

TEORIA FUNKCJONAŁU

GĘSTOŚCI

(Density Functional Theory - DFT)

Monika Musiał

---

# PRZEDMIOT BADAŃ

Układ  $N$  elektronów

+  $K$  jąder atomowych

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

---

---

---

Zamiast funkcji falowej  $\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots)$  zależnej od  $3N$  współrzędnych przestrzennych i  $N$  współrzędnych spinowych poszukujemy funkcji gęstości  $\rho(x, y, z)$  zależnej od trzech współrzędnych przestrzennych

$$\rho(r) = N \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\Psi(r, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)|^2$$



---

---

Jeśli wycałkujemy gęstość prawdopodobieństwa po wszystkich współrzędnych przestrzennych z wyjątkiem jednej (dowolnie wybranej - nierozróżnialność elektronów) i po wszystkich współrzędnych spinowych, uzyskamy gęstość elektronową (wielkość mierzalną w krystalografii).

---

---

---

Funkcja gęstości  $\rho(x, y, z)$  ma tę własność (dość oczywistą), że całka po całej przestrzeni równa jest liczbie elektronów

$$\int \rho(x, y, z) dx dy dz = N$$

---

---

# I twierdzenie Hohenberga i Kohna

*Gęstość elektronowa stanu podstawowego  $\rho_0$  wyznacza potencjał zewnętrzny układu (z dokładnością do stałej).*

- **Gęstość elektronowa**

⇒ potencjał zewnętrzny  $V$

⇒ hamiltonian  $\hat{H}$

⇒ funkcja falowa  $\Psi_0$

---

---

Jeśli znamy gęstość elektronową układu, to z tego możemy wydedukować postać hamiltonianu, a z hamiltonianu także postać funkcji falowej, czyli potrafimy dokładnie opisać cały układ.

$$\rho_0 \implies \hat{H} \implies \Psi_0 \implies E_0$$

---

---

## Przykład

Założmy, że mamy podaną gęstość elektronową, którą możemy przedstawić graficznie w postaci chmury prawdopodobieństwa, ale nie wiemy nic o układzie jakiego ona dotyczy. Czy jest to np. cząsteczka wody czy benzenu, nie mamy żadnych informacji o układzie poza gęstością. Aby — zgodnie z I twierdzeniem Hohenberga-Kohna — móc określić hamiltonian musimy najpierw wiedzieć jaka to jest molekula, czyli musimy określić ładunki i położenia jąder.

*Czy potrafimy to odczytać patrząc na rozkład gęstości elektronowej?*

---



---

---

Otóż tak: pozycje jąder atomowych są określone przez punkty nieciągłości pierwszych pochodnych. Otóż dla przekroju w płaszczyźnie cząsteczki widzimy, że są maksima zakończone ostrzem, co wskazuje na nieciągłość pierwszej pochodnej. Natomiast nachylenie powierzchni pozwala na precyzyjne określenie ładunku jądra.

Mamy więc sposób aby jednoznacznie i precyzyjnie określić położenia i ładunki jąder, a stąd rodzaj i geometrię cząsteczki, z czego natychmiast możemy skonstruować hamiltonian, a rozwiązując równanie Schrödingera, otrzymać funkcję falową, co jest treścią pierwszego twierdzenia Hohenberga-Kohna.

---

---

---

## Podsumowując, gęstość:

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

## Hamiltonian określony jest przez:

- liczbę elektronów
  - położenia jąder
  - ładunki jąder
-

---

## II twierdzenie Hohenberga i Kohna

*Istnieje funkcjonal dający najniższą energię układu, czyli energię stanu podstawowego, tylko wtedy gdy funkcja gęstości elektronowej jest dokładną funkcją gęstości stanu podstawowego  $\rho_0$ .*

---

---

Możemy zatem, korzystając z tego twierdzenia, poszukiwać owej dokładnej gęstości minimalizując, zgodnie z zasadą wariacyjną, wartość funkcjonału. Możemy w ten sposób wygenerować równania znane jako równania Kohna-Shama. Metoda DFT oparta jest na ich rozwiązaniu. Są to równania co do zasady bardzo podobne do równań Hartree-Focka, zatem zostaną one przedstawione na tle metody Hartree-Focka.

---

---

# Zastosowanie II Twierdzenia HK

⇒ Metoda Kohna-Shama:

Wyznaczanie (spin)orbitali molekularnych  
(atomowych)

Równania Kohna-Shama

---

---

## Hamiltonian układu

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

|  
*stała*

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ej} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{jj}$$

---

---

Najłatwiej przedstawić **metodę DFT**

w ujęciu **Kohna-Shama** odnosząc ją

do **metody Hartree-Focka**.

---

---

# METODA HARTREE-FOCKA

Funkcja falowa: wyznacznik Slatera

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

$\phi_i$  – *spinorbitale Hartree-Focka*

wyznaczone w oparciu o kryterium wariacyjne dające  
najniższą energię dla jednowyznacznikowej funkcji falowej

---



---

## Gęstość elektronowa $\rho$ w metodzie Hartree-Focka

Dla funkcji falowej zapisanej poprzez  
wyznacznik Slatera

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i^{HF}(r)|^2$$

$\phi_i^{HF}$  – spinorbitale molekularne (atomowe)

---

---

Czy możemy mówić o funkcji falowej w metodzie DFT?

Ściśle biorąc nie, bo metoda DFT posługuje się wyłącznie funkcją gęstości.

A czy możemy wyznaczyć energię układu wyłącznie na podstawie funkcji gęstości?

Niektóre składniki tak, z innymi będą problemy.

---

---

Wyrażenie na energię w metodzie Hartree-Focka:

$$E = \sum_{p=1}^N I_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N (J_{pq} - K_{pq}) \quad (1)$$

gdzie

$$I_p = \int \phi_p(1)^* \hat{h}(1) \phi_p(1) d\tau_1$$

a ponieważ

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}$$

możemy energię w metodzie Hartree-Focka zapisać jako

$$E = \sum_{p=1}^N T_p + \sum_{p=1}^N V_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N J_{pq} - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N K_{pq} \quad (2)$$

---

---

gdzie nowo wprowadzone oznaczenia  $T_p$  i  $V_p$  są zdefiniowane jako

$$T_p = -\frac{1}{2} \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1$$
$$V_p = - \sum_{\alpha=1}^K \int \phi_p^*(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \phi_p(1) d\tau_1$$

Dwa składniki, spośród czterech występujących w równaniu (2), możemy w sposób ścisły wyrazić jako funkcje gęstości elektronowej:  $V_p$  oraz  $J_{pq}$

---

---

---

$$V_p$$

Całkę

$$V_p = - \sum_{\alpha=1}^K \int \phi_p^*(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \phi_p(1) d\tau_1$$

można zapisać poprzez gęstość elektronową  $\rho_p$

$$V_p = - \sum_{\alpha=1}^K \int \rho_p(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} d\tau_1$$

a  $\rho_p(1)$  jest zdefiniowane jako:

$$\rho_p(1) = \phi_p^*(1) \phi_p(1)$$

---

---

---

---

$$J_{pq}$$

Całka kulombowska

$$J_{pq} = \int \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(1) \phi_q(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle pq | pq \rangle$$

może być przedstawiona jako:

$$J_{pq} = \int \rho_p(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_q(2) d\tau_1 d\tau_2$$

a  $\rho_p(1)$  ( $\rho_q(2)$ ) jest gęstością elektronową dla spinorbitalu  $\phi_p$  ( $\phi_q$ )

$$\rho_p(1) = \phi_p^*(1) \phi_p(1)$$

---

---

---

---

Natomiast ani składnik reprezentujący energię kinetyczną  $T_p$

$$T_p = -\frac{1}{2} \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1$$

ani składnik wymienny  $K_{pq}$ :

$$K_{pq} = \int \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(1) \phi_p(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle pq | qp \rangle$$

nie dadzą się wyrazić w sposób ścisły poprzez funkcję gęstości

---

---

---

---

Teoretycznie biorąc można skorzystać z wyprowadzonego jeszcze w latach dwudziestych ubiegłego wieku przez E. H. Thomasa i E. Fermiego wyrażenia na energię kinetyczną tzw. gazu elektronowego (reprezentującego elektrony w metalu) jako funkcję gęstości elektronowej:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r}$$

gdzie

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

ale zastosowanie powyższego wyrażenia do molekuł prowadzi do rozczarujących rezultatów: wiązanie chemiczne nie istnieje.

---

---



---

---

Bardziej przydatnym okazało się wyrażenie na energię wymienną zaproponowane w roku 1930 przez P. Diraca dla gazu elektronowego:

$$K_D[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r}$$

gdzie

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

które po niewielkiej modyfikacji znalazło zastosowanie w jednym z wariantów współczesnej metody DFT.

---

---

---

Zatem - formalnie rzecz biorąc - możnaby zapisać energię molekuly poprzez funkcję gęstości elektronowej

$$\mathbf{E} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{J} + \mathbf{K} \quad (3)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{TF}}[\rho] = \mathbf{C}_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{V} = \sum_{\mathbf{p}=1}^{\mathbf{N}} \mathbf{V}_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}=1}^{\mathbf{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathbf{K}} \int \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{1}) \frac{\mathbf{Z}_{\alpha}}{\mathbf{r}_{1\alpha}} d\tau_1$$

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}=1}^{\mathbf{N}} \mathbf{J}_{\mathbf{p}\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}=1}^{\mathbf{N}} \int \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{1}) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \rho_{\mathbf{q}}(\mathbf{2}) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_D[\rho] = -\mathbf{C}_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

---

---

---

Jak rozwiązać problem energii kinetycznej w metodzie DFT?

---

---

---

## Pomysł Kohna i Shama

Założmy, na chwilę, że hamiltonian ma postać

$$H = T + V(\lambda) + \lambda(J + K) \quad (4)$$

gdzie nowo wprowadzonym parametrem jest  $\lambda$ . Jeżeli  $\lambda = 1$  wtedy mamy hamiltonian standardowy gdzie

$$V(\lambda = 1) = \sum_{p=1}^N V_p, \quad (5)$$

natomiast dla  $\lambda = 0$  elektrony przestają ze sobą oddziaływać, a

$$V(\lambda = 0) \quad (6)$$

przyjmuje taką wartość, że rozwiązaniem równania Schrödingera

$$(T + V(\lambda = 0))\Psi_n = E\Psi_n \quad (7)$$

jest w dalszym ciągu dokładna funkcje falowa.

---

---

Jeżeli elektrony nie oddziałują to funkcja  $\Psi_n$  jest w sposób ścisły wyrażona za pomocą pojedynczego wyznacznika Slatera, utworzonego z orbitali  $\phi_i$ .

$\Psi_n$  – wyznacznikowa funkcja falowa  
dla elektronów nieoddziałujących

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

---

---

Zatem dla takiej sytuacji wyrażenie na energię kinetyczną możemy zapisać jako:

$$T_n = E_{\text{kin}}^n = \langle \Psi_n | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_n \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(\mathbf{1}) \nabla_1^2 \phi_p(\mathbf{1}) d\tau_1$$

Możemy więc powiedzieć, że dla hipotetycznych elektronów nieoddziałujących energia kinetyczna poprawnie jest wyrażona takim samym wzorem jak w metodzie Hartree-Focka (HF) (pamiętajmy, że energia kinetyczna w ramach metody HF nie przedstawia pełnej energii kinetycznej elektronów, lecz tylko jej część uzyskiwaną w ramach modelu cząstek niezależnych).

---

---

Zastosowanie tego samego wzoru dla elektronów oddziałujących

$$T_o = E_{\text{kin}}^o = \langle \Psi_o | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_o \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(\mathbf{1}) \nabla_1^2 \phi_p(\mathbf{1}) d\tau_1$$

proceeds to an incorrect value of kinetic energy,

ale błąd z tym związany jest niewielki.

---

---

## Elektrony oddziałują:

Możemy w tym przypadku także skonstruować podobną funkcję wyznacznikową jak dla elektronów nieoddziałujących i funkcja ta nosi nazwę wyznacznika Kohna-Shama.

---



---

**Elektrony oddziałują: jednowyznacznikowa funkcja  
Kohna-Shama jest pewną "protezą" pozwalającą  
wyznaczyć energię kinetyczną**

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

$\phi_i$  – spinorbitale Kohna-Shama

---

---

Na podstawie tak zbudowanej funkcji falowej, tzn. na podstawie wyznacznika Kohna-Shama, wyznaczmy energię kinetyczną zgodnie z wyrażeniem na wartość oczekiwaną operatora

$$E_{\text{kin}} = \langle \Psi_{\text{KS}} | -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}} \nabla_{\mathbf{i}}^2 | \Psi_{\text{KS}} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}=1}^{\mathbf{N}} \int \phi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{1}) \nabla_{\mathbf{1}}^2 \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{1}) d\tau_{\mathbf{1}}$$

Powyższe wyrażenie nie reprezentuje poprawnej wartości energii kinetycznej ( $\Psi_{KS}$  jest funkcją falową dla fikcyjnego układu elektronów nieoddziałujących a nie dla elektronów rzeczywistych), ale stanowi zdecydowanie lepsze przybliżenie niż wspomniany wcześniej wzór Thomasa-Fermiego.

---

---

Podsumowując:

W metodzie HF energia jest przedstawiona wyrażeniem:

$$\begin{aligned} E = & -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1 \\ & - \sum_{p=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \int \rho_p(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} d\tau_1 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \rho_p(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_q(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(1) \phi_p(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (8)$$

---

---

## Wyrażenie na energię w metodzie DFT:

$$E = \sum_{p=1}^N T_p + \sum_{p=1}^N V_p + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N J_{pq} + E_{xc} \quad (9)$$

gdzie  $E_{xc}$  jest funkcjonałem korelacyjno-wymiennym.

---

---

Zauważmy, że przejście od modelu elektronów nieoddziałujących (gdzie mamy dwa składniki w wyrażeniu na energię: człon odpowiedzialny za energię kinetyczną oraz wyraz  $V(\lambda = 0)$ , który sprawia, że jednowyznacznikowa funkcja falowa jest funkcją dokładną) do modelu (rzeczywistego) elektronów oddziałujących, powoduje pojawienie się składnika  $V_p$  (rzeczywiste oddziaływanie z jądrami atomowymi) oraz składnika  $J_{pq}$  (kulombowskie oddziaływanie chmury elektronowej ze sobą).

---

---

---

Aby powyższe wyrażenie reprezentowało dokładną energię należy jeszcze uwzględnić fakt, że:

a) ruch elektronów jest skorelowany (dziura korelacyjna)

b) elektrony o tym samym spinie unikają się ze względu na zakaz Pauliego (dziura wymienna)

c) dodać poprawkę do wyrażenia na energię kinetyczną, wynikającą z faktu, że wyznacznik Kohna-Shama nie jest funkcją dokładną.

---

---

---

---

Wszystkie te poprawki do energii (korelacyjna, wymienna, do energii kinetycznej) zawierają się w składniku  $E_{xc}$ . Jak najbardziej dokładne wyznaczenie tego składnika jest głównym celem badaczy zajmujących się rozwijaniem metody DFT.

---

---

---

## Wyrażenie na energię w metodzie DFT:

$$\begin{aligned} E = & - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1 \\ & - \sum_{p=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \int \rho_p(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} d\tau_1 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \rho_p(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_q(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \tag{10}$$

---



---

Stosując zasadę wariacyjną otrzymaliśmy z wyrażenia na energię równania Hartree-Focka.

Na podstawie II twierdzenia Hohenberga-Koha możemy zastosować zasadę wariacyjną do wyrażenia na energię w metodzie DFT w ujęciu Kohna-Shama i wygenerować odpowiednie równania, które będziemy nazywać równaniami Kohna-Shama.

Biorąc pod uwagę podobieństwo wyrażen na energię w metodzie HF i w metodzie KS możemy przewidywać, że odpowiednie równania pozwalające wyznaczyć orbitale też będą zbliżone.

---

---

## Ogólny zapis równań HF

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

$V_{eff}$  – potencjał efektywny Hartree-Focka

---

---

## Ogólny zapis równań KS

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

$V_{KS}$  – potencjał zewnętrzny dobrany tak by układ  $N$  nieoddziałujących elektronów wykazywał dokładną gęstość elektronową.

---

---

# RÓWNANIA HARTREE-FOCKA

$$F(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, N$$

$F(i)$  – operator Focka

$\phi_p$  – spinorbitale

---

---

# RÓWNANIA KOHNA-SHAMA

$$F(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, N$$

$F(i)$  – operator Kohna-Shama

$\phi_p$  – spinorbitale

---

---

# Metoda Hartree-Focka

## Operator Focka

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^N J_q(i) - \underline{\sum_{q=1}^N K_q(i)}$$

$h(i)$  – operator jednoelektronowy

$J_q(i)$  – operator kulombowski

$K_q(i)$  – operator wymienny

---

---

# Metoda Kohna-Shama

## Operator Kohna-Shama

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^N J_q(i) + \underline{V_{xc}(i)}$$

$h(i)$  – operator jednoelektronowy

$J_q(i)$  – operator kulombowski

$V_{xc}(i)$  – operator korelacyjno-wymienny

---

---

# Metoda Hartree-Focka

## Operator jednoelektronowy

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

$Z_{\alpha}$  – ładunek jądra  $\alpha$

$r_{i\alpha}$  – odległość elektron-jądro

---



---

# Metoda Kohna-Shama

## Operator jednoelektronowy

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

$Z_{\alpha}$  – ładunek jądra  $\alpha$

$r_{i\alpha}$  – odległość elektron-jądro

---

---

## Metoda Hartree-Focka

### Operator kulombowski

$$J_q(i)\phi_p(i) = \left[ \int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_q(j) d\tau_j \right] \phi_p(i)$$

### Operator wymienny

$$K_q(i)\phi_p(i) = \left[ \int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_p(j) d\tau_j \right] \phi_q(i)$$

---

---

## Metoda Kohna-Shama

### Operator kulombowski

$$J_q(i)\phi_p(i) = \left[ \int \phi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_q(j) d\tau_j \right] \phi_p(i)$$

### Operator korelacyjno-wymienny

$V_{xc}(i)$  – potencjał korelacyjno-wymienny  
(zależny od typu funkcjonału)

---

---

---

Funkcjonał korelacyjno-wymienny  $E_{xc}$  pojawiający się w wyrażeniu Kohna-Shama na energię w równaniach Kohna-Shama zostaje zastąpiony potencjałem korelacyjno-wymiennym  $V_{xc}$ , który jest tzw. pochodną funkcjonalną wielkości  $E_{xc}$ , czyli pochodną funkcjonału po funkcji, dla której ów funkcyjonał jest zdefiniowany. Tą funkcją w naszym przypadku jest funkcja gęstości  $\rho(r)$ . Mamy zatem następującą zależność:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

---

---

---

---

Przedstawione równania Kohna-Shama są przykładem trudnych do rozwiązania równań całkowo-różniczkowych. Ich praktyczne wykorzystanie w obliczeniach chemicznych jest niewielkie. Podobną sytuację napotkaliśmy w metodzie Hartree-Focka (HF), w której korzystnym rozwiązaniem było zastąpienie metody Hartree-Focka metodą Hartree-Focka-Roothaana (HFR). Metoda HFR umożliwiła zastąpienie całkowo-różniczkowych równań HF równaniami algebraicznymi HFR.

Podobną procedurę stosuje się w przypadku metody Kohna-Shama: wprowadza się rozwinięcie orbitalu na funkcje bazowe, co umożliwia zastąpienie równań całkowo-różniczkowych równaniami algebraicznymi.

---

---

---

# ROZWINIĘCIE ORBITALU NA FUNKCJE BAZOWE

Metoda Hartree-Focka(-Roothaana)

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$$

$\chi_r$  – funkcje bazy

$c_{ri}$  – współczynniki kombinacji liniowej

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

**F** – macierz Focka

**C** – macierz współczynników

**S** – macierz całek nakładania

---

# ROZWINIĘCIE ORBITALU NA FUNKCJE BAZOWE

## Metoda Kohna-Shama

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$$

$\chi_r$  – funkcje bazy

$c_{ri}$  – współczynniki kombinacji liniowej

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

**F** – macierz Kohna-Shama

**C** – macierz współczynników

**S** – macierz całek nakładania

---

## Definicje całek

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

$$T_{rs} = \langle \chi_r | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_s \rangle$$

$$V_{rs} = \langle \chi_r | -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} | \chi_s \rangle$$

$$\langle rs | tu \rangle = \iint \chi_r^*(1) \chi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(1) \chi_u(2) dr_1 dr_2$$

---



---

# DEFINICJA ELEMENTÓW MACIERZOWYCH

## Metoda Hartree-Fock(-Roothaana)

$$F_{rs} = h_{rs} + J_{rs} + \mathbf{K}_{rs}$$

$$h_{rs} = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle = T_{rs} + V_{rs}$$

$$J_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt | su \rangle$$

$$K_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt | us \rangle$$

$$p_{tu} = \sum_{i=1}^N c_{ti}^* c_{ui} \text{ - elementy macierzy gęstości}$$

---

---

# DEFINICJA ELEMENTÓW MACIERZOWYCH

## Metoda Kohna-Shama

$$F_{rs} = h_{rs} + J_{rs} + \mathbf{V}_{rs}^{\text{xc}}$$

$$h_{rs} = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle = T_{rs} + V_{rs}$$

$$J_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt | su \rangle$$

$$\mathbf{V}_{rs}^{\text{xc}} = \langle \chi_r | \mathbf{V}_{\text{xc}} | \chi_s \rangle$$

$$p_{tu} = \sum_{i=1}^N c_{ti}^* c_{ui} - \text{elementy macierzy gęstości}$$

---

## • Rozwiązywanie równań HFR

---

1. Wybór bazy funkcyjnej:  $\chi_r$
2. Wyznaczenie całek:  $S_{rs}$ ,  $T_{rs}$ ,  $V_{rs}$ ,  $\langle rs|tu\rangle$
3. Ortogonalizacja bazy funkcyjnej:  $S^{-\frac{1}{2}}$
4. Przyjęcie startowych wartości dla macierzy gęstości w przyjętej bazie funkcyjnej

→ 5. Konstrukcja macierzy Focka:  $F_{rs} = h_{rs} + J_{rs} + K_{rs}$

$$J_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt|su\rangle$$

$$K_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt|us\rangle$$

6. Przejście do bazy zortogonalizowanej:  $F' = S^{-\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}}$

7. Diagonalizacja macierzy  $F' : C'$

8. Wyznaczenie macierzy  $C : C = S^{-\frac{1}{2}}C'$

9. Wyznaczenie macierzy gęstości  $p_{rs}$

10. Jeżeli kryterium zbieżności nie jest spełnione idź do punktu 5

## • Rozwiązywanie równań KS

1. Wybór bazy funkcyjnej:  $\chi_r$
2. Wyznaczenie całek:  $S_{rs}, T_{rs}, V_{rs}, \langle rs|tu \rangle$
3. Ortogonalizacja bazy funkcyjnej:  $S^{-\frac{1}{2}}$
4. Przyjęcie startowych wartości dla macierzy gęstości w przyjętej bazie funkcyjnej

5. Konstrukcja macierzy Kohna-Shama:  $F_{rs} = h_{rs} + J_{rs} + V_{rs}^{xc}$

$$J_{rs} = \sum_{tu} p_{tu} \langle rt|su \rangle$$

$V_{rs}^{xc}$  – potencjał korelacyjno-wymienny

6. Przejście do bazy zortogonalizowanej:  $F' = S^{-\frac{1}{2}}FS^{-\frac{1}{2}}$

7. Diagonalizacja macierzy  $F' : C'$

8. Wyznaczenie macierzy  $C : C = S^{-\frac{1}{2}}C'$

9. Wyznaczenie macierzy gęstości  $p_{rs}$

10. Jeżeli kryterium zbieżności nie jest spełnione idź do punktu 5

---

## Poprawka do energii samoodziaływania w metodzie DFT:

Energia oddziaływania międzyelektronowego (kulombowska+wymienna) dla pojedynczego elektronu z definicji równa jest zeru. Tak jest w przypadku Hartree-Focka, gdzie człon kulombowski kompensuje składnik wymienny.

W metodzie DFT składnik kulombowski ( $J$ ) wyznaczany jest w sposób dokładny, natomiast składnik wymienny w sposób przybliżony. Możemy mieć do czynienia z sytuacją, że pełna kompensacja składników kulombowskiego i wymiennego dla przypadku pojedynczego elektronu nie zachodzi. W dokładnym funkcjonale  $V_{xc}$  powinna się znaleźć poprawka odpowiedzialna za skorygowanie energii samoodziaływania.

---

---

Przedstawione powyżej porównanie równań macierzowych Kohna-Shama i równań w metodzie Hartree-Focka-Roothaana wskazuje na ich znaczne podobieństwo. Z praktycznego punktu widzenia należy zwrócić uwagę na dwie istotne różnice:

---

---

---

---

- Składnik reprezentujący część wymienną w oddziaływaniu między elektronowym  $K_{rs}$  został zastąpiony składnikiem korelacyjno-wymiennym  $V_{xc}$ . Ten ostatni uwzględnia nie tylko oddziaływania wymienne, ale także efekty korelacyjne, poprawki do wyrażenia na energię kinetyczną i, ewentualnie, wprowadza poprawki do energii samooddziaływania. W konsekwencji, o ile metoda Hartree-Focka wyznacza energię w ramach przybliżenia jednoelektronowego i dla uzyskania dokładnych rozwiązań należy obligatoryjnie zastosować metody post-hartree-fockowskie (wyznaczające energię korelacji), o tyle metoda Kohna-Shama podaje ostateczne rozwiązanie: dokładną energię i dokładną gęstość elektronową, pod warunkiem, że dysponujemy odpowiednio dokładnym potencjałem i funkcjonałem korelacyjno-wymiennym.

---

---

---

Ze względu na fakt, że nie dysponujemy odpowiednimi wyrażeniami analitycznymi, całkowania angażujące składnik korelacyjno-wymienny są realizowane metodą numeryczną (inaczej niż w metodzie HF, gdzie dla baz gaussowskich wszystkie całki wyznaczamy analitycznie).

---



---

## Funkcjonał vs. potencjał

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

*Przykład: LDA*

**Funkcjonał:**

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

**Potencjał w punkcie r:**

$$V_x(r) = -\frac{4}{3} C_x \rho^{\frac{1}{3}}(r)$$

---

---

Funkcjonał dzielimy na część wymienną  
i część korelacyjną:

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Podobnie potencjał:

$$V_{xc} = V_x + V_c$$

---

---

Funkcjonały występujące w wyrażeniu na energię w metodzie DFT (oraz odpowiadające im potencjały pojawiające się w równaniach Kohna-Shama) dzieli się na kilka grup. Są one oznaczane symbolami zawierającymi zwykle pierwsze litery nazwisk ich twórców, a w niektórych przypadkach także rok ich opublikowania. Zakładamy zwykle, że zarówno funkcjonał jak i potencjał jest sumą składnika wymiennego ( $E_x, V_x$ ) i korelacyjnego ( $E_c, V_c$ ).

---

---

## Ogólny podział funkcjonałów

- Zależne od gęstości, LDA (Local Density Approximation)
  - Zależne od gęstości i gradientu gęstości, GGA (Generalized Gradient Approximation)
  - Pozostałe (meta-gradientowe, hybrydowe, ...)
-

---

## Zależne od gęstości

- **wymienny:** zaadaptowano wyrażenie Diraca na energię oddziaływania wymiennego dla jednorodnego gazu elektronowego

**LDA (Local Density Approximation)**

$$E_x^{LDA} = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$
$$V_x^{LDA} = -\frac{4}{3} C_x \rho^{\frac{1}{3}}(r) \quad \text{gdzie} \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- **korelacyjny:**

**VWN (Vosko, Wilk, Nusair)**

$E_c^{VWN}$  - wyznaczony na drodze symulacji Monte Carlo

---

---

Zależne od gęstości  
i gradientu gęstości

Generalized Gradient Approximation  
GGA

$$E_{xc}^{GGA} = \int f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr$$

*Gradient gęstości:* wyznaczenie pochodnych funkcji  
bazowych

$f_{xc}$ : funkcja analityczna zawierająca parę liczb do-  
pasowanych

---

# GGA

## Funkcjonały wymienne

- PW<sub>x86</sub> (Perdew, Wang)
- B88 (Becke)
- PW<sub>x91</sub> (Perdew, Wang)
- PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) :

Funkcjonały te są skomplikowanymi funkcjami gęstości i jej gradientu.

---

---

# GGA

## Funkcjonały korelacyjne

- P<sub>c</sub>86 (Perdew)
- LYP (Lee, Yang, Parr)
- P<sub>W</sub>c91 (Perdew, Wang)
- PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof)
- B96 (Becke)

⋮

---



---

## Funkcjonały hybrydowe i meta-gradientowe

- Funkcjonały hybrydowe: składnik wymienny jest hybrydą wyrażenia na składnik wymienny w metodzie Hartree-Focka oraz wyrażenia stosowanego w metodzie DFT:

$$E_x = aE_x(HF) + (1 - a)E_x(DFT)$$

- Funkcjonały meta-gradientowe: zależne od gęstości  $\rho$ , gradientu gęstości  $\nabla\rho$  oraz laplasjanu (drugich pochodnych) gęstości  $\nabla^2\rho$

$$Exc = Exc(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) \quad (11)$$

---

---

## Funkcjonały hybrydowe

- B3LYP (Becke3LYP)

Część wymienna zawiera składnik HF i składnik DFT:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_o(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP}$$

gdzie:  $a_o = 0.2$ ,  $a_x = 0.7$ ,  $a_c = 0.8$

---

## Resumé

*Czy można przedstawić (w sposób ścisły) energię układu w funkcji gęstości elektronowej?*

**Tak, ale tylko dla dwóch składników: oddziaływanie elektronów z jądrami atomowymi (potencjał zewnętrzny) oraz kulombowskie oddziaływanie międzyelektronowe:**

$$\begin{aligned} E = & - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1 \\ & - \sum_{p=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \int \rho_p(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} d\tau_1 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \rho_p(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_q(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \phi_p^*(1) \phi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(1) \phi_p(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Jeżeli założylibyśmy, że elektrony nie oddziałują ze sobą to wyznacznik Slatera zbudowany z funkcji jednoelektronowych reprezentuje poprawną funkcję falową, którą można wykorzystać do wyznaczenia energii kinetycznej układu,  $T$ :

$$T = - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1 \quad (13)$$

Wyrażenie to, dla układu rzeczywistego (elektrony oddziałują), stanowi pewne przybliżenie, wnoszące niewielki błąd do wartości energii.

W rezultacie wyrażenie na energię w metodzie DFT, przedstawia się wzorem:

$$\begin{aligned} E = & - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \int \phi_p^*(1) \nabla_1^2 \phi_p(1) d\tau_1 \\ & - \sum_{p=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \int \rho_p(1) \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} d\tau_1 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^N \int \rho_p(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_q(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \tag{14}$$

gdzie w składniku  $E_{xc}[\rho]$  zawarte są trzy wielkości  
(poprawki do energii):

- energia wymienna
- energia korelacji
- poprawka do energii kinetycznej