• Schemes which depend on the "Single Particle property"

DFT falls in this category and the single particle property is "DENSITY"

The difference:

There are $3N$ spacial variables in

$$\psi(x_1, x_2 \cdots x_N)$$

There are only 3 independent spacial variables in the single particle density

$$n^{\sigma}(\vec{r})$$

The idea is to think of a many electron system as an

Inhomogeneous Electron Gas

whose particle density determines the properties of the system.

The H-K theorems state that the many electron wave function is a unique functional of the single particle density

بعد ها از تکنیک Green's Function Monte Carlo استفاده شد (رجوع شود به مقاله سپرلی و الدر، 1980) و مقادیر انرژی همبستگی با دقت بالایی بدست آمد. در دنیا بهای زیر بر نتایج بدست آمده از کار سپرلی و الدر مبتنی هستند.

Vosko, Wilk and Nusair

$$r_s \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} = b_0 \frac{1 + b_1 y}{1 + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3} \qquad y = \sqrt{r_s}$$

$b_0 = .0307407$, $b_1 = 9.81379$, $b_2 = 2.82224$, $b_3 = 0.736$

Perdew Zunger

$$\epsilon_c = \frac{0.2864}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334 r_s} \qquad r_s > 1$$

$$\epsilon_c = -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232 r_s + 0.0040 r_s \ln r_s \qquad r_s < 1$$

در این دو دنیایی از تقریب Pade و از داده های مونته-کارلو استفاده شده است

The Cole-Perdew scheme

$$\epsilon_c^{CP} = \begin{cases} A \ln(r_s) + B + C r_s \ln r_s + D r_s & r_s \leq 1 \\ \gamma / [1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s] & r_s \geq 1 \end{cases}$$

$A = 0.0311$ $\quad B = -0.071$

$C = 0.0021$ $\quad D = -0.0078$

$\gamma = -0.2044$, $\quad \beta_1 = 1.5023$

$\beta_2 = 0.0916$

1- Almost uniform density — فرار از تقریب LDA

$$n(\vec{r}) = n_0 + \tilde{n}(\vec{r})$$

There is a small parameter $\Rightarrow$ perturbation theory is applicable

$$G[n] = G[n_0] + \int K_1(\vec{r})\,\tilde{n}(\vec{r})\,d\vec{r} + \frac{1}{2}\int d\vec{r}\,d\vec{r}'\,K_2(\vec{r},\vec{r}')\,\tilde{n}(\vec{r})\,\tilde{n}(\vec{r}') + \cdots$$

$$K_1(\vec{r}) = \left.\frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})}\right|_{n=n_0}$$

$$K_2(\vec{r},\vec{r}') = \left.\frac{\delta^2 G[n]}{\delta n(\vec{r})\,\delta n(\vec{r}')}\right|_{n=n_0}$$

Transla. invariance $\Rightarrow$

$$K_2(\vec{r},\vec{r}') = K(\vec{r}-\vec{r}'), \quad K_1(r) = \text{const.}$$

$$G[n] = G[n_0] + \frac{1}{2}\int K(\vec{r}-\vec{r}')\,\tilde{n}(\vec{r})\,\tilde{n}(\vec{r}')\,d\vec{r}\,d\vec{r}'$$

Second order perturbation theory implies

$$\Delta E = \frac{1}{2\Omega}\sum_k \chi(k)\,|V_{ext}(k)|^2 + \cdots$$

χ: linear response func. / density-density correlation func.

Linear response theory implies

$$\tilde{n}(k) = \chi(k)\,V_{ext}(k), \quad \chi(k) = -\frac{\Pi(k)}{\varepsilon(k)}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2\Omega}\sum_k |\tilde{n}(k)|^2/\chi(k)$$

$\pi^*(k)$ = proper or irreducible polarization

$\varepsilon(k)$ = dielectric func.

$$\varepsilon(k) = 1 + v(k)\,\pi^*(k), \quad v(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2}$$

bare Coulomb potential

$$\Delta E = e\int d\vec{r}\;\tilde{n}(\vec{r})\,V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2}\int d\vec{r}\,d\vec{r}'\,\frac{\tilde{n}(\vec{r})\,n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \Delta G$$

$$\Delta G = \frac{1}{2\Omega}\sum_k |\tilde{n}(k)|^2/\pi^*(k)$$

$$\Delta G = \frac{1}{2\Omega}\sum_k |\tilde{n}(k)|^2\,K(k)$$

$$\boxed{K(k) = \frac{1}{\pi^*(k)} = \frac{v(k)}{\varepsilon(k)-1}}$$

Neglecting the two-body interaction

$$K_0(k) = \frac{1}{\pi_0(k)}$$

the well-known Lindhard func.

$$\pi_0(k) = -\frac{mk_f}{2\pi^2\hbar^2}\left[1 + \frac{1-x^2}{2x}\ln\left|\frac{1-x}{1+x}\right|\right], \quad x = \frac{k}{2k_f}$$

$$\pi_0(k,x') = \frac{1}{ci\hbar}\,G^0_{\alpha\beta}(x,x')\,G^0_{\beta\alpha}(x',x)$$

$$\pi_0(k) = -2ci\hbar^{-1}(2\pi)^{-4}\int G^{(0)}(q)\,G^{(0)}(k+q)\,d^4q$$

$$= \quad x' \quad \text{or} \quad k+q \quad x$$

Subtracting the kinetic energy of the noninteracting particles

$$\Delta E_{xc}[n] = \frac{1}{2\Omega} \sum |\tilde{n}(k)|^2 K_{xc}(k)$$

$$K_{xc}(k) = \frac{1}{\Pi^*(k)} - \frac{1}{\Pi^0(k)}$$

Exact up to 2nd order in V_{ext}

Disadvantages

1) Π^* is incompletely known (However, known in HDL)

2) It is good to the 2nd order in external potential.

Thus it is incomplete when it comes to practical cases, but it does serve as a valuable benchmark.

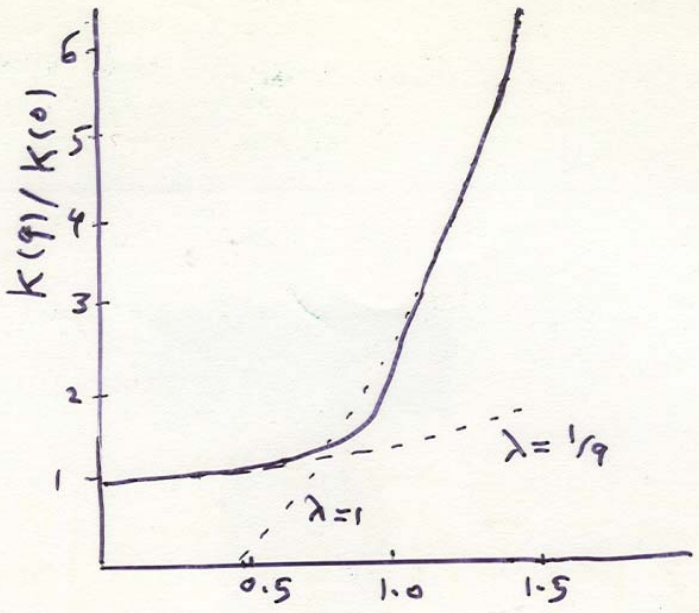
In the case of noninteracting particles $K(k) = \frac{1}{\Pi_0(k)}$ and ΔG gives corrections to the kinetic energy.

$$K(k) = K(0)\left[\gamma + 3\lambda\left(\frac{k}{2k_F}\right)^2\right]$$

ΔG gives the following correction

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\lambda}{8}\int d\vec{r}\,\frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})}$$

F.D



$\lambda = \frac{1}{9}$, Kompaneets and Pavlovskii small k expans

$\lambda = 1$, Von Weizsäcker, large k expansion

Tal and Bader (1978) have shown that higher orders of such expansion DIVERGE

	HF	T_0	$T_0 + T_2$	$T_0 + T_2 + T_4$
He	2.8617	2.5605	2.8785	2.9631
		−10.5%	0.59%	3.54%
Ne	128.55	117.78	127.79	129.72
		−8.5%	0.54%	0.96

atomic HF densities have been used

T_2 corresponds to k^2 term

T_4 " " k^4 "

2) Slowly varying density

$$\left|\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial x_i}\right| / |n(\vec{r})| \ll k_f(\vec{r})$$

$$\left|\frac{\partial^2 n(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j}\right| / \left|\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial x_k}\right| \ll k_f(\vec{r})$$

$$3\pi^2 n(\vec{r}) = k_f^3(\vec{r})$$

$$E_{xc}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + E_{xc}^{g}[n]$$

$$E_{xc}^{g}[n] = \int d\vec{r}\,[B_{xc}(n(\vec{r}))\,(\nabla \tilde{n}(r))^2 + C_{xc}(n(\vec{r}))\,\nabla^2 \tilde{n}(\vec{r}) + D_{xc}(n(\vec{r}))\,\nabla^2 \tilde{n}(\vec{r})\,|\nabla \tilde{n}(r)|^2 + E_{xc}(n(\vec{r}))\,|\nabla \tilde{n}(\vec{r})|^4 \cdots]$$

Only terms satisfying the rotational invariance are kept

since $\nabla n(r) = \nabla \tilde{n}(r)$

$$E_{xc}^{g}[n] = \int d\vec{r}\,[B_{xc}(n(\vec{r}))\,|\nabla n(\vec{r})|^2 + \cdots]$$

Advantages

1) There is no n_0 $\Rightarrow$ consistent with the universality of the functional

2) Form of $E_{xc}^{g}[n]$ is relatively simple

Thus, it has wide applicability (various geometries, i.e. atoms, surfaces)

Disadvantages

1) Only $B_{xc}[n(\vec{r})]$ is known at present
Others have not been calculated

2) Even the coefficients C, D, E, etc. were known, the convergence is asymptotic

Alternatives:

1) Truncate at 2nd order

$$E_{xc}^{(2)}[n] = \int d\vec{r}\; B_{xc}(n(\vec{r}))\,|\nabla n(\vec{r})|^2$$

and ask how well $E_{xc}^{(2)}[n]$ can represent the true $E_{xc}[n]$

2) Go back to eq. for $K(r, r'; n_0)$ and replace it by $K(\vec{r}-\vec{r}'; \tilde{n}_{av})$.

$$\tilde{n}_{av} = \tfrac{1}{2}(n(\vec{r}) + n(r'))$$

$$\tilde{n}_{av} = n\left(\tfrac{1}{2}(\vec{r}+\vec{r}')\right)$$

$$\tilde{n}_{av} = \text{other choices}$$

Applications to atoms and surfaces has shown high sensitivity to the choice of $\tilde{n}_{av}$ and resulted in serious difficulties

3- Sum rules, Exact relations

Harris and Jones

Gunnarson and Lundqvist

Langreth and Perdew

$$E_{xc}[n] = \frac{e^2}{2}\int d\vec{r}\,d\vec{r}'\; v(r-r')\int_0^1 d\lambda\; n(\vec{r})\,[g_\lambda(r,r')-1]\,n(\vec{r}')$$

pair correlation func.

$$n_{xc}(r,r') = n(r')\int d\lambda\,[g_\lambda(r,r')-1]$$

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r}\,d\vec{r}'\;\frac{n(\vec{r})\,n_{xc}(\vec{r},\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Sum rule $\int n_{xc}(\vec{r},\vec{r}')\,d\vec{r}' = -1$

i) LDA

In LDA one sets

$$g_\lambda(\vec{r},\vec{r}') = g_\lambda^h(\vec{r}-\vec{r}',\, n(\vec{r}))$$

$$n_{xc}(\vec{r},\vec{r}') = n(\vec{r}')\int d\lambda\,[g_\lambda^h(\vec{r}-\vec{r}',\, n(r))-1]$$

ii) Average density (AD) approximation

Replace $n(\vec{r})$ by $\bar{n}(\vec{r})$ where

$$\bar{n}(r) = \int d\vec{r}'\; W(\vec{r}-\vec{r}',\, n(r'))\; n(r')$$

specified density average

$$n_{xc}(r,r') = \bar{n}(r')\int_0^1 d\lambda\,[g_\lambda^h(\vec{r}-\vec{r}',\, \bar{n}(r)]\,d\lambda$$

iii) Weighted Density Approximation

We choose W such that the sum rule is satisfied

$$n_{xc}^{WD}(r,r') = n(r') \int d\lambda \left[g_\lambda^h(\vec{r},\vec{r}';\bar{n}(r)) - 1 \right]$$

Extensive applications of LDA, ADA, WDA exists

	LDA	ADA	WDA
Errors in exchange energy	5%	1%	10%
in correlation energy	large by a factor of 2 or more	too small	large by a factor of 2 or more

ADA and WDA give very large surface energies

Exchange and correlation taken separately, they diverge.

AD and WD approximations are inferior to the cruder LDA.

Calculated and experimental values of total energy, lattice constant, bulk modules and cohesive energies of Si, Ge, Li

		E_T	$a(A^\circ)$	B(Mbar)	E_c(Ryd)
Si	Cal	-7.909	5.54	0.98	0.344
	Exp	-7.919	5.43	0.99	0.341
Ge	Cal	-7.888	5.66	0.73	0.313
	Exp		5.65	0.77	0.283
Li	Cal	-14.9	6.52	0.138	0.125
	Exp	-15.1	6.60	0.123	0.122

به حالت پایهٔ دستگاه بدون برهمکنش بنگریم ،

$$\phi_s(\mathrm{r}_1 \dots \mathrm{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} det\{\varphi_j(\mathrm{r}_k)\} .$$

از دترمینانهای اسلیتر می‌توان ماتریس چگالی ساخت که برای آنها داریم

$$\int d\mathrm{r}'' \gamma_s(\mathrm{r}, \mathrm{r}'') \gamma_s(\mathrm{r}'', \mathrm{r}') = \gamma_s(\mathrm{r}, \mathrm{r}') .$$

اما برای دستگاههای واقعی رابطه زیر برقرار است:

$$\int d\mathrm{r}'' \gamma(\mathrm{r}, \mathrm{r}'') \gamma(\mathrm{r}'', \mathrm{r}') < \gamma_s(\mathrm{r}, \mathrm{r}') .$$

این نامساوی از نمایش طیفی γ حاصل می‌شود.

$$\gamma(\mathrm{r}, \mathrm{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} q_i \zeta_o^*(\mathrm{r}') \zeta_i(1)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} q_i = N \quad , \quad 0 \leq q_i \leq 1$$

$$n(\mathrm{r}) = \sum_{i=1}^{N} q_i \zeta_i^*(\mathrm{r}') \zeta_i(\mathrm{r})$$

نتیجه این که تابع موج N ذره‌ای حاصل از معادله‌های KS لزوماً تابع موج حالت پایه دستگاه نیست و ماتریس چگالی حاصل ماتریس چگالی دقیق نخواهد بود. در خاتمهٔ این قسمت می‌توان متذکر شد که $T[n] > T_s[n]$ است و در نتیجه تصحیح روی $T_s[n]$ باید مثبت باشد.

۷.۲ حالات پایه ناتبهگن KS و مسئله V-نمایش‌پذیری

چنانکه گفته شد فرض اساسی در طرح KS این است که کلیه چگالیهای V-نمایش پذیر دستگاههای با برهمکنش چگالیهای V-نمایش پذیر دستگاههای بدون برهمکنش نیز بشمار می‌آیند. اینک درباره درستی این فرض به بحث می‌نشینیم.

به تابعی HK برای دستگاههای بدون برهمکنش می‌نگریم

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}) d\mathrm{r}$$

این تابعی به ترتیبی که ساخته شده است تنها برای چگالیهای V-نمایش پذیر دستگاههای بدون برهمکنش تعریف شده است. حال اگر حوزه عملکرد $T_s[n]$ را به چگالیهای اختیاری گسترش دهیم به طوری که مشتق تابعی $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ خوش تعریف شود، در آن صورت می‌توانیم از اصل وردشی استفاده کنیم

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}(E_s[n] - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0$$

حل این معادله یعنی $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu = 0$ چگالی دقیق حالت پایه را خواهد داد. حال اگر یک دستگاه با برهمکنش با پتانسیل خارجی $v_0(\mathbf{r})$ و حالت پایهٔ $n_0(\mathbf{r})$ را در نظر بگیریم و اگر تابعی T_s $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ در $n_0(\mathbf{r})$ خوش تعریف باشد، در آن صورت پتانسیل تک ذره‌ای $v_{s,0}(\mathbf{r})$ توسط

$$v_{s,0}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}\,|_{n=n_0}$$

تعریف خواهد شد و $n_0(\mathbf{r})$ داده شده چگالی حالت پایهٔ دستگاه بدون برهمکنش خواهد بود.

به این ترتیب سؤال اساسی ما مبنی بر این که آیا چگالیهای V-نمایش پذیر یک دستگاه با برهمکنش چگالیهای V-نمایش پذیر یک دستگاه بدون برهمکنش نیز خواهند بود، به این مسئله تبدیل می‌شود که آیا می‌توان $T_s[n]$ را طوری ساخت که تابعی آن به ازای چگالی حالت پایهٔ دستگاه با برهمکنش تعریف شده باشد. $T_s[n]$ به سه طریق تعمیم داده شده است.(به مراجع زیر رجوع شود.)

Levy M. Proc. Natl Acad. Sci. USA 76, 6062 (1979).

Lieb E.H. Physics as Natural Philosophy by A. Shimony ..

English and English Phys. Stat. Sol. (b) 123, 711 (1984).

$$I)\ T_{det}[n] = inf_{\Phi\to n} < \Phi \mid \hat{T} \mid \Phi >$$
$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} det\{\varphi_j(\mathbf{r}_k)\}$$
$$II)\ T_{LL}[n] = inf_{\psi\to n} < \psi \mid \hat{T} \mid \psi >$$
$$III)\ T_L[n] = inf_{\hat{D}\to n}\ tr\{\hat{D}\hat{T}\}$$
$$\hat{D} = \sum d_k \mid \psi_k >< \psi_k \mid,\ \sum_{k=1}^{q} d_k = 1$$

$< \psi_k \mid$ها مجموعهٔ کامل، متعامد، بهنجار شده و ضد متقارن هستند.

اولاً رابطه $T_{det}[n] \geq T_{LL}[n] \geq T_L[n]$ برای nهای اختیاری برقرار است. نامساوی دست چپی از آن

جهت درست است که مجموعه Φها کوچکتر از مجموعه nـψها است و مجموعه آخر از همه بزرگتر است و بالنتیجه نامساوی دست راستی درست است.

ثانیاً نشان داده شده است که این تابعیها یکی نیستند. می‌توان $n_1(\mathbf{r})$ و $n_2(\mathbf{r})$ ی پیدا کرد که به ازای آنها $T_{det}[n_1] > T_{LL}[n_1]$ و $T_{LL}[n_2] > T_L[n_2]$ باشد. به مقاله English, English مراجعه شود.

اما برای چگالیهای حالت پایهٔ دستگاههای بدون برهمکنش که می‌شود آنها را به صورت یک دترمینانْ اسلیتر نشان داد این سه تابعی یکی می‌شوند و همان مقداری را خواهند داشت که تابعی HK یعنی $T_s[n]$ در نتیجه هر سه تابعی تعمیمی‌پذیر $T_s[n]$ برای چگالیهای $n(\mathbf{r})$ اختیاری غیرمنفی و قابل انتگرال‌گیری هستند. اما مشتق تابعی برای T_{det} و T_{LL} مسئله بازیست.

وجود مشتق گیری تابعی چگالی برای $T_L[n]$ و $E_{xc}[n]$ توسط انگلیش انگلیش نشان داده شده است

$$E_{xc}[n] = F_L[n] - \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})w(\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}') - T_s[n] \ ,$$

از این بحثها چنین نتیجه می‌گیریم که برای هر چگالی V نمایش‌پذیر یک دستگاه با برهمکنش، $n(\mathbf{r})$، یک پتانسیل تک ذره‌ای منحصر بفردی وجوذ دارد که توسط رابطه

$$v_s(\mathbf{r}) := \frac{\delta T_L[n]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\mid_{\rho=n} \ ,$$

تعریف می‌شود و این چگالی برابر همان چگالی حالت پایه $n_s(\mathbf{r})$ دستگاهی با ذرات بدون برهمکنش با هامیلتونی $H_s = \hat{T} + \hat{V}_s$ است.

اگر حالت پایه $\mid \phi_s >$ هامیلتونی H_s ناتبهگن باشد ماتریس چگالی D_s که $T_L[n]$ را کمینه می‌کند عبارت خواهد بود از $D_s = \mid \phi_s >< \phi_s \mid$ و بنابراین چگالی حالت پایه دستگاه بدون برهمکنش عبارت خواهد بود از

$$n_s(\mathbf{r}) = tr\{\hat{D}_s\hat{T}(\mathbf{r})\} =< \phi_s \mid \hat{n}(\mathbf{r}) \mid \phi_s >= \sum_{i=1}^{N} \mid \phi_i(\mathbf{r}) \mid^2 \ ,$$

و به این ترتیب فرض اساسی KS به ثبوت می‌رسد.

در حالت کلی که اگر حالت پایه تبهگن باشد و بتوان از چندین حالت پایه دترمینانی حرف زد

$$H_s \mid \phi_k >= E_{s,gs} \mid \phi_k >$$