

TEORIA FUNKCJONAŁÓW  
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

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

---

---

---

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**

$\Rightarrow$  potencjał zewnętrzny  $V$

$\Rightarrow$  hamiltonian  $\hat{H}$

$\Rightarrow$  funkcja falowa  $\Psi_0$

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

---

---

## 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  $\rho_0$ .*

---

---

# 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.

PROBLEM Z WYZNACZENIEM ENERGII KINETYCZNEJ:

$$E_{kin} \sim \rho^{\frac{5}{3}} \quad \text{bardzo złe przybliżenie.}$$

### Pomysł Kohna i Shama

Wprowadźmy orbitale dające dokładną gęstość

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

Jeżeli utworzymy z nich wyznacznik to będzie to „pseudofunkcja” falowa, albo funkcja falowa dla tzw. elektronów nieoddziałujących.

---

---

## METODA DFT

$\Psi_{KS}$  – wyznacznikowa funkcja falowa  
dla elektronów nieoddziałujących

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

$\phi_i$  – spinorbitale Kohna-Shama

$$E_{kin} = \langle \Psi_{KS} | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_{KS} \rangle \quad \text{– znacznie lepsze przybliżenie}$$

---

---

## 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

---



---

# RÓWNIANIA 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

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

$h(i)$  – 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)

---

---

## 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

---



---

## 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

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

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

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

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

---

---

## Metoda Hartree-Fock(-Roothaana)

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

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

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

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

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

---

---

## 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:  $\mathbf{S}_{rs}$ ,  $\mathbf{T}_{rs}$ ,  $\mathbf{V}_{rs}$ ,  $\langle \mathbf{rs} | \mathbf{tu} \rangle$
3. Ortogonalizacja bazy funkcyjnej:  $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$
4. Przyjęcie startowych wartości dla macierzy gęstości w przyjętej bazie funkcyjnej

→ 5. Konstrukcja macierzy Focka:

$$\mathbf{F}_{rs} = \mathbf{h}_{rs} + \mathbf{J}_{rs} + \mathbf{K}_{rs}$$

$$\mathbf{J}_{rs} = \sum_{\mathbf{tu}} \mathbf{p}_{\mathbf{tu}} \langle \mathbf{rt} | \mathbf{su} \rangle$$

$$\mathbf{K}_{rs} = \sum_{\mathbf{tu}} \mathbf{p}_{\mathbf{tu}} \langle \mathbf{rt} | \mathbf{us} \rangle$$

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

7. Diagonalizacja macierzy  $\mathbf{F}'$  :  $\mathbf{C}'$

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

9. Wyznaczenie macierzy gęstości  $\mathbf{p}_{rs}$

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

## • Rozwiązywanie równań KS

---

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

→ 5. Konstrukcja macierzy Kohna-Shama:  $\mathbf{F}_{rs} = \mathbf{h}_{rs} + \mathbf{J}_{rs} + \mathbf{V}_{rs}^{xc}$

$$\mathbf{J}_{rs} = \sum_{tu} \mathbf{p}_{tu} \langle rt|su \rangle$$

$\mathbf{V}_{rs}^{xc}$  – potencjał korelacyjno-wymienny

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

7. Diagonalizacja macierzy  $\mathbf{F}' : \mathbf{C}'$

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

9. Wyznaczenie macierzy gęstości  $\mathbf{p}_{rs}$

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

---

---

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 funkcjonał jest zdefiniowany. Tą funkcją w naszym przypadku jest funkcja gęstości  $\rho(r)$ . Mamy zatem następującą zależność:

---

---

---

# 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 dopasowanych parametrów

---

---

# 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)
  - PW<sub>c</sub>91 (Perdew, Wang)
  - PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof)
  - B96 (Becke)
  -
-

---

---

## Funkcjony hybrydowe i meta-gradientowe

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

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

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

$$Exc = Exc(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) \quad (1)$$

---

---



---

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

---