

Bazy funkcyjne

W metodach używających rozwinięcia orbitalnego dokładną funkcję falową $\Psi(1, 2, \dots, N)$ rozwija się w bazie funkcji wyznacznikowych (wyznacznik Hartree-Focka i wyznaczniki wzbudzone)

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_I C_I \Phi_I(1, 2, \dots, N)$$

gdzie

$$\Phi_I(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{I(1)}(1) & \psi_{I(1)}(2) & \cdots & \psi_{I(1)}(N) \\ \psi_{I(2)}(1) & \psi_{I(2)}(2) & \cdots & \psi_{I(2)}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{I(N)}(1) & \psi_{I(N)}(2) & \cdots & \psi_{I(N)}(N) \end{vmatrix}$$

gdzie

- N — liczba elektronów w cząsteczce
- spinorbital ψ_k to iloczyn orbitala **molekularnego** φ_i i funkcji spinowej (α lub β)

Gdy korzystamy z przybliżenia LCAO-MO to zakładamy, że nieznanne orbitale molekularne φ_i (MO) są kombinacją liniową pewnych znanych funkcji scentrowanych na atomach (AO)

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M c_{pi} \chi_p$$

- c_{pi} — poszukiwane współczynniki rozwinięcia (liczby)
- χ_p — znane funkcje bazy (np. funkcje Gaussa $x^t y^u z^v e^{-\alpha r^2}$)

W szczególności funkcje 1s i 2p Gaussa mają postać:

$$1s = e^{-\alpha r^2} \quad 2p_x = x e^{-\alpha r^2} \quad 2p_y = y e^{-\alpha r^2} \quad 2p_z = z e^{-\alpha r^2}$$

Funkcje Gaussa typu 2s, 3s, 3p, 4s, 4p, 4d ... nie stosuje się.

Im większy rozmiar bazy (większe M) tym lepsza jest jakość przybliżenia (czyli możliwe jest znalezienie bardziej dokładnego rozwiązania)

Bazy funkcji Gaussa

- **prymitywna** funkcja Gaussa

$$g(r) = N_\alpha e^{-\alpha r^2}$$

gdzie

- α — ustalona liczba (wykładnik)
- N_α — czynnik normalizacyjny

- **skontraktowana** funkcja Gaussa

$$g_c(r) = N_c \left(a_1 e^{-\alpha_1 r^2} + a_2 e^{-\alpha_2 r^2} + \dots + a_m e^{-\alpha_m r^2} \right)$$

gdzie

- m — ustalona liczba (długość kontraktu)
- $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ — ustalone wykładniki
- a_1, a_2, \dots, a_m — ustalone współczynniki kombinacji liniowej
- N_c — czynnik normalizacyjny

Bazy minimalne — po jednej funkcji Gaussa (prymitywnej albo skonstruktowanej) na każdy orbital z każdej zajętej powłoki

- dla atomów H i He
1 funkcja bazy typu s: [1s]
- dla atomów od Li do Ne
2 funkcje bazy typu s i 1 funkcja bazy typu: [2s1p]
- dla atomów od Na do Ar
3 funkcje bazy typu s i 2 funkcje bazy typu p: [3s2p]
- dla atomów od K i Ca:
4 funkcje bazy typu s i 3 funkcje bazy typu p: [4s3p]
- dla atomów od Sc do Kr:
4 funkcje bazy typu s, 3 funkcje bazy typu p i 1 funkcja bazy typu d: [4s3p1d]
- itd.

Całkowita liczba funkcji na atomie w bazie $[n_s n_p n_d \dots]$:

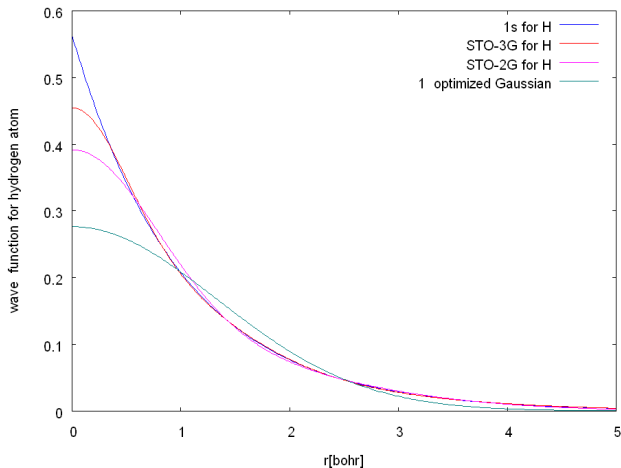
$$M = n_s + 3n_p + 5n_d + \dots$$

Przykład bazy minimalnej (skontraktowanej): STO-3G

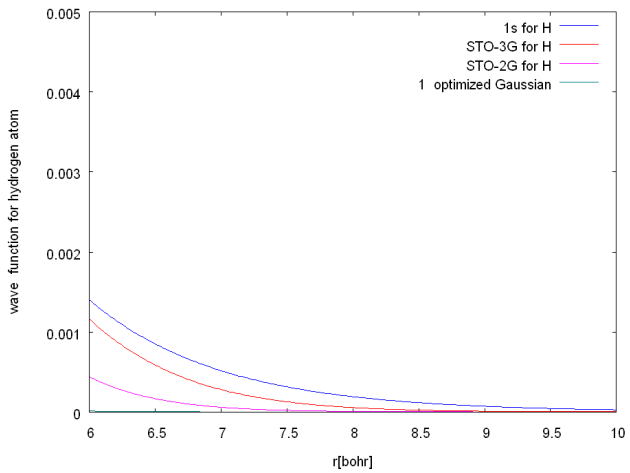
H	0		
S	3	1.00	
		3.42525091	0.15432897
		0.62391373	0.53532814
		0.16885540	0.44463454

O	0			
S	3	1.00		
		130.7093200	0.15432897	
		23.8088610	0.53532814	
		6.4436083	0.44463454	
SP	3	1.00		
		5.0331513	-0.09996723	0.15591627
		1.1695961	0.39951283	0.60768372
		0.3803890	0.70011547	0.39195739

Bazy gausowskie dla wodoru — niepoprawne odtworzenie ostrza dla małych odległości elektron-jądro



Bazy gausowskie dla wodoru — zbyt szybki zanik funkcji falowej dla dużych odległości elektron-jądro



Bazy split-valence — zwiększona liczba funkcji Gaussa na każdy orbital z powłoki **walencyjnej**

- w bazie minimalnej na każdy orbital w powłoce **rdzenia** i powłoce **walencyjnej** przypada tylko **1** funkcja
- w bazach split-valence typu **VDZ** na każdy orbital w powłoce **walencyjnej** przypadają **2** funkcje
- w bazach split-valence typu **VTZ** na każdy orbital w powłoce **walencyjnej** przypadają **3** funkcje
- itd.

Przykład bazy typu VDZ: **6-31G**

od Li do Ne — 3 funkcje bazy typu s i 2 funkcje bazy typu p: [3s2p]

- dla orbitala 1s — jedna funkcja Gaussa skonstruktowana z 6
- dla 2s i 2p — po dwie funkcje Gaussa
 - jedna skonstruktowana z 3
 - jedna prymitywna

Przykład bazy typu VTZ: **6-311G**

Bazy spolaryzowane (polarized) — dodaje się funkcje odpowiadające wyższym wartościom pobocznej liczby kwantowej l niż to potrzebne dla opisu orbitali zajętych w stanie podstawowym

- 6-31G(d) lub 6-31G* — dodatkowa 1 funkcja typu d dla atomów od Li do Ne, brak dodatkowych funkcji dla atomów H i He
- 6-311G(2d,p) — dodatkowe 2 funkcje typu d dla atomów od Li do Ne, oraz 1 funkcja typu p dla atomów H i He

Bazy rozmyte (diffuse) — dodaje się funkcje o małych wykładnikach (jest to potrzebne, kiedy ważny jest dokładny opis funkcji falowej w obszarach daleko od jądra, np. dla jonów ujemnych)

- oznaczane znakiem plus przed G, np. 6-311+G(2d,p)

Szczególny przypadek baz, tzw. bazy Dunninga

- bazy Dunninga, przez swoją specjalną konstrukcję, zapewniają systematycznie coraz lepszy opis korelacji elektronowej — są to tak zwane bazy konsystentne korelacyjnie
- są to bazy **split-valence spolaryzowane**, i tworzą szereg nazywany cc-pVXZ, $X = D, T, Q, 5, 6, \dots$
- baza cc-pVDZ jest typu VDZP i dlatego na skład [3s2p1d] dla Li–Ne
- baza cc-pV($X + 1$)Z ma dla każdego l o jedną funkcję więcej niż baza cc-pVXZ, ma jedną funkcję dla $l_{\max} + 1$ (l_{\max} to największy l obecny w cc-pVXZ)
np. cc-pVTZ i cc-pVQZ mają kompozycję [4s3p2d1f] i [5s4p3d2f1g]
- bazy aug-cc-pVXZ mają jedną dodatkową funkcję rozmytą (z małym wykładnikiem) dla każdego l
np. aug-cc-pVDZ ma kompozycję [4s3p2d]
- bazy d-aug-cc-pVXZ mają dwie dodatkowe funkcje rozmyte (z małym wykładnikiem) dla każdego l
np. d-aug-cc-pVDZ ma kompozycję [5s4p3d]

Ze względu na systematyczną zależność energii od X , bazy Dunninga umożliwiają ekstrapolację obliczonych energii do tzw. granicy bazy zupełnej (CBS — *Complete Basis Set*).

- W obliczeniach energii korelacji zakłada się zwykle wzór ekstrapolacyjny:

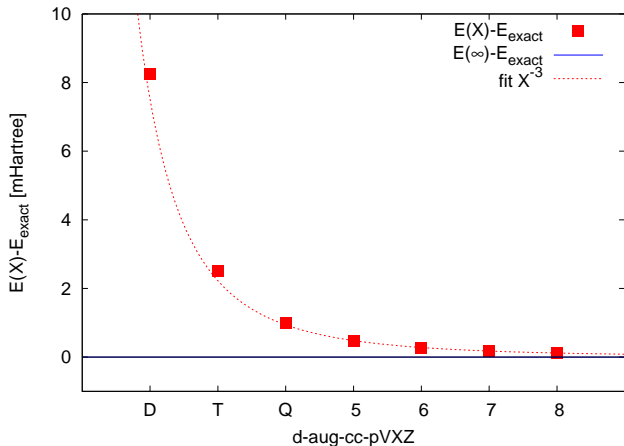
$$E(X) = E(\infty) + AX^{-3}$$

- Po dopasowaniu parametrów A oraz $E(\infty)$ do dwóch obliczonych energii (dla X i dla $X - 1$) dostajemy:

$$E(\infty) = E(X - 1) + \frac{E(X) - E(X - 1)}{1 - (1 - 1/X)^3}$$

- Dla $X \geq 4$ taka dwupunktowa procedura ekstrapolacyjna daje zwykle bardzo dobre wyniki
- Stosuje się również inne wzory ekstrapolacyjne oraz procedury ekstrapolacyjne uwzględniające więcej niż dwa punkty

Przykład zbieżności energii obliczonych w rodzinie baz Dunninga do energii dokładnej E_{exact}



Korelacja elektronowa

Korelacja elektronowa

W metodzie HF

- elektrony o jednakowych spinach nie mogą znaleźć się w tym samym miejscu, gdyż zabrania tego antysymetria funkcji falowej; jest to tzw. **korelacja wymienna** (nazywana korelacją Fermiego)
- elektrony o przeciwnych spinach są opisywane jako cząstki całkowicie niezależne i nieskorelowane

W rzeczywistości

- wszystkie elektrony (niezależnie od spinu) powinny korelować swoje pozycje dlatego, że są jednoimiennymi ładunkami
- elektrony powinny “unikać się” szczególnie na małych odległościach, gdzie ich odpychanie byłoby najsilniejsze; jest to **korelacja kulombowska** — efekt zaniedbany w metodzie HF

Rodzaje korelacji elektronowej w prostych układach

Atomy

- korelacja radialna
- korelacja kątowa

Cząsteczki liniowe

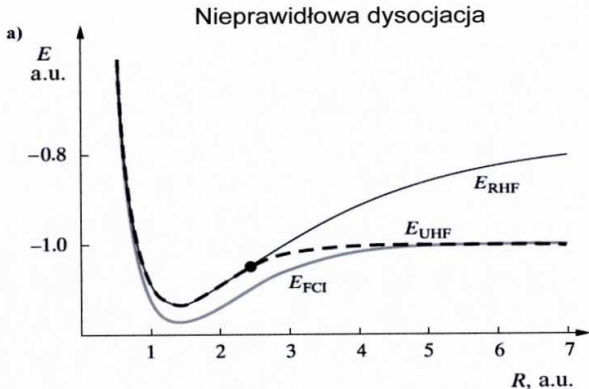
- korelacja radialna
- korelacja kątowa
- korelacja “left-right”

Brak korelacji “left-right” powoduje, że w metodzie RHF nie zawsze energia dimeru $E(A - B)$ dla dużych odległości R między A i B dąży do sumy energii monomerów $E(A)$, $E(B)$, czyli metoda RHF nie jest konsyistentna rozmiarowo

Warunek konsystencji rozmiarowej:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E(A - B) = E(A) + E(B)$$

Brak konsystencji rozmiarowej metody RHF
⇒ zły opis dysocjacji cząsteczki H_2



Energia korelacji

Energia korelacji jest równa różnicy:

- E^{exact} — ścisłej energii (wynikającej z rozwiązania równania Schrödingera dla prawdziwej funkcji wieloelektronowej)
- E^{HF} — energii obliczonej w metodzie Hartree-Focka

$$E_{\text{corr}} = E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}$$

Zawsze $E_{\text{corr}} < 0$ — uwzględnienie korelacji zmniejsza energię odpychania między elektronami w stosunku do przewidywań metody HF, dlatego obniża energię całkowitą

Czy korelacja elektronowa jest istotna?

Energie całkowite cząsteczek w minimum krzywej energii

molekuła	$E^{\text{HF}} [E_h]$	$E^{\text{exact}} [E_h]$	błąd
H ₂	-1.134	-1.174	-3.4%
Li ₂	-14.872	-14.994	-0.8%
N ₂	-108.996	-109.586	-0.6%
F ₂	-198.768	-199.670	-0.5%

Błąd energii całkowitej jest mały — metoda HF może odtworzyć nawet $\sim 90 - 99\%$ całkowitej energii elektronowej

Czy korelacja elektronowa jest istotna?

Energie dysocjacji wiązania

molekuła	D_0^{HF} [eV]	D_0^{exact} [eV]	błąd
H ₂	3.65	4.75	-23%
Li ₂	0.17	1.05	-84%
N ₂	5.27	9.90	-47%
F ₂	-1.37	1.68	-182%

Efekty korelacyjne są bardzo istotne w ocenie chemicznie interesujących różnic energii (energie dysocjacji, efekty energetyczne reakcji chemicznych i energie aktywacji, potencjały jonizacji).

W niektórych przypadkach metoda HF daje jakościowo niepoprawny opis procesów chemicznych!

Główne metody uwzględniania korelacji elektronowej

- metoda funkcji jawnie skorelowanych
- metoda rozwinięcia orbitalnego
(około 5% wszystkich przeprowadzanych obliczeń)
- metoda funkcjonału gęstości (DFT)
(około 95% wszystkich przeprowadzanych obliczeń)
- metoda kwantowego Monte Carlo (QMC)

Metoda funkcji jawnie skorelowanych

W metodzie tej funkcję falową Ψ rozwija się w bazie funkcji Φ_k , które zależą jawnie od odległości międzyelektronowych $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

$$\Psi = \sum_k C_k \Phi_k$$

Współczynniki rozwinięcia C_k i energię układu znajduje się wariacyjnie diagonalizując macierz

$$H_{kl} = \int \Phi_k \hat{H} \Phi_l d\tau$$

Przykłady funkcji jawnie skorelowanych:

Funkcje Hylleraasa dla atomów (He, Li):

$$\Phi_k = r_1^u r_2^v r_{12}^t e^{-\alpha r_1 - \beta r_2}$$

Funkcje Kołosa-Wolniewicza dla cząsteczek dwuatomowych (H_2):

$$\Phi_k = r_{1A}^u r_{2A}^v r_{1B}^{u'} r_{2B}^{v'} r_{12}^t e^{-\alpha r_{1A} - \beta r_{2A} - \alpha' r_{1B} - \beta' r_{2B}}$$

Energia wiązania D_e uzyskana dla H_2 dowolną metodą wariacyjną:

$$D_e \leq D_e^{\text{ex}}$$

gdzie D_e^{ex} — dokładna wartość energii wiązania, którą mierzymy eksperymentalnie

- 1960: wynik uzyskany przez Herzberga (Nobel 1971) i Monfilsa z bardzo dokładnych pomiarów spektroskopowych

$$D_e^{\text{ex}} = 36113.6 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$$

- 1964: obliczony wynik Kołosa i Wolniewicza

$$D_e = 36117.3 \text{ cm}^{-1}$$

Czyżby niezgodność z zasadą wariacyjną?!

- 1968: wynik Kołosa i Wolniewicza uzyskany z większą ilością funkcji bazy (czyli bliższy wartości dokładnej)

$$D_e = 36117.4 \text{ cm}^{-1}$$

- 1970: nowy pomiar Herzberga

$$D_e^{\text{ex}} = 36118.3 \text{ cm}^{-1}$$

Metoda rozwinięcia orbitalnego

Wieloelektronowa funkcja falowa w postaci kombinacji liniowej wielu wyznaczników Slatera

Metody oparte na funkcji HF (metody jednoreferencyjne, post-HF) najpierw uzyskuje się spinorbitale w metodzie HF, a następnie rozwija funkcje falową w bazie wyznaczników utworzonych z tych spinorbitali

- CI — metoda oddziaływania konfiguracji (*Configuration Interaction*)
- MP — metoda rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta; uwzględnianie poprawek coraz wyższego rzędu daje metody nazywane MP2, MP3, ...
- CC — metoda sprzężonych klasterów (*Coupled Clusters*)

Metoda MCSCF (metoda wieloreferencyjna)

jednocześnie wyznaczane są spinorbitale i współczynniki rozwinięcia funkcji falowej w bazie wyznaczników utworzonych z tych spinorbitali

Wyznacznik Hartree-Focka

Po rozwiązaniu równań Focka dostajemy spinorbitale: $\{\psi_i\}$, $i = 1, \dots, m$
Porządkując je ze względu na energię orbitalną, dzielimy je na:

- zajęte w stanie podstawowym
z numerami od $i = 1$ do $i = h$ ($\varepsilon_h = \varepsilon_{HOMO}$)
- niezajęte (wirtualne)
z numerami $i > h$

Na przykład, dla $h = 10$

$$\Phi_0(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(10) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(10) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \dots & \psi_3(10) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) & \dots & \psi_4(10) \\ \psi_5(1) & \psi_5(2) & \dots & \psi_5(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{10}(1) & \psi_{10}(2) & \dots & \psi_{10}(10) \end{vmatrix}$$

Wyznaczniki jednokrotnie wzbudzone

Otrzymywane przez wstawienie jednego spinorbitala wirtualnego zamiast jednego zajętego, np. spinorbitala numer 11 zamiast 2

$$\Phi_2^{11}(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(10) \\ \psi_{11}(1) & \psi_{11}(2) & \dots & \psi_{11}(10) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \dots & \psi_3(10) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) & \dots & \psi_4(10) \\ \psi_5(1) & \psi_5(2) & \dots & \psi_5(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{10}(1) & \psi_{10}(2) & \dots & \psi_{10}(10) \end{vmatrix}$$

Wyznaczniki dwukrotnie wzbudzone

Dwa spinorbitale wirtualne zamiast dwóch zajętych, np. spinorbitale 11 i 12 zamiast 5 i 10

$$\Phi_{5,10}^{11,12}(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(10) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(10) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \dots & \psi_3(10) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) & \dots & \psi_4(10) \\ \psi_{11}(1) & \psi_{11}(2) & \dots & \psi_{11}(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{12}(1) & \psi_{12}(2) & \dots & \psi_{12}(10) \end{vmatrix}$$

Podobnie definiuje się wyznaczniki trójrotnie wzbudzone itd...
W naszym przykładzie można dokonać maksymalnie 10 wymian

Metody oddziaływania konfiguracji (CI)

Hierarchia metod

- CIS — funkcja falowa to kombinacja liniowa wyznacznika Φ_0 i wyznaczników jednokrotnie (S-single) wzbudzonych;
nie daje energii korelacji (tw. Brillouina), ale dość dobre energie wzbudzeń elektronowych
- CID — funkcja falowa to kombinacja liniowa wyznacznika Φ_0 i wyznaczników dwukrotnie (D-double) wzbudzonych;
najprostsza metoda CI, która może uchwycić efekty korelacji elektronowej
- CISD — zawiera wyznaczniki jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone
- CISDT — dodatkowo wyznaczniki trójrotnie (T-triple) wzbudzone
- CISDTQ — dodatkowo wyznaczniki czterokrotnie (Q-quadruple) wzbudzone
- ...
- FCI (Full Configuration Interaction) — wszystkie wyznaczniki, jakie można zbudować dla n elektronów, stosując m spinorbitali

Metody oddziaływania konfiguracji (CI)

- metody CI są **wariacyjne**, czyli zwiększając bazę jednoelektronową lub dodając coraz bardziej wzbudzone wyznaczniki zawsze uzyskamy energię niższą, bardziej zbliżoną do wartości rzeczywistej
- każda kolejna metoda w szeregu daje coraz bardziej dokładne wyniki, ale jest coraz bardziej czasochłonna i kosztowna
- metody CI (z wyjątkiem FCI) **nie są konsyistentne rozmiarowo**

Metody sprzężonych klasterów (CC)

- podobna hierarchia metod jak dla metod CI:
CCD, CCSD, CCSDT, CCSDTQ, ..., FCC(=FCI)
- funkcje falowe konstruowane są z wyznaczników w inny sposób niż w metodach CI (np. w metodzie CCD w przybliżony sposób traktujemy wkład wyznaczników cztero-, sześć-, ośmio-, ..., krotnie wzbudzonych)
- metody CC **nie są wariacyjne**, czyli zwiększając bazę jednoelektronową lub uwzględniając coraz wyższe wzbudzenia nigdy nie możemy mieć pewności, że obliczona energia jest bliższa wartości rzeczywistej ale wyższa od niej (zwykle jest)
- metody CC są **konsystentne rozmiarowo**, więc nadają się do obliczeń dla kryształów lub polimerów

Porównanie wyników metod CI i CC

metoda	skalowanie	błąd FH [mE_h]	błąd H ₂ O [mE_h]
HF	m^4	317	294
CID	m^6	10.3	13.7
CISD	m^6	9.4	12.9
CISDT	m^8	7.0	10.6
CISDTQ	m^{10}	0.3	0.4
FCI	$m!$	0.0	0.0
CCD	m^6	3.76	5.01
CCSD	m^6	3.01	4.12
CCSD(T)	m^7	0.40	0.72
CCSDT	m^8	0.27	0.53
CCSDTQ	m^{10}	0.02	0.02

- większość efektów korelacji jest uwzględniana na poziomie wzbudzeń podwójnych
- metody CC szybciej i w sposób bardziej regularny zbiegają do poprawnego wyniku
- metoda CCSD(T) (która w przybliżony sposób traktuje wzbudzenia potrójne) stanowi rozsądny kompromis między dokładnością a kosztem obliczeń — “gold standard” chemii obliczeniowej

Teoria funkcjonału gęstości — DFT

- funkcja falowa $\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$
 - dla układu N -elektronowego jest to skomplikowana funkcja zależąca od $4N$ zmiennych przestrzennych i spinowych (dla uproszczenia oznaczono współrzędne przestrzenne (\mathbf{r}_i) i współrzędną spinową (σ_i) dla i -tego elektronu jako i)
 - brak interpretacji fizycznej
 - niemierzalna
- gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$
 - niezależnie od wielkości układu zawsze jest to pewna funkcja tylko trzech współrzędnych przestrzennych
 - prosta interpretacja fizyczna — gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jakiegokolwiek elektronu w punkcie \mathbf{r}
 - jest mierzalna

Czy znajomość funkcji falowej jest niezbędna?

Twierdzenie Hohenberga-Kohna

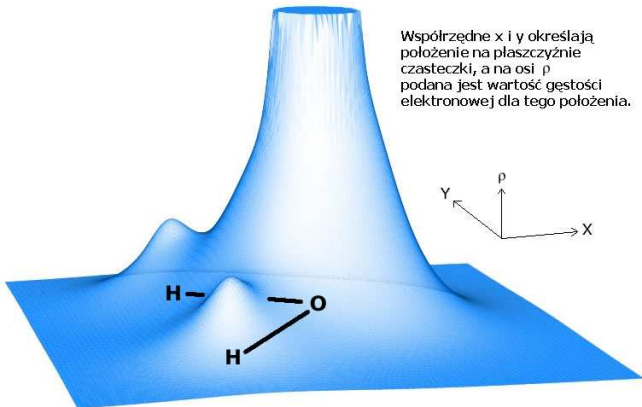
Przesłanki:

- do skonstruowania hamiltonianu dla cząsteczki potrzebne są:
liczba elektronów (N), położenia jąder (\mathbf{R}_I) i ładunki jąder (Z_I)
- dla stanu podstawowego:
 - $\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$
 - położenia jąder wyznaczają ostrza gęstości elektronowej (występują dla $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_j$)

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})|_{\mathbf{R}_j} = -2Z_j \rho(\mathbf{R}_j)$$

Wniosek:

- gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ zawiera wszystkie informacje potrzebne do skonstruowania hamiltonianu dla cząsteczki (i do rozwiązania równania Schrödingera)



W teorii DFT energię układu E i gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r})$ można otrzymać, znajdując minimum **funkcjonału Hohenberga-Kohna** (Nobel dla Kohna w 1989)

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

gdzie $v_{ne}(\mathbf{r})$ jest potencjałem przyciągania jąder, a $F[\rho]$ jest uniwersalnym, ale **nieznany** funkcjonałem — takim samym dla wszystkich molekuł

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

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

gdzie N to liczba elektronów a ψ_i oznacza orbital

Funkcjonał $F[\rho]$ zakłada się wtedy w postaci

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

gdzie $E_{xc}[\rho]$ to **nieznany** funkcyjnał wymiennie-korelacyjny — suma:

- **nieznanego** funkcyjnału wymiennego $E_x[\rho]$
- **nieznanego** funkcyjnału korelacyjnego $E_c[\rho]$

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

Minimalizacja **funkcjonału Hohenberga-Kohna** ze względu na spin-orbitale $\psi_i(\mathbf{r})$ daje podobne do równań Focka **równania Kohna-Shama**

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

gdzie operator Kohna-Shama \hat{h}_{KS} ma postać

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

- $v_{ne}(\mathbf{r})$ — potencjał przyciągania jąder
- $\hat{J}[\rho](\mathbf{r})$ — operator kulombowski, taki sam jak w teorii Hartree-Focka,
- $v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})$ — **nieznany** potencjał wymiennie-korelacyjnym, będący sumą potencjału wymiennego $v_{\text{x}}[\rho](\mathbf{r})$ i potencjału korelacyjnego $v_{\text{c}}[\rho](\mathbf{r})$:

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

Zaproponowano wiele postaci funkcjonałów i ciągle trwają prace nad nowymi

Klasyfikacja

Typ funkcjonału	wielkości od których zależy E_{xc}
LDA	ρ
GGA	$\rho, \nabla\rho$
mGGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \psi_a$
...	...

LDA — Local Density Approximation.

GGA — Generalized Gradient Approximation.

mGGA — Meta Generalized Gradient Approximation

Funkcjonały są zwykle oznaczane symbolami zawierającymi litery (pierwsze litery nazwisk twórców) i cyfry

- SVWN (typu LDA)
 - v_x — (S) Slater
 - v_c — (VWN) Vosko, Wilk i Nuisar (1980)
- PBE (typu GGA)
 - v_x — Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)
 - v_c — Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)
- BLYP
 - v_x — (B) Becke (1988): (v_x Slatera + poprawki ($\nabla\rho$))
 - v_c — (LYP) Lee, Yang, Parr (1988/89)
- B3LYP
 - v_x — (B3) Becke (1993)
 - v_c — kombinacja VWN i LYP

Metody oparte na DFT

- zasada wariacyjna obowiązuje tylko dla dokładnego funkcjonału wymiennie-korelacyjnego (**nieznanego**) — nie ma zastosowania
- wartość energii zależy od postaci zastosowanego funkcjonału
- otrzymanie dokładnego wyniku byłoby możliwe, jeśli znany byłby dokładny funkcjonał wymiennie-korelacyjny

ale

- metody DFT są bardzo szybkie i mało złożone obliczeniowo
- można je stosować dla bardzo dużych układów

Diagram Pople'a

Aby uzyskać coraz lepszą zgodność wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi musimy jednocześnie:

- w coraz lepszy sposób opisywać efekty korelacji elektronowej, czyli używać coraz lepszych metod skorelowanych
- zwiększać rozmiar bazy orbitalnej, a w miarę możliwości dokonać ekstrapolacji do granicy bazy zupełnej

