

Fundamentos teóricos de Quantum-ESPRESSO

Teoría del funcional de la densidad (DFT).

Lema de Hohenberg-Kohn.

Método de Kohn-Sham.

Funcionales

Fuerzas interatómicas. Teorema de Hellman-Feynman.

Teoría del Funcional de la Densidad

Es un método aproximado de encontrar la densidad de carga y la energía total del estado básico de un sistema de electrones que interactúan entre sí y con un campo externo que generalmente es la atracción eléctrica de los núcleos.

En su forma básica, se fundamenta en el lema de Hohenberg-Kohn y en las ecuaciones de Kohn y Sham.

Permite obtener una serie de propiedades de sistemas atómicos moleculares y extendidos, incluyendo estados excitados, usando extensiones a la teoría.

Tiene una exitosa (¿la mejor?) relación precisión/costo.

Mecánica ondulatoria, Schrödinger, 1926

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi (r_1, \dots, r_N) = 0 \rightarrow E, \Psi \rightarrow \text{Propiedades}$$

ejemplo, densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N$$

En un átomo de oxígeno, con N=16 electrones, la función y las integrales involucran $3 \times 16 = 48$ variables.

En un sólido las propiedades se determinan por $\sim 10^{23}$ electrones.
 $\sim 10^{23}$ variables espaciales.

¿Cuánto se requiere para almacenar una función de onda?

N electrones: $3N$ coordenadas.

Si queremos con algún detalle las **funciones de onda**, digamos 10 puntos por cada coordenada. Necesitamos 10^{3N} números

Un número complejo ocupa al menos 8 Bytes de memoria.

10 electrones: $\rightarrow 8 \times 10^{30}$ bytes = 8×10^{21} GB = 2×10^{21} DVDs.

!Soluciones aproximadas!

Química cuántica: Pauling, Hückel, Pople, etc.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \rightarrow E, \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Soluciones aproximadas

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Da origen al método de Hartree-Fock y refinamientos hasta CI.

Quantum-ESPRESSO se basa en algo **diferente**.

Lema de Hohenberg-Kohn, 1964

La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del estado básico de un sistema de electrones en un potencial externo $V(\mathbf{r})$, determina este potencial unicamente.

La demostracion es muy simple, vea Kohn, Rev. Mod. Phys. Vol. 71, No. 5, October 1999.

Corolario:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi(r_1, \dots, r_N) = 0 \rightarrow \Psi \rightarrow n(\mathbf{r})$$

Estados excitados

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{nueva}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad 0 \leq f_i \leq 1 \text{ es la probabilidad de ocupación}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{nueva}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad 0 \leq f_i \leq 1 \text{ es la probabilidad de ocupación}$$

se compara $n_{nueva}(\mathbf{r})$ con $n(\mathbf{r})$

Si no son iguales, $n(\mathbf{r}) = \alpha n_{nueva}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha)n(\mathbf{r})$ $\dot{!}$

Campo autoconsistente (SCF=Self consistent field)

El procedimiento iterativo de resolver funciones de onda, actualizar la densidad y volver a resolver, se llama método del campo autoconsistente. En Q-E (y otros programas) se usa el keyword SCF para indicar este tipo de cálculo.

El ciclo iterativo se detiene cuando se cumple un criterio matemático acerca de la estabilidad de la densidad de carga y la energía obtenidas. Algunos criterios simple son

$$\alpha_1 \frac{\int d^3 \mathbf{r} |n_{nuevo}(\mathbf{r}) - n_{viejo}(\mathbf{r})|}{\int d^3 \mathbf{r} |n_{nuevo}(\mathbf{r})|} + \alpha_2 |E_{total}^{nuevo} - E_{total}^{viejo}| < \epsilon$$

α_1 y α_2 son ponderaciones que los programadores optimizan según su experiencia

Campo autoconsistente (SCF=Self consistent field)

Quantum-ESPRESSO implementa una fórmula para acotar el error

$$|E_{total}^{nueva} - E_{total}^{exacta}| < \varepsilon \quad (\text{parametro conv_thr})$$

Ejemplo, en archivo de entrada: conv_thr = 1.0D-6

En archivo de salida se escribe:

```
total energy           = -43.09582182 Ry
Harris-Foulkes estimate = -43.09582322 Ry
estimated scf accuracy < 0.00000712 Ry
```

```
iteration # 9   ecut= 24.00 Ry   beta=0.70
Davidson diagonalization with overlap
ethr = 7.12E-08, avg # of iterations = 2.0
```

End of self-consistent calculation

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Aproximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Aproximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

$$e_{xc}(n) = e_x^{hom}(n) + e_c^{hom}(n), \quad (hom = \text{gas electrónico homogéneo})$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Aproximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

$$e_{xc}(n) = e_x^{hom}(n) + e_c^{hom}(n), \quad (hom = \text{gas electrónico homogéneo})$$

$$e_x^{hom}(n) = -(81/64\pi)^{1/3} n^{1/3}, \quad \text{Energía de intercambio (Pauli)}$$

Energía de correlación electrónica LDA

$$e_c^{hom} = \begin{cases} \frac{-0.14231}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.33334 r_s}, & \text{si } r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s, & \text{si } r_s < 1 \end{cases}$$

donde r_s es el radio del volumen por electrón

$$\frac{N}{V} = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

Esa fórmula es una función ajustada (Perdew y Zunger, 1981) a un cálculo del estado base del gas electrónico homogéneo por el método Quantum Montecarlo (Ceperley y Alder, 1980).

Funcionales más exactos

Aproximación de Gradientes Generalizada (GGA):

Dependen de adicionalmente de los gradientes de la densidad. Los más usados son PW91 y PBE. A veces son menos exactos que LDA.

Funcionales híbridos: Contienen la energía de intercambio evaluada con el operador de Fock ponderada con GGA. Dependen explícitamente de las funciones de ondas. El más famoso es B3LYP.

Potenciales efectivos optimizados (OEP). También dependen de las funciones de ondas.

Fuerzas sobre los átomos

Se usa una variante del teorema de Hellman-Feynman visto en los textos de mecánica cuántica.

$$\mathbf{F}_{\mu}^{elec} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} = -\sum_i f_i \langle \phi_i | \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} | \phi_i \rangle = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} d^3 \mathbf{r}$$

Además está la repulsión eléctrica entre los núcleos $E_{ion-ion}$

$$\mathbf{F}_{\mu} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} d^3 \mathbf{r} - \frac{\partial E_{ion-ion}}{\partial \mathbf{R}_{\mu}}$$

Alternativa al método de Kohn-Sham: minimización restringida del funcional de la energía

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Agregando restricciones para el número de partículas y la ortogonalidad de los orbitales. Se minimiza el funcional

$$\tilde{E}[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] - \lambda \left(\sum_i f_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle - N \right) - \Lambda_{ij} \left(\sum_{i,j} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$

λ, Λ_{ij} son multiplicadores de Lagrange. Garantizan el cumplimiento de las restricciones.

Métodos modernos

Los algoritmos modernos mezclan ambos los enfoques de diagonalización con el enfoque de minimización. Quantum-ESPRESSO tiene dos métodos para el cálculo autoconsistente.

Variable: `diagonalization`

Type: CHARACTER

Default: 'david'

Description: '**david**': Davidson iterative diagonalization with overlap matrix (default). Fast, may in some rare cases fail.

'**cg**': conjugate-gradient-like band-by-band diagonalization
Typically slower than 'david' but it uses less memory
and is more robust (it fails very seldom)

Tutorial Quantum-ESPRESSO, Chihuahua, Febrero 2009

Fundamentos teóricos de Quantum-ESPRESSO

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials
Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

1

Teoría del funcional de la densidad (DFT).
Lema de Hohenberg-Kohn.
Método de Kohn-Sham.
Funcionales
Fuerzas interatómicas. Teorema de Hellman-Feynman.

Teoría del Funcional de la Densidad

Es un método aproximado de encontrar la densidad de carga y la energía total del estado básico de un sistema de electrones que interactúan entre sí y con un campo externo que generalmente es la atracción eléctrica de los núcleos.

En su forma básica, se fundamenta en el lema de Hohenberg-Kohn y en las ecuaciones de Kohn y Sham.

Permite obtener una serie de propiedades de sistemas atómicos moleculares y extendidos, incluyendo estados excitados, usando extensiones a la teoría.

Tiene una exitosa (¿la mejor?) relación precisión/costo.

Mecánica ondulatoria, Schrödinger, 1926

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi(r_1, \dots, r_N) = 0 \rightarrow E, \Psi \rightarrow \text{Propiedades}$$

ejemplo, densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N$$

En un átomo de oxígeno, con N=16 electrones, la función y las integrales involucran 3x16=48 variables.

En un sólido las propiedades se determinan por $\sim 10^{23}$ electrones.
 $\sim 10^{23}$ variables espaciales.

¿Cuánto se requiere para almacenar una función de onda?

N electrones: 3 N coordenadas.

Si queremos con algun detalle las **funciones de onda**, digamos 10 puntos por cada coordenada. Necesitamos 10^{3N} numeros

Un número complejo ocupa al menos 8 Bytes de memoria.

10 electrones: $\rightarrow 8 \times 10^{30}$ bytes = 8×10^{21} GB = 2×10^{21} DVDs.

!Soluciones aproximadas!

Química cuántica: Pauling, Hückel, Pople, etc.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \rightarrow E, \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Soluciones aproximadas

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Da origen al método de Hartree-Fock y refinamientos hasta CI.

Quantum-ESPRESSO se basa en algo **diferente**.

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Lema de Hohenberg-Kohn, 1964

La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ del estado básico de un sistema de electrones en un potencial externo $V(\mathbf{r})$, determina este potencial unicamente.

La demostracion es muy simple, vea Kohn, Rev. Mod. Phys. Vol. 71, No. 5, October 1999.

Corolario:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V - E \right] \Psi(r_1, \dots, r_N) = 0 \rightarrow \Psi \rightarrow n(\mathbf{r})$$

Estados excitados

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{nueva}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad 0 \leq f_i \leq 1 \text{ es la probabilidad de ocupación}$$

Ecuaciones de Kohn-Sham, 1965

Existe un funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ definido por

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Aproximación inicial a densidad: $n(\mathbf{r})$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad \text{con } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \{ \epsilon_i, \phi_i(\mathbf{r}) \} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{nueva}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad 0 \leq f_i \leq 1 \text{ es la probabilidad de ocupación}$$

se compara $n_{nueva}(\mathbf{r})$ con $n(\mathbf{r})$

Si no son iguales, $n(\mathbf{r}) = \alpha n_{nueva}(\mathbf{r}) + (1-\alpha)n(\mathbf{r})$

Campo autoconsistente (SCF=Self consistent field)

El procedimiento iterativo de resolver funciones de onda, actualizar la densidad y volver a resolver, se llama método del campo autoconsistente. En Q-E (y otros programas) se usa el keyword SCF para indicar este tipo de cálculo.

El ciclo iterativo se detiene cuando se cumple un criterio matemático acerca de la estabilidad de la densidad de carga y la energía obtenidas. Algunos criterios simple son

$$\alpha_1 \frac{\int d^3 \mathbf{r} |n_{nuevo}(\mathbf{r}) - n_{viejo}(\mathbf{r})|}{\int d^3 \mathbf{r} |n_{nuevo}(\mathbf{r})|} + \alpha_2 |E_{total}^{nuevo} - E_{total}^{viejo}| < \epsilon$$

α_1 y α_2 son ponderaciones que los programadores optimizan según su experiencia

Campo autoconsistente (SCF=Self consistent field)

Quantum-ESPRESSO implementa una fórmula para acotar el error

$$|E_{total}^{nueva} - E_{total}^{exacta}| < \varepsilon \quad (\text{parametro conv_thr})$$

Ejemplo, en archivo de entrada: conv_thr = 1.0D-6

En archivo de salida se escribe:

```
total energy           = -43.09582182 Ry
Harris-Foulkes estimate = -43.09582322 Ry
estimated scf accuracy <  0.00000712 Ry
```

```
iteration # 9   ecut= 24.00 Ry   beta=0.70
Davidson diagonalization with overlap
ethr = 7.12E-08, avg # of iterations = 2.0
```

End of self-consistent calculation

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1} f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Approximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \left. \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1} f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Approximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \Big|_{n=n(\mathbf{r})}$$

$$e_{xc}(n) = e_x^{hom}(n) + e_c^{hom}(n), \quad (hom = \text{gas electrónico homogéneo})$$

Funcionales

Definición del funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Expresión equivalente

$$E_{total} = \sum_{i=1} f_i \epsilon_i - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Local Density Approximation (LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial n} (n e_{xc}(n)) \Big|_{n=n(\mathbf{r})}$$

$$e_{xc}(n) = e_x^{hom}(n) + e_c^{hom}(n), \quad (hom = \text{gas electrónico homogéneo})$$

$$e_x^{hom}(n) = -(81/64\pi)^{1/3} n^{1/3}, \quad \text{Energía de intercambio (Pauli)}$$

Energía de correlación electrónica LDA

$$e_c^{hom} = \begin{cases} \frac{-0.14231}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, & \text{si } r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s, & \text{si } r_s < 1 \end{cases}$$

donde r_s es el radio del volumen por electrón

$$\frac{N}{V} = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

Esa fórmula es una función ajustada (Perdew y Zunger, 1981) a un cálculo del estado base del gas electrónico homogéneo por el método Quantum Montecarlo (Ceperley y Alder, 1980).

Funcionales más exactos

Aproximación de Gradientes Generalizada (GGA):

Dependen de adicionalmente de los gradientes de la densidad. Los más usados son PW91 y PBE. A veces son menos exactos que LDA.

Funcionales híbridos: Contienen la energía de intercambio evaluada con el operador de Fock ponderada con GGA. Dependen explícitamente de las funciones de ondas. El más famoso es B3LYP.

Potenciales efectivos optimizados (OEP). También dependen de las funciones de ondas.

Fuerzas sobre los átomos

Se usa una variante del teorema de Hellman-Feynman visto en los textos de mecánica cuántica.

$$\mathbf{F}_\mu^{elec} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mu} = -\sum_i f_i \langle \phi_i | \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\mu} | \phi_i \rangle = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\mu} d^3 \mathbf{r}$$

Además está la repulsión eléctrica entre los núcleos $E_{ion-ion}$

$$\mathbf{F}_\mu = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\mu} d^3 \mathbf{r} - \frac{\partial E_{ion-ion}}{\partial \mathbf{R}_\mu}$$

Alternativa al método de Kohn-Sham: minimización restringida del funcional de la energía

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Agregando restricciones para el número de partículas y la ortogonalidad de los orbitales. Se minimiza el funcional

$$\tilde{E}[\{\phi_i\}] = E[\{\phi_i\}] - \lambda \left(\sum_i f_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle - N \right) - \Lambda_{ij} \left(\sum_{i,j} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} \right)$$

λ, Λ_{ij} son multiplicadores de Lagrange. Garantizan el cumplimiento de las restricciones.

Métodos modernos

Los algoritmos modernos mezclan ambos los enfoques de diagonalización con el enfoque de minimización. Quantum-ESPRESSO tiene dos métodos para el cálculo autoconsistente.

Variable: `diagonalization`

Type: CHARACTER

Default: 'david'

Description: '**david**': Davidson iterative diagonalization with overlap matrix (default). Fast, may in some rare cases fail.

'**cg**': conjugate-gradient-like band-by-band diagonalization
Typically slower than 'david' but it uses less memory
and is more robust (it fails very seldom)