

Au delà de l'approximation des électrons indépendants

PHY6505

A&M ch. 17

Plan

- Approximation de Hartree
- Approximation de Hartree-Fock
 - Terme d'échange
- Écrantage (blindage)
 - Thomas-Fermi
 - Lindhard
- DFT
 - Méthode de Kohn-Sham
 - Fonctionnelle d'échange-corrélation
 - ABINIT

Méthode de Hartree

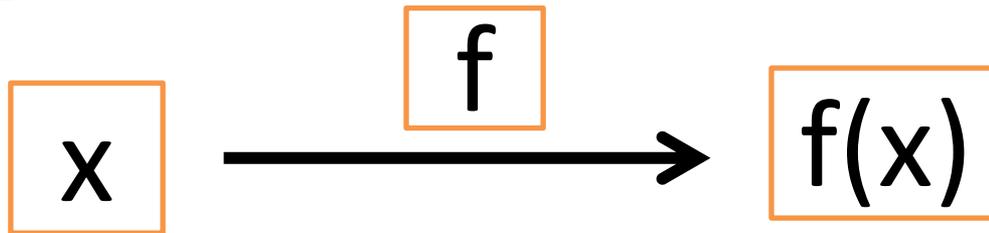
- Approche variationnelle proposée en 1927
- On essaie la fonction d'onde:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

- On va optimiser les ψ_i
 - On passe par une dérivée fonctionnelle

Apparté (important): fonctionnelle

- Fonction: prend un nombre et donne un nombre



- Fonctionnelle: prend une fonction et donne un nombre



Apparté (important): fonctionnelle

- Exemple: la norme d'une fonction d'onde (techniquement, fonctionnelle de deux arguments)

$$\text{norme}[\psi, \psi^*] = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

- Autre exemple important: l'énergie

$$E[\psi, \psi^*] = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r})$$

Hartree: énergie

- Fonction d'onde:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

- L'énergie sera une fonctionnelle des N ψ_i
- Il faut trouver les fonctions qui minimise E tout en gardant la bonne normalisation

Hartree: équation

$$0 = \frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i)} \left[\int d^3r'_1 d^3r'_2 \dots d^3r'_N \psi_1^*(\mathbf{r}'_1) \dots \psi_N^*(\mathbf{r}'_N) \hat{H} \psi_1(\mathbf{r}'_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}'_N) \right] \\ - \frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r}_i)} \varepsilon_i \left(\int d^3r'_i \psi_i^*(\mathbf{r}'_i) \psi_i(\mathbf{r}'_i) - 1 \right)$$

- Les ε_i sont des multiplicateurs de Lagrange ayant des unités d'énergie
- Quelques pages de calcul plus tard:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{e^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Hartree: équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \underbrace{\sum_{j=1}^N \int d^3 r' \frac{e^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Hartree}} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

- Le troisième terme est le terme d'Hartree
- Il correspond à l'interaction d'un électron avec la densité de charge provenant de l'ensemble des électrons
- Deux problèmes:
 - La fonction d'onde n'est pas anti-symétrique (fermion)
 - L'électron interagit avec lui-même (*self-interaction*)

Hartree-Fock

- On peut au moins corriger le premier problème grâce au déterminant de Slater
- Proposé en 1930 par Fock et Slater

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \psi_4(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \cdots & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Hartree-Fock

- Tableau (pour le calcul de l'énergie)

Hartree-Fock

- Avec la dérivée fonctionnelle:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j=1, \sigma'}^N \int d^3 r' \frac{e^2 |\psi_j^{\sigma'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \sum_j \int d^3 r' \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r})$$

- Noter que le terme d'échange est nul si i et j n'ont pas le même spin

Hartree-Fock

- Corrige les 2 failles (évidentes) de la méthode d'Hartree
 - Anti-symétrie
 - Self-interaction annulée par le terme d'échange
- Mais ça ne fonctionne pas pour les métaux
 - Voir A&M p.334
 - Conséquemment, la bande interdite sera trop large pour les semi-conducteurs / isolants

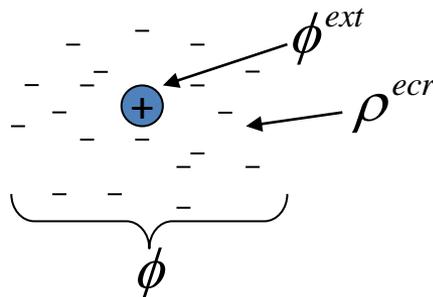
Qu'est-ce qu'il manque?

- Avec les équations de HF, on peut calculer plus que N fonctions à 1 corps.
- La vraie fonction d'onde totale sera une combinaison linéaire de déterminant de Slater faisant intervenir l'ensemble des états déterminés par les équations de HF
- On appelle cette méthode CI (configuration interaction, particulièrement lourde (au point de vue numérique) et limitée à quelques électrons (maximum ~ 10))

Écrantage (blindage)

- Écrantage

- Soit une charge externe entourée d'e⁻, comment le potentiel sera-t-il affecté?


$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}), \quad \rho(\vec{r}) = \rho^{ext} + \rho^{scr}$$

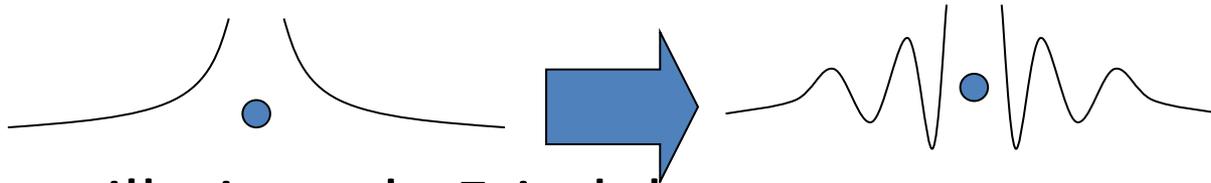
- Écrantage de Thomas-Fermi

- On suppose que $\phi(\vec{r})$ varie assez lentement pour que l'énergie ne dépende que du potentiel local (bon si k, ε grand)
- On peut alors montrer que

$$\phi(\vec{r}) = \frac{q}{r} e^{-k_0 r}, \quad k_0^2 = \frac{4}{\pi_{14}} \frac{k_F}{a_0} \Rightarrow k_0 \sim k_F \sim \frac{1}{a_0}$$

Écrantage

- Lindhard
 - Pas d'approximation semi-classique
 - Utilise la variation de la densité au 1^{er} ordre
 - $\phi(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^3} \cos k_F r$
 - Un peu plus de structure dans le nuage d'e⁻



– oscillations de Friedel

Écrantage

- Les ions n'auront plus une répulsion en $1/r$, elle sera moins forte
- Si ça marche pour les ions, ça marche pour les électrons
 - C'est ce qui manque à la méthode HF!

Écrantage de l'approx. Hartree-Fock

- On ajoute la constante diélectrique devant le terme de Coulomb:

$$\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}$$

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) \quad , \quad \chi(\mathbf{q}) = e^2 \left(\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \right) F(q/2k_F)$$

- Élimine la divergence de HF (résultat non-trivial):

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \quad \text{à } k = k_F$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

- La fonction d'ondes contient toute l'information sur le système. Ce n'est cependant pas évident comment retirer cette information (exemple: température de transition d'un supraconducteur).
- En fait, on a seulement besoin de la densité

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

- 1964: Hohenberg et Kohn (P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. **136** (1964) B864.)
 - théorème prouvant que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité électronique
 - l'énergie est minimale lorsque la densité correspond à la densité exacte de l'état fondamental

W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, J. Phys.Chem. **100** (1996) 12974..

Approche de Kohn-Sham

- On remplace le problème de N particules en interaction par un système de particules indépendantes (donnant la bonne densité au bout du compte).
- Pourquoi?
 - Plus simple
 - 1 densité = 1 unique niveau fondamental

Équations de Kohn-Sham

- On commence avec N ψ_i (fonction d'onde à un corps) dans un déterminant de Slater avec la densité:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

- L'énergie est une fonctionnelle de la densité

$$E_{KS}[n] = T_s[\{\psi_i\}] + U_H[n] + E_{XC}[n] + V[n]$$

- On va optimiser les ψ_i

Équations de Kohn-Sham

$$E_{KS}[n] = T_s[\{\psi_i\}] + U_H[n] + E_{XC}[n] + V[n]$$

- Énergie cinétique des orbitales à 1 corps (pas la vraie énergie cinétique)
 - Potentiel de Hartree
 - Énergie d'échange (X) (voir HF) et de corrélation (le reste)
 - Potentiel externe (champ électrique par exemple)
-

Équations de Kohn-Sham

- On optimise:

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta \psi_i^*} - \varepsilon \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left(\int d^3 r |\psi_i|^2 - 1 \right) = 0$$

- Multiplicateur de Lagrange ε

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r})$$

Équations de Kohn-Sham

- Finalement:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Potentiel de Kohn-Sham}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r})$$

- $v(\mathbf{r})$ = potentiel externe
- $v_{xc}(\mathbf{r})$ = potentiel d'échange-corrélation
- Dernier terme = potentiel d'Hartree

Échange-corrélation

- Il n'y a qu'un seul terme inconnu: $v_{xc}(\mathbf{r})$
- Définition:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad E_{xc}[n] = \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$$

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] + \langle V_{ee} \rangle - U_H[n]$$

- Il existe plusieurs fonctionnelles pour modéliser l'échange-corrélation.

Fonctionnelle

- La plus connue: *Local Density Approximation* (LDA)
 - La fonctionnelle dépend seulement de la densité et pas de ses dérivées
 - Erreur systématique sur l'énergie d'échange et sur l'énergie de corrélation
 - Les deux erreurs s'annulent partiellement
 - Fonctionne assez bien pour les matériaux simples (cuivre, silicium, diamant)
 - Sur-estime systématiquement la bande interdite

Fonctionnelle

- Généralisation: *Generalized Gradient Approximation* (GGA)
 - La fonctionnelle dépend de la densité et de ses dérivées (dépend de la GGA particulière)
 - Exemple (probablement la plus utilisée): PBE
 - Fonctionne assez bien pour des matériaux un peu plus complexes (mais pas trop)
 - N'évalue pas la bande interdite adéquatement

Exemple de code DFT

- ABINIT
 - www.abinit.org
 - Code ouvert (donc gratuit)
 - Plus de 500 000 lignes de code (surtout Fortran90)
 - Peut rouler en parallèle (plusieurs processeurs)
 - Calcul:
 - Position atomique (calcul de forces)
 - Structure de bandes (dont la surface de Fermi)
 - Densité d'états
 - Couplage électron-phonon
 - Calcul GW (fonction de Green)
 - ...

Pour plus d'informations sur la DFT

1318

Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, 2006

A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory

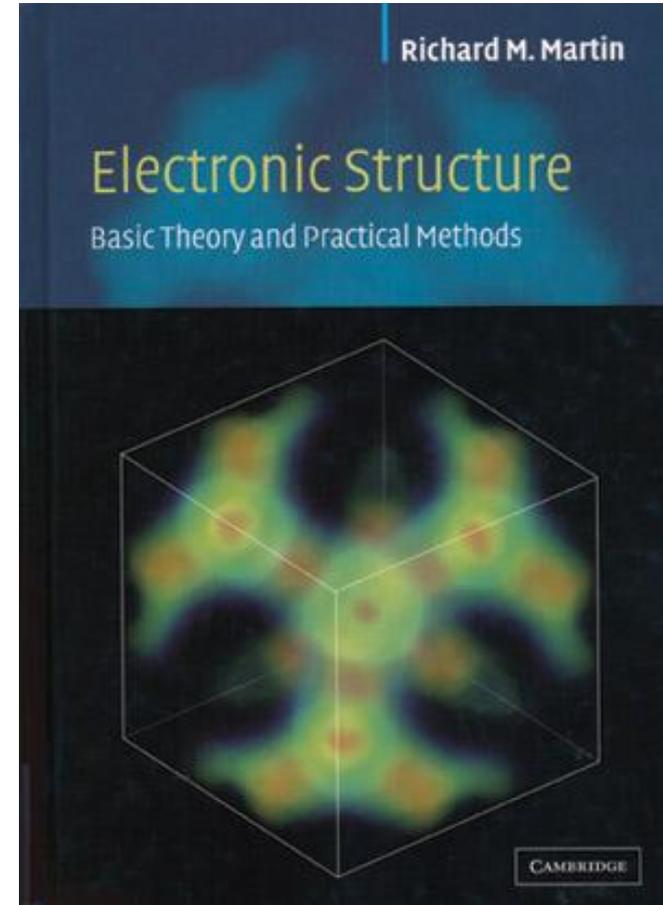
Klaus Capelle

*Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, São Carlos, 13560-970 SP, Brazil*

Received on 4 October, 2006

This paper is the outgrowth of lectures the author gave at the Physics Institute and the Chemistry Institute of the University of São Paulo at São Carlos, Brazil, and at the VIII'th Summer School on Electronic Structure of the Brazilian Physical Society. It is an attempt to introduce density-functional theory (DFT) in a language accessible for students entering the field or researchers from other fields. It is not meant to be a scholarly review of DFT, but rather an informal guide to its conceptual basis and some recent developments and advances. The Hohenberg-Kohn theorem and the Kohn-Sham equations are discussed in some detail. Approximate density functionals, selected aspects of applications of DFT, and a variety of extensions of standard DFT are also discussed, albeit in less detail. Throughout it is attempted to provide a balanced treatment of aspects that are relevant for chemistry and aspects relevant for physics, but with a strong bias towards conceptual foundations. The paper is intended to be read before (or in parallel with) one of the many excellent more technical reviews available in the literature.

Keywords: Density-functional theory; Electronic-structure theory; Electron correlation; Many-body theory; Local-density approximation



Section 9.3. du Marder