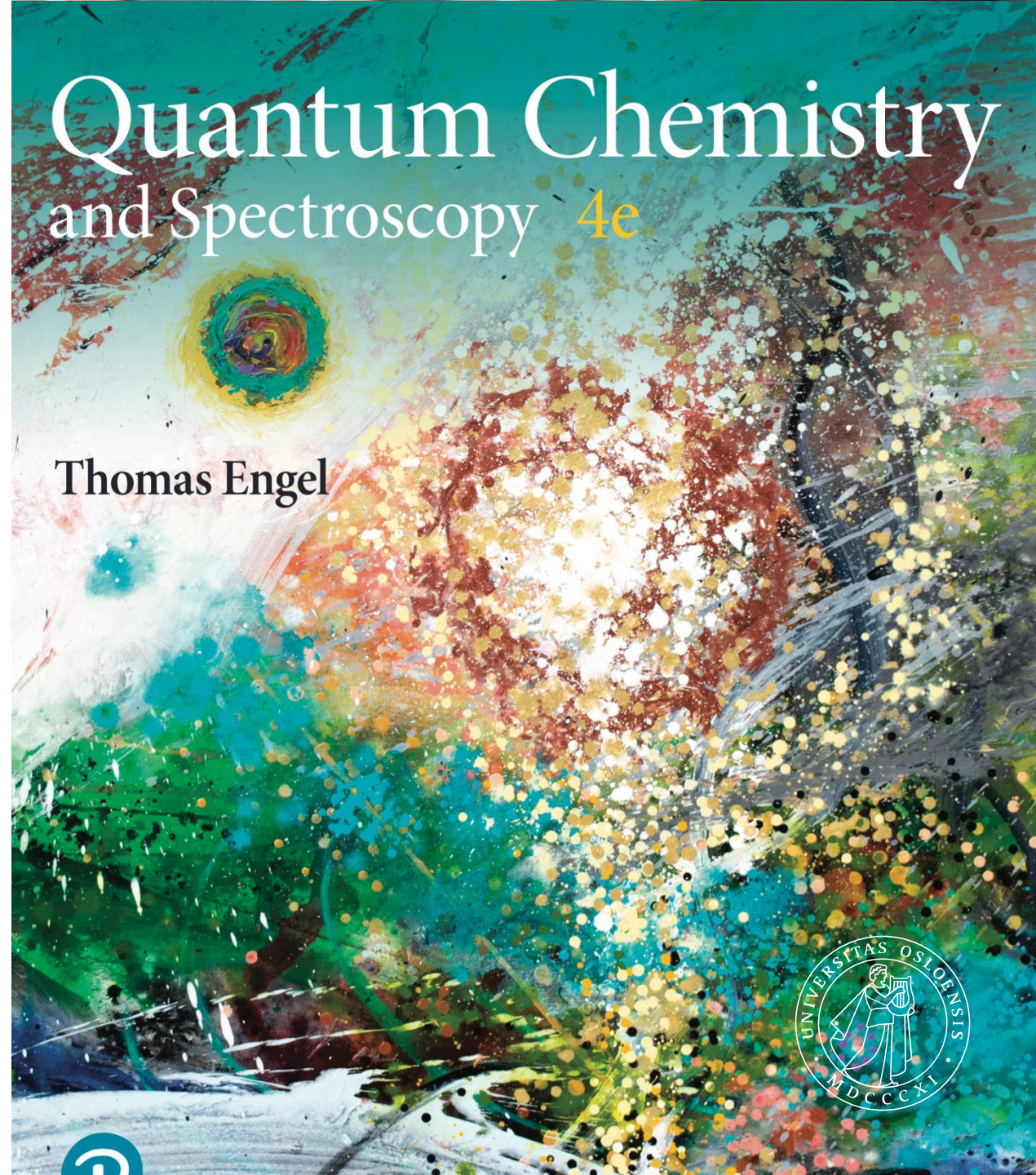


UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 14

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

3/10/2024



Repetisjon av Hartree-Fock

Hartree-Fock: essensen

- Variasjonsmetoden
- Bølgefunksjonen var en Slater-determinant
 - Elektronene var uavhengige – «mean-field»
- Orbitalene i determinanten bestemmes av ikke-lineær egenverdilikning

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N/2$$

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) - K(\mathbf{r})$$

Hartree-Fock-orbitaler

Hartree-Fock-energier



Tetthetsfunksjonalteori: Introduksjon

Kort om tetthetsfunksjonalteori

- Arbeidshesten i kvantekjemi og materialvitenskap
- Likner på Hartree-Fock, men effektivt potensial er annerledes

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \underbrace{V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}}_{V_{\text{eff}}} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

I HF var dette K

- Grunnleggende ide:
 - Elektrontettheten bestemmer alle fysiske størrelser – i prinsippet
- Engel dekker lite av DFT, men se notat lagt ut her:
 - <https://simenkva.github.io/kjm2601/>

Walther Kohn (1923-2016)

- Østerriksk-Amerikansk jødisk fysiker
- Ble evakuert til Canada som tenåring da Hitler annekterte Østerrike
- Fikk ikke lov til å studere kjemi da han var «tysk»
- Nobelpris i 1998 – i kjemi – for oppfinnelsen av DFT



Fra bølgefunksjon til tetthet

- N-elektron-bølgefunksjonen er ekstremt komplisert

$$\Psi(1, 2, \dots, N)$$

3N koordinater (pluss spinn...)

- En av de viktigste observablene er elektrontettheten

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)|^2$$

3 koordinater

- Antallet elektroner per volumenhet
- Tettheten er mye lettere å modellere enn bølgefunksjonen

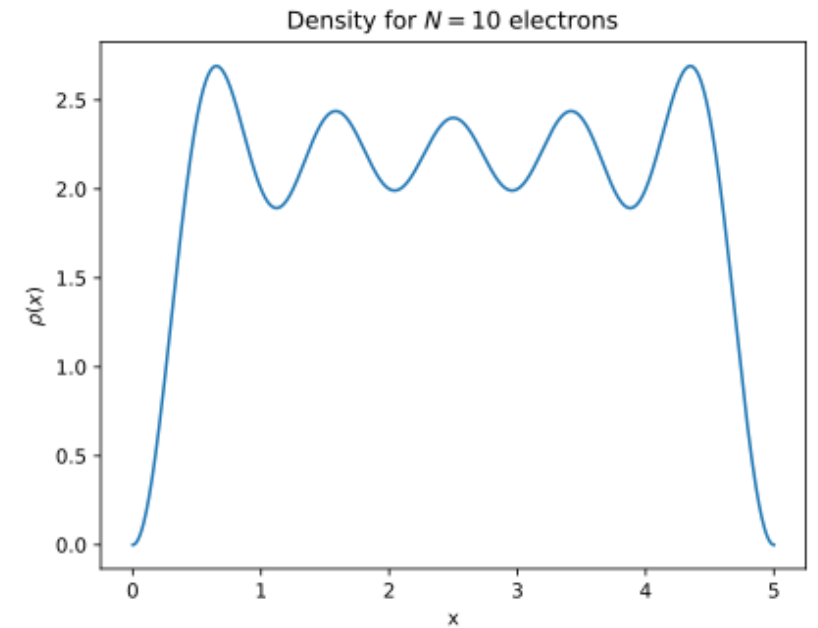
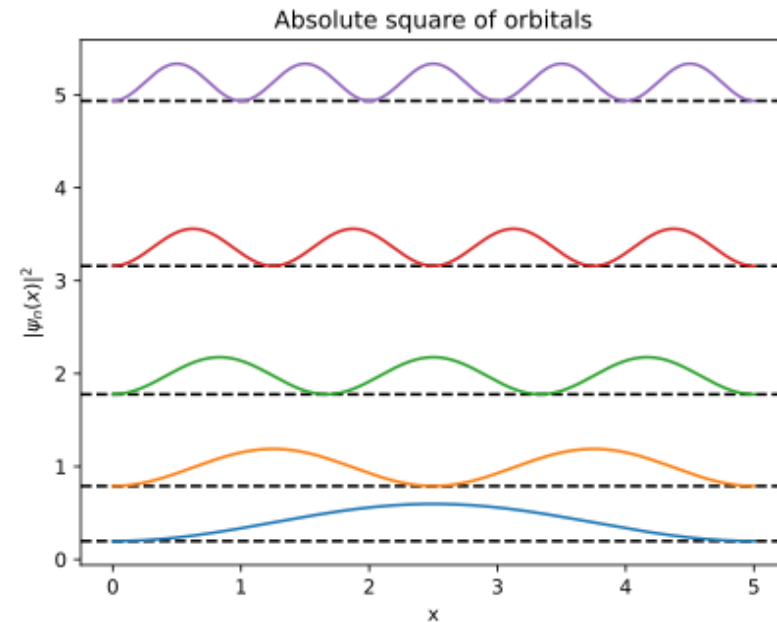
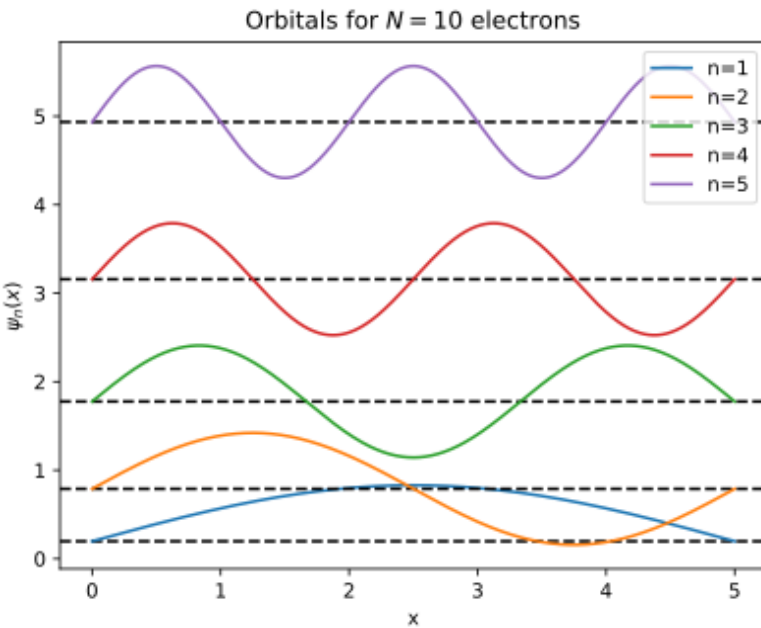
Tetthet fra Slater-determinant

- For dobbeltokkuperte orbitaler, som i HF:

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

- Partikkel i boks som enkelt eksempel:

Hvert elektron bidrar med
ekvivalent term til tettheten



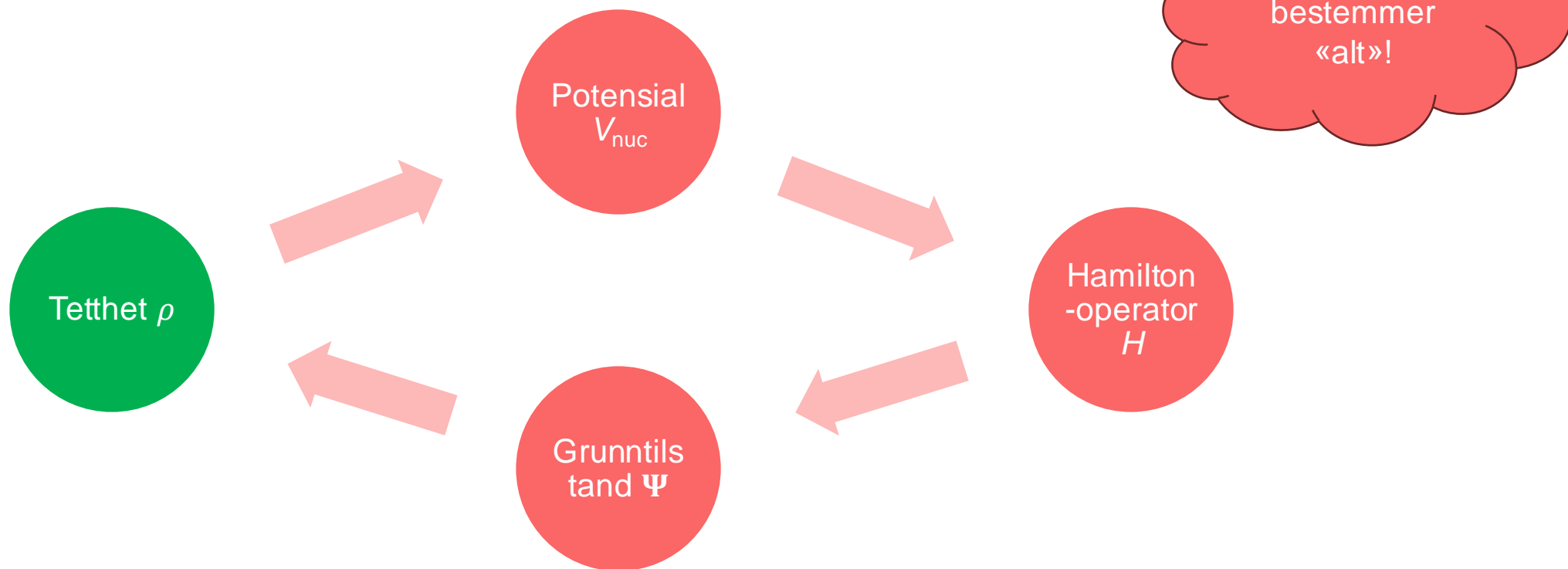
Hohenberg-Kohn-teoreme

Første Hohenberg-Kohn-teorem

- Teoremet:

Dersom ρ er en grunntilstandstetthet for *ett eller annet* kjernepotensial V_{nuc} , så er kjernepotensialet unikt bestemt

- Konsekvens:



Andre Hohenberg-Kohn-teorem

- Teoremet:

Det finnes en funksjonal $F[\rho]$ som er slik at

$$E_0[V_{\text{nuc}}] = \min_{\rho} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \right)$$

- Funksjonal: Funksjon av funksjon!

Dersom vi kjente til F , så har vi
reduert 3N-dimensjonal
Schrödinger til 3-dimensjonal
tetthets-optimering!



«Universell funksjonal»,
gyldig for alle potensialer!

Intuisjon bak funksjonal

- En funksjon som tar en hel funksjon som inputt
- Kan være ekstremt komplisert!
- Her er noen enkle funksjonaler:
 - (se tavla)

Den universelle funksjonen F

- Veldig komplisert: avhenger av tettheten i alle punkter
- Vi vet egentlig ikke så mye om hvordan F «ser ut» ...
- Vi er nødt til å introdusere tilnærminger
 - Mange spennende forkortelser «å bli kjent med»:
 - LDA, TPSS, B3LYP ...

Kohn-Sham-teori

Kohn og Sham sin ide

Hva om vi kan
beskrive det
eksakte systemet
som et ikke-
vekselvirkende
system med riktig
tetthet?



Li Jeu Sham

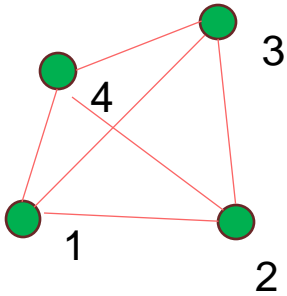


Walther Kohn

Det fiktive «s-systemet»

Det faktiske system av vekselvirkende elektroner

$$H = T_e + V_{ee} + V_{\text{nuc}}$$

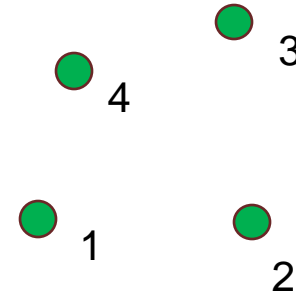


$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E_0[V_{\text{nuc}}]\Psi(1, 2, \dots, N)$$

Ψ = komplisert mølje

Et fiktivt system s av ikke-vekselvirkende elektroner

$$H = T_e + V_{\text{eff}}$$



$$H_s\Psi_s(1, 2, \dots, N) = E_{0,s}[V_{\text{eff}}]\Psi_s(1, 2, \dots, N)$$

$$\Psi_s = [\phi_1\bar{\phi}_1 \cdots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}]$$

s-systemet 2

- Vi kan gjenta HK-teoremene for ikke-vekselvirkende elektroner

Separasjon av variable =
Forholdsvis lett å løse
sammenliknet med eksakt
problem!

$$H_s = T_e + V_{\text{eff}}$$

$$\Psi_s = [\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}]$$

$$E_s[V_{\text{eff}}] = \min_{\rho} \left(F_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right)$$

Kun kinetisk energi

- Hva skjer om vi krever at tettheten er de samme i både s-systemet og det fysiske vekselvirkende systemet?

Kohn-Sham-teori

- Eksakt problem:

$$E_0[V_{\text{nuc}}] = \min_{\rho} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \right) \leq F[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$$

- Fiktivt problem:

$$E_s[V_{\text{eff}}] = \min_{\rho} \left(F_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \leq F_s[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

- Vi prøver å bestemme V_{eff} slik at den eksakte tetthet faktisk er grunntilstand:

$$\frac{\delta F[\rho_0]}{\delta \rho} + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F_s[\rho_0]}{\delta \rho} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = 0$$

5. Settes inn i SL for s-systemet!

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta(F[\rho_0] - F_s[\rho_0])}{\delta \rho} + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$$

Kohn-Sham-likninga

- Vi skiller fra Hartree-energien, for den har man uttrykk for:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}),$$

«Exchange-correlation»

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F[\rho] - F_{\text{s}}[\rho] - E_{\text{Hartree}}[\rho]$$

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

1. Samme struktur som Hartree-Fock-likninga
2. Ikkelinær, uavhengig partikkel-modell
3. Exchange-correlation er ukjent

- Innsetting i s-Schrödingerlikninga

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \underbrace{V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}}_{V_{\text{eff}}} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

B3LYP, TPSS, LDA

Jf. Hartree-Fock

- Hartree-Fock har enkel «exchange»:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) - K(\mathbf{r})$$

«Exchange»

- Potensialet J kan skrives eksplisitt med tetthet:

$$E_{\text{Hartree}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} J(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad J(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Elektrostatisk potensial fra
ladningstetthet $e \cdot \rho$

- Potensialet K kan også skrives ned, men ikke så instruktivt ...

Oppsummering

- DFT er basert på at tettheten kan erstatte bølgefunksjonen
- Den universelle funksjonale F er ukjent, og må modelleres
- Kohn-Sham-teori er veldig lik Hartree-Fock-teori i struktur
 - F modelleres med exchange-correlation-potensial-modeller

Vanlige funksjonaltilnærminger

Lokal tetthetstilnærming (LDA)

- XC-potensialet avhenger kun av tettheten lokalt, og vi kan separere:

$$V_{xc} = V_x^{\text{LDA}} + V_c^{\text{LDA}}$$

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3C}{4} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad E_c^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

$$V_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C\rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad V_c^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}$$

- LDA fungerer overraskende bra for systemer med sakte-varierende elektrontetthet, som faste stoffer eller halvledere. Molekyler og atomer er dessverre ikke slik at tettheten er saktevarierende ...

Generaliserte gradient-approksimasjoner (GGA)

- Utvider LDA med å ta med gradienten til tettheten

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \qquad E_c^{\text{GGA}}[\rho] = \int g(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}$$

- GGA-funksjonaler fungerer generelt bedre for molekylære systemer enn LDA, og gir mer nøyaktige bindingslengder, energier og reaksjonsbarrierer, for eksempel.
- PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof): En av de mest populære GGA-funksjonalene. God balanse mellom nøyaktighet og beregningskostnad.
- BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr): Gir generelt gode geometrier, reaksjonsenergier, og vibrasjonsfrekvenser for molekyler.

meta-GGA

- Legger til kinetisk energitetthet:

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}).$$

$$E_x^{\text{meta-GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}.$$

- TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria): En av de mest brukte meta-GGA-funksjonalene.
- SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed)

Hybrid-funksjonaler

- Låner litt av exchange-potensialet til Hartree-Fock
- Vett og slett $-K$ -leddet fra Hartree-Fock-teori, inkludert for å forbedre nøyaktigheten.

$$E_x^{\text{hybrid}} = \alpha E_x^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_x^{\text{GGA/meta-GGA}}$$

- Hybridfunksjonaler er spesielt gode for organiske molekyler eller overgangsmetall-komplekser. Men, disse funksjonalene er enda mer kostbare å bruke
- B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr): En av de mest brukte hybridfunksjonalene.
- PBE0: En hybridversjon av PBE-funksjonalen, med 25 % eksakt Hartree-Fock-exchange.

Oppsummering

- DFT er arbeidshesten i kvantekjemi
- Partiklene blir modellert som uavhengige, med ikkelineært effektivt potensial
 - «Self-Consistent Field», som Hartree-Fock
- Vi har ikke en bølgefunksjon i DFT, kun tetthet
- DFT inneholder en ukjent universell funksjonal – F
 - Ekvivalent ukjent funksjonal: E_{xc} eller V_{xc}
 - Denne modelleres på ulikt vis – herav metoder som LDA, BLYP, osv.

En introduksjon til PySCF

Vi viser en Jupyter notebook