

t u nh n

Chương 3 c phương p *ab initio*

3.1 p Hartree-Fock

3.2 c m m va o m a ng

3.3 nh ly Hohenberg-Kohn

3.4 Phương nh Kohn-Sham

3.5 c m m trao i tởng quan

3.2 Các m m va o m a ng

Cho hàm liên tục $y = f(x)$ với x biến thiên liên tục
(f có hữu hạn các biến x độc lập)

Hàm $F = F[y] = F[f(x)]$: là **phiếm hàm (functional)** của $f(x)$
(F có vô hạn các biến độc lập !)

Ví dụ phiếm hàm : $F[y] = \int_0^1 y(x)^2 dx$

$$F[y = x] = \frac{1}{3}$$

$$F[y = \sin \pi x] = \frac{1}{2}$$

Đạo hàm phiếm hàm

Thay đổi hàm $f(x)$ một lượng nhỏ $f(x) \rightarrow f(x) + \xi g(x)$

ξ : rất nhỏ $g(x)$: hàm tùy ý

Phiếm hàm thay đổi một lượng: $\Delta F = F[f + \xi g] - F[f]$.

Rời rạc hóa $f(x)$: $f_i = f(x_i) \quad i=1,2,\dots,n$

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial f_i} \right) \Delta f_i = \xi \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial f_i} \right) g_i, \quad \xrightarrow[\xi \rightarrow 0]{} \quad \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\xi} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial f_i} \right) g_i = \nabla F \cdot \mathbf{g}.$$

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\xi} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\delta F}{\delta f(x)} \right) g(x) dx.$$

$\frac{\delta F}{\delta f(x)}$: đạo hàm phiếm hàm

Ví dụ tính đạo hàm phiếm hàm: $F[y] = \int_0^1 y(x)^2 dx$.

$$\begin{aligned} F[y + \delta y] &= \int_0^1 [y(x) + \delta y(x)]^2 dx \\ &= \int_0^1 [y(x)^2 + 2y(x)\delta y(x) + \delta y(x)^2] dx \\ &= \int_0^1 [y(x)^2 + 2y(x)\delta y(x)] dx \\ &= F[y] + \int_0^1 2y(x)\delta y(x) dx. \end{aligned}$$

$$dF = F[y + \delta y] - F[y] = \int_0^1 2y(x)\delta y(x) dx. \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta F}{\delta y(x)} = 2y(x).$$

**Công thức Euler
quan trọng:**

$$\begin{aligned} F[f] &= \int_L L(r, f(r), \nabla f(r)) dr \\ \frac{\delta F}{\delta f(r)} &= \frac{\partial L}{\partial f} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla f} \end{aligned}$$

Nguyên lý tác dụng tối thiểu (nguyên lý biến phân)

Lagrangian của chuyển động

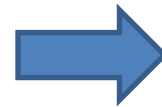
$$L = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$$

Tích phân tác dụng $S[x(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(t, x, \dot{x}) dt$

Nguyên lý tác
dụng tối thiểu:

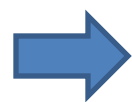
$$\frac{\delta S}{\delta x(t)} = 0$$

Công thức
Euler



$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = 0$$

Euler–Lagrange
equation



$$\frac{dV}{dx} - \frac{d}{dt} m\dot{x} = 0 ,$$

3.3 nh lý Hohenberg-Kohn

Nguyên lý biến phân $\delta \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} = 0$,

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

E_0 : năng lượng trạng thái cơ bản

Ψ_0 : hàm sóng trạng thái cơ bản

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle$$

$$\{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \text{ (and all other properties).}$$

Trạng thái cơ bản là phiếm hàm của số electron N và thế tương tác hút của hạt nhân V_{Ne} (thế ngoài V_{ext})

$$E_0 = E[N, V_{\text{ext}}].$$

Chứng minh nguyên lý biến phân

$\hat{H}\psi = E\psi$. có nghiệm chính xác :

ψ_0 : hàm sóng trạng thái cơ bản

E_0 : năng lượng trạng thái cơ bản

$\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$: hàm sóng các trạng thái kích thích

$\{\tilde{E}_1, E_2, \dots\}$: năng lượng các trạng thái kích thích

Các điều kiện: $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$ $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$

Hàm sóng xấp xỉ (hàm thử): $\phi \approx \psi$.

Nếu chọn dạng xấp xỉ: $|\phi\rangle = \sum c_n |\psi_n\rangle$

$$\begin{aligned} \text{thi năng lượng } \tilde{E} &= \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle}{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle} \\ &= \frac{\sum_{nm} c_n^* c_m E_n \langle \psi_n | \psi_m \rangle}{\sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \end{aligned}$$

$$\tilde{E} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_0}{\sum_n |c_n|^2} = E_0$$

$$\text{Hay: } \langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

Nguyên lý biến phân phát biểu:

Any approximation to the ground state wavefunction will yield an expectation value of the Hamiltonian that is greater than or equal to the ground state energy. Equality is satisfied only in the case that the approximate wavefunction is also a ground state wavefunction.

Trong thực tế, hàm sóng xấp xỉ phụ thuộc nhiều tham số:

$$\phi = \phi(p_1, p_2, \dots, p_N).$$

Các tham số được xác định thỏa điều kiện:

$$\frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_1} = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_2} = \dots = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_N} = 0$$

Nguyên lý biến phân có ràng buộc (nhân tử Lagrange)

Hàm sóng xấp xỉ: $\phi(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\vec{x})$ chịu ràng buộc trực-chuẩn $\langle \phi | \phi \rangle = 1$

Đặt đại lượng: $K = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \lambda [\langle \phi | \phi \rangle - 1]$ λ : nhân tử Lagrange

Nguyên lý biến phân: $\delta K = 0 \Rightarrow \frac{\delta K}{\delta c_k^*} = \frac{\delta K}{\delta \lambda} = 0$ hoặc $\frac{\partial K}{\partial c_k^*} = \frac{\partial K}{\partial \lambda} = 0$

Bài toán hàm riêng trị riêng:

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \left[\left\langle \sum_i c_i \chi_i \right| \hat{H} \left| \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - \lambda \left(\left\langle \sum_i c_i \chi_i \right| \sum_j c_j \chi_j \right) - 1 \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial c_k^*} \sum_{i,j} c_i^* c_j [\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_i | \chi_j \rangle]$$

$$= \sum_j c_j [\langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_k | \chi_j \rangle] = 0$$

Các phần tử matrix:

$$H_{nm} = \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_m \rangle$$

$$S_{nm} = \langle \chi_n | \chi_m \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_j \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle c_j = \lambda \sum_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle c_j \Rightarrow \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \lambda \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}$$

Tóm tắt các bước tìm năng lượng cơ bản bằng biến phân:

1. Tìm dạng hàm sóng xấp xỉ ban đầu tốt nhất

$$\phi = \phi(p_1, p_2, \dots, p_N).$$



2. Tính năng lượng $\tilde{E} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$



3. Các tham số được xác định thỏa điều kiện cực tiểu:

$$\frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_1} = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_2} = \dots = \frac{\partial \tilde{E}(p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial p_N} = 0$$



4. Tìm dạng hàm sóng xấp xỉ cho bước tiếp sau

$$\phi = \phi(p_1, p_2, \dots, p_N).$$



5. Kiểm tra sự hội tụ về năng lượng: $\Delta E = E_{new} - E_{old} \approx 0$?

Mật độ electron

Cho một hệ có N electron thì

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N.$$

là xác suất tìm thấy bất kỳ một trong N electron trong phần tử thể tích $d\vec{r}_1$ với spin s bất kỳ.

$\rho(\vec{r})$: Mật độ electron

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0,$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N.$$

Chuyển đại lượng hàm sóng của N hạt phụ thuộc vào 3N biến số thành đại lượng mật độ electron chỉ phụ thuộc vào 3 biến tọa độ.



Giúp giảm lượng rất mạnh số phép tính

Mô hình Thomas - Fermi

Quay lại mô hình của Hartree, với mật độ electron $\rho(x) = |\phi_i^*(x)\phi_i(x)|$

$$e_i = \left\langle \phi_i \left| \hat{h}_1 \right| \phi_i \right\rangle = \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z_A}{r_{i\alpha}} \right) \phi_i dx$$

$$= -\frac{1}{2} \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i dx + \int \frac{Z_A \rho(x)}{r_{i\alpha}} dx = T_i[\phi] + V_{i\alpha} \rho$$

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \right\rangle = \iint \phi_i^* \phi_i \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_j^* \phi_j dx_1 dx_2$$

$$= \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_i(x_1) \rho_j(x_2) dx_1 dx_2 = J_{ij} \rho$$

$$T_i[\phi] = -\frac{1}{2} \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i dx = T_i[\rho]$$

: Động năng có thể là phiếm hàm của mật độ không ???

Nhắc lại về khí điện tử đồng nhất trong giếng thế 3D cao vô hạn

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a}, k_y = \frac{n_y \pi}{b}, k_z = \frac{n_z \pi}{c}, n_{x,y,z} = 1, 2, 3 \dots$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

Phân bố Fermi-Dirac

$$E_{\max} = E_F \Rightarrow \mathbf{k}_{\max}^2 = \mathbf{k}_F^2 \Rightarrow V_F = \frac{4\pi}{3} \mathbf{k}_F^3 = \frac{4\pi}{3} \frac{\mathbf{p}_F^3}{\hbar^3} : \text{Thể tích quả cầu Fermi}$$

$$\text{Mỗi trạng thái chiếm một thể tích: } V_k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{\pi}{a} \cdot \frac{\pi}{b} \cdot \frac{\pi}{c} = \frac{\pi^3}{V_L}$$

$$\text{Số electron trong } 1/8 \text{ quả cầu Fermi: } N = \frac{2V_F/8}{V_k} = \frac{1}{3} \frac{\mathbf{p}_F^3}{\pi^2 \hbar^3} V_L$$

$$\text{Mật độ electron: } \rho = \frac{N}{V_L} = \frac{1}{3} \frac{\mathbf{p}_F^3}{\pi^2 \hbar^3} \Rightarrow p_F = \left[3\pi^2 \hbar^3 \rho \right]^{1/3}$$

$$\text{Động năng của electron nhanh nhất: } T_{\max} = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\left[3\pi^2 \hbar^3 \rho \right]^{2/3}}{2m} = T_{\max}[\rho]$$

Động năng là một phiếm hàm của mật độ electron

nh lý Hohenberg-Kohn thứ I

Thế ngoài $V_{ext}(r)$ là một phiếm hàm duy nhất (sai khác hằng số cộng) của mật độ ở trạng thái cơ bản của các hạt $\rho_0(r)$.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad \text{có hàm sóng } \Psi \text{ và năng lượng cơ bản } E_0$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad \text{có hàm sóng } \Psi' \text{ và năng lượng cơ bản } E'_0$$
$$E_0 \neq E'_0$$

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \quad \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext} \quad ???$$

Điều này có nghĩa là không thể tồn tại hai thế ngoài khác nhau cho cùng một trạng thái cơ bản.

Chứng minh:

Ψ' là hàm thử của $\hat{H}$

Nguyên lý biến phân: $E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle$

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle$$

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r}.$$

Tương tự

$$\Psi \text{ là hàm thử của } \hat{H}' \quad E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r}.$$

$$\Rightarrow E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \text{ or } 0 < 0. \quad !!!$$

Năng lượng cơ bản E_0 là một phiếm hàm của mật độ điện tích cơ bản ρ_0

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0].$$

nh lý Hohenberg-Kohn thứ II

Với bất kỳ một hàm thử $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ nào thỏa điều kiện $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ và $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ tương ứng với một thế ngoài $\tilde{V}_{\text{ext}}$ nào đó, thì năng lượng nhận được cũng không thể nhỏ hơn năng lượng ở trạng thái cơ bản E_0 . Dấu bằng chỉ nhận được nếu và chỉ nếu mật độ trong công thức đúng là mật độ trạng thái cơ bản $\rho_0(\mathbf{r})$.

Chứng minh (Nguyên lý biến phân):

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

Năng lượng tổng theo Hohenberg-Kohn

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \end{aligned}$$

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r})$$

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{nonclassical term}$$

variational principle

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0$$

Euler–Lagrange equation

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{chemical potential}$$

3.4 c phương nh Kohn-Sham

Ý tưởng: thay **hệ n hạt tương tác (hệ thật)** thành **hệ của n hạt không tương tác (hệ giả tạo)**. Hệ thật và hệ giả có cùng một phân bố mật độ elect

Động năng của hệ giả :
$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle .$$

Động năng của hệ thật :
$$T[\rho(\vec{r})] \square T_S[\rho(\vec{r})]$$

Mật độ điện tích:
$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) .$$

φ_i : các orbital không tương tác (orbital Kohn-Sham)

Phiếm hàm Hohenberg-Kohn:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$$

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] .$$

: năng lượng trao đổi – tương quan

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
&\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
\end{aligned}$$

Thế trao đổi –
tương quan

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad \Downarrow \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\begin{aligned}
&\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i \\
&= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i .
\end{aligned}$$

Phương trình Kohn-Sham

3.5 c m trao i – tương quan

Xấp xỉ mật độ địa phương (local-density approximation –LDA)

LDA được xây dựng trên mô hình Thomas-Fermi-Dirac mà có tính đến năng lượng trao đổi như trong phương pháp Hartree-Fock

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \underbrace{\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))}_{\text{trao đổi}} + \underbrace{\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))}_{\text{tương quan}}$$

: Năng lượng trao đổi – tương quan trên một hạt.

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3 \rho(\vec{r})}{\pi}}$$

ε_C : Năng lượng tương quan của Ceperly và Alder (tính bằng Monte Carlo lượng tử)

VWN : Vosko, Wilk, and Nusair

Tên các phiên hàm LDA: **PZ** : Perdew and Alex Zunger

PW: Perdew and Wang

Xấp xỉ gradient tổng quát (Generalized Gradient Approximation –GGA)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \nabla^2 \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Tên các phiếm hàm GGA: **PW91, PBE, BLYP ...**

Các phiếm hàm hybrid : DFT + Hartree -Fock

Trao đổi Hartree-Fock: $E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

Các phiếm hàm hybrid:

$$\mathbf{B3LYP:} \quad E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}),$$

$$\mathbf{HSE:} \quad E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE},$$