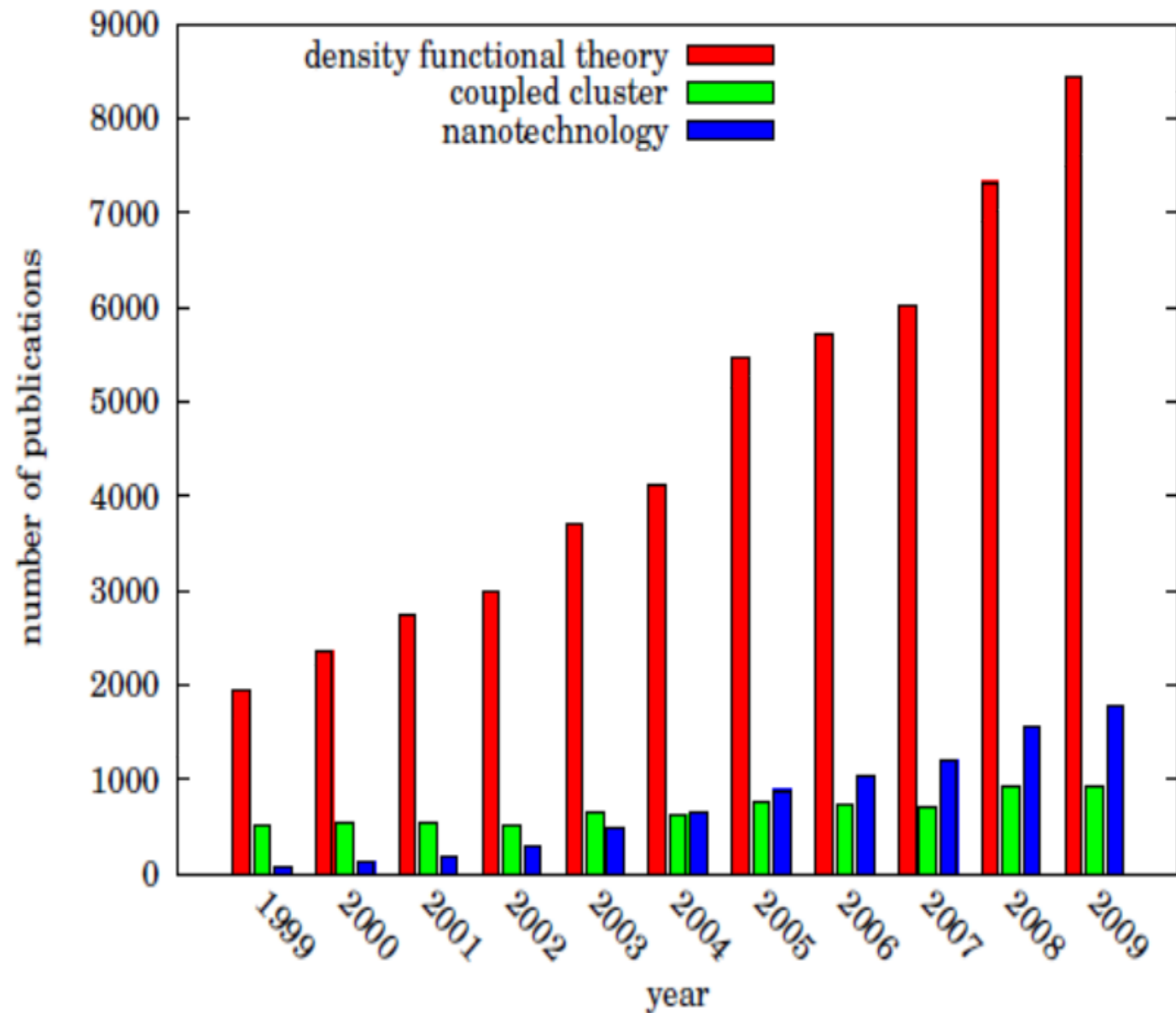


Teoria funkcjonału gęstości

Density Functional Theory (DFT)

Część slajdów tego wykładu pochodzi z wykładu wygłoszonego przez dra Łukasza Rajchela w Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego UW



Liczba publikacji wg *Web of Science* dla danych tematów

Funkcja falowa

- ψ : skomplikowana funkcja $4N$ zmiennych, sama w sobie nie posiada sensu fizycznego. Ale:

$$P(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = |\psi(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N)|^2$$

jest **gęstością prawdopodobieństwa** of znalezienia elektronów w punktach $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N$.

- Dla elektronów (fermionów) funkcja falowa musi być **antysymetryczna** ze względu na zamianę dowolnych dwóch elektronów:

$$\psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_i; \dots; \mathbf{q}_j; \dots; \mathbf{q}_N) = -\psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_j; \dots; \mathbf{q}_i; \dots; \mathbf{q}_N).$$

Kilka uwag o funkcji falowej

- Dla większości układów nie znamy jawnej postaci ψ . W ogólności jest to złożona funkcja $4N$ zmiennych. Dla układów o znaczeniu biologicznym może to oznaczać nawet kilka tysięcy zmiennych ...
- Z drugiej strony, hamiltonian zawiera tylko operatory jedno- i dwuciałowe, bowiem elektrony nie mają żadnej struktury wewnętrznej (cząstki fundamentalne).
- Więc: czy rzeczywiście potrzebujemy dokładnej funkcji falowej? Może jest coś prostszego i tańszego, co zaspokoiłoby nasze wymagania, tj. pozwoliło uzyskać energię i inne własności układu?
- TAK! Jest to **gęstość elektronowa**.

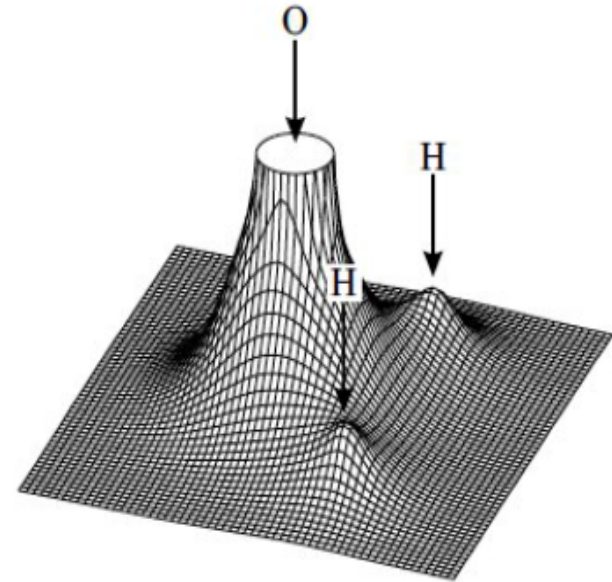
Gęstość elektronowa

P-stwo znalezienia elektronu w całej przestrzeni jest oczywiście jednością, zatem całkowanie gęstości p-stwa po całym zakresie współrzędnych musi dać tę jedność:

$$\sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = 1.$$

Jeśli zaś wycałkujemy gęstość p-stwa po wszystkich współrzędnych przestrzennych z wyjątkiem jednej (**dowolnie** wybranej — nierozróżnialność elektronów!) i po wszystkich współrzędnych spinowych, uzyskujemy gęstość elektronową (wielkość mierzalną w krystalografii!):

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}; \sigma_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N.$$



Gęstość elektronowa stanu podstawowego:

- znika w nieskończoności: $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0$,
- całkuje się do liczby elektronów, $\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$,
- ma skończoną wartość w pozycjach jąder i ostrza w ich pobliżu ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha$),
- pochyłość ostrza jest ściśle związana z ładunkiem jądra:

$$\frac{\partial}{\partial r} \rho(\mathbf{r})|_{\mathbf{R}_\alpha} = -2Z_\alpha \rho(\mathbf{R}_\alpha).$$

A więc gęstość elektronowa zawiera pełną informację o cząsteczce!

Funkcja falowa i gęstość

Pytanie: czy możemy zastąpić $\psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N)$, zależną od $4N$ współrzędnych przez $\rho(\mathbf{r})$, zależną tylko od 3 zmiennych?

Hamiltonian określony przez:

- liczbę elektronów,
- położenia jąder,
- ładunki jąder.

Gęstość stanu podstawowego:

- całkuje się do liczby elektronów.
- ma ostrza w położeniach jąder.
- pochyłość ostrzy określona przez ładunki jąder.

Odpowiedź: tak! Gęstość stanu podstawowego dostarcza nam wszystkich informacji potrzebnych do zapisania hamiltonianu układu, a więc teoretycznie — do rozwiązania równania Schrödingera.

Model Thomasa-Fermiego(-Diraca) [TF(D)]

Thomas i Fermi (1920s) jako pierwsi podali przybliżone wyrażenie na energię w postaci funkcjonału samej gęstości.

Założenia modelu TF(D):

- funkcjonał energii kinetycznej wzięty z modelu jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego.
- odpychanie e-e potraktowane czysto klasycznie, przy całkowitym zaniedbaniu korelacji i wymiany.
- (Dirac) energia wymienna zaczerpnięta z modelu jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego.

Funkcjonał energii w modelu TFD:

$$E[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}},$$

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{F}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad E_{\text{x}}[\rho] = -C_{\text{x}} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

- Przyciąganie j-e: $V_{\text{ne}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$.
- Kulombowskie odpychanie e-e: $J[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$.

Wyniki ...

- Model TFD oparty jest na teorii jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego.
- Jednakże gęstość elektronowa w atomach i cząsteczkach jest zdecydowanie niejednorodna!
- Ma to drastyczne konsekwencje — model TFD nie przewiduje istnienia wiązania chemicznego!

Dla atomów wyniki modelu TDF nie są jednak zbyt złe:

Atom	$-E_{\text{HF}}$	$-E_{\text{TFD}}$
He	2.8615	2.2159
Ne	128.5551	124.1601
Ar	526.7942	518.8124
Kr	2752.0164	2755.4398
Xe	7232.4982	7273.2788
Rn	21866.2779	22019.7140

Teoria DFT

We współczesnej teorii DFT energię układu E i gęstość elektronową $\rho(\vec{r})$ otrzymujemy minimalizując **funkcjonał Hohenberga-Kohna** (Nobel dla Kohna w 1989)

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

gdzie $v(\vec{r})$ jest potencjałem przyciągania jąder a $F[\rho]$ jest uniwersalnym, ale **nieznanym** funkcyjonałem - takim samym dla wszystkich molekuł.

W **teorii Kohna-Shama** zakładamy, że $\rho(\vec{r})$ jest sumą gęstości orbitalnych

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

gdzie N jest liczbą elektronów. Funkcjonał $F[\rho]$ zakłada się wtedy w postaci

$$F[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho],$$

gdzie $E_{xc}[\rho]$ jest nieznanym **funkcyjonałem wymiennie-korelacyjnym**, będącym sumą **funkcjonału wymiennego** $E_x[\rho]$ i **funkcjonału korelacyjnego** $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Równania Kohna-Shama

Minimalizacja funkcjonału

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

ze względu na wariacje spinorbitali $\psi_i(\vec{r})$ daje równania Kohna-Shama:

$$\hat{h}_{\text{KS}}[\rho]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

gdzie $\hat{h}_{\text{KS}}[\rho]$ jest operatorem Kohna-Shama (podobnym do operatora Focka)

$$\hat{h}_{\text{KS}}[\rho] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \hat{J}[\rho](\vec{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r})$$

$\hat{J}[\rho](\vec{r})$ jest tu operatorem kulombowskim, takim samym jak w teorii Hartree-Focka, a $v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r})$ jest nieznanym **potencjałem wymiennie-korelacyjnym**, będącym sumą **potencjału wymiennego** $v_{\text{x}}[\rho](\vec{r})$ i **potencjału korelacyjnego** $v_{\text{c}}[\rho](\vec{r})$:

$$v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}) = v_{\text{x}}[\rho](\vec{r}) + v_{\text{c}}[\rho](\vec{r})$$

Często stosuje się **funkcjonały hybrydowe**, dla których

$$v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}) = c v_{\text{x}}[\rho](\vec{r}) + (1 - c)\hat{K}[\rho](\vec{r}) + v_{\text{c}}[\rho](\vec{r})$$

gdzie $\hat{K}[\rho](\vec{r})$ jest operatorem wymiennym w teorii Hartree-Focka.

Hierarchia funkcjonałów - szczeble drabiny Jakuba (wg. Johna Perdew)

Szczeble	wielkości od których zależy E_{xc}
Niebo	???
Hyper-DFT	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \psi_a, \psi_r$
mGGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \psi_a$
GGA	$\rho, \nabla\rho$
LDA	ρ
Ziemia Hartree	$E_{xc} = 0$

LDA - Local Density Approximation.

GGA - Generalized Gradient Approximation.

mGGA Meta Generalized Gradient Approximation

ψ_a - orbitale obsadzone

ψ_r - orbitale wzbudzone

Opracowano setki funkcjonałów

Funkcjonały te są oznaczane symbolami zawierającymi zwykle pierwsze litery nazwisk ich twórców a czasami także rok ich opublikowania.

Funkcjonały lokalne

SVWN (typu LDA):

potencjał wymienny v_x – Slater;

potencjał korelacyjny v_c – Vosko, Wilk i Nuisar 1980

PBE (typu GGA):

potencjał wymienny v_x – Perdew, Burke, Ernzerhof 1996

potencjał korelacyjny v_c – Perdew, Burke, Ernzerhof 1996

Przykłady często używanych funkcjonałów

BLYP:

v_x (B) – Becke 1988 (v_x Slatera + poprawki ($\nabla\rho$))

v_c (LYP) – Lee, Yang, Parr 1988/89

PBE0

PBE + modyfikacje Adamo (hybrydowy)

Trójparametrowe hybrydowe funkcjonały Becke B3 (1993)

B3LYP:

v_x – B3

v_c – część nielokalna LYP, część lokalna VWN

B3PW91: v_x B3;

v_c - część nielokalna (PW91) Perdew, Wang 1991

Energie atomizacji dla cząsteczek

Molecule	LSD	GGA	exact
H ₂	0.18	0.169	0.173
CH ₄	0.735	0.669	0.669
NH ₃	0.537	0.481	0.474
H ₂ O	0.426	0.371	0.371
CO	0.478	0.43	0.412
O ₂	0.279	0.228	0.191

LSD: VWN dla korelacji, GGA: PBE dla wymiany i korelacji

Porównanie teorii Hartree-Focka i teorii DFT

Teoria Hartree-Focka

- metoda wariacyjna (energia jest zawsze wyższa od dokładnej)
- nie zawiera żadnych parametrów
- nie można otrzymać dokładnego wyniku, tylko najlepszy wynik osiągalny w ramach przybliżenia jednoelektronowego

Teoria DFT

- zasada wariacyjna obowiązuje tylko dla dokładnego funkcjonału (nieznanego) - nie stosuje się
- wartość energii zależy od postaci zastosowanego funkcjonału
- otrzymanie dokładnego wyniku byłoby możliwe, jeśli znany byłby dokładny funkcjonal wymiennie-korelacyjny

Istnieje duże podobieństwo sposobu rozwiązywania równań Focka i równań Kohna-Shama - metoda iteracyjna

Teoria DFT zależna od czasu, TD-DFT

W zależnej od czasu teorii DFT spinorbitale Kohna-Shama zależą od czasu

$$\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \psi_i(\vec{r}, t)$$

spełniają one zależne od czasu równania Kohna-Shama:

$$\hat{h}_{\text{KS}}[\rho_t]\psi_i(\vec{r}, t) = i\frac{\partial\psi_i(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

gdzie $\hat{h}_{\text{KS}}[\rho_t]$ jest operatorem Kohna-Shama dla gęstości ρ_t zależnej od czasu (przybliżenie adiabatyczne)

$$\hat{h}_{\text{KS}}[\rho_t] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}, t) + \hat{J}[\rho_t](\vec{r}, t) + v_{\text{xc}}[\rho_t](\vec{r}, t)$$

Potencjał $v(\vec{r}, t)$ jest teraz sumą stałego potencjału przyciągającego pochodzącego od jąder atomowych oraz zależnego od czasu potencjału zewnętrznego $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ pochodzącego np. od oscylującego z częstością ω pola elektrycznego.

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = e\vec{\mathcal{E}}\vec{r}\cos\omega t$$

Wyindukowany przez to pole elektryczne moment dipolowy wyraża się łatwo przez zależną od czasu gęstość elektronową $\rho(\vec{r}, t)$:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}}(\omega, t) = \int e\vec{r}\rho(\vec{r}, t)d\vec{r}$$

Teoria DFT zależna od czasu, TD-DFT, ciąg dalszy

Znając wyindukowany polem $\vec{\mathcal{E}}$ moment dipolowy możemy łatwo obliczyć polaryzowalność dynamiczną $\alpha(\omega)$, do której ten moment jest proporcjonalny:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}}(\omega, t) = \alpha(\omega) \vec{\mathcal{E}} \cos \omega t.$$

Zależna od czasu teoria DFT wyznacza nam więc polaryzowalność dynamiczną $\alpha(\omega)$. Jak dobrze wiemy, bieguny $\alpha(\omega)$ to są energie wzbudzeń.

Teoria TD-DFT pozwala zatem na wyznaczenie energii wzbudzeń elektronowych oraz prawdopodobieństw przejść.

Jest to w tej chwili najczęściej stosowana metoda obliczania energii stanów wzbudzonych dla dużych molekuł. Koszt obliczeń jest taki jak w teorii TD -HF.

Trzeba wiedzieć, że metoda ta ma ograniczoną dokładność jeśli stosujemy standardowe funkcjonały. Jej główne problemy to:

- zbyt niskie energie stanów Rydbergowskich
- brak stanów podwójnie wzbudzonych
- brak przecięć stożkowych
- utrata dokładności dla wielkich układów (np. przewodzących polimerów)