

Теория функционала плотности

Иван Федянин

ВХК РАН

December 20, 2024

Величина

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \equiv \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

определяет вероятность нахождения системы в точке (x_1, x_2, \dots, x_N)

Рассмотрим произведение волновых функций с несовпадающими координатами:

$$\gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) = \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N)$$

Если функция может быть рассмотрена как вектор, то $\Gamma^{(N)}$ матрица, которая называется *матрицей плотности*, $2N$ -мерная функция.

А ещё

$$\gamma^{(N)} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$$

Практический интерес представляют матрицы плотности низших порядков

(в которых большая часть переменных проинтегрирована):

приведённые матрицы плотности [reduced density matrices, RDM].

Например, матрица плотности второго порядка:

$$\gamma^{(2)}(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N$$

$\gamma^{(2)}$ зависит от координат четырёх электронов (двух точек фазового пространства). С её помощью можно точно посчитать энергию системы, включая все обменные и корреляционные члены. По сути, это переформулирование квантовой механики (без рецептов практического применения).

А ещё эта матрица наследует антисимметрию Ψ : при перестановке $x_1 \leftrightarrow x_2$ γ_2 меняет знак .

Сложность: N^{12} , и это *очень* много (для CCSD(T) N^7). Но, по сравнению с X^{3N} это существенное преимущество.

— *Journal of the American Medical Association*, 1997

Наконец, диагональные элементы $\gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1)$,

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) \equiv \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1)$$

Можно перейти от спин-координат к обычным, проинтегрировав спиновую часть для x_1 , что приведёт к 1

$\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность.

$\rho(\mathbf{r})$ — это измеряемая величина!

$\rho(\mathbf{r})$ — зависит всего от 3 переменных (декартовых координат)!

В случае одного электрона всё просто:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

Для одноэлектронных пространственных орбиталей (закрытые оболочки):

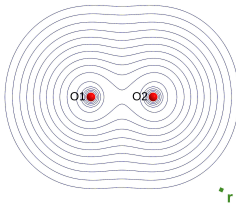
$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\varphi(\mathbf{r})_i|^2$$

При использовании метода МО ЛКАО и базисных наборов $\{\tilde{\varphi}(\mathbf{r})_\mu\}$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\mu \sum_\nu D_{\mu\nu} \tilde{\varphi}(\mathbf{r})_\mu^* \tilde{\varphi}(\mathbf{r})_\nu$$

где \mathbf{D} — матрица плотности (в терминах метода HF):

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^{N/2} \begin{pmatrix} c_{1i}^* c_{1i} & c_{1i}^* c_{2i} & \dots & c_{1i}^* c_{Ki} \\ c_{2i}^* c_{1i} & c_{2i}^* c_{2i} & \dots & c_{2i}^* c_{Ki} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{Ki}^* c_{1i} & c_{Ki}^* c_{2i} & \dots & c_{Ki}^* c_{Ki} \end{pmatrix}$$

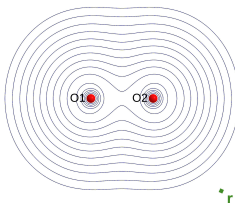


$$V(r) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_A - r|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Полный электростатический потенциал - сумма потенциалов от ядер и электронной плотности:

$$V_N(r) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_A - r|}$$

$$V_e(r) = - \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$



Полная энергия электростатического взаимодействия ядер с электронами:

$$E_{Ne} = \int d\mathbf{r} V_N(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|}$$

Полная энергия электростатического взаимодействия электронов с электронами:

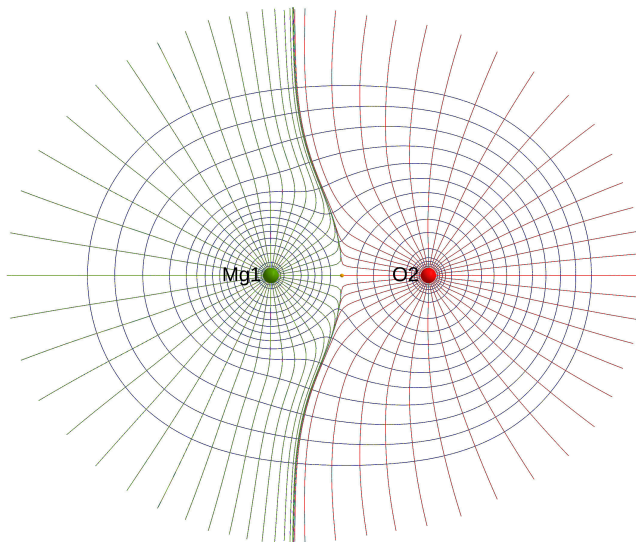
$$E_{ee} = \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Можно ли вместо $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ использовать в расчётах $\rho(\mathbf{r})$?
 Можно! Этим занимается теория функционала плотности (DFT).

Теоремы Хознберга-Кона:

1. Для системы одинаковых взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$ плотность однозначно определяется этим внешним потенциалом. И наоборот, данному распределению $\rho(\mathbf{r})$ однозначно соответствует $V_{ext}(\mathbf{r})$.
 Таким образом, потенциал является *функционалом* от распределения плотности: $V_{ext}(\mathbf{r}) = V[\rho(\mathbf{r})]$. Это не значит, что потенциал в *точке* \mathbf{r} зависит от $\rho(\mathbf{r})$ в этой точке, но потенциал в каждой точке зависит от *всей* функции распределения электронной плотности (функционал — «*функция от всей функции*»).
2. Плотность однозначно определяет и полную энергию электронной системы, т. е. энергия также является функционалом от плотности $E = E[\rho(\mathbf{r})]$. Минимум энергии при этом соответствует функции $\rho(\mathbf{r})$ основного состояния.

Исходя из DFT, *любое* свойство системы при заданном положении атомов определяется распределением $\rho(\mathbf{r})$.



$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + (\hat{V}_{\text{field}} + \dots)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{a=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \dots$$

Первые два члена являются универсальными (одинаковы для любой системы с N электронами).
(кинетическая энергия и электрон-электронное взаимодействие)

Поэтому для конкретной системы гамильтониан однозначно определяется именно \hat{V}_{ext} .

С учётом теорем Хойнберга-Кона, можно записать:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$$

Опять же, характеристичным для конкретной системы является $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$.

При этом *только* для $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ имеется универсальная формула:

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{a=1}^A \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}$$

Или в общем случае для любого произвольного внешнего потенциала:

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$$

Из универсальных членов формула имеется только для *части* V_{ee} , классического кулоновского отталкивания электронов $J[\rho(\mathbf{r})]$:

$$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]$$

Множитель $-1/2$ в $J[\rho(\mathbf{r})]$ возникает из-за интегрирования дважды одной и той же пары точек

Вторая величина, $E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]$ — неклассические вклады в энергию (обмен, корреляция, поправка на самодействие).

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

Никто не знает точных выражений для T и для E_{ncl}

Подход Кона-Шема:

если волновая функция представляется одноэлектронными орбиталями $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$, которые, в свою очередь, строятся по схеме МО ЛКАО из базисных функций $\{\tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r})\}$, тогда

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

Для орбиталей $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ можно посчитать кинетическую энергию электронов на них:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Проблема в том, что T_s это не то же самое, что $T[\rho]$, хотя и близка к ней.

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

Далее, можно ввести функционал $E_{xc}[\rho]$, который включает E_{ncl} и разницу между T_s и T .

Опять же, вид функционала $E_{xc}[\rho]$ неизвестен.

Важно!

Функционал — это отображение функции (всей) в \mathcal{R} , а не композитная функция ! Т.е.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \neq E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

Однако приближение $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ начинают искать со случая системы, для которой по крайней мере понятно, как с помощью простой формулы связать $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ и $\rho(\mathbf{r})$: однородного электронного газа.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

Для однородного электронного газа для вычисления $E_{xc}[\rho]$ можно задать потенциал ε_{xc} , такой что

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

Здесь зависимость ε_{xc} от $\rho(\mathbf{r})$ именно функциональная (сложная функция).

Такое приближение называется приближением локальной плотности ([Local Density Approximation, LDA]).

Потому что энергия зависит по сути только от значения $\rho(\mathbf{r})$ в каждой точке.

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

Обменная часть:

(выводится из предположения об однородной дырке Ферми, из выражения для однородного электронного газа)

$$\varepsilon_x = C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}$$

Формула, выведенная Слейтером и поэтому часто сокращается до S:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}$$

Тогда обменная энергия:

$$E_x = - \int d\mathbf{r} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$$

Для ε_c такого простого выражения нет, поэтому вычисляется методом Монте-Карло (для электронного газа достаточно просто), а потом приближается какими-то аналитическими функциями.

Наиболее распространена формула Vosko, Wilk и Nusair, поэтому VWN.

Итого, конечный функционал LDA : SVWN, или SVWN5.

SVWN5 и остальные LDA функционалы:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

- E_{xc} зависит только от значения $\rho(\mathbf{r})$ в каждой точке («локальная плотность», “Local density”)
- Простые, но при этом физичный (удовлетворяет требованиям для физичности функционала)
- Плохие для молекул: в них не однородный электронный газ
- Хорошие для систем, в которых есть подобие однородного электронного газа: (твёрдая неорганика).
- Но! Иногда даже для молекулярных систем приводит к хорошим результатам из-за взаимокompенсации ошибок в E_X и $E...$

Шаг вперёд к идеальному функционалу:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- Существенное улучшение по сравнению с LDA, особенно корреляции для больших значений $\rho(\mathbf{r})$ и $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$
- Использует разделение на ε_x и ε_c , которые являются модификацией версий из LDA.
- Часто также называют по первым буквам фамилий:
- Для ε_x : Becke (B), Perdew, Burke, Erzerhoff (PBE), Perdew, Wang (PW), Xu, Goddard (X)
- Для ε_c : Lee, Yang, Parr (LYP), Perdew (P), PBE, PW и т.д.
- Конечное название – сочетание букв для ε_x и ε_c :
BLYP, XLYP, PBEYPBE (часто просто PBE), BP86 и т. п.

Следующий шаг к идеальному функционалу:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int \varepsilon_{\text{XC}} \left(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, |\nabla^2 \rho(\mathbf{r})| \right) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

— пробовали, получается не очень хорошо

Лучше получается с плотностью кинетической энергии:

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N a_i |\nabla \chi(\mathbf{r})|^2$$

$$E_{\text{XC}}^{\text{meta-GGA}} = \int \varepsilon_{\text{XC}} \left(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \tau(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

Примеры TPSS, Minnesota функционалы группы Truhlar: M06-L, M11-L.

Для чистых функционалов (о которых мы говорили всё это время) добавляется буква L.

Следующий шаг к идеальному функционалу:

$$E_{xc}^{post-GGA} = \int \epsilon_{xc} \left(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, |\nabla^2 \rho(\mathbf{r})|, |\nabla^2 \rho(\mathbf{r})| \right) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

— нет, дальше уже это не работает

Самое главное — в особенности для сильно связанных систем плохо описывается E_x .

Хитрый и сложный шаг к идеальному функционалу:

Идея: если всё равно в приближении Кона-Шема используются МО ЛКАО, то обменную энергию можно посчитать для получающихся МО!

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} c_{i\mu} \tilde{\varphi}_{\mu}$$

$$D_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{N/2} c_{j\lambda}^* c_{j\sigma}$$

$$\hat{f}_{\mu\nu}^x = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^K \sum_{\sigma}^K D_{\lambda\sigma} \left(-\frac{1}{2} (\mu\sigma|\lambda\nu) \right)$$

$$E_X^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu} F_{\mu\nu}^x$$

Но есть проблема: необходимо считать большую часть четырёхцентровых интегралов!

Однако оно того стоит!

Для молекул получается настолько лучше метода Хартри-Фока (при схожих временах расчёта и масштабируемости),
и лучше чистых (негибридных) функционалов, что вся современная DFT — это они.

Но есть одна проблема...

Как и в случае с $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ и $T[\rho(\mathbf{r})]$, E_x^{HF} это не та энергия E_x для идеального функционала!

Поэтому к ней чаще всего «подмешивают» часть обменной энергии из DFT. Т.е., например:

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}}$$

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

$$a_0 = 0.2, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}}$$

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

$$a_0 = 0.2, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

Для гибридных GGA-функционалов название чаще всего — как и не для гибридных с числом подбираемых параметров между обменной и корреляционной частью.

Т.е. B3LYP — трёхпараметрический функционал.

PBE0 (также (только) в Gaussian PBE1PBE) — однопараметрический функционал но с параметром 1/4 из первых принципов (поэтому и 0).

Другие примеры:

B1LYP, O3LYP, B3PW или B3PW91, REBPBE0 и т.д. (но не очень много)

Гибридные meta-GGA функционалы? Конечно!

Прежде всего, функционалы группы Трулара из Минесотты:

M05, M05-2X, M06, M06-2X, M06-HF, ...,

Другие:

TPSSh, TPSS0, SCAN, ...

В каком направлении можно ещё улучшить функционал?

Использование Хартри-Фоковского обмена существенно улучшает E_x ;
 Но E_c остаётся плохой, в особенности при малых значениях $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla\rho(\mathbf{r})\dots$
 а это фактически все невалентные взаимодействия

Решение — использовать энергию корреляции из пост-хартрифовских методов (прежде всего теории возмущения (MP2, MP4, и т. п.)

Двойные гибридные функционалы в основном используют энергию из теории возмущения Мёллера-Плессета второго порядка (MP2):

$$E_{xc}^{\text{B2PLYP}} = (1 - c^{\text{HF}})E_x^{\text{GGA}} + c^{\text{HF}}E_x^{\text{HF}} + (1 - c^{\text{MP2}})E_c^{\text{GGA}} + c^{\text{MP2}}E_c^{\text{MP2}}$$

Другие примеры: PBE0-DH

С ними всё сильно лучше (и чем HF+MP2), но сложность повышается от $O(N^4)$ до $O(N^5)$, и из-за большого числа интегралов сложности с вычислением 2-х производных...

Как улучшить описание дисперсионных взаимодействий меньшей ценой?

Введением эмпирической поправки: (-D1), -D2, -D3, -D3BJ, -D4 и т.д.

Формульно они похожи на используемые в ММ (и зависят только от типа атома):

$$E_{\text{disp},ij}^{D2} = f_{d,6}(r_{ij}) \frac{C_{6ij}}{r_{6ij}}$$

$$C_{6ij} = \sqrt{C_{6ii}C_{6jj}}$$

$f_{d,6}(r_{ij})$ — сглаживающая функция (dumping), призванная корректно описывать малый вклад поправки вблизи.

$$E_{\text{disp},ij}^{D3} = f_{d,6}(r_{ij}) \frac{C_{6ij}}{r_{6ij}} + f_{d,8}(r_{ij}) \frac{C_{8ij}}{r_{8ij}}$$

В этой версии коэффициенты C не постоянные для типа атома, а зависят от окружения атома. Но оставаясь полностью эмпирическими, вычисления очень быстрыми.