

Teoria funkcjonału gęstości

Łukasz Rajchel



Interdyscyplinarne Centrum
Modelowania Matematycznego i Komputerowego
Uniwersytet Warszawski
lrajchel1981@gmail.com

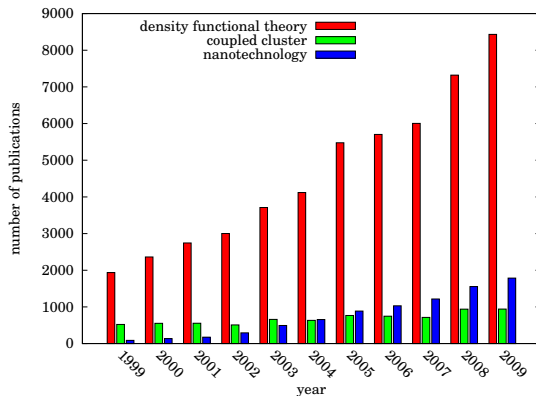
Wykład dostępny w sieci:

<http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/lrajchel/>

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

DFT vs. CC vs. nano



Liczba publikacji wg *Web of Science* dla danych tematów

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
 - Podstawowe pojęcia chemii kwantowej
 - Rozkład elektronów
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),
- $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$, $\mathbf{R}_\alpha = \begin{bmatrix} X_\alpha \\ Y_\alpha \\ Z_\alpha \end{bmatrix}$ — wektory położenia elektronów i jąder,

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),
- $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$, $\mathbf{R}_\alpha = \begin{bmatrix} X_\alpha \\ Y_\alpha \\ Z_\alpha \end{bmatrix}$ — wektory położenia elektronów i jąder,
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — odległość międzyelektronowa,

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),
- $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$, $\mathbf{R}_\alpha = \begin{bmatrix} X_\alpha \\ Y_\alpha \\ Z_\alpha \end{bmatrix}$ — wektory położenia elektronów i jąder,
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — odległość międzyelektronowa,
- Z_α — ładunek jądrowy,

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),
- $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$, $\mathbf{R}_\alpha = \begin{bmatrix} X_\alpha \\ Y_\alpha \\ Z_\alpha \end{bmatrix}$ — wektory położenia elektronów i jąder,
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — odległość międzyelektronowa,
- Z_α — ładunek jądrowy,
- $\mathbf{q} = (\mathbf{r}; \sigma)$ — przestrzenna ($\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$) i spinowa ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) współrzędna,

Oznaczenia użyte na wykładzie:

- układ złożony z N elektronów i M jąder,
- używamy jednostek atomowych ($m_{\text{electron}} = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$),
- $\mathbf{r}_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$, $\mathbf{R}_\alpha = \begin{bmatrix} X_\alpha \\ Y_\alpha \\ Z_\alpha \end{bmatrix}$ — wektory położenia elektronów i jąder,
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — odległość międzyelektronowa,
- Z_α — ładunek jądrowy,
- $\mathbf{q} = (\mathbf{r}; \sigma)$ — przestrzenna ($\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$) i spinowa ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) współrzędna,
- $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — laplasjan.

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Możemy rozdzielić ruch jąder i elektronów, bo

$$m_{\text{proton}} \approx m_{\text{neutron}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}.$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Możemy rozdzielić ruch jąder i elektronów, bo

$$m_{\text{proton}} \approx m_{\text{neutron}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}.$$

Zajmiemy się teraz wyłącznie **Hamiltonianem elektronowym**:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \underbrace{\hat{T}}_{\text{energia kinetyczna}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ne}}}_{\text{przyciąganie jądra-elektrony}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ee}}}_{\text{odpychanie elektrony-elektrony}}.$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Możemy rozdzielić ruch jąder i elektronów, bo

$$m_{\text{proton}} \approx m_{\text{neutron}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}.$$

Zajmiemy się teraz wyłącznie **Hamiltonianem elektronowym**:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \underbrace{\hat{T}}_{\text{energia kinetyczna}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ne}}}_{\text{przyciąganie jądra-elektrony}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ee}}}_{\text{odpychanie elektrony-elektrony}}.$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i}, \quad \hat{V}_{\text{ne}} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad \hat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij}^{-1}.$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Możemy rozdzielić ruch jąder i elektronów, bo

$$m_{\text{proton}} \approx m_{\text{neutron}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}.$$

Zajmiemy się teraz wyłącznie **Hamiltonianem elektronowym**:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \underbrace{\hat{T}}_{\text{energia kinetyczna}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ne}}}_{\text{przyciąganie jądra-elektrony}} + \underbrace{\hat{V}_{\text{ee}}}_{\text{odpychanie elektrony-elektrony}}.$$

Nieruchome jądra \Rightarrow odpychanie jądra-jądra jest po prostu stałą liczbą, możemy ją więc na razie pominąć, niemniej musimy pamiętać, by na końcu dodać ją do uzyskanej energii:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nn}} = \hat{H}_{\text{el}} + \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}.$$

Równanie Schrödingera

Widmo Hamiltonianu — funkcje falowe (ale tylko te **antysymetryczne** ze względu na wymianę elektronów!) i energie stanów elektronowych:

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = E_k\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N).$$

Równanie Schrödingera

Widmo Hamiltonianu — funkcje falowe (ale tylko te **antysymetryczne** ze względu na wymianę elektronów!) i energie stanów elektronowych:

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = E_k\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N).$$

Równanie Schrödingera jest równaniem własnym, w którym na wejściu znamy tylko sam hamiltonian. Na wyjściu uzyskujemy stany ψ_k i ich energie E_k .

Równanie Schrödingera

Widmo Hamiltonianu — funkcje falowe (ale tylko te **antysymetryczne** ze względu na wymianę elektronów!) i energie stanów elektronowych:

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = E_k\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N).$$

Równanie Schrödingera jest równaniem własnym, w którym na wejściu znamy tylko sam hamiltonian. Na wyjściu uzyskujemy stany ψ_k i ich energie E_k . Rozwiązanie równania Schrödingera nie jest trywialne → analityczne rozwiązania znamy tylko dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych.

Równanie Schrödingera

Widmo Hamiltonianu — funkcje falowe (ale tylko te **antysymetryczne** ze względu na wymianę elektronów!) i energie stanów elektronowych:

$$\hat{H}\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = E_k\psi_k(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N).$$

Równanie Schrödingera jest równaniem własnym, w którym na wejściu znamy tylko sam hamiltonian. Na wyjściu uzyskujemy stany ψ_k i ich energie E_k . Rozwiązanie równania Schrödingera nie jest trywialne → analityczne rozwiązania znamy tylko dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych.

Od tej pory zajmiemy się tylko **stanem podstawowym**:

$$\psi_k \rightarrow \psi_0.$$

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 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N$.

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 ...

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).

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?

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:

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

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!):

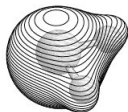
$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}; \sigma_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N.$$

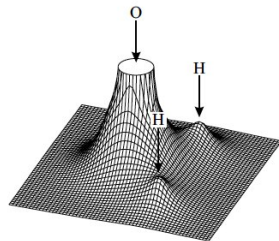
Gęstość elektronowa

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

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

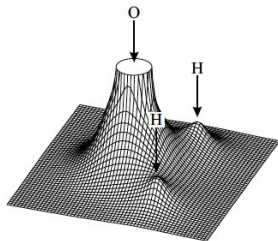
$\rho(\mathbf{r})$ jest funkcją 3-wymiarową, potrzeba więc 4 wymiarów, by ją narysować. Niemniej możemy rysować izopowierzchnie, tj. funkcje uwikłane $\rho(\mathbf{r}) = \text{const} > 0$, np. dla wody:





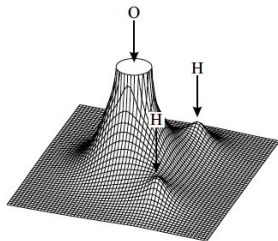
Gęstość elektronowa stanu podstawowego:

- znika w nieskończoności: $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0$,



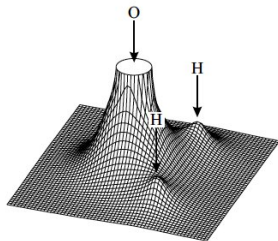
Gęstość elektronowa stanu podstawowego:

- znika w nieskończoności: $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0$,
- całkuje się do liczby elektronów, $\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$,



Gęstość elektronowa stanu podstawowego:

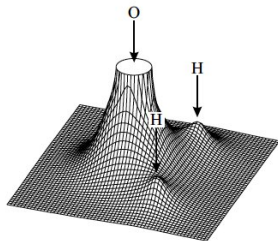
- znika w nieskończoności: $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0$,
- całkuje się do liczby elektronów, $\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$,
- ma skończoną wartość w pozycjach jąder i ostrza w ich pobliżu ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha$),



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:

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



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!

Macierz gęstości

Macierz gęstości jest uogólnieniem gęstości elektronowej:

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

Macierz gęstości

Macierz gęstości jest uogólnieniem gęstości elektronowej:

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

Jest konieczna przy obliczaniu wartości oczekiwanych operatorów, które nie są zwykłymi operatorami mnożącymi — np.:

$$T = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N) \times \\ \times \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} \right) \psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = \\ = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$$

Macierz gęstości

Macierz gęstości jest uogólnieniem gęstości elektronowej:

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

Jest konieczna przy obliczaniu wartości oczekiwanych operatorów, które nie są zwykłymi operatorami mnożącymi — np.:

$$T = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N) \times \\ \times \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} \right) \psi(\mathbf{q}_1; \dots; \mathbf{q}_N) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = \\ = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$$

Gęstość elektronowa jest diagonalą macierzy gęstości: $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r})$.

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

- jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa elektrony są w pozycjach \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 jednocześnie.

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

- jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa elektrony są w pozycjach \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 jednocześnie.
- jest znormalizowana do liczby nierozróżnialnych par, $N(N-1)$.

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

- jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa elektrony są w pozycjach \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 jednocześnie.
- jest znormalizowana do liczby nierozróżnialnych par, $N(N-1)$.
- po wycałkowaniu po jednej ze współrzędnych daje zwykłą gęstość elektronową:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = (N-1)\rho(\mathbf{r}_1).$$

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

- jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa elektrony są w pozycjach \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 jednocześnie.
- jest znormalizowana do liczby nierozróżnialnych par, $N(N-1)$.
- po wycałkowaniu po jednej ze współrzędnych daje zwykłą gęstość elektronową:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = (N-1)\rho(\mathbf{r}_1).$$

- jest miarą **korelacji elektronowej**, tj. wzajemnego oddziaływania między elektronami.

Gęstość par

$$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = N(N-1) \times \\ \times \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}_1; \sigma_1; \mathbf{r}_2; \sigma_2; \mathbf{q}_3; \dots; \mathbf{q}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N :$$

- jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa elektrony są w pozycjach \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 jednocześnie.
- jest znormalizowana do liczby nierozróżnialnych par, $N(N-1)$.
- po wycałkowaniu po jednej ze współrzędnych daje zwykłą gęstość elektronową:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 = (N-1)\rho(\mathbf{r}_1).$$

- jest miarą **korelacji elektronowej**, tj. wzajemnego oddziaływania między elektronami.
- ale nie mylmy dwóch wielkości:

$\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ (gęstości par) oraz $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ (macierzy gęstości).

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
 - Wariacja w HF
 - Równania HF
 - Korelacja i wymiana
 - Samooddziaływanie w HF
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały xc
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Wyznacznik Slatera

W metodzie Hartree'ego-Focka (HF) funkcję falową zakładamy w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera zbudowanego z 1-elektronowych funkcji (spinorbitali, ϕ_i):

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_1) \\ \phi_1(\mathbf{q}_2) & \phi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{q}_N) & \phi_2(\mathbf{q}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}.$$

Wyznacznik Slatera

W metodzie Hartree'ego-Focka (HF) funkcję falową zakładamy w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera zbudowanego z 1-elektronowych funkcji (spinorbitali, ϕ_i):

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_1) \\ \phi_1(\mathbf{q}_2) & \phi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{q}_N) & \phi_2(\mathbf{q}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}.$$

Na spinorbitale nakładamy więc ortonormalności, tzn.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

Wyznacznik Slatera

W metodzie Hartree'ego-Focka (HF) funkcję falową zakładamy w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera zbudowanego z 1-elektronowych funkcji (spinorbitali, ϕ_i):

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \dots; \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_1) \\ \phi_1(\mathbf{q}_2) & \phi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{q}_N) & \phi_2(\mathbf{q}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}.$$

Na spinorbitale nakładamy więc ortonormalności, tzn.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

Taka funkcja falowa jest antysymetryczna i znormalizowana.

Orbitale i spinorbitale

Zajmiemy się przypadkiem zamkniętopowłokowym: ze spinorbitali tworzymy orbitale wg prostego przepisu:

spinorbital = orbital \times funkcja spinowa.

$$\begin{cases} \phi_{2i-1}(\mathbf{r}; \sigma) &= \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \phi_{2i}(\mathbf{r}; \sigma) &= \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases}.$$

Orbitale i spinorbitale

Zajmiemy się przypadkiem zamkniętopowłokowym: ze spinorbitali tworzymy orbitale wg prostego przepisu:

spinorbital = orbital \times funkcja spinowa.

$$\begin{cases} \phi_{2i-1}(\mathbf{r}; \sigma) &= \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \phi_{2i}(\mathbf{r}; \sigma) &= \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma) \end{cases}.$$

Macierz gęstości dla $\psi = \psi_{\text{HF}}$:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}').$$

Energia HF

Energia układu w metodzie HF:

$$E_{\text{HF}} = \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle ,$$

a doskonale pamiętamy (jako dobrzy studenci!), że

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}.$$

Energia HF

Energia układu w metodzie HF:

$$E_{\text{HF}} = \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle ,$$

a doskonale pamiętamy (jako dobrzy studenci!), że

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}.$$

Energię w metodzie HF można przedstawić jako funkcjonał gęstości i macierzy gęstości:

$$E_{\text{HF}}[\rho] = \underbrace{T[\rho]}_{\text{energia kinetyczna}} + \underbrace{V_{\text{ne}}[\rho]}_{\text{przyciąganie jądra-elektrony}} + \underbrace{J[\rho]}_{\text{klasyczne odpychanie międzyelektronowe}} +$$

$$- \underbrace{K[\rho]}_{\text{nieklasyczna wymiana międzyelektronowa}} + \underbrace{V_{\text{nn}}}_{\text{odpychanie jądra-jądra}} .$$

► jak te człony wyglądają?

Operator Focka

Minimalizując energię HF ze względu na orbitale uzyskujemy równania HF na orbitale dające minimalną energię (dzięki zasadzie wariacyjnej):

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Focka

Minimalizując energię HF ze względu na orbitale uzyskujemy równania HF na orbitale dające minimalną energię (dzięki zasadzie wariacyjnej):

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Focka:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \hat{v}_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{v}_{\text{HF}}(\mathbf{r}).$$

Operator Focka

Minimalizując energię HF ze względu na orbitale uzyskujemy równania HF na orbitale dające minimalną energię (dzięki zasadzie wariacyjnej):

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Focka:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \hat{v}_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{v}_{\text{HF}}(\mathbf{r}).$$

Potencjał jądrowy:

$$\hat{v}_{\text{ne}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}.$$

Operator Focka

Minimalizując energię HF ze względu na orbitale uzyskujemy równania HF na orbitale dające minimalną energię (dzięki zasadzie wariacyjnej):

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Focka:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \hat{v}_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{v}_{\text{HF}}(\mathbf{r}).$$

Potencjał HF: odczuwany przez elektron uśredniony odpychający potencjał pochodzący od pozostałych $N - 1$ elektronów.

Operator Focka

Minimalizując energię HF ze względu na orbitale uzyskujemy równania HF na orbitale dające minimalną energię (dzięki zasadzie wariacyjnej):

$$\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Focka:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \hat{v}_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{v}_{\text{HF}}(\mathbf{r}).$$

Kłopotliwy **2-elektronowy** operator r_{ij}^{-1} zawarty w hamiltonianie w metodzie HF jest zastąpiony prostym **1-elektronowym** operatorem $\hat{v}_{\text{HF}}(\mathbf{r})$, niemniej teraz odpychanie międzyelektronowe jest opisane w przybliżony sposób.

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

$$\hat{j}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) f(\mathbf{r}) :$$

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

$$\hat{j}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) f(\mathbf{r}) :$$

- klasyczne oddziaływanie elektrostatyczne między elektronem w pozycji \mathbf{r} a gęstością ρ .

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}}.$$

$$\hat{j}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) f(\mathbf{r}) :$$

- klasyczne oddziaływanie elektrostatyczne między elektronem w pozycji \mathbf{r} a gęstością ρ .
- jego działanie na dowolną funkcję $f(\mathbf{r})$ wymaga znajomości wartości f tylko w samym $\mathbf{r} \Rightarrow \hat{j}(\mathbf{r})$ jest **lokalny**.

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

$$\hat{k}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' :$$

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

$$\hat{k}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' :$$

- nieklasyczny, wynika z antysymetrii wyznacznika Slatera.

Operatory kulombowski i wymienny

Potencjał HF:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = \underbrace{\hat{j}}_{\text{operator kulombowski}} - \underbrace{\hat{k}}_{\text{operator wymienny}} .$$

$$\hat{k}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' :$$

- nieklasyczny, wynika z antysymetrii wyznacznika Slatera.
- jego działanie na dowolną funkcję $f(\mathbf{r})$ wymaga znajomości wartości f w całej przestrzeni (całkowanie!) $\Rightarrow \hat{k}(\mathbf{r})$ jest **nielokalny**.

Gęstość par i wymiana w HF

Gęstość par dla elektronów o przeciwnych spinach w metodzie HF:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2),$$

Gęstość par i wymiana w HF

Gęstość par dla elektronów o przeciwnych spinach w metodzie HF:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2),$$

i dla elektronów o spinach równoległych:

$$\gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2) - \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1),$$

Gęstość par i wymiana w HF

Gęstość par dla elektronów o przeciwnych spinach w metodzie HF:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2),$$

i dla elektronów o spinach równoległych:

$$\gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2) - \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1),$$

Wnioski:

Gęstość par i wymiana w HF

Gęstość par dla elektronów o przeciwnych spinach w metodzie HF:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2),$$

i dla elektronów o spinach równoległych:

$$\gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2) - \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1),$$

Wnioski:

- p-stwo znalezienia dwóch elektronów o **przeciwnych spinach** w dwóch miejscach przestrzeni jest iloczynem p-stw znalezienia tych elektronów niezależnie od siebie: **brak korelacji**.

Gęstość par i wymiana w HF

Gęstość par dla elektronów o przeciwnych spinach w metodzie HF:

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\beta}(\mathbf{r}_2),$$

i dla elektronów o spinach równoległych:

$$\gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2) - \rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1),$$

Wnioski:

- p-stwo znalezienia dwóch elektronów o **przeciwnych spinach** w dwóch miejscach przestrzeni jest iloczynem p-stw znalezienia tych elektronów niezależnie od siebie: **brak korelacji**.
- p-stwo znalezienia dwóch elektronów o **równoległych spinach** w dwóch miejscach przestrzeni nie jest prostym iloczynem niezależnych p-stw i znika dla $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$ — a więc te elektrony nie mogą być w tym samym miejscu jednocześnie: to tzw. **korelacja Fermiego** lub **wymiana**.

Korelacja elektronowa

- ψ_{HF} jest najlepszą funkcją w ramach przybliżenia 1-elektronowego.

Korelacja elektronowa

- ψ_{HF} jest najlepszą funkcją w ramach przybliżenia 1-elektronowego.
- Nie jest to jednak prawdziwa funkcja falowa układu (tj. nie spełnia $\hat{H}\psi = E\psi$).

Korelacja elektronowa

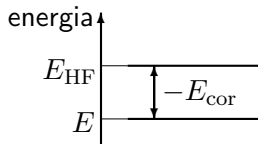
- ψ_{HF} jest najlepszą funkcją w ramach przybliżenia 1-elektronowego.
- Nie jest to jednak prawdziwa funkcja falowa układu (tj. nie spełnia $\hat{H}\psi = E\psi$).
- Dzięki zasadzie wariacyjnej energia HF układu jest więc zawsze wyższa niż energia rzeczywista, $E_{\text{HF}} > E$.

Korelacja elektronowa

- ψ_{HF} jest najlepszą funkcją w ramach przybliżenia 1-elektronowego.
- Nie jest to jednak prawdziwa funkcja falowa układu (tj. nie spełnia $\hat{H}\psi = E\psi$).
- Dzięki zasadzie wariacyjnej energia HF układu jest więc zawsze wyższa niż energia rzeczywista, $E_{\text{HF}} > E$.
- Energia brakująca do ścisłej wartości to właśnie **energia korelacji**: $E_{\text{cor}} = E - E_{\text{HF}}$ — jest zawsze ujemna. Zakładamy, że metoda HF nie uwzględnia żadnej korelacji, choć opisuje wymianę (korelację Fermiego).

Korelacja elektronowa

- ψ_{HF} jest najlepszą funkcją w ramach przybliżenia 1-elektronowego.
- Nie jest to jednak prawdziwa funkcja falowa układu (tj. nie spełnia $\hat{H}\psi = E\psi$).
- Dzięki zasadzie wariacyjnej energia HF układu jest więc zawsze wyższa niż energia rzeczywista, $E_{\text{HF}} > E$.
- Energia brakująca do ścisłej wartości to właśnie **energia korelacji**: $E_{\text{cor}} = E - E_{\text{HF}}$ — jest zawsze ujemna. Zakładamy, że metoda HF nie uwzględnia żadnej korelacji, choć opisuje wymianę (korelację Fermiego).



Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

- $T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = -0.49999,$

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

- $T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = -0.49999,$
- $J[\rho] = 0.31250,$

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

- $T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = -0.49999,$
- $J[\rho] = 0.31250,$
- $E_{\text{x}}[\rho] = -0.31250,$

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

- $T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = -0.49999,$
- $J[\rho] = 0.31250,$
- $E_{\text{x}}[\rho] = -0.31250,$
- więc, $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] = 0.$

Problem samooddziaływania

- Atom wodoru ma 1 elektron, a więc w jego przypadku nie występuje żadne oddziaływanie międzyelektronowe.
- Jako pilni studenci pamiętamy, że
$$E_{\text{HF}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$
- Zatem energia odpychania e-e w HF to $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho]$: energia kulombowska plus wymienna. Jak więc metoda HF opisuje pojedynczy elektron w atomie wodoru?

Popatrzmy na konkretne liczby (uzyskane w Molpro, Gaussianie, ...):

- $T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] = -0.49999,$
- $J[\rho] = 0.31250,$
- $E_{\text{x}}[\rho] = -0.31250,$
- więc, $J[\rho] + E_{\text{x}}[\rho] = 0.$

Nie ma **samooddziaływania** w metodzie HF! Niefizyczne samooddziaływanie elektronu ze sobą zawarte w $J[\rho]$ jest usunięte przez $E_{\text{x}}[\rho]$.

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia**
 - Problemy i uwagi
 - Historyczne modele
 - Wyniki modelu TFD
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcyjały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,
- określić ładunek Q cząsteczki podając N — liczbę elektronów, wówczas $Q = \sum_{\alpha=1}^M Z_\alpha - N$,

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,
- określić ładunek Q cząsteczki podając N — liczbę elektronów, wówczas $Q = \sum_{\alpha=1}^M Z_\alpha - N$,
- zapisać całkowity hamiltonian układu: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}$,

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,
- określić ładunek Q cząsteczki podając N — liczbę elektronów, wówczas $Q = \sum_{\alpha=1}^M Z_\alpha - N$,
- zapisać całkowity hamiltonian układu: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}$,
- rozwiązać równanie Schrödingera, $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$: mamy energię.

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,
- określić ładunek Q cząsteczki podając N — liczbę elektronów, wówczas $Q = \sum_{\alpha=1}^M Z_\alpha - N$,
- zapisać całkowity hamiltonian układu: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}$,
- rozwiązać równanie Schrödingera, $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$: mamy energię.

Wiemy już jednak, że nie potrzebujemy ψ — wystarczy nam dokładna macierz gęstości ρ i gęstość par γ :

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{nn}} = \\
 &= -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\
 &+ \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}.
 \end{aligned}$$

Energia cząsteczki

Jak uzyskać energię cząsteczki — ortodoksyjny przepis koszerne:

- określić geometrię cząsteczki: położenia jąder $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^M$ i ich rodzaje: $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^M$,
- określić ładunek Q cząsteczki podając N — liczbę elektronów, wówczas $Q = \sum_{\alpha=1}^M Z_\alpha - N$,
- zapisać całkowity hamiltonian układu: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}}$,
- rozwiązać równanie Schrödingera, $\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$: mamy energię.

Odpychanie e-e rozdzielimy na **klasyczne (kulombowskie) oddziaływanie gęstości ze sobą** (zawierające niefizyczne samooddziaływanie) oraz **część nieklasyczną**, zawierające wszystkie pozostałe wkłady do energii odpychania e-e (korelację, wymianę i poprawkę na samooddziaływanie):

$$E_{\text{ee}}[\gamma] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\gamma].$$

Problemy z energią

Energia układu — uwagi:

$$E = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{ne}} :$$

Problemy z energią

Energia układu — uwagi:

$$E = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{ne}} :$$

- energia kinetyczna jest funkcjonałem macierzy gęstości, nie zaś samej gęstości: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$

Problemy z energią

Energia układu — uwagi:

$$E = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{ne}} :$$

- energia kinetyczna jest funkcjonałem macierzy gęstości, nie zaś samej gęstości: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$.
- odpychanie e-e zależy od gęstości par, a nie samej gęstości:

$$E_{\text{ee}}[\gamma] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Problemy z energią

Energia układu — uwagi:

$$E = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{ne}} :$$

- energia kinetyczna jest funkcjonałem macierzy gęstości, nie zaś samej gęstości: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$.
- odpychanie e-e zależy od gęstości par, a nie samej gęstości:

$$E_{\text{ee}}[\gamma] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Formalnie więc — sama gęstość nie wystarczy, by obliczyć energię układu — potrzebujemy macierzy gęstości i gęstości par.

Problemy z energią

Energia układu — uwagi:

$$E = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\gamma] + V_{\text{ne}} :$$

- energia kinetyczna jest funkcjonałem macierzy gęstości, nie zaś samej gęstości: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$
- odpychanie e-e zależy od gęstości par, a nie samej gęstości:

$$E_{\text{ee}}[\gamma] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Formalnie więc — sama gęstość nie wystarczy, by obliczyć energię układu — potrzebujemy macierzy gęstości i gęstości par.

Czy jednak na pewno?

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?

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:

Gęstość stanu podstawowego:

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,

Gęstość stanu podstawowego:

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,

Gęstość stanu podstawowego:

- całkuje się do liczby elektronów.

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,

Gęstość stanu podstawowego:

- całkuje się do liczby elektronów.

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,

Gęstość stanu podstawowego:

- całkuje się do liczby elektronów.
- ma ostrza w położeniach jąder.

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.

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.

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.

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):

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.

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.

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.

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:

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

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:

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

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

Wyniki ...

- Model TFD oparty jest na teorii jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego.

Wyniki ...

- Model TFD oparty jest na teorii jednorodnego nieoddziałującego gazu elektronowego.
- Jednakże gęstość elektronowa w atomach i cząsteczkach jest zdecydowanie niejednorodna!

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!

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

Źródło: [Parr and Yang(1989)]

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna**
 - Definicje
 - Twierdzenia
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały xc
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Potencjał zewnętrzny

Potencjał zewnętrzny — potencjał v_{ext} działający na elektrony, którego źródłem nie są same elektrony.

Potencjał zewnętrzny

Potencjał zewnętrzny — potencjał v_{ext} działający na elektrony, którego źródłem nie są same elektrony.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}},$$

Potencjał zewnętrzny

Potencjał zewnętrzny — potencjał v_{ext} działający na elektrony, którego źródłem nie są same elektrony.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}},$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i).$$

Potencjał zewnętrzny

Potencjał zewnętrzny — potencjał v_{ext} działający na elektrony, którego źródłem nie są same elektrony.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{nn}},$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i).$$

Bez zewnętrznych pól (elektrycznych, magnetycznych) jest to po prostu potencjał jądrowy:

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}.$$

Funkcjonał Hohenberga-Kohna

Zakładamy teraz, że energię kinetyczną i odpychanie e-e można zapisać w postaci funkcjonału samej gęstości:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Funkcjonał Hohenberga-Kohna

Zakładamy teraz, że energię kinetyczną i odpychanie e-e można zapisać w postaci funkcjonału samej gęstości:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Przegrupujemy nieco nasz funkcjonal energii:

$$E[\rho] = V_{\text{ext}}[\rho] + F_{\text{HK}}[\rho],$$

Funkcjonał Hohenberga-Kohna

Zakładamy teraz, że energię kinetyczną i odpychanie e-e można zapisać w postaci funkcjonału samej gęstości:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Przegrupujemy nieco nasz funkcjonał energii:

$$E[\rho] = V_{\text{ext}}[\rho] + F_{\text{HK}}[\rho],$$

- $V_{\text{ext}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ — część zależna od układu (v_{ext} różny dla różnych układów).

Funkcjonał Hohenberga-Kohna

Zakładamy teraz, że energię kinetyczną i odpychanie e-e można zapisać w postaci funkcjonału samej gęstości:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Przegrupujemy nieco nasz funkcjonał energii:

$$E[\rho] = V_{\text{ext}}[\rho] + F_{\text{HK}}[\rho],$$

- $V_{\text{ext}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ — część zależna od układu (v_{ext} różny dla różnych układów).
- $F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]$ — funkcjonał Hohenberga-Kohna: uniwersalny dla wszystkich układów. Ale nie znamy jawnej postaci $T[\rho]$ ani $E_{\text{ncl}}[\rho]$.

Twierdzenia Hohenberga-Kohna

$$E[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho]$$

Twierdzenia Hohenberga-Kohna

$$E[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho]$$

Twierdzenie (Pierwsze, HK1)

Potencjał zewnętrzny $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ i tym samym całkowita energia układu jest jednoznacznym funkcjonałem gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. Istnieje więc jednoznaczne odwzorowanie

$$v_{\text{ext}} \leftrightarrow \rho.$$

Twierdzenia Hohenberga-Kohna

$$E[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho]$$

Twierdzenie (Pierwsze, HK1)

Potencjał zewnętrzny $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ i tym samym całkowita energia układu jest jednoznacznym funkcjonałem gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$. Istnieje więc jednoznaczne odwzorowanie

$$v_{\text{ext}} \leftrightarrow \rho.$$

Twierdzenie (Drugie, HK2)

Gęstość ρ_0 minimalizująca całkowitą energię jest dokładną gęstością stanu podstawowego. A więc, dla próbnej gęstości (nieujemnej i całkującej się do N) zachodzi

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] = E_0.$$

Kilka uwag o twierdzeniach HK:

- gdybyśmy znali jawną postać $F_{\text{HK}}[\rho]$, od razu dostalibyśmy gęstość dla stanu podstawowego i jego energię. $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest Świętym Graalem DFT!

Kilka uwag o twierdzeniach HK:

- gdybyśmy znali jawną postać $F_{\text{HK}}[\rho]$, od razu dostalibyśmy gęstość dla stanu podstawowego i jego energię. $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest Świętym Graalem DFT!
- twierdzenia HK ustalają jednoznaczne odwzorowanie między gęstością stanu podstawowego i jego energią: $\rho \leftrightarrow E$, ale nic nie mówią o tym, jak funkcjonal dający tę energię z gęstości powinien wyglądać.

Kilka uwag o twierdzeniach HK:

- gdybyśmy znali jawną postać $F_{\text{HK}}[\rho]$, od razu dostalibyśmy gęstość dla stanu podstawowego i jego energię. $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest Świętym Graalem DFT!
- twierdzenia HK ustalają jednoznaczne odwzorowanie między gęstością stanu podstawowego i jego energią: $\rho \leftrightarrow E$, ale nic nie mówią o tym, jak funkcjonał dający tę energię z gęstości powinien wyglądać.
- zasada wariacyjna ustanowiona w HK2 odnosi się **tylko** do dokładnego funkcjonału! A jego nie znamy i musimy opierać się na przybliżeniach. W praktyce oznacza to, że zasada wariacyjna nie działa — przybliżone funkcjonały mogą zwracać energie niższe od tych ścisłych!

Kilka uwag o twierdzeniach HK:

- gdybyśmy znali jawną postać $F_{\text{HK}}[\rho]$, od razu dostalibyśmy gęstość dla stanu podstawowego i jego energię. $F_{\text{HK}}[\rho]$ jest Świętym Graalem DFT!
- twierdzenia HK ustalają jednoznaczne odwzorowanie między gęstością stanu podstawowego i jego energią: $\rho \leftrightarrow E$, ale nic nie mówią o tym, jak funkcjonał dający tę energię z gęstości powinien wyglądać.
- zasada wariacyjna ustanowiona w HK2 odnosi się **tylko** do dokładnego funkcjonału! A jego nie znamy i musimy opierać się na przybliżeniach. W praktyce oznacza to, że zasada wariacyjna nie działa — przybliżone funkcjonały mogą zwracać energie niższe od tych ścisłych!
- przykład: funkcjonał BPW91 w bazie cc-pV5Z dla atomu H:
 $E = -0.5042$, a ścisła energia to $E = -0.5$: $-0.5042 < -0.5$.

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama**
 - Uwagi wstępne
 - Wyznacznik i energia KS
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Kilka uwag o metodzie Hartree'ego-Focka

- Całkowicie zaniedbuje korelację, ale poprawnie opisuje wymianę.

Kilka uwag o metodzie Hartree'ego-Focka

- Całkowicie zaniedbuje korelację, ale poprawnie opisuje wymianę.
- Elektrony w metodzie HF to więc nienaładowane fermiony: przestrzegają zakazu Pauliego, ale nie odpychają się kulombowsko.

Kilka uwag o metodzie Hartree'ego-Focka

- Całkowicie zaniedbuje korelację, ale poprawnie opisuje wymianę.
- Elektrony w metodzie HF to więc nienaładowane fermiony: przestrzegają zakazu Pauliego, ale nie odpychają się kulombowsko.
- W tym sensie funkcja falowa ψ_{HF} może być uznana za dokładną funkcję falową fikcyjnego układu N *nieoddziałujących elektronów*.

Kilka uwag o metodzie Hartree'ego-Focka

- Całkowicie zaniedbuje korelację, ale poprawnie opisuje wymianę.
- Elektrony w metodzie HF to więc nienaładowane fermiony: przestrzegają zakazu Pauliego, ale nie odpychają się kulombowsko.
- W tym sensie funkcja falowa ψ_{HF} może być uznana za dokładną funkcję falową fikcyjnego układu N *nieoddziałujących elektronów*.
- Każdy elektron jest opisany przez orbital φ_i będący rozwiązaniem równania HF, $\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$, z operatorem Focka postaci

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + v_{\text{HF}}(\mathbf{r}),$$

zatem każdy elektron porusza się w potencjale efektywnym $v_{\text{eff}} = v_{\text{ne}} + v_{\text{HF}}$.

Kilka uwag o metodzie Hartree'ego-Focka

- Całkowicie zaniedbuje korelację, ale poprawnie opisuje wymianę.
- Elektrony w metodzie HF to więc nienaładowane fermiony: przestrzegają zakazu Pauliego, ale nie odpychają się kulombowsko.
- W tym sensie funkcja falowa ψ_{HF} może być uznana za dokładną funkcję falową fikcyjnego układu N *nieoddziałujących elektronów*.
- Każdy elektron jest opisany przez orbital φ_i będący rozwiązaniem równania HF, $\hat{f}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$, z operatorem Focka postaci

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + v_{\text{HF}}(\mathbf{r}),$$

zatem każdy elektron porusza się w potencjale efektywnym $v_{\text{eff}} = v_{\text{ne}} + v_{\text{HF}}$.

- Energia kinetyczna elektronów to

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = -\sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \Delta_{\mathbf{r}} | \varphi_i \rangle.$$

Nieoddziałujący układ odniesienia

- Tworzymy teraz układ opisany hamiltonianem $\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S + \hat{V}_{nn}$,
gdzie

$$\hat{V}_S = \sum_{i=1}^N v_S(\mathbf{r}_i).$$

Nieoddziałujący układ odniesienia

- Tworzymy teraz układ opisany hamiltonianem $\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S + \hat{V}_{nn}$, gdzie

$$\hat{V}_S = \sum_{i=1}^N v_S(\mathbf{r}_i).$$

- \hat{H}_S nie zawiera oddziaływania e-e, zatem musi opisywać nieoddziałujący układ! Stąd funkcja falowa tego układu musi być pojedynczym wyznacznikiem Slatera:

$$\psi_S = |\varphi_1\alpha\varphi_1\beta \dots \varphi_{N/2}\alpha\varphi_{N/2}\beta\rangle.$$

$\psi_S \rightarrow \rho_S$: z wyznacznika możemy łatwo uzyskać gęstość układu.

Nieoddziałujący układ odniesienia

- Tworzymy teraz układ opisany hamiltonianem $\hat{H}_S = \hat{T} + \hat{V}_S + \hat{V}_{nn}$, gdzie

$$\hat{V}_S = \sum_{i=1}^N v_S(\mathbf{r}_i).$$

- \hat{H}_S nie zawiera oddziaływania e-e, zatem musi opisywać nieoddziałujący układ! Stąd funkcja falowa tego układu musi być pojedynczym wyznacznikiem Slatera:

$$\psi_S = |\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \dots \varphi_{N/2} \alpha \varphi_{N/2} \beta \rangle.$$

$\psi_S \rightarrow \rho_S$: z wyznacznika możemy łatwo uzyskać gęstość układu.

- Każdy elektron układu porusza się w potencjale efektywnym $v_{\text{eff}} = v_S$, zatem orbitale może uzyskać z równań analogicznych jak w metodzie HF: $\hat{f}_{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$, z operatorem *Kohna-Shama*

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + v_S(\mathbf{r}).$$

Model Kohna-Shama

Mamy już nieoddziałujący układ odniesienia i równania na orbitale — ale czym jest potencjał v_S i jak go uzyskać?

Model Kohna-Shama

Mamy już nieoddziałujący układ odniesienia i równania na orbitale — ale czym jest potencjał v_S i jak go uzyskać?

Przepis = model Kohna-Shama:

Model Kohna-Shama

Mamy już nieoddziałujący układ odniesienia i równania na orbitale — ale czym jest potencjał v_S i jak go uzyskać?

Przepis = model Kohna-Shama:

- żądamy, by gęstość układu nieoddziałującego (wynikająca z ψ_{KS}):

$$\rho_S(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

była taka sama jak gęstość rzeczywistego układu oddziałujących elektronów: $\rho_S = \rho$.

Model Kohna-Shama

Mamy już nieoddziałujący układ odniesienia i równania na orbitale — ale czym jest potencjał v_S i jak go uzyskać?

Przepis = model Kohna-Shama:

- żądamy, by gęstość układu nieoddziałującego (wynikająca z ψ_{KS}):

$$\rho_S(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

była taka sama jak gęstość rzeczywistego układu oddziałujących elektronów: $\rho_S = \rho$.

- nie znamy jawnej postaci $T[\rho]$, więc obliczmy energię kinetyczną z wyrażenia takiego jak w metodzie HF:

$$T_S[\rho] = - \sum_{i=1}^{N/2} \langle \varphi_i | \Delta_{\mathbf{r}} | \varphi_i \rangle ,$$

a resztę przenieśmy do *energii wymiennie-korelacyjnej*.

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}}$$

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\ &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} \end{aligned}$$

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\ &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\ &= T_{\text{S}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} \end{aligned}$$

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]: \text{energia wymiennie-korelacyjna}} + V_{\text{nn}}.
 \end{aligned}$$

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]: \text{energia wymiennie-korelacyjna}} + V_{\text{nn}}.
 \end{aligned}$$

Ostatecznie, słynna energia wymiennie-korelacyjna (xc) to

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho].$$

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]: \text{energia wymiennie-korelacyjna}} + V_{\text{nn}}.
 \end{aligned}$$

Ostatecznie, słynna energia wymiennie-korelacyjna (xc) to

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho].$$

Jak widać, $E_{\text{xc}}[\rho]$ ponosi olbrzymią odpowiedzialność: zawiera nieklasyczne wkłady wymienny, korelacyjny, poprawkę na samoodziaływanie,

Energia w metodzie Kohna-Shama

Całkowita energia układu w metodzie KS:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] + V_{\text{nn}} = \\
 &= T_{\text{S}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]}_{E_{\text{xc}}[\rho]: \text{energia wymiennie-korelacyjna}} + V_{\text{nn}}.
 \end{aligned}$$

Ostatecznie, słynna energia wymiennie-korelacyjna (xc) to

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho].$$

Jak widać, $E_{\text{xc}}[\rho]$ ponosi olbrzymią odpowiedzialność: zawiera nieklasyczne wkłady wymienny, korelacyjny, poprawkę na samoodziaływanie, oraz część energii kinetycznej nieuwzględnionej w nieoddziałującym układzie odniesienia!

Równania Kohna-Shama

Ustaliliśmy, że całkowita energia układu jest funkcjonałem gęstości:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Równania Kohna-Shama

Ustaliliśmy, że całkowita energia układu jest funkcjonałem gęstości:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Zadanie: zminimalizować $E[\rho]$ przy więzie właściwego całkowania gęstości:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N,$$

korzystając z narzędzi rachunku wariacyjnego.

Równania Kohna-Shama

Ustaliliśmy, że całkowita energia układu jest funkcjonałem gęstości:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + V_{\text{nn}}.$$

Zadanie: zminimalizować $E[\rho]$ przy więzie właściwego całkowania gęstości:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N,$$

korzystając z narzędzi rachunku wariacyjnego.

Wynik: równania Kohna-Shama na najlepsze orbitale:

$$\hat{f}_{\text{KS}}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i.$$

Operator Kohna-Shama

Odnosząc się do nieoddziałującego układu uzyskaliśmy

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{S}}(\mathbf{r}).$$

Operator Kohna-Shama

Odnosząc się do nieoddziałującego układu uzyskaliśmy

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{S}}(\mathbf{r}).$$

Z kolei minimalizacja energii Kohna-Shama pozwoliła nam znaleźć efektywny potencjał dla elektronów:

$$v_{\text{S}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}),$$

Operator Kohna-Shama

Odnosząc się do nieoddziałującego układu uzyskaliśmy

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{S}}(\mathbf{r}).$$

Z kolei minimalizacja energii Kohna-Shama pozwoliła nam znaleźć efektywny potencjał dla elektronów:

$$v_{\text{S}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}),$$

ale nie znając jawnej postaci energii xc nie znamy jawnej postaci potencjału xc, zatem musimy zapisać ogólnie:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Modele HF i KS — porównanie

Operator Focka: $\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) - \hat{k}(\mathbf{r}),$

Operator Kohna-Shama: $\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}).$

Modele HF i KS — porównanie

Operator Focka: $\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) - \hat{k}(\mathbf{r})$,

Operator Kohna-Shama: $\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$.

Hartree-Fock:

- zawiera nielokalny operator wymienny.
- nie zawiera żadnych parametrów, energia jest dobrze zdefiniowana.
- jest wariacyjny, energia HF jest zawsze wyższa od rzeczywistej.
- zwraca najlepszą energię w ramach przybliżenia 1-elektronowego.

Modele HF i KS — porównanie

Operator Focka: $\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) - \hat{k}(\mathbf{r})$,

Operator Kohna-Shama: $\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$.

Hartree-Fock:

- zawiera nielokalny operator wymienny.
- nie zawiera żadnych parametrów, energia jest dobrze zdefiniowana.
- jest wariacyjny, energia HF jest zawsze wyższa od rzeczywistej.
- zwraca najlepszą energię w ramach przybliżenia 1-elektronowego.

Kohn-Sham:

- wszystkie operatory są lokalne.
- energia zależy od użytego funkcjonału.
- zasada wariacyjna tylko dla dokładnego funkcjonału, w praktyce się nie stosuje.
- gdybyśmy znali dokładny funkcjonał xc, uzyskalibyśmy dokładną energię (potencjalnie dokładna metoda).

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c**
 - Czy jest jakaś mapa?
 - Maszyneria Kohna-Shama
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania

Uwag kilka o funkcjonałach xc

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.

Uwag kilka o funkcjonatach xc

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.
- Dokładny funkcjonał $E_{xc}[\rho]$ zwraca dokładną energię, a więc energię ściśle spełniającą równanie Schrödingera.

Uwag kilka o funkcjonalach xc

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.
- Dokładny funkcjonal $E_{xc}[\rho]$ zwraca dokładną energię, a więc energię ściśle spełniającą równanie Schrödingera.
- Ale nikt nie zna dokładnego funkcjonalu $E_{xc}[\rho]$!

Uwag kilka o funkcjonalach x_c

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.
- Dokładny funkcjonal $E_{xc}[\rho]$ zwraca dokładną energię, a więc energię ściśle spełniającą równanie Schrödingera.
- Ale nikt nie zna dokładnego funkcjonu $E_{xc}[\rho]$!
- Musimy więc stosować przybliżenia do tego funkcjonu, inaczej metoda KS będzie bezużyteczna!

Uwag kilka o funkcjonalach xc

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.
- Dokładny funkcjonal $E_{xc}[\rho]$ zwraca dokładną energię, a więc energię ściśle spełniającą równanie Schrödingera.
- Ale nikt nie zna dokładnego funkcjonu $E_{xc}[\rho]$!
- Musimy więc stosować przybliżenia do tego funkcjonu, inaczej metoda KS będzie bezużyteczna!
- Misja DFT: niekończące się poszukiwania coraz lepszych funkcjonu xc ...

Uwag kilka o funkcjonalach xc

- $E_{xc}[\rho]$ jest centralnym obiektem w DFT i metodzie KS.
- Dokładny funkcjonal $E_{xc}[\rho]$ zwraca dokładną energię, a więc energię ściśle spełniającą równanie Schrödingera.
- Ale nikt nie zna dokładnego funkcjonu $E_{xc}[\rho]$!
- Musimy więc stosować przybliżenia do tego funkcjonu, inaczej metoda KS będzie bezużyteczna!
- Misja DFT: niekończące się poszukiwania coraz lepszych funkcjonu xc .

Strzeżcie się fałszywych proroków, którzy przychodzą do was w owczej skórze, a wewnątrz są drapieżnymi wilkami. Poznacie ich po ich owocach.
[Mt 7, 15–16]

Święty Graal DFT: dokładny funkcjonał xc

- Nie ma systematycznej strategii zbliżania się do dokładnego funkcjonału xc, analogu zasady wariacyjnej z mechaniki kwantowej.

Święty Graal DFT: dokładny funkcjonał xc

- Nie ma systematycznej strategii zbliżania się do dokładnego funkcjonału xc, analogu zasady wariacyjnej z mechaniki kwantowej.
- **Jawna postać dokładnego funkcjonału xc jest dla nas tajemnicą.**

Święty Graal DFT: dokładny funkcjonał xc

- Nie ma systematycznej strategii zbliżania się do dokładnego funkcjonału xc, analogu zasady wariacyjnej z mechaniki kwantowej.
- **Jawna postać dokładnego funkcjonału xc jest dla nas tajemnicą.**
- **Próby tworzenia coraz lepszych funkcjonałów są w dużej mierze oparte na fizycznej i matematycznej intuicji, a także na metodzie prób i błędów.**

Święty Graal DFT: dokładny funkcjonał xc

- Nie ma systematycznej strategii zbliżania się do dokładnego funkcjonału xc, analogu zasady wariacyjnej z mechaniki kwantowej.
- **Jawna postać dokładnego funkcjonału xc jest dla nas tajemnicą.**
- Próby tworzenia coraz lepszych funkcjonałów są w dużej mierze oparte na fizycznej i matematycznej intuicji, a także na metodzie prób i błędów.
- Istnieją pewne więzy fizyczne, które *rozsądne* funkcjonały powinny spełniać, np. reguły ostrza, asymptotyczna postać potencjałów xc, itd.

Święty Graal DFT: dokładny funkcjonał xc

- Nie ma systematycznej strategii zbliżania się do dokładnego funkcjonału xc, analogu zasady wariacyjnej z mechaniki kwantowej.
- **Jawna postać dokładnego funkcjonału xc jest dla nas tajemnicą.**
- Próby tworzenia coraz lepszych funkcjonałów są w dużej mierze oparte na fizycznej i matematycznej intuicji, a także na metodzie prób i błędów.
- Istnieją pewne więzy fizyczne, które *rozsądne* funkcjonały powinny spełniać, np. reguły ostrza, asymptotyczna postać potencjałów xc, itd.
- Niemniej często funkcjonały spełniające te więzy okazują się gorsze od tych, które ich nie spełniają. . .

Jak metoda Kohna-Shama działa?

Orbitale KS spełniają równania KS:

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

Jak metoda Kohna-Shama działa?

Orbitale KS spełniają równania KS:

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

Rozwijamy **orbitale molekularne (MO)** w bazie **orbitali atomowych (AO)**;

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M c_{ji} \chi_j(\mathbf{r}).$$

Jak metoda Kohna-Shama działa?

Orbitale KS spełniają równania KS:

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}).$$

Rozwijamy orbitale molekularne (MO) w bazie orbitali atomowych (AO):,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M c_{ji}\chi_j(\mathbf{r}).$$

I teraz równania KS można przestawić w postaci macierzowej $M \times M$:

$$\mathbb{F}_{\text{KS}}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon,$$

Jak metoda Kohna-Shama działa?

Orbitale KS spełniają równania KS:

$$\hat{f}_{\text{KS}}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) + j(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

Rozwijamy orbitale molekularne (MO) w bazie orbitali atomowych (AO):,

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M c_{ji} \chi_j(\mathbf{r}).$$

I teraz równania KS można przestawić w postaci macierzowej $M \times M$:

$$\mathbb{F}_{\text{KS}} \mathbb{C} = \mathbb{S} \mathbb{C} \epsilon,$$

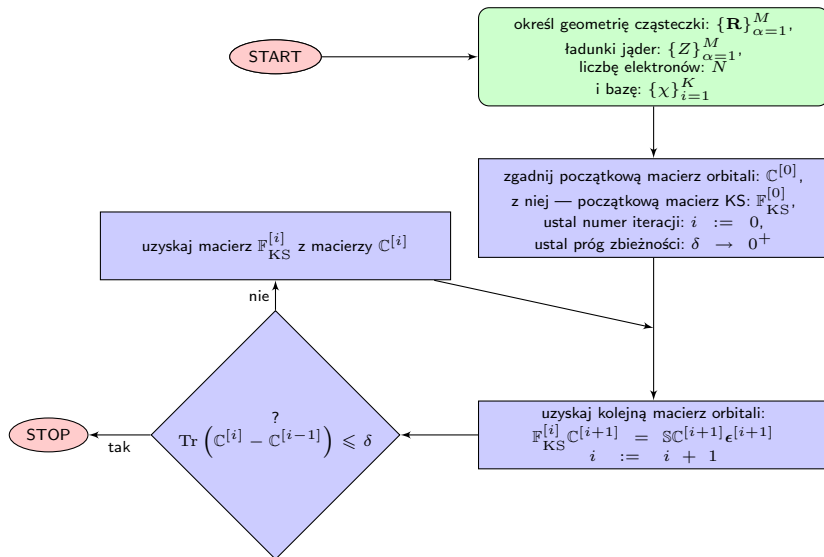
$$(\mathbb{F}_{\text{KS}})_{ij} = \langle \chi_i | \hat{f}_{\text{KS}} | \chi_j \rangle,$$

$$(\mathbb{C})_{ij} = c_{ij},$$

$$(\mathbb{S})_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle,$$

$$\epsilon = \sum_{i=1}^M \epsilon_i \mathbb{I}_M.$$

Algorytm metody Kohna-Shama



Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
 - LDA i LSD
 - GGA
 - Funkcjonały hybrydowe
 - Poza GGA
 - Problemy przybliżonych funkcjonałów
- 9 Pytania

Pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów x_c :

- nieempiryczne wyprowadzenie, bowiem prawa mechaniki kwantowej są znane i wystarczające.

Pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów xc:

- nieempiryczne wyprowadzenie, bowiem prawa mechaniki kwantowe są znane i wystarczające.
- uniwersalność — funkcjonał powinien dawać dobre wyniki dla rozmaitych układów (atomów, cząsteczek, ciał stałych) z różnym charakterem wiązania (kowalencyjne, jonowe, metaliczne, wodorowe, van der Waalsa).

Pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów xc:

- nieempiryczne wyprowadzenie, bowiem prawa mechaniki kwantowe są znane i wystarczające.
- uniwersalność — funkcjonał powinien dawać dobre wyniki dla rozmaitych układów (atomów, cząsteczek, ciał stałych) z różnym charakterem wiązania (kowalencyjne, jonowe, metaliczne, wodorowe, van der Waalsa).
- prostota, konieczna do intuicyjnego zrozumienia i praktycznych obliczeń.

Pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów xc:

- nieempiryczne wyprowadzenie, bowiem prawa mechaniki kwantowe są znane i wystarczające.
- uniwersalność — funkcjonał powinien dawać dobre wyniki dla rozmaitych układów (atomów, cząsteczek, ciał stałych) z różnym charakterem wiązania (kowalencyjne, jonowe, metaliczne, wodorowe, van der Waalsa).
- prostota, konieczna do intuicyjnego zrozumienia i praktycznych obliczeń.
- dokładność wystarczająca do obliczeń dla rzeczywistych układów.

Pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów xc:

- nieempiryczne wyprowadzenie, bowiem prawa mechaniki kwantowe są znane i wystarczające.
- uniwersalność — funkcjonał powinien dawać dobre wyniki dla rozmaitych układów (atomów, cząsteczek, ciał stałych) z różnym charakterem wiązania (kowalencyjne, jonowe, metaliczne, wodorowe, van der Waalsa).
- prostota, konieczna do intuicyjnego zrozumienia i praktycznych obliczeń.
- dokładność wystarczająca do obliczeń dla rzeczywistych układów.

Źródło: [Perdew and Kurt(2003)]

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia xc ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia xc ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r}))$ — gęstość energii xc w modelu jednorodnego gazu elektronowego (zależy tylko od gęstości).

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia xc ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r}))$ — gęstość energii xc w modelu jednorodnego gazu elektronowego (zależy tylko od gęstości). Energię zwyczajowo rozdziela się na część wymienną i korelacyjną:

$$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x^0(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^0(\rho(\mathbf{r})).$$

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia x_c ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r}))$ — gęstość energii x_c w modelu jednorodnego gazu elektronowego (zależy tylko od gęstości). Energię zwyczajowo rozdziela się na część **wymienną** i **korelacyjną**:

$$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x^0(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^0(\rho(\mathbf{r})).$$

ϵ_x^0 w modelu jednorodnego gazu elektronowego zostało wyprowadzone przez Diraca (1928):

$$\epsilon_x^0(\rho) = -C_x \rho^{1/3}$$

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia x_c ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r}))$ — gęstość energii x_c w modelu jednorodnego gazu elektronowego (zależy tylko od gęstości). Energię zwyczajowo rozdziela się na część **wymienną** i **korelacyjną**:

$$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x^0(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^0(\rho(\mathbf{r})).$$

ϵ_x^0 w modelu jednorodnego gazu elektronowego zostało wyprowadzone przez Diraca (1928):

$$\epsilon_x^0(\rho) = -C_x \rho^{1/3} \Rightarrow E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Przybliżenie lokalnej gęstości

W LDA (*local density approximation*) energia x_c ma postać

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r}))$ — gęstość energii x_c w modelu jednorodnego gazu elektronowego (zależy tylko od gęstości). Energię zwyczajowo rozdziela się na część **wymienną** i **korelacyjną**:

$$\epsilon_{xc}^0(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x^0(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^0(\rho(\mathbf{r})).$$

ϵ_x^0 w modelu jednorodnego gazu elektronowego zostało wyprowadzone przez Diraca (1928):

$$\epsilon_x^0(\rho) = -C_x \rho^{1/3} \Rightarrow E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Nie ma jednak jawnego wyrażenia na $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$. Istnieją jednak dokładne dopasowania do wyników Monte Carlo: VWN (od Vosko, Wilka i Nusaira, który uzyskali te dopasowania).

Przybliżenie lokalnej gęstości spinowej

W nieograniczonym modelu KS operujemy się gęstościami dla elektronów o **spinie w górę** i **spinie w dół**. Obie gęstości sumują się do gęstości całkowitej:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}).$$

Przybliżenie lokalnej gęstości spinowej

W nieograniczonym modelu KS operujemy się gęstościami dla elektronów o **spinie w górę** i **spinie w dół**. Obie gęstości sumują się do gęstości całkowitej:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}).$$

W LSD (*local spin-density approximation*) energia xc zależy od tych 2 gęstości

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSD}}[\rho_{\alpha}; \rho_{\beta}] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}); \zeta(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}.$$

Przybliżenie lokalnej gęstości spinowej

W nieograniczonym modelu KS operujemy się gęstościami dla elektronów o **spinie w górę** i **spinie w dół**. Obie gęstości sumują się do gęstości całkowitej:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}).$$

W LSD (*local spin-density approximation*) energia x_c zależy od tych 2 gęstości

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[\rho_{\alpha}; \rho_{\beta}] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}); \zeta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Parametr polaryzacji spinowej:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_{\beta}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \begin{cases} 0, & \text{pełna kompensacja spinów (układ zamknięty)} \\ 1, & \text{pełna polaryzacja spinowa ferromagnetyk.} \end{cases}$$

Przybliżenie lokalnej gęstości spinowej

W nieograniczonym modelu KS operujemy się gęstościami dla elektronów o **spinie w górę** i **spinie w dół**. Obie gęstości sumują się do gęstości całkowitej:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}).$$

W LSD (*local spin-density approximation*) energia x_c zależy od tych 2 gęstości

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_{\alpha}; \rho_{\beta}] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}); \zeta(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}.$$

Parametr polaryzacji spinowej:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_{\beta}(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \begin{cases} 0, & \text{pełna kompensacja spinów (układ zamkniętopo-} \\ 1, & \text{pełna polaryzacja spinowa } \textit{ferromagnetyk}. \end{cases}$$

Jak poprzednio, znamy tylko jawne wyrażenie na gęstość energii wymiennej:

$$\epsilon_x(\rho; \zeta) = \epsilon_x^0(\rho) + A_x \left(\epsilon_x(\rho; 1) - \epsilon_x^0(\rho) \right) \left((1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right).$$

Uwagi o LDA i LSD

- Podział gęstości na część od spinów w górę i spinów w dół jest sztuczny, bowiem dokładny funkcjonał ϵ_c zależy tylko od całkowitej gęstości.

Uwagi o LDA i LSD

- Podział gęstości na część od spinów w górę i spinów w dół jest sztuczny, bowiem dokładny funkcjonał x_c zależy tylko od całkowitej gęstości.
- Jednak podział ρ na ρ_α i ρ_β :

Uwagi o LDA i LSD

- Podział gęstości na część od **spinów w górę** i **spinów w dół** jest sztuczny, bowiem dokładny funkcjonał ϵ_c zależy tylko od całkowitej gęstości.
- Jednak podział ρ na ρ_α i ρ_β :
 - ▶ jest konieczny, gdy układ znajduje się w zewnętrznym potencjale zależnym od spinu (np. w polu magnetycznym).

Uwagi o LDA i LSD

- Podział gęstości na część od **spinów w górę** i **spinów w dół** jest sztuczny, bowiem dokładny funkcjonał ϵ_c zależy tylko od całkowitej gęstości.
- Jednak podział ρ na ρ_α i ρ_β :
 - ▶ jest konieczny, gdy układ znajduje się w zewnętrznym potencjale zależnym od spinu (np. w polu magnetycznym).
 - ▶ jest potrzebny, gdy interesuje nas magnetyzacja materiałów.

Uwagi o LDA i LSD

- Podział gęstości na część od **spinów w górę** i **spinów w dół** jest sztuczny, bowiem dokładny funkcjonał ϵ_c zależy tylko od całkowitej gęstości.
- Jednak podział ρ na ρ_α i ρ_β :
 - ▶ jest konieczny, gdy układ znajduje się w zewnętrznym potencjale zależnym od spinu (np. w polu magnetycznym).
 - ▶ jest potrzebny, gdy interesuje nas magnetyzacja materiałów.
 - ▶ daje większą swobodę *przybliżonym funkcjonałom*.

Uwagi o LDA i LSD

- W LDA/LSD zakładamy, że potencjał χ_c zależy tylko od **lokalnej** wartości gęstości. Niemniej gęstość w układach rzeczywistych (atomach i cząsteczkach) często zmienia się drastycznie z \mathbf{r} . ☹

Uwagi o LDA i LSD

- W LDA/LSD zakładamy, że potencjał x_c zależy tylko od **lokalnej** wartości gęstości. Niemniej gęstość w układach rzeczywistych (atomach i cząsteczkach) często zmienia się drastycznie z \mathbf{r} . ☹
- Niemniej model jednorodnego gazu elektronowego, na którym opiera się LDA/LSD, spełnia pewne formalne więzy fizyczne nałożone na gęstości warunkowe ☺

Uwagi o LDA i LSD

- W LDA/LSD zakładamy, że potencjał φ zależy tylko od **lokalnej** wartości gęstości. Niemniej gęstość w układach rzeczywistych (atomach i cząsteczkach) często zmienia się drastycznie z \mathbf{r} . ☹
- Niemniej model jednorodnego gazu elektronowego, na którym opiera się LDA/LSD, spełnia pewne formalne więzy fizyczne nałożone na gęstości warunkowe ☺
- LSD był bardzo popularny w fizyce ciała stałego. Niemniej dla *rzadkiej materii*, z którą mamy do czynienia w chemii, musimy wyjść poza przybliżenie lokalne.

Poza LSD

Sytuacja ludzi znajdujących się w terenie o (prawie) jednorodnej gęstości. . .



Poza LSD

... jest zdecydowanie inna niż w terenie o szybko zmiennej gęstości!



Poza LSD

- W LSD używaliśmy tylko informacji o gęstości w konkretnym punkcie, by obliczyć wkład do energii xc. . .

Poza LSD

- W LSD używaliśmy tylko informacji o gęstości w konkretnym punkcie, by obliczyć wkład do energii xc. . .
- więc oczywistym krokiem naprzód jest dodać jeszcze informację o tym, jak gęstość zmienia się w okolicy tego punktu .

Poza LSD

- W LSD używaliśmy tylko informacji o gęstości w konkretnym punkcie, by obliczyć wkład do energii xc. . .
- więc oczywistym krokiem naprzód jest dodać jeszcze informację o tym, jak gęstość zmienia się w okolicy tego punktu .
- Taką informację zawiera gradient gęstości:

$$\nabla \rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho}{\partial y} \\ \frac{\partial \rho}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho'_x \\ \rho'_y \\ \rho'_z \end{bmatrix} \leftarrow \begin{cases} \text{wektor o kierunku} \\ \text{największej zmiany} \\ \text{gęstości.} \end{cases}$$

Poza LSD

- W LSD używaliśmy tylko informacji o gęstości w konkretnym punkcie, by obliczyć wkład do energii xc. . .
- więc oczywistym krokiem naprzód jest dodać jeszcze informację o tym, jak gęstość zmienia się w okolicy tego punktu .
- Taką informację zawiera gradient gęstości:

$$\nabla \rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial \rho}{\partial x} \\ \frac{\partial \rho}{\partial y} \\ \frac{\partial \rho}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho'_x \\ \rho'_y \\ \rho'_z \end{bmatrix} \leftarrow \begin{cases} \text{wektor o kierunku} \\ \text{największej zmiany} \\ \text{gęstości.} \end{cases}$$

- Norma gradientu (skalar!) daje informację o szybkości zmiany gęstości:

$$|\nabla \rho| = \sqrt{\nabla \rho \cdot \nabla \rho} = \sqrt{(\rho'_x)^2 + (\rho'_y)^2 + (\rho'_z)^2}.$$

Uogólnione przybliżenie gradientowe

Chcąc poprawić LSD wprowadzamy gradient do funkcjonału xc — w ten sposób uzyskujemy GGA (*generalized gradient approximation*):

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\alpha}; \rho_{\beta}] = \int_{\mathbb{R}^3} f_{xc}^{\text{GGA}}(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}); \rho_{\beta}(\mathbf{r}); \nabla \rho_{\alpha}(\mathbf{r}); \nabla \rho_{\beta}(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}.$$

Uogólnione przybliżenie gradientowe

Chcąc poprawić LSD wprowadzamy gradient do funkcjonału xc — w ten sposób uzyskujemy GGA (*generalized gradient approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha; \rho_\beta] = \int_{\mathbb{R}^3} f_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r}); \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}); \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Jak zwykle rozdzielamy energię xc na wkłady wymienny i korelacyjny:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$

Uogólnione przybliżenie gradientowe

Chcąc poprawić LSD wprowadzamy gradient do funkcjonału xc — w ten sposób uzyskujemy GGA (*generalized gradient approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha; \rho_\beta] = \int_{\mathbb{R}^3} f_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r}); \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}); \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Jak zwykle rozdzielamy energię xc na wkłady wymienny i korelacyjny:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$

Przykłady funkcjonałów GGA:

Uogólnione przybliżenie gradientowe

Chcąc poprawić LSD wprowadzamy gradient do funkcjonału x_c — w ten sposób uzyskujemy GGA (*generalized gradient approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha; \rho_\beta] = \int_{\mathbb{R}^3} f_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r}); \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}); \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Jak zwykle rozdzielamy energię x_c na wkłady wymienny i korelacyjny:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$

Przykłady funkcjonałów GGA:

- wymienne \rightarrow PBE, PW91E, B3.

Uogólnione przybliżenie gradientowe

Chcąc poprawić LSD wprowadzamy gradient do funkcjonału xc — w ten sposób uzyskujemy GGA (*generalized gradient approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha; \rho_\beta] = \int_{\mathbb{R}^3} f_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r}); \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}); \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}.$$

Jak zwykle rozdzielamy energię xc na wkłady wymienny i korelacyjny:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$

Przykłady funkcjonałów GGA:

- wymienne \rightarrow PBE, PW91E, B3.
- korelacyjne \rightarrow PBEC, P86C, PW91C, LYP.

Wyniki LSD/GGA

E_{xc} dla atomów

Atom	LSD	GGA	exact
H	-0.29	-0.31	-0.31
He	-1.00	-1.06	-1.09
Li	-1.69	-1.81	-1.83
Be	-2.54	-2.72	-2.76
N	-6.32	-6.73	-6.78
Ne	-11.78	-12.42	-12.50

LSD: VWN dla korelacji, GGA: PBE dla wymiany i korelacji
Źródło: [Perdew and Kurt(2003)]

Wyniki LSD/GGA

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

Źródło: [Perdew and Kurt(2003)]

Dokładna wymiana

Choć nie znamy dokładnego funkcjonału x_c , z doświadczenia numerycznego wiemy dobrze, że wymiana dominuje nad korelacją:

$$|E_x| \gg |E_c|.$$

Dokładna wymiana

Choć nie znamy dokładnego funkcjonału x_c , z doświadczenia numerycznego wiemy dobrze, że wymiana dominuje nad korelacją:

$$|E_x| \gg |E_c|.$$

A więc zaprojektowanie dobrego funkcjonału wymiennego jest kluczowe, jeśli chcemy uzyskać dobre wyniki w modelu KS.

Dokładna wymiana

Choć nie znamy dokładnego funkcjonału x_c , z doświadczenia numerycznego wiemy dobrze, że wymiana dominuje nad korelacją:

$$|E_x| \gg |E_c|.$$

A więc zaprojektowanie dobrego funkcjonału wymiennego jest kluczowe, jeśli chcemy uzyskać dobre wyniki w modelu KS. Z modelu HF znamy wyrażenie na energię wymienną wynikającą z pojedynczego wyznacznika Slatera:

$$E_x^{\text{exact}}[\rho] = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Dokładna wymiana

Choć nie znamy dokładnego funkcjonału x_c , z doświadczenia numerycznego wiemy dobrze, że wymiana dominuje nad korelacją:

$$|E_x| \gg |E_c|.$$

A więc zaprojektowanie dobrego funkcjonału wymiennego jest kluczowe, jeśli chcemy uzyskać dobre wyniki w modelu KS. Z modelu HF znamy wyrażenie na energię wymienną wynikającą z pojedynczego wyznacznika Slatera:

$$E_x^{\text{exact}}[\rho] = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Ta wymiana jest zwana *dokładną* w żargonie DFT, choć jest to inna liczba niż w metodzie HF, bowiem $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ użyte tutaj pochodzi od orbitali KS, które różnią się od orbitali HF. Ponadto, jak pamiętamy, ta wymiana jest *nielokalna*.

Problemy z dokładną wymianą

Najprostszy pomysł: zmieszać dokładną wymianę z korelacją GGA:

$$E_{xc} = E_x^{\text{exact}} + E_c^{\text{GGA}}.$$

Problemy z dokładną wymianą

Najprostszy pomysł: zmieszać dokładną wymianę z korelacją GGA:

$$E_{xc} = E_x^{\text{exact}} + E_c^{\text{GGA}}.$$

Niestety, okazuje się, że takie podejście daje wyniki gorsze niż nawet w metodzie HF!

Problemy z dokładną wymianą

Najprostszy pomysł: zmieszać dokładną wymianę z korelacją GGA:

$$E_{xc} = E_x^{\text{exact}} + E_c^{\text{GGA}}.$$

Niestety, okazuje się, że takie podejście daje wyniki gorsze niż nawet w metodzie HF!

Wynika to z niekompatybilności dokładnej (nielokalnej) wymiany z korelacją GGA (lokalną). Nie możemy mieszać swobodnie rzeczy lokalnych i nielokalnych...

Funkcjonały hybrydowe

Dodanie pełnej dokładnej wymiany prowadzi do złych wyników, ale z drugiej strony wiemy, że taka wymiana poprawnie opisuje układ nieoddziałujących fermionów.

Funkcjonały hybrydowe

Dodanie pełnej dokładnej wymiany prowadzi do złych wyników, ale z drugiej strony wiemy, że taka wymiana poprawnie opisuje układ nieoddziałujących fermionów.

Pójdźmy więc na kompromis: zmieszajmy nie pełną, ale jakiś ułamek dokładnej wymiany z wymianą i korelacją GGA.

Funkcjonały hybrydowe

Dodanie pełnej dokładnej wymiany prowadzi do złych wyników, ale z drugiej strony wiemy, że taka wymiana poprawnie opisuje układ nieoddziałujących fermionów.

Pójdźmy więc na kompromis: zmieszajmy nie pełną, ale jakiś ułamek dokładnej wymiany z wymianą i korelacją GGA.

Tak właśnie uzyskujemy *funkcjonały hybrydowe*. W ogólności,

$$E_{xc}^{\text{hyb}} = a \underbrace{E_x^{\text{exact}}}_{\substack{\text{dokładna} \\ \text{nielokalna wymiana}}} + (1-a) \underbrace{E_x^{\text{GGA}}}_{\substack{\text{lokalna} \\ \text{wymiana GGA}}} + \underbrace{E_c^{\text{GGA}}}_{\substack{\text{lokalna} \\ \text{korelacja GGA}}}, \quad a < 1.$$

Funkcjonały hybrydowe

Dodanie pełnej dokładnej wymiany prowadzi do złych wyników, ale z drugiej strony wiemy, że taka wymiana poprawnie opisuje układ nieoddziałujących fermionów.

Pójdźmy więc na kompromis: zmieszajmy nie pełną, ale jakiś ułamek dokładnej wymiany z wymianą i korelacją GGA.

Tak właśnie uzyskujemy *funkcjonały hybrydowe*. W ogólności,

$$E_{xc}^{\text{hyb}} = a \underbrace{E_x^{\text{exact}}}_{\substack{\text{dokładna} \\ \text{nielokalna wymiana}}} + (1-a) \underbrace{E_x^{\text{GGA}}}_{\substack{\text{lokalna} \\ \text{wymiana GGA}}} + \underbrace{E_c^{\text{GGA}}}_{\substack{\text{lokalna} \\ \text{korelacja GGA}}}, \quad a < 1.$$

Przykłady takich funkcjonałów: B3, BLYP, B3LYP, PBE0.

Wyniki dla funkcjonałów hybrydowych

Własności H₂O:
wartości doświadczalne i odchylenia od nich
dla różnych modeli

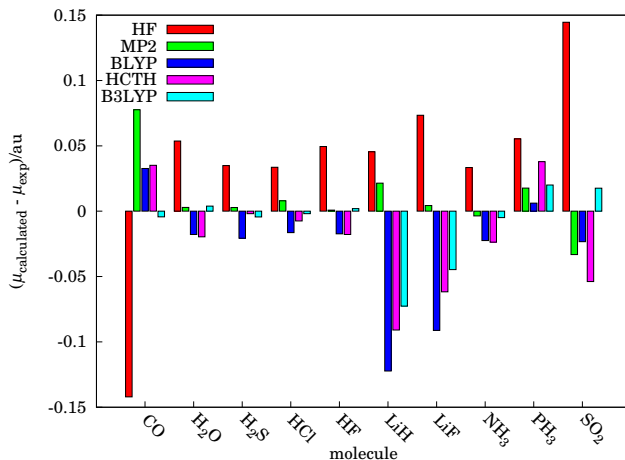
Property	Exp.	HF	MP2	Functionals				
				SVWN	BLYP	SLYP	BVWN	B3LYP
$R_{\text{OH}}/\text{\AA}$	0.957	-0.016	0.004	0.013	0.015	0.019	0.010	0.005
$\nu_{\text{s}}/\text{cm}^{-1}$	3832	288	-9	-106	-177	-155	-132	-33
$\nu_{\text{as}}/\text{cm}^{-1}$	3943	279	5	-107	-186	-156	-142	-42
μ/D	1.854	0.084	0.006	0.005	-0.051	0.007	-0.052	-0.006
$\langle\alpha\rangle/\text{\AA}^3$	1.427	-0.207	-0.004	0.109	0.143	0.179	0.075	0.026

MP2 — Møller–Plesset perturbation theory

Źródło: [Koch and Holthausen(2001)]

Wyniki dla funkcjonałów hybrydowych

Moment dipolowy dla różnych cząsteczek: obliczenia vs. doświadczenie



Źródło: [Cohen and Tantirungrotechai(1999)]

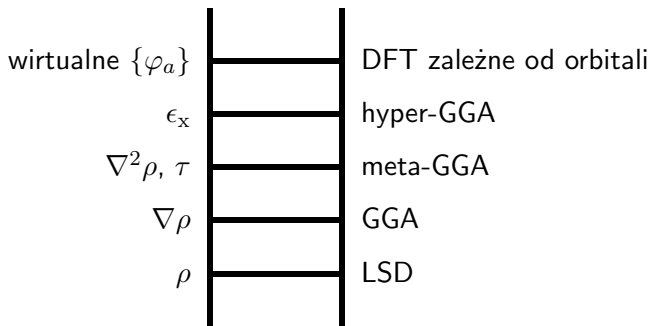
MGGA, HGGA, Drabina Jakubowa

Możemy pójść jeszcze dalej: dodawać do funkcjonałów laplasjany, jawną zależność od orbitali, itd. W ten sposób uzyskujemy kolejne szczeble dokładności: meta-, hyper-GGA (MGGA, HGGA). W ten sposób możemy kontynuować naszą wspinaczkę — od piekła metody HF, aż do nieba chemicznej dokładności. Niczym anioły na Drabinie Jakubowej...

MGGA, HGGA, Drabina Jakubowa

Możemy pójść jeszcze dalej: dodawać do funkcjonałów laplasjany, jawną zależność od orbitali, itd. W ten sposób uzyskujemy kolejne szczeble dokładności: meta-, hyper-GGA (MGGA, HGGA). W ten sposób możemy kontynuować naszą wspinaczkę — od piekła metody HF, aż do nieba chemicznej dokładności. Niczym anioły na Drabinie Jakubowej...

NIEBO CHEMICZNEJ DOKŁADNOŚCI



ŚWIAT HARTREE'EGO-FOCKA

Główne kłopoty przybliżonych funkcjonałów xc

- niefizyczne samooddziaływanie (nie było obecne w modelu HF).

Główne kłopoty przybliżonych funkcjonałów x_c

- niefizyczne samooddziaływanie (nie było obecne w modelu HF).
- błędna asymptotyka potencjału x_c .

Główne kłopoty przybliżonych funkcjonałów x_c

- niefizyczne samooddziaływanie (nie było obecne w modelu HF).
- błędna asymptotyka potencjału x_c .
- problem w poprawnym opisie słabych oddziaływań z uwagi na lokalność stosowanych przybliżeń.

Plan wykładu

- 1 DFT — Prawdziwy celebryta
- 2 Wstęp
- 3 Hartree-Fock — przypomnienie
- 4 Gęstość i energia
- 5 Twierdzenia Hohenberga-Kohna
- 6 Metoda Kohna-Shama
- 7 Funkcjonały x_c
- 8 Przybliżone funkcjonały wymiennie-korelacyjne
- 9 Pytania**

Pytania do wykładu:

- 1 Jakie warunki spełnia dokładna gęstość elektronowa stanu podstawowego?
- 2 Jaka jest różnica między lokalnym a nielokalnym operatorem?
- 3 Czy metoda Hartree'ego-Focka uwzględnia korelację elektronową i wymianę?
- 4 Na czym polega efekt samooddziaływania i dlaczego jest niefizyczny?
- 5 Czym różni się gęstość elektronowa w jednorodnym gazie elektronowym od gęstości elektronowej w atomach i cząsteczkach?
- 6 Czy w DFT istnieje zasada wariacyjna?
- 7 Podaj najistotniejsze różnice między modelami Hartree'ego-Focka i Kohna-Shama.
- 8 Wymień efekty, które powinna opisać dokładna energia wymiennie-korelacyjna.
- 9 Czy znana jest jawna postać dokładnego funkcjonału wymiennie-korelacyjnego?
- 10 Jakie są pożądane cechy przybliżonych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych?
- 11 Jak wygląda Drabina Jakubowa przybliżonych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych i jaki jest jej sens?

► Koniec

[← powrót do metody HF](#)

Macierz gęstości i gęstość w metodzie HF:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

◀ powrót do metody HF

Macierz gęstości i gęstość w metodzie HF:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

- Energia kinetyczna: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$

◀ powrót do metody HF

Macierz gęstości i gęstość w metodzie HF:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

- Energia kinetyczna: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$
- Przyciąganie j-e: $V_{\text{ne}}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$

◀ powrót do metody HF

Macierz gęstości i gęstość w metodzie HF:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

- Energia kinetyczna: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$
- 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: $J[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$

◀ powrót do metody HF



Macierz gęstości i gęstość w metodzie HF:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2.$$

- Energia kinetyczna: $T[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}.$
- 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: $J[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$
- Energia wymienna:

$$K[\rho] = -E_{\text{x}}[\rho] = \frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2.$$

Bibliografia

-  R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
-  J. P. Perdew and S. Kurt, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer Berlin / Heidelberg, 2003), vol. 620 of *Lecture Notes in Physics*, chap. Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century.
-  W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001).
-  A. J. Cohen and Y. Tantirungrotechai, Chem. Phys. Lett. **299**, 465 (1999).

Dziękuję za uwagę . . .

