1*- *tbase5*), которые позволяют рассчитать полную энергию, длину связи, плотность заряда и энергию атомизации.

На рисунке 5.2 представлен код, который позволяет рассчитать полную энергии молекулы водорода. После выполнения создается выходной файл *tbase1\_1.out*.

Вычисление оптимального расстояния между атомами молекулы может быть выполнено несколькими способами:



- 1) вычислить энергию на разных расстояниях между атомами и найти такое расстояние, где энергия минимальна;
- 2) вычислить силы на разных расстояниях между атомами и найти такое расстояние, где сила равна нулю;
- 3) произвести процедуру минимизации энергии (или найти точку, когда сила равна нулю).

```
#Определение различных наборов данных
ndtset 21
xcart:  -0.5   0.0 0.0  # Стартовое значение атомных координат
        0.5   0.0 0.0
xcart+ -0.025 0.0 0.0  # Приращение к xcart
        0.025 0.0 0.0  #
getwfk -1
nband  1

acell 10 10 10

ntypat 1
znucl 1

natom 2
typat 1 1

ecut 10.0

kptopt 0
nkpt 1

nstep 10
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0

optforces 1
```

Рисунок 5.3 - Конфигурационный файл для расчета энергии на разных расстояниях между атомами водорода (tbase1\_2.in)

На рисунке 5.3 представлен код для расчета энергии на разных расстояниях между атомами водорода. При выполнении данного скрипта происходит вычисление суммарной энергии в зависимости от межатомного расстояния с шагом 0.05 радиуса Бора. В выходном файле в результате вычислений получится список с величинами энергий на разных межатомных расстояний, минимальное значение будет соответствовать оптимальному расстоянию.

На рисунке 5.4 представлен код, в котором производится структурная оптимизация положений атомов в молекуле водорода. При выполнении данного скрипта происходит автоматическое нахождение минимума с пределом сходимости силы для остановки вычисления. В выходном файле после нахождения минимума будут указаны координаты атомов в этой точке.

```
ionmov 3          # Структурная оптимизация
ntime  10
tolmxf 5.0d-4
xcart  -0.7  0.0 0.0
        0.7  0.0 0.0
toldff 5.0d-5
nband  1

acell 10 10 10

ntypat 1
znucl 1

natom 2
typat 1 1

ecut 10.0

kptopt 0
nkpt 1

nstep 10

diemac 2.0
```

Рисунок 5.4 - Конфигурационный файл для расчета структурной оптимизации молекулы водорода (tbase1\_3.in)

На рисунке 5.5 представлен код для расчета энергии изолированного атома водорода. Ранее была вычислена суммарная энергия молекулы. Здесь вычисляется энергия одного изолированного атома водорода. Энергия атомизации будет находиться как разница между энергией молекулы и удвоенной атома водорода [1].

```

nsppol 2
occopt 2
nband 1 1
occ 1.0 0.0
spinat 0.0 0.0 1.0

acell 10 10 10

ntypat 1
znucl 1

natom 1
typat 1
xcart
    0.0 0.0 0.0

ecut 10.0

kptopt 0
nkpt 1

nstep 10
toldfe 1.0d-6
diemac 2.0

optforces 1

```

Рисунок 5.5 - Конфигурационный файл для расчета энергии изолированного атома водорода (tbase1\_5.in)

### 5.3.2 Нахождение конвергентных значений длины связи и энергии атомизации для молекулы водорода

В предыдущем примере были получены значения для длины связи молекулы водорода (1.522 Боровских радиуса) и энергии атомизации (4.506 эВ), которые сильно отличаются от экспериментальных (1.401 Боровских радиуса и 4.747 эВ).

На рисунке 5.6 представлен код, при выполнении которого производится расчет оптимальной длины связи и энергии атомизации в зависимости от параметра *ecut* (отсечка кинетической энергии). Были рассмотрены значения параметров *ecut* от 10 до 35 Хартри.

Другой способ – изменение размеров ячейки (tbase2\_3.in), при этом производятся расчеты оптимальной длины связи и энергии атомизации в зависимости от параметра *acell*, сторона ячейки изменялась от 8 до 18 Боровских радиуса. Оптимальными были значения *ecut*=30 Хартри и сторона ячейки равная 12

Боровским радиусам. Дальнейшее увеличение этих параметров не вело к увеличению точности.

```
ndtset 12  udtset 6 2
acell 10 10 10
ecut:? 10   ecut+? 5

#Первый набор данных: нахождение оптимальной дли связи H2 и полной энергии
natom?1 2
ionmov?1 3
ntime?1 10
tolmxf?1 5.0d-4
xcart?1 -0.7 0.0 0.0
         0.7 0.0 0.0
toldff?1 5.0d-5
nband?1 1

#Второй набор данных: получение полной энергии отдельного атома
natom?2 1
nsppol?2 2
occopt?2 2
nband?2 1 1
occ?2 1.0 0.0
toldfe?2 1.0d-6
xcart?2 0.0 0.0 0.0
spinat?2 0.0 0.0 1.0

ntypat 1
znucl 1
typat 1 1
kptopt 0
nkpt 1
nstep 10
diemac 2.0
optforces 1
```

Рисунок 5.6 - Конфигурационный файл для расчета оптимальной длины связи и энергии атомизации молекулы водорода (tbase2\_2.in)

Для увеличения точности расчетов можно использовать приближения обобщенного градиента (GGA) вместо приближения локальной плотности (LDA). Для этого нужно поменять псевдопотенциалы и параметр *ixc* (например, *ixc*=11).

В результате были получены значения для длины связи, которые отличались на 2-4 % от экспериментальных, а для энергии атомизации - на 2-5 % [1].

### 5.3.3 Исследование физических свойств кристаллического кремния

```
#задание ячейки
acell 3*10.18
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0

#определение типов атомов
ntypat 1
znucl 14

#определение атомов
natom 2
typat 1 1
xred
  0.0 0.0 0.0
  1/4 1/4 1/4

#определение набора данных плоских волн
ecut 8.0

#определение сетки k-точек
kptopt 1
ngkpt 2 2 2
nshifk 4
shifk 0.5 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.0
      0.0 0.5 0.0
      0.0 0.0 0.5

#определение процедуры сходимости
nstep 10
tolcfe 1.0d-6
diemac 12.0

optforces 1
```

Рисунок 5.7 - Конфигурационный файл для нахождения полной энергии кристаллического кремния (tbase3\_1.in)

В данном примере рассчитывается полная энергия, параметры решетки и зонная структура кристаллического кремния. На рисунке 5.7 представлено содержание конфигурационного файла для нахождения полной энергии кристаллического кремния. Для улучшения сходимости нужно использовать сетку с другим количеством точек (оптимальным значением *ngkpt* является «6 6 6»).

```

ndtset 2

#Набор данных 1 : самосогласованный расчет
kptopt1 1
nshiftk1 4
shiftk1 0.5 0.5 0.5
        0.5 0.0 0.0
        0.0 0.5 0.0
        0.0 0.0 0.5
ngkpt1 4 4 4
prtden1 1
toldfel 1.0d-6

#Набор данных 2 : расчет зонной структуры
iscf2 -2
getden2 -1
kptopt2 -3
nband2 8
ndivk2 10 12 17
kptbounds2 0.5 0.0 0.0 # L точка
            0.0 0.0 0.0 # Gamma точка
            0.0 0.5 0.5 # X точка
            1.0 1.0 1.0 # Gamma точка в другой ячейке
tolwfr2 1.0d-12
enunit2 1

acell 3*10.217
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0

ntypat 1
znucl 14
natom 2
typat 1 1
xred
    0.0 0.0 0.0
    1/4 1/4 1/4
ecut 8.0
nstep 10
diemac 12.0
optforces 1

```

Рисунок 5.8 - Конфигурационный файл для расчета зонной структуры кристаллического кремния (tbase3\_5.in) [1]

На рисунке 5.8 представлено содержание конфигурационного файла для расчета зонной структуры кристаллического кремния. Зонная структура вычисляется путем решения уравнений Кона-Шэма для различных k-точек по различным направлениям зоны Бриллюэна. В результате получено значение для

ширины запрещенной зоны 0.594 эВ, что далеко от экспериментального значения 1.17 эВ. Для того, чтобы получить правильные значения нужно использовать приближение GW.

### 5.3.4 Исследование физических свойств металла

```
оссоpt 4
tzmear 0.05

#задание ячейки
acell 3*7.60
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0

#оптимизация параметров решетки
optcell 1
ionmov 3
ntime 10
dilatmx 1.05
ecutsm 0.5

#определение типов атомов
ntypat 1
znucl 13

#определение атомов
natom 1
typat 1
xred
  0.0 0.0 0.0

#определение набора данных плоских волн
ecut 6.0

#Обменно-корреляционный функционал
ixc 1

#определение сетки k-точек
ngkpt 2 2 2
nshiftk 4
shiftk 0.5 0.5 0.5
       0.5 0.0 0.0
       0.0 0.5 0.0
       0.0 0.0 0.5

#определение процедуры сходимости
nstep 10
toldfc 1.0d-6
```

Рисунок 5.9 - Конфигурационный файл для оптимизация параметров решетки кристаллического алюминия (tbase4\_1.in)

В данном примере рассчитывается полная энергия, параметры решетки, для кристаллического алюминия.

На рисунке 5.9 представлено содержание конфигурационного файла, при выполнении которого производится оптимизация параметров решетки кристаллического алюминия.

Далее производится исследование сходимости. Одним из вариантов улучшить сходимость является увеличение числа  $k$  – точек (параметр  $ngkpt$  до значений «8 8 8»). В другом случае предлагается изменять число  $k$  – точек и одновременно параметр  $tsmear$  (значения от 0.01 до 0.04 Хартри) [1].

### 5.3.5 Расчет корректировки собственной энергии для собственных значений Кона-Шэма в приближении GW

В примере 5.33 была рассчитана зонная структура кремния, но при этом для ширины запрещенной зоны был получен далекий от эксперимента результат. Для того, чтобы более точно вычислить ширину запрещенной зоны, используется приближение GW.

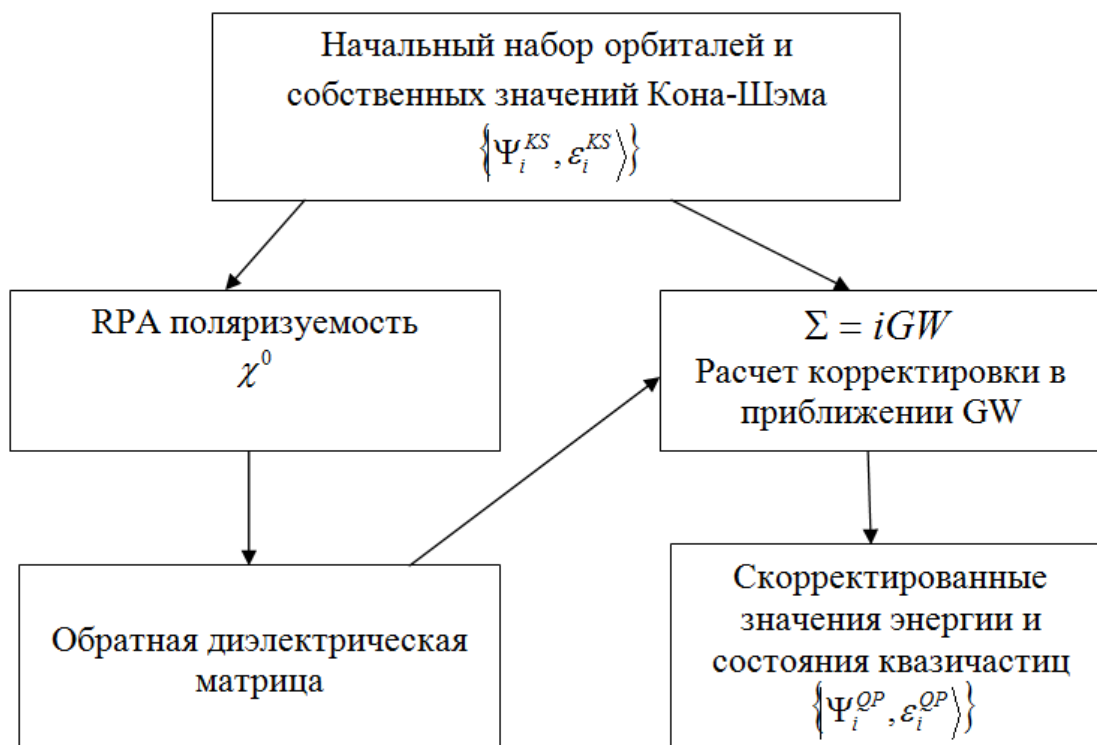


Рисунок 5.10 - Блок-схема расчета в приближении GW



Расчет в приближении GW выполняется за четыре шага (рисунок 5.10):

1. Нахождение электронной плотности в основном состоянии.
2. Расчет собственных значений и функций Кона-Шэма, включая несколько пустых состояний.
3. Задается параметр *optdriver=3*, равный трем для расчета восприимчивости. Создается матрица для обратных значений диэлектрической проницаемости, которая сохраняется в файле с расширением SCR.

```
ndtset      3
# определение параметров для получения KSS файла
kssform1    3
nbandkss1   35      # число зон в файле KSS
nband1      40
nbdbuf1     5
tolwfr1     1.0d-18
# расчет экранирования
optdriver2   3
getkss2     -1      # использовать KSS файл из предыдущего набора данных
nband2      17
ecutwfn2    2.1
ecuteps2    3.6
ppmfrq2     16.7 eV # мнимая частота для расчета экранирования
awtr2       0
# расчет корректировки GW
optdriver3   4
getkss3     -2
getscr3     -1      # использовать SCR файл из предыдущего набора данных
nband3      30
ecutwfn3    5.0
ecutsigx3   6.0
nkptgw3     1
kptgw3     -0.125   0.000   0.000
bdgw3       4 5     # рассчитать GW корректировку между зонами 4 и 5
icutcoul3   3

acell       3*10.217
rprim       0.0 0.5 0.5
            0.5 0.0 0.5
            0.5 0.5 0.0
ntypat      1  znuc1 14  natom 2  ttypat 1 1
xred         0.0 0.0 0.0
            0.25 0.25 0.25
ngkpt       4 4 4  nshiftk 4
shiftk      0.5 0.5 0.5
            0.5 0.0 0.0
            0.0 0.5 0.0
            0.0 0.0 0.5
istwfk      *1  symmorphi 0
ecut        8.0  nstep  20  diemac 12.0  iscf 5
```

Рисунок 5.11 - Конфигурационный файл для расчета корректировки ширины запрещенной зоны кристаллического кремния (tgw1\_1.in)

4. Задается параметр  $optdriver=4$  для расчета собственной энергии матричных элементов, заданных набором k-точек, для получения энергии GW квазичастиц.

Пример конфигурационного файла для расчета в приближении GW представлен на рисунке 5.11. В результате расчета рассчитывается корректировка ширины запрещенной зоны (0.628 эВ), что в сумме с значением для ширины запрещенной зоны 0.594 эВ, полученной ранее, дает 1.222 эВ [1].

### 5.3.6 Расчет спектра поглощения с использованием уравнения Бете-Солпитера

В данном примере рассчитывается макроскопическая диэлектрическая функция кристаллического кремния, включая экситонные эффекты, с использованием уравнения Бете-Солпитера (BSE).

На рисунке 5.12 изображено различие в расчетах оптических спектров с различными приближениями в ABINIT:

- 1) DFT в приближении LDA неправильно определяет зонную структуру и не учитывает взаимодействие электрона и дырки,
- 2) в приближении GW корректно рассчитывается зонная структура, но не учитывается взаимодействие электрона и дырки,

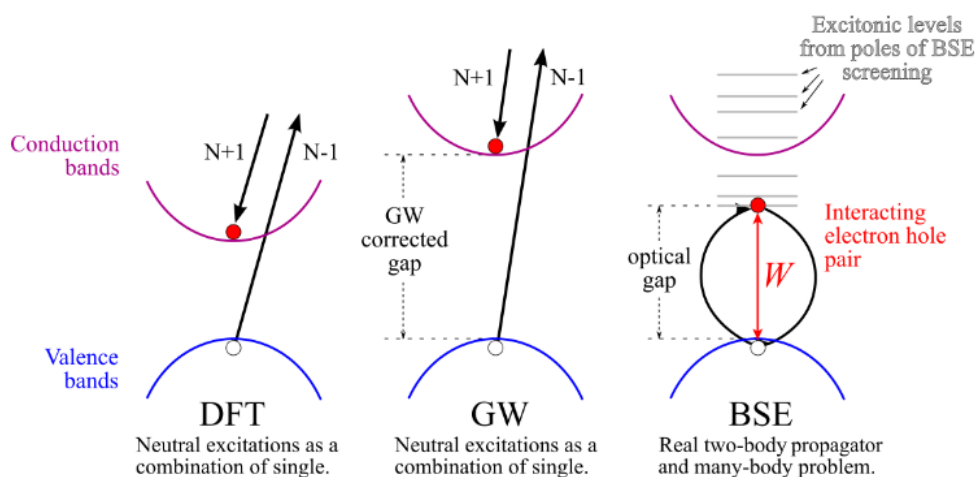


Рисунок 5.12 - Различие между подходами DFT, GW, BSE для расчета оптических спектров [1]

3) с использованием BSE корректно рассчитывается зонная структура, учитывается взаимодействие электрона и дырки.

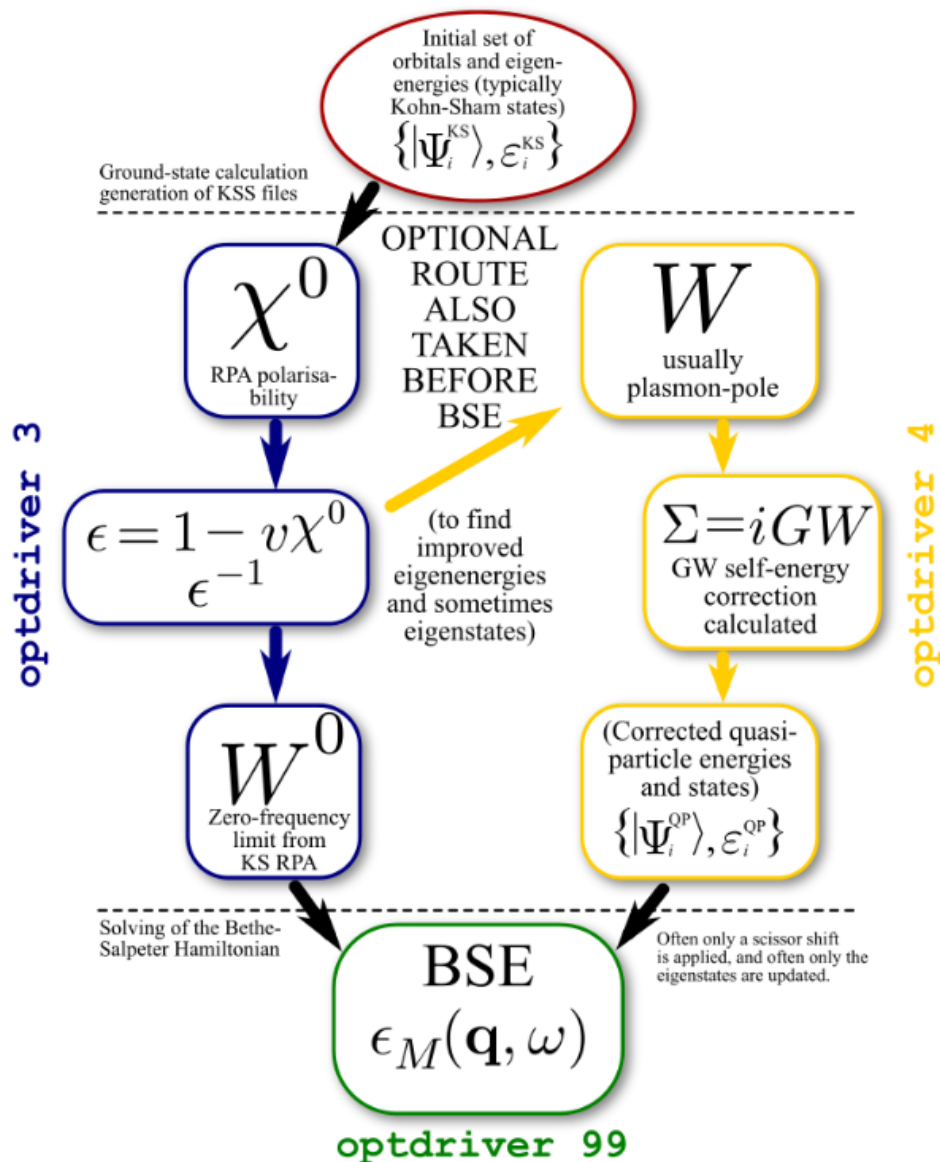


Рисунок 5.13 - Схема расчета с использованием BSE в программном комплексе ABINIT [1]

Расчет в приближении BSE в программном комплексе ABINIT выполняется следующим образом (рис. 5.13):

- 1) Расчет в основном состоянии для нахождения собственных значений  $\epsilon^{KS}$  и волновых функций  $\Psi_i^{KS}$  Кона-Шэма, используется приближение LDA.
- 2) вычисление диэлектрической проницаемости выполняется после того, как получена поляризуемость для независимых частиц  $\chi^0$ , используется приближение

RPA (*optdriver*=3). Также рассчитывается экранирование и поляризуемость для системы независимых квазичастиц, производится файл SCR.

3) выполняется стандартное приближение GW, чтобы получить волновые функции  $\Psi_i^{QP}$  и собственные значения энергии  $\varepsilon_i^{QP}$  для квазичастиц (*optdriver*=4).

```

ndtset 4
# определение сетки k-точек
kptopt 1 # автоматическая генерация k-точек
ngkpt 4 4 4 #
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0 #
# набор данных 1: расчет в основном состоянии
tolvrsl 1.0d-8
prtden1 1

# набор данных 2: генерация KSS файла для симметричной k-сетки
iscf2 -2 getden2 1
tolwfr2 1.0d-8 kssform2 3
nband2 105 nbandkss2 100
nbdbuf2 5

# набор данных 2: генерация KSS файла для смещенной k-сетки
iscf3 -2 getden3 1
tolwfr3 1.0d-8
kssform3 3 nband3 15
nbandkss3 10 nbdbuf3 5
chksymbreak3 0
shiftk3 0.11 0.21 0.31

# набор данных 3: создание матрицы экранирования
optdriver4 3 gwpara4 2
inclvkb4 2 awtr4 1
symchi4 1 getkss4 2
ecuteps4 6 ecutwfn4 8
nband4 100 nfreqre4 1
nreqim4 0

acell 3*10.217
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0
ntypat 1 znucl 14
natom 2 typat 1 1
xred 0.0 0.0 0.0
      0.25 0.25 0.25
ecut 8 istwfk *1
nstep 50 diemac 12.0

```

Рисунок 5.14 - Конфигурационный файл для генерации WFK и SCR файлов для кристаллического кремния (tbs\_1.in)

4) производится расчет с использованием уравнений Бете-Солпитера, рассчитывается макроскопическая диэлектрическая проницаемость (*optdriver=99*).

```
optdriver 99
irdwfk 1
irdscr 1
bs_calctype 1 .
mbpt_sciss 0.8 eV # корректировка зонной структуры
bs_exchange_term 1 # расчет обменного члена
bs_coulomb_term 11 # расчет Кулоновского члена
bs_coupling 0 # Приближение Тамма-Данкова
bs_loband 2
nband 8
bs_freq_mesh 0 6 0.02 eV
bs_algorithm 2 # Хэйдок метод
bs_haydock_niter 200 # Максимальное число итераций
bs_haydock_tol 0.05 0 # предел сходимости
zcut 0.15 eV

kptopt 1
ngkpt 4 4 4
nshiftk 1
shiftk 0.11 0.21 0.31
chksymbreak 0
ecutwfn 8.0
ecuteps 2.0
inclvkb 2
icutcoul 3

acell 3*10.217
rprim 0.0 0.5 0.5
      0.5 0.0 0.5
      0.5 0.5 0.0

ntypat 1
znucl 14
natom 2
typat 1 1
xred
      0.0 0.0 0.0
      0.25 0.25 0.25
ecut 8
istwfk *1
nstep 50
diemac 12.0
```

Рисунок 5.15 - Конфигурационный файл для расчета макроскопической диэлектрической функции кристаллического кремния, включая экситонные эффекты, с использованием уравнения Бете-Солпитера (*tbs\_2.in*)

Расчет выполняется в два этапа.

На первом этапе генерируются два файла WFK (волновых функций) для симметричной и смещенной k-сетки, а также файл матрицы экранирования (SCR). Конфигурационный файл представлен на рисунке 5.14.

На втором этапе рассчитывается спектр поглощения в приближении Тамма-Данкова с использованием уравнений Бете-Солпитера (рисунок 5.15). Для этого используют предварительно рассчитанные файлы WFK и SCR.

Наиболее важные результаты сохраняются в следующих выходных файлах:

tbs\_2o\_RPA\_NLF\_MDF - спектр, полученный с энергиями Кона-Шэма;

tbs\_2o\_GW\_NLF\_MDF - спектр, полученный с энергиями в приближении GW;

tbs\_2o\_EXC\_MDF - файл содержащий данные о макроскопической диэлектрической функции с экситонными эффектами, полученный с использованием уравнений Бете-Солпитера.

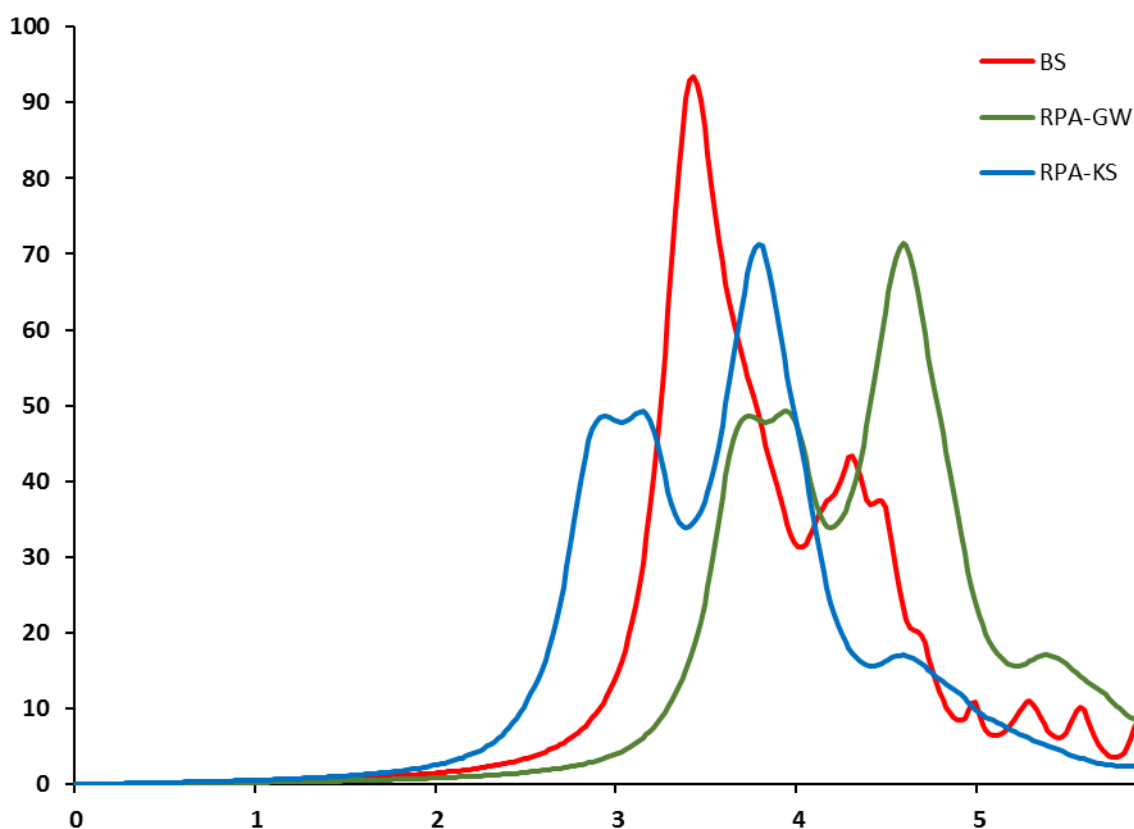


Рисунок 5.16 - Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты в различных приближениях

На рисунке 5.16 изображены спектры поглощения, полученные тремя различными подходами. Спектр RPA-KS - амплитуда первого пика занижена.

Результаты RPA-GW с корректировкой энергии не показывает значительное улучшение по сравнению RPA-KS: спектр RPA-GW просто смещается в сторону более высоких частот. Спектр BS (Бете-Солпитера) приводит к изменениям, как в оптическом пороге, так и в амплитуде первого пика. Первый пик в спектре поглощения кремния имеет сильный экситонный характер, который неправильно описан в RPA [1].

### 5.3.7 Расчет энергии электронного возбуждения и силы осциллятора с использованием подхода Касиды

```
ndtset      2

#DATASET 1  SCF
  tolwfr1   1.0d-15
  nband1    5
  prtden1   1
  getwfk1   0

#DATASET 2  TDDFT
  iscf2     -1
  tolwfr2   1.0d-9
  nband2    12
  getden2   1
  getwfk2   1

acell 6 2*5 Angstrom
boxcenter 3*0.0d0
diemac 1.0d0 diemix 0.5d0
ecut 25
ixc 7
kptopt 0
natom 2
nbdbuf 0
nstep 25
ntypat 1
typat 1 1
xcart -0.54885 0 0 0.54885 0 0 Angstrom
znucl 7
```

Рисунок 5.17 - Конфигурационный файл для расчета энергии электронного возбуждения и силы осциллятора молекулы азота с использованием подхода Касиды в пределах нестационарной теории функционала плотности (tddft\_1.in)

На рисунке 5.17 представлено содержание конфигурационного файла для расчета энергии электронного возбуждения и силы осциллятора молекулы азота. Первый набор данных соответствует расчету в основном состоянии только для занятых энергетических уровней. Во втором наборе данных производится вычисления в рамках нестационарной теории функционала плотности, были добавлены еще семь незанятых уровня энергии. Коробка задается значительно большей по размеру, чем размеры молекулы азота.

В результате вычислений будет получен список энергий возбуждения, рассчитанных из разности занятых и незанятых собственных значений Кона-Шэма. Будет получены энергии возбуждения и силы осциллятора для синглетных и триплетных энергий возбуждения. По результатам можно построить зависимость поляризуемости от частоты и спектр поглощения молекулы азота [1].

### **5.3.8 Расчет зависимостей линейного отклика и нелинейного отклика второго порядка от частоты**

В данном примере рассчитываются зависимости линейного отклика и нелинейного отклика второго порядка от частоты кристалла GaAs. Расчет выполняется в два этапа.

На первом этапе рассчитываются матричные элементы импульса – конфигурационный файл представлен на рисунке 5.18. Он имеет шесть наборов данных. В первом наборе производится стандартный самосогласованный расчет в основном состоянии, рассматриваются только занятые состояния. Во втором наборе производится несамосогласованный расчет с дополнительными незанятыми зонами,  $k$ -точки ограничены в неприводимой зоне Бриллюэна. В третьем наборе рассчитываются волновые функции для полной зоны Бриллюэна. В четвертом, пятом и шестом наборе данных вычисляются матричные элементы импульса по трем осям.

На втором этапе производится вычисление зависимостей линейного отклика и нелинейного отклика второго порядка от частоты, используя полученные данные



матричных элементов импульса. Конфигурационный файл представлен на рисунке 5.19, расчет производится с помощью программы optic: `optic < toptic_2.files > log &`. Далее приведены входные переменные программы optic.

```

ndtset 6
# Набор данных 1
  nband1 4
  nstep1 25  kptopt1 1  nbdbuf1 0
  prtdden1 1  getden1 0  getwfk1 0
#Набор данных 2
  iscf2 -2
  nband2 20      nstep2 25  kptopt2  1
  getwfk2  1  getden2 1
#Набор данных 3
  iscf3 -2
  nband3 20      nstep3 25  kptopt3  3
  getwfk3  2  getden3 1
#Набор данных 4
  iscf4 -3
  nband4 20
  nstep4  1  nline4  0  prtwf4  3  kptopt4  3
  nqpt4  1  qpt4  0.0d0 0.0d0 0.0d0
  rfdi4  1 0 0  rfelfd4  2  getwfk4  3
#Набор данных 5
  iscf5 -3
  nband5 20
  nstep5  1  nline5  0  prtwf5  3  kptopt5  3
  nqpt5  1  qpt5  0.0d0 0.0d0 0.0d0
  rfdi5  0 1 0  rfelfd5  2  getwfk5  3
#Набор данных 6
  iscf6 -3
  nband6 20
  nstep6  1  nline6  0  prtwf6  3  kptopt6  3
  nqpt6  1  qpt6  0.0d0 0.0d0 0.0d0
  rfdi6  0 0 1  rfelfd6  2  getwfk6  3
#Общие данные для всех наборов данных
nshiftk 4
shiftk  0.5 0.5 0.5
        0.5 0.0 0.0
        0.0 0.5 0.0
        0.0 0.0 0.5
ngkpt  4  4  4
acell  3*10.60
amu 69.72  74.9216
diemac 10.0  ecut 2.00  ixc 3
natom  2  nbdbuf 2  ntypat  2
rprim  0  .5  .5  .5  0  .5  .5  .5  0
xred 3*0.00d0 3*0.25d0  tnons 72*0.0
typat  1 2  tolwfr 1.e-20  znucl  31 33

```

Рисунок 5.18 - Содержание конфигурационного файла для расчета матричных элементов импульса кристалла GaAs (toptic\_1.in)

```

&FILES
  ddkfile_1 = 'toptic_1o_DS4_1WF7',
  ddkfile_2 = 'toptic_1o_DS5_1WF8',
  ddkfile_3 = 'toptic_1o_DS6_1WF9',
  wfkfile = 'toptic_1o_DS3_WFK'
/
&PARAMETERS
  broadening = 0.002,
  domega = 0.0003,
  maxomega = 0.3,
  scissor = 0.000,
  tolerance = 0.002
/
&COMPUTATIONS
  num_lin_comp = 1,
  lin_comp = 11,
  num_nonlin_comp = 2,
  nonlin_comp = 123,222,
  num_line1_comp = 0,
  num_nonlin2_comp = 0,
/

```

Рисунок 5.19 - Содержание конфигурационного файла для расчета зависимостей линейного отклика и нелинейного отклика второго порядка от частоты (toptic\_2.in)

*ddkfile\_1* – имя файла по направлению. Подставляется предварительно рассчитанный файл матричных элементов производной по волновому вектору в данном направлении.

*wfkfile* – имя файла собственных значений.

*domega* – шаг частоты в Хартри.

*maxomega* – максимальная частота в Хартри.

*scissor* – параметр в Хартри для коррекции ширины запрещенной зоны.

*tolerance* – допустимое отклонение в Хартри.

*num\_lin\_com* - количество компонент из девяти линейного тензора диэлектрической проницаемости для расчета линейного отклика.

*lin\_comp* – номера компонент линейного тензора диэлектрической проницаемости.

*num\_nonlin\_comp* - количество компонент из 27 нелинейного тензора диэлектрической проницаемости для расчета нелинейного отклика

*nonlin\_comp* - номера компонент нелинейного тензора диэлектрической проницаемости.

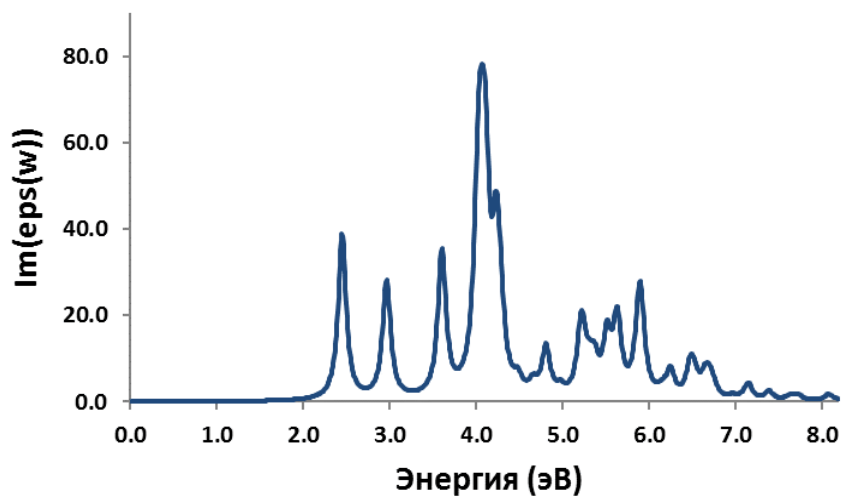


Рисунок 5.20 - Зависимость мнимой части линейного тензора диэлектрической проницаемости от частоты (линейный отклик)

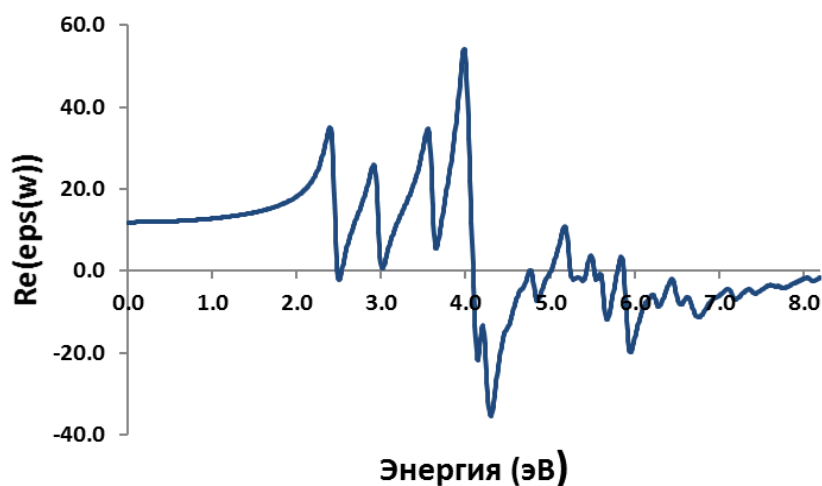


Рисунок 5.21 - Зависимость реальной части линейного тензора диэлектрической проницаемости от частоты (линейный отклик)

В результате расчета создадутся выходные файлы, в которых содержатся данные о зависимостях мнимой и реальной частях линейного и нелинейного тензора диэлектрической проницаемости. На рисунках 5.20 и 5.21 приведены зависимости мнимой и реальной части линейного тензора диэлектрической проницаемости от частоты, которые получены в результате выполнения конфигурационных файлов, изображенных на рисунках 5.18 и 5.19.

## Заключение

В учебном пособии была рассмотрена теория функционала плотности (DFT), нестационарная теория функционала плотности (TDDFT), приближение GW и уравнение Бете-Солпитера, неэмпирическая молекулярная динамика.

Рассмотрено применение данных методов для расчета электронной структуры отдельной молекулы и кристалла; определения оптимального расстояния между атомами и энергии атомизации двухатомной молекулы; зонной структуры кремния; корректировки собственных значений для кремния в приближении GW; спектра поглощения с использованием уравнения Бете-Солпитера для кремния; энергии электронного возбуждения и сила осциллятора молекулы азота с использованием подхода Касиды в пределах нестационарной теории функционала плотности; зависимостей линейного отклика и нелинейного отклика второго порядка от частоты для арсенида галлия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 ABINIT // The ABINIT Group. – 2017. Режим доступа: <http://www.abinit.org>.
- 2 Aulbur W. G. Quasiparticle calculations in solids / W.G. Aulbur, L. Jönsson and J.W. Wilkins // Solid State Physics. – 54 (1) – 2000.
- 3 Bauernschmitt, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory / R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs // Chemical Physics Letters 256. -1996. - 454-464.
- 4 Beck, T. L. Real-space mesh techniques in density-functional theory / T. L. Beck // Rev. Mod. Phys. - 72:1041-1080. – 2000 – 218 p.
- 5 Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior/ A. D. Becke // Phys. Rev. A. - 38:3098-3100. - 1988.
- 6 Car-Parrinello Molecular Dynamics // The CPMD consortium. – 2008. – 258 p.
- 7 Casida, M.E. Excited-state potential energy curves from time-dependent density-functional theory: A cross-section of formaldehyde's 1A1 manifold / M.E. Casida, K.C. Casida, D.R.Salahub // Int. J. Quant. Chem. - 70, 933. -1998.
- 8 Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom / P. A. M. Dirac // Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. - 26:376-385. - 1930.
- 9 Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome/ E. Fermi // Rend. Accad. Naz. Lincei. - 6:602-607. – 1927.
- 10 Foulkes, W. M. C. Tight-binding models and density-functional theory / W. M. C. Foulkes and R. Haydock // Phys. Rev. B. - 39:12520-12536. - 1989.
- 11 Guan, J. Time-dependent density-functional theory investigation of excitation spectra of open-shell molecules / J. Guan, M.E. Casida, D.R. Salahub // J. Molec. Structure (Theochem).- 527, 229. -2000.
- 12 Hamann, D. R. Generalized norm-conserving pseudopotentials / D. R. Hamann // Phys. Rev. - B 40, 2980 – 1989.

13 Harris, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments / J. Harris // *Phys.Rev. B.* - 31:1770-1779. - 1985.

14 Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem / L. Hedin // *Phys. Rev.* - 139, A796. - 1965.

15 Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* - 136, B864. –1964.

16 Holzwarth, N. A. Analysis of numerical methods for evaluating the Fock exchange integral in a plane-wave basis / N. A. Holzwarth, X. Xu // *Phys. Rev.* - B 84, 113102. – 2011.

17 Kawashita Y. Oscillator strength distribution of C60 in the time-dependent density functional theory / Y. Kawashita, K. Yabana, M. Noda, K. Nobusada, T. Nakatsukasa // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 914. – 2009. - 130–135.

18 Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* - 140:4A - 1965.

19 Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 37: 785-789. – 1988.

20 Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the n-representability problem / M. Levy // *Proc. Nat Acad. Sci. USA.* - 76:6062. - 1979.

21 Levy, M. Electron densities in search of hamiltonians / M. Levy // *Phys. Rev. A.* - 26:1200. - 1982.

22 Lieb, E "Density functionals for coulomb systems / E. Lieb // *Int. J. Quant. Chem.* - 24:243. - 1983.

23 Marques M. A. L. Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory / M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira, E. K. U. Gross, A. Rubio // *Lecture Notes in Physics.* – V. 837. – 2012. – 559 p.

24 Martin, R.M. Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods / R.M. Martin // CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. – 2004. – 624 p.

25 Marx, D. Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation / D. Marx., J. Hutter // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry. – 2000. – P. 301-449.

26 Marx, D. Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods / D. Marx., J. Hutter // CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. – 2009. – 567 p.

27 Marx, D. Advanced Car–Parrinello Techniques: Path Integrals and Nonadiabaticity in Condensed Matter Simulations / D. Marx // Lect. Notes Phys. – 2006. – 704. – p. 507–539.

28 Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. - 45: 13244-13249. – 1992.

29 Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. - 77:3865-3868. - 1996.

30 Perdew, J. P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke // J. Chem. Phys. - 105:9982-9985.- 1996.

31 Runge, E. Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge and E. K. U. Gross // Phys. Rev. Lett. - 52:997-1000. - 1984.

32 Sottile F. Response functions of semiconductors and insulators: from the Bethe-Salpeter equation to time-dependent density functional theory / Sottile F. // Ecole POLYTECHNIQUE, Laboratoire des Solides Irradiés. – 2003. – 187 p.

33 Thomas, L. H. The calculation of atomic fields / Thomas L. H. //Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. – 23/ - 1927- p 542-548.

34 Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / J. Martins // Phys. Rev. - B 43, - 1993. – 1991.

35 Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. - B 41, 7892(R). – 1990.

36 Weinert, M. Total-energy differences and eigenvalue sums / M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport // Phys. Rev. B. - 32:2115-2119. - 1985.

37 Yabana K. Time-Dependent Local-Density Approximation in Real Time: Application to Conjugated Molecules / K. Yabana, G. F. Bertsch // International Journal of Quantum Chemistry.- 75. -1999. – p. 55-66.

38 Yabana K. Real-time, real-space implementation of the linear response time-dependent density-functional theory / K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, G. F. Bertsch // Phys. stat. sol. (b). - 243, -N. 5, - 2006. – p. 1121–1138.



Учебное пособие

Никита Юрьевич Кручинин

**МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ  
РАСЧЕТА СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

ISBN 978-5-7410-1739-5



9 785741 017395