

Wprowadzenie do modelowania materiałów przy użyciu pól siłowych i metod kwantowomechanicznych

Jacek Piechota
ICM UW

30 października 2008 r.

Plan prezentacji i szkolenia

- Elementy mechaniki molekularnej
- Wprowadzenie do modelowania kwantowomechanicznego

Elementy mechaniki molekularnej

- Kryteria wyboru metody obliczeniowej
- Mechanika molekularna
- Pola siłowe
- Algorytmy minimalizacji energii
- Dynamika molekularna

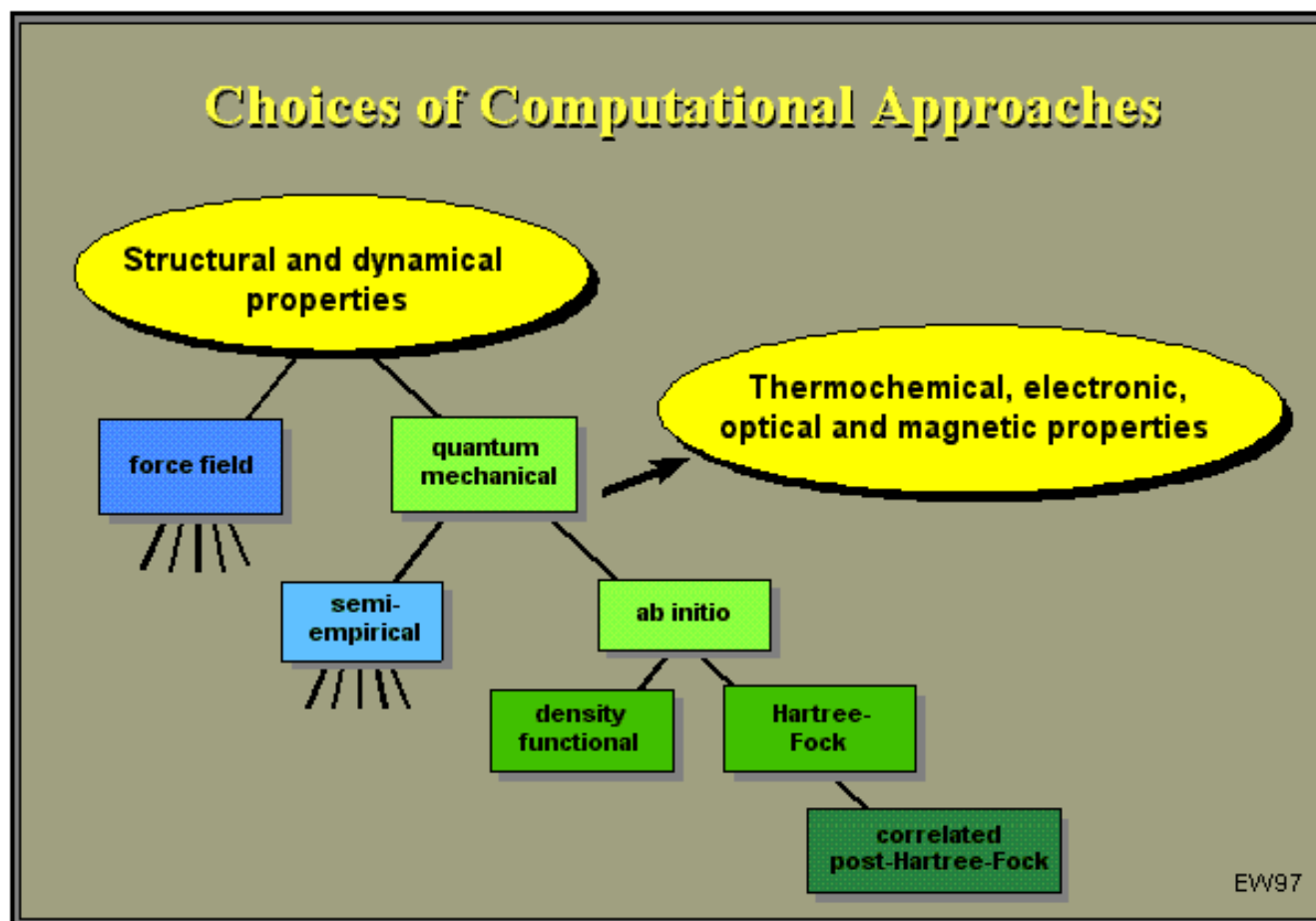
Kryteria wyboru metody obliczeniowej

- **Możliwości**
 - Obliczanie właściwości strukturalnych, energetycznych, elektronowych, optycznych i magnetycznych
- **Ogólność**
 - Zakres stosowania (dowolne materiały czy tylko wybrana klasa/klasy)
- **Dokładność**
 - Jak dalece wyniki obliczeń są potwierdzane przez eksperyment
- **Wielkość układów**
 - Układy kilkuatomowe do kilkudziesięciu tysięcy atomów
- **Dostępne skale czasowe**
 - 1fs – 0.001ms
- **Efektywność obliczeniowa**
 - Skalowanie algorytmów ze wzrostem układu
 - Możliwość zrównoleglania algorytmów

Kryteria wyboru metody obliczeniowej

- **Mechanika molekularna**
 - Duże układy molekularne i krystaliczne
 - Opis statyczny i dynamika
- **Metody półempiryczne**
 - Większe układy molekularne, podobne do układów dla których wykonano parametryzację, opis statyczny
 - Małe układy molekularne, dynamika
- **Hartree-Fock i pochodne**
 - Małe układy molekularne, opis statyczny
- **DFT**
 - Układy molekularne
 - Układy krystaliczne
 - Opis statyczny, dynamika (TB-DFT, Carr-Parinello)

Kryteria wyboru metody obliczeniowej



Kryteria wyboru metody obliczeniowej

Kryterium	Cel
Ogólność	Wszystkie atomy, wszystkie rodzaje wiązań, poprawny opis dla dowolnych konformacji
Dokładność	Położenia $\pm 0.001 \text{ \AA}$, długości wiązań $\pm 0.001 \text{ \AA}$ Kąty płaskie i dwuścienne $\pm 1^\circ$, ciepło tworzenia 0.1 kJ/mol , dokładność widm 0.01 eV , moment dipolowy 0.01 D , moment magnetyczny $0.01 \mu = h e / 2 m c$
Rozmiar układu	10^4 atomów <i>ab initio</i> (kwantowo) 10^6 atomów klasycznie
Skala czasowa	1 sekunda

Mechanika molekularna

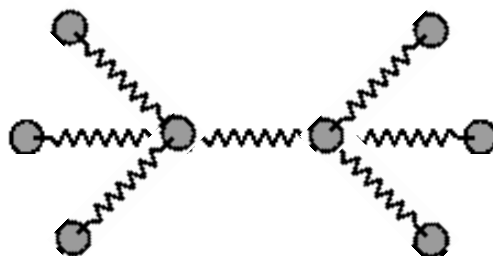
Pod tą nazwą kryje się wyznaczanie właściwości układu przy użyciu technik minimalizacyjnych oraz analizy drgań harmonicznym w stanie podstawowym.

- Znajdowanie stabilnej (stabilnych) konformacji molekuly
- Eksploracja powierzchni energetycznej
- Analiza drgań harmonicznym

konformacja - sposób przestrzennego ułożenia atomów

Mechanika molekularna

Molekuła jest opisywana jako zbiór naładowanych punktów (atomy) połączonych sprężynkami (wiązania) - mechanika klasyczna.



Wpływ elektronów nie jest jawnie uwzględniony.

Mechanika molekularna jest reprezentacją sił między- i wewnątrz-molekularnych w uproszczonej formie.

Pola siłowe

Matematycznym opisem takiego systemu jest **pole siłowe**.

Pole siłowe jest używane do obliczenia względnej energii potencjalnej molekuly (względem innych konformacji tej samej molekuly).

Pola siłowe

Pole siłowe jest wynikiem długiej i żmudnej procedury iteracyjnej, polegającej na dopasowywaniu parametrów do wyników obliczeń kwantowomechanicznych i danych doświadczalnych, takich jak długości wiązań, kąty między wiązaniami, ciepło właściwe, względne równowagi między konformerami związków, częstotliwości drgań.

W najprostszej postaci pola siłowego występują następujące człony:

Pola siłowe

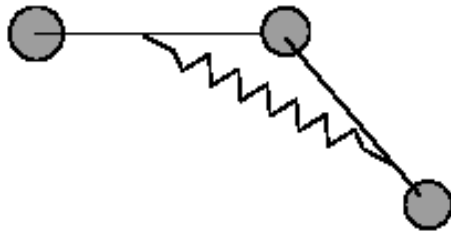


Odkształcanie wiązań:

$$V_b = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + [a_3(r_{ij} - r_{ij}^0)^3 + a_4(r_{ij} - r_{ij}^0)^4]$$

lub

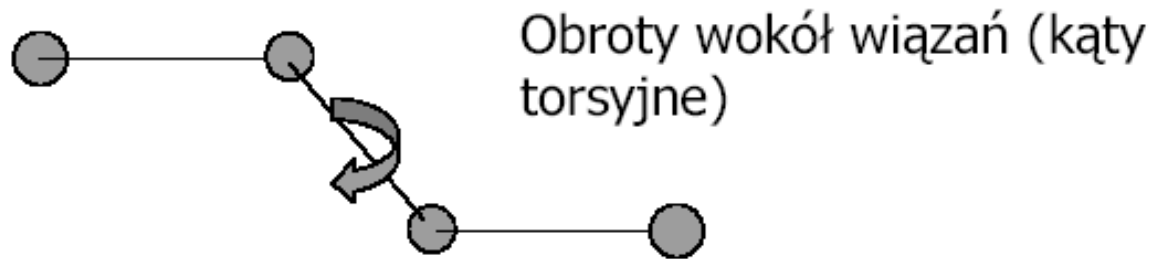
$$V_b = D(1 - e^{-a(r-r_0)})$$



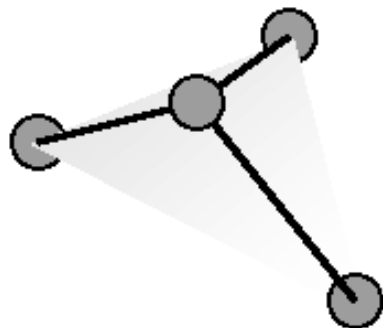
Odkształcanie kąta między wiązaniami

$$V_\theta = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$$

Pola siłowe



$$V_{\phi} = k_{\phi 1} (1 - \cos(\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)) + k_{\phi 2} (1 - \cos(2\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)) + k_{\phi 3} (1 - \cos(3\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)) +$$

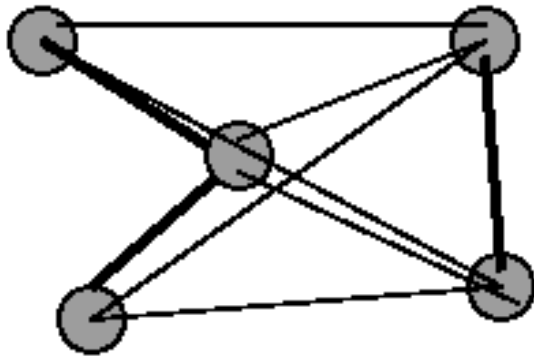


Odchylenie od płaszczyzny (*out of plane – improper torsion*)

$$V_n = \frac{1}{2} k_n X^2$$

Pola siłowe

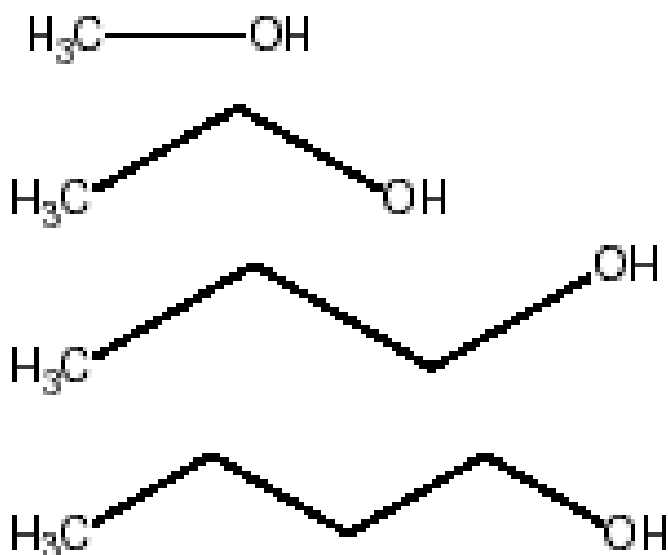
Oddziaływania dalekozasięgowe – Van der Waalsa i Coulomba



$$V_{nonbond} = \sum_{ij} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \epsilon_{vdW} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right)$$

Pola siłowe

Parametryzacja oparta jest na założeniu, że właściwości atomów i fragmentów molekularnych są podobne. Na przykład dla serii alkoholi:

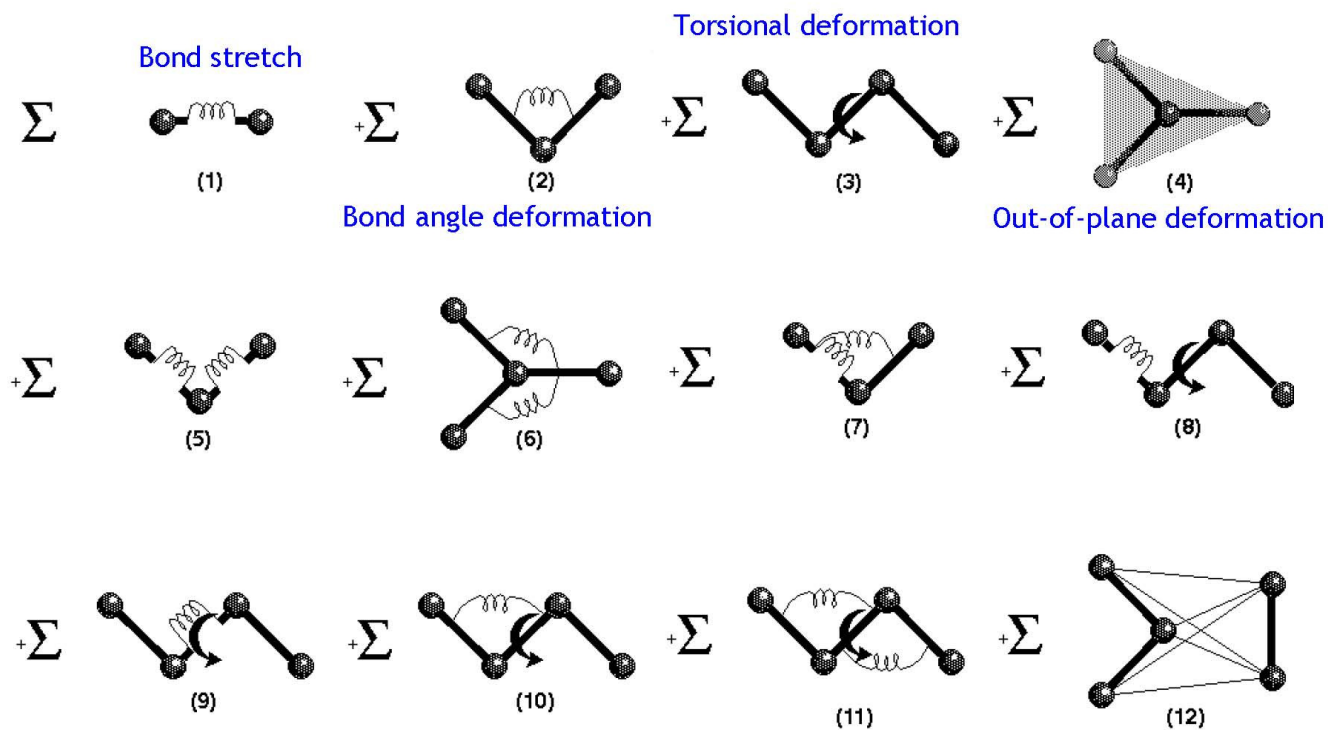


możemy przyjąć występowanie

- trzech typów atomów **C**
- dwóch typów atomów **H**
- jednego typu atomów **O**

Pola siłowe

Graphical Representation of a Forcefield



Pola siłowe

Consistent forcefields - PCFF and COMPASS

$$E_{\text{pot}} = \sum_b [K_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4] + \sum_{\theta} [H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4]$$

(1)

(2)

$$+ \sum_{\phi} [V_1[1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2[1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3[1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)]]$$

(3)

$$+ \sum_z K_z z^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)$$

(4)

(5)

(6)

$$+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_b \sum_{\phi} (b-b_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

(7)

(8)

$$+ \sum_{b'} \sum_{\phi} (b'-b'_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] + \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta-\theta_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi]$$

(9)

(10)

$$+ \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos\phi(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$$

(11)

(12)

(13)

Pola siłowe

Funkcja energii potencjalnej może być parametryzowana na wiele sposobów. Różne parametryzacje są stosowane do różnych celów, występują również konkurencyjne parametryzacje dla tych samych zastosowań.

AMBER

CVFF i CVFF_aug

Dreiding

CFF

PCFF

COMPASS

Pola siłowe

W badaniach materiałów dobór pola siłowego zależy od badanego układu – inne pola powinny być stosowane dla zeolitów, szkła, polimerów czy metali. Istnieją również pola siłowe uniwersalne możliwe do stosowania dla każdego układu, jednak ich ogólność niesie za sobą ograniczenia dokładności.

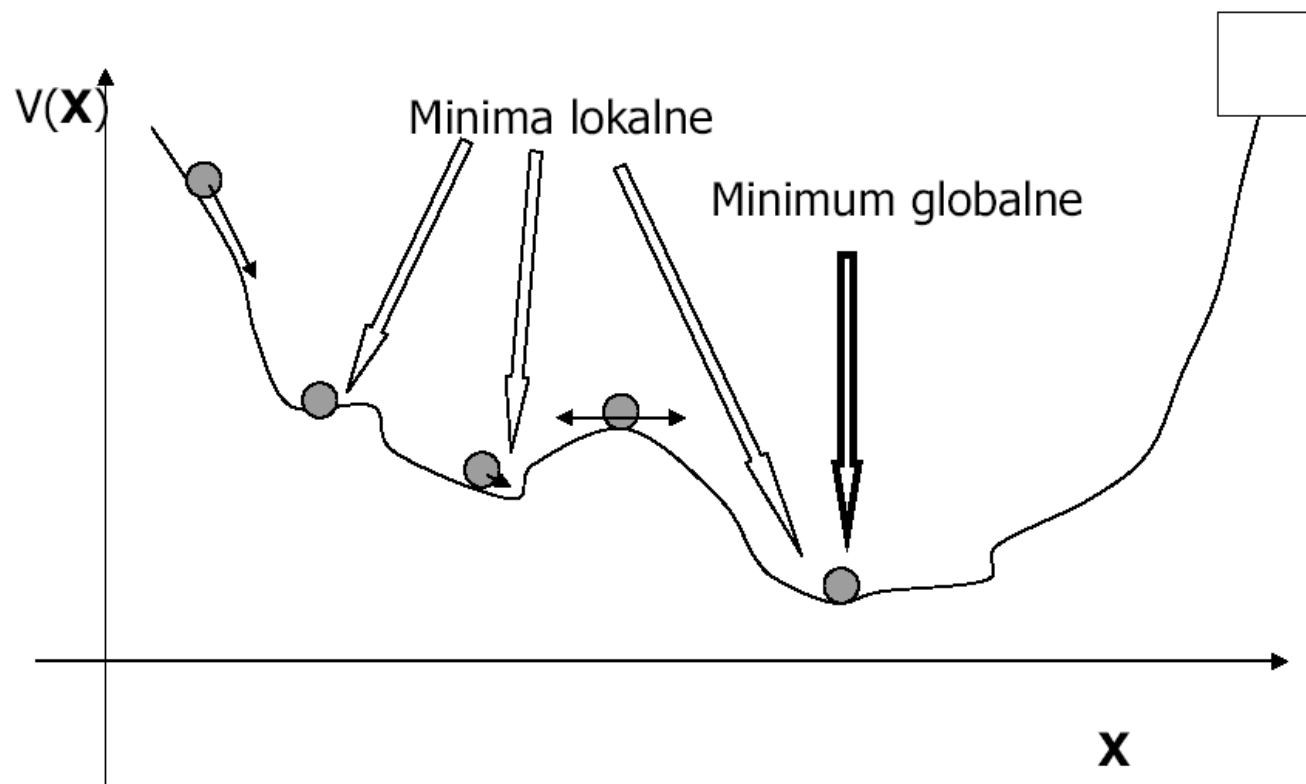
Pola siłowe

Forcite – optymalizacja geometrii

Układ: mocznik

L.p.	Pole siłowe	a [Å]	b[Å]	c [Å]	Czas CPU [s]
1	Dane referencyjne	5.576000	5.576000	4.686000	
2	COMPASS	5.545031	5.545031	4.638059	2.09375
3	Dreiding	5.469401	5.469401	4.842064	0.859375
4	Universal	4.710310	4.710310	7.850961	1.03125
5	cvff	5.546806	5.546806	4.777876	0.890625
6	pcff	5.284144	5.284144	4.679435	1.48438

Algorytmy minimalizacji energii



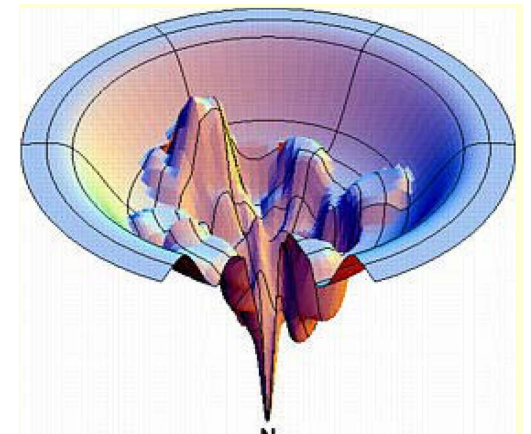
Algorytmy minimalizacji energii

Gradientowe:

- najszybszego spadku (*steepest descent*)
- sprzężonych gradientów (*conjugate gradients*)

Drugiego stopnia:

- Newton-Raphson
- uproszczone metody Newtona-Raphsona



Algorytmy minimalizacji energii

Algorytm najszybszego spadku (*steepest descent*)

1. Znajdź największą stromiznę w dół;
2. Jeżeli stromizna jest mniejsza niż zadane ograniczenie, idź do linii 5 algorytmu;
3. Podążaj w tym kierunku, póki wartość funkcji (energii) będzie maleć;
4. Gdy się zatrzymasz – idź do pierwszej linii algorytmu;
5. **Jesteś w minimum.**

Algorytmy minimalizacji energii

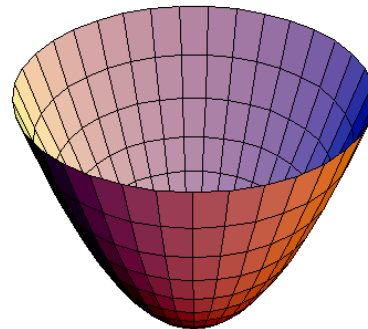
Algorytm sprzężonych gradientów (*conjugate gradients*)

1. Znajdź największą stromiznę w dół;
2. Jeżeli stromizna jest mniejsza niż zadane ograniczenie, idź do linii 7 algorytmu;
3. Jeżeli to twój pierwszy krok to zapamiętaj ten kierunek jako kierunek poszukiwania;
4. Jeśli nie jest to pierwszy krok to wyznacz kierunek poszukiwania jako pośredni pomiędzy poprzednim kierunkiem wyszukiwania a kierunkiem najszybszego spadku;
5. Podążaj w kierunku poszukiwania, dopóki wartość funkcji (energii) będzie maleć;
6. Gdy się zatrzymasz – idź do pierwszej linii algorytmu;
7. **Jesteś w minimum.**

Algorytmy minimalizacji energii

Algorytm Newtona-Raphsona (i pochodne)

1. Znajdź powierzchnię paraboloidalną najbliższą do powierzchni energii potencjalnej;
2. Zejdź do minimum paraboloidy;
3. Oblicz gradient energii;
4. Jeżeli gradient jest mniejszy niż założony próg idź do linii 6;
5. W przeciwnym przypadku oblicz macierz drugich pochodnych i idź do linii 1;
6. **Jesteś w minimum.**



Algorytmy minimalizacji energii

Wady i zalety:

- 1. Najszybszego spadku (*steepest descent*)**
 - + prosty, niezawodny, niewielkie wymagania
 - mało efektywny (zwłaszcza w okolicach minimum)
- 2. Gradientów sprzężonych (*conjugate gradients*)**
 - + szybszy od algorytmu najszybszego spadku, niewielkie wymagania
 - zawodny daleko od minimum
- 3. Newtona-Raphsona**
 - + szybko zbieżny w okolicach minimum
 - duże wymagania (pamięć $N \times N$, obliczanie macierzy drugich pochodnych potencjału, niestabilny daleko od minimum)

Algorytmy minimalizacji energii

Zastosowanie w praktyce :

Używamy kombinacji algorytmów:

1. Niewielka ilość kroków (~ 100) algorytmem najszybszego spadku, dla usunięcia największych naprężeń

Małe układy (< 100 atomów)

2. Podobna ilość kroków przy użyciu algorytmu gradientów sprzężonych
3. Zakończyć obliczenia kilkudziesięcioma iteracjami algorytmu Newtona-Raphsona

Duże układy (> 100 atomów)

2. Kilkaset (kilka tysięcy) kroków przy użyciu algorytmu gradientów sprzężonych

Dynamika molekularna

Oprócz obliczania energii układu atomów, pole siłowe może również policzyć siły działające na atomy.

Siły te można podstawić do równań ruchu Newtona:

$$F = ma$$

$$v = v_0 + at$$

Dzięki temu można badać ewolucję układu jako funkcję czasu, temperatury i ciśnienia.

W ten sposób uzyskuje się informacje o zjawiskach dynamicznych w układzie, takich jak np. dyfuzja i topnienie.

Dynamika molekularna

Ogólny schemat postępowania:

1. Zbuduj model układu
2. Określ sposób oddziaływania między atomami
3. Nadaj prędkości początkowe
4. Obserwuj ewolucję układu, dokonaj stosownych pomiarów

Prędkości początkowe teoretycznie powinny być zgodne z rozkładem Boltzmann, ale w praktyce wystarczy dowolny rozkład spełniający warunek:

$$\frac{\sum m_i v_i^2}{2N} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Koniec części pierwszej...

Pytania?



Wprowadzenie do modelowania kwantowomechanicznego

- Dlaczego mechanika kwantowa?
- Stosowane przybliżenia
- Układy periodyczne
- Specyfika obliczeń samouzgodnionych
- Teoria funkcjonału gęstości

Dlaczego mechanika kwantowa?

Pola siłowe opisywały zachowanie układu atomów prawami mechaniki klasycznej.

Dla pewnej klasy układów dawały dobre przybliżenie struktur, konformacji itp.

W rzeczywistości układy atomowe składają się z jąder i elektronów, których zachowanie jest opisywane prawami mechaniki kwantowej.

Metody kwantowomechaniczne opierają się na rozwiązaniu równania Schrödingera

Dlaczego mechanika kwantowa?

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

(E. Schrödinger, 1926)

Ψ – funkcja falowa układu, zawierająca wszystkie informacje o układzie

\mathbf{H} – Hamiltonian układu

E – energia własna układu

Dlaczego mechanika kwantowa?

Metody korzystające z praw mechaniki kwantowej i rozwiązujące równanie Schrödingera „od podstaw” noszą nazwę **metod *ab initio*** („z pierwszych zasad”).

Obliczenia *ab initio* dają bardzo dobry opis ilościowy dla szerokiej klasy systemów. Teoretycznie nie ma żadnych ograniczeń co do zakresu stosowalności tych metod z wyjątkiem dostępności mocy obliczeniowych.

Stosowane przybliżenia

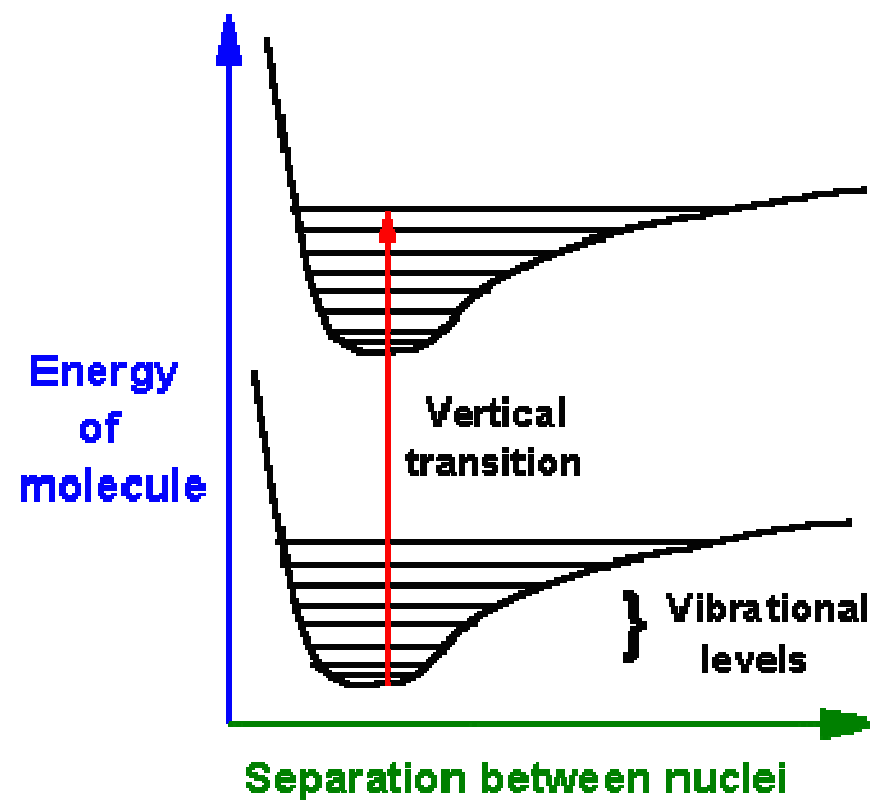
Ścisły opis układu cząstek stanowiących makroskopowy kryształ, tj. elektronów i jąder atomowych, wymagałby ułożenia i rozwiązania równania (w opisie kwantowym) zawierającego liczbę zmiennych porównywalną z liczbą Avogadra (ok. $6 \cdot 10^{23}$).

Jest to niewykonalne nawet przy użyciu najpotężniejszych komputerów.

Dlatego stosujemy uproszczenia umożliwiające otrzymanie rozwiązań przybliżonych, w granicach przybliżenia zgodnych z wynikami badań doświadczalnych.

Stosowane przybliżenia: przybliżenie Borna-Oppenheimera

- Jądro atomowe C jest ok. 20 000 razy cięższe od elektronu
- Elektrony przystosowują się „natychmiast” do ruchu jąder
- Separacja jądrowych i elektronowych stopni swobody



©1995 GHP

Stosowane przybliżenia: przybliżenie jednoelektronowe

Przybliżenie to zakłada się, że ruch każdego elektronu walencyjnego można opisać niezależnie przyjmując, że porusza się on w pewnym polu potencjalnym $U(\mathbf{r})$ (\mathbf{r} – wektor położenia), niezależnym od stanu rozpatrywanego elektronu.

Potencjał ten jest wytwarzany przez pozostałe elektrony walencyjne oraz rdzenie atomowe.

Przybliżenie jednoelektronowe nie może być zastosowane do opisu zjawisk kolektywnych.

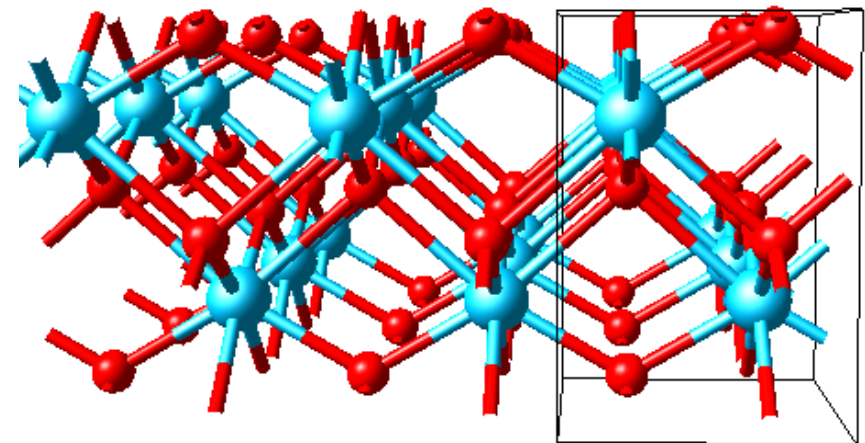
Stosowane przybliżenia: warunki Borna-Karmana

Ponieważ rozmiary rzeczywistych kryształów (rzędu mm) są wielokrotnie większe od odległości pomiędzy sąsiadującymi atomami (kilka Å), na ogół pomija się zjawiska powierzchniowe związane z istnieniem powierzchni kryształu i przyjmuje, że kryształ jest nieskończony.

Na rozpatrywany nieskończony kryształ nakłada się dodatkowo **warunki Borna-Karmana**, równoważne założeniu, że cały nieskończony kryształ jest zbudowany z okresowo powtarzających się w przestrzeni segmentów.

Stosowane przybliżenia: warunki Born-Karmana

- Kryształ jest quasi-nieskończonym powtórzeniem komórek elementarnych
- Funkcja falowa Ψ kryształu odzwierciedla symetrię kryształu



Układy periodyczne: teoria Blocha

Przy wykonywaniu obliczeń ilościowych przedstawia się zależność energii elektronów w funkcji wektora falowego $E(\mathbf{k})$. W podejściu tym korzysta się z koncepcji przestrzeni odwrotnej.

Jest to podejście znacznie bardziej abstrakcyjne pojęciowo, lecz znacznie bardziej przydatne przy obliczeniach ilościowych.

Punktem wyjścia do tego opisu jest teoria opracowana przez Blocha w 1928 r.

Układy periodyczne: teoria Blocha

Opierając się na równaniu de Broglie'a ($\lambda=h/p$, $p=mv$) teoria Blocha opisuje rozkład energii elektronów w tzw. przestrzeni liczb falowych $k=2\pi/\lambda$, lub inaczej w przestrzeni wektora falowego $\mathbf{k} \equiv (k_1, k_2, k_3)$.

Wektor \mathbf{k} jest wektorem w przestrzeni odwrotnej związanej z siecią prostą $\mathbf{r} \equiv (r_1, r_2, r_3)$ relacją:

$$\mathbf{k}_1 \equiv 2\pi \bullet (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3) / [(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \bullet \mathbf{r}_3]$$

$$\mathbf{k}_2 \equiv 2\pi \bullet (\mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_1) / [(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \bullet \mathbf{r}_3]$$

$$\mathbf{k}_3 \equiv 2\pi \bullet (\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) / [(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \bullet \mathbf{r}_3]$$

gdzie $(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \bullet \mathbf{r}_3 = V$

Układy periodyczne: teoria Blocha

Wykorzystując właściwość symetrii translacyjnej kryształu Bloch pokazał, że stacjonarne funkcje falowe elektronu w kryształach są modulowanymi falami płaskimi postaci:

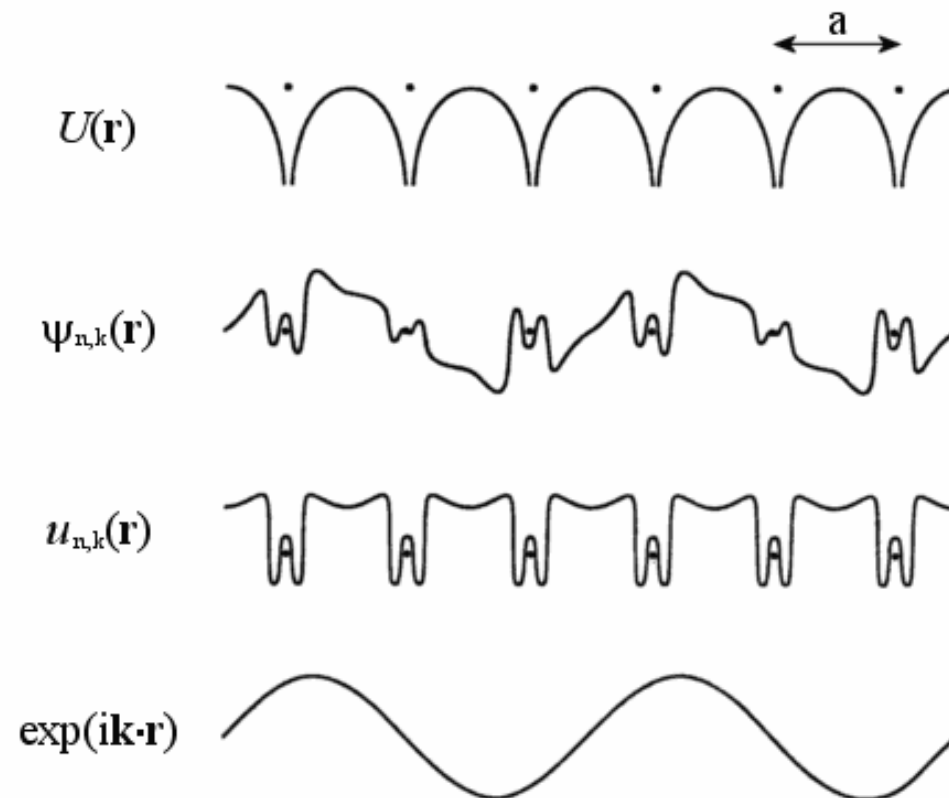
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1)$$

gdzie \mathbf{k} jest wektorem falowym, a $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ funkcją modulującą mającą taką samą symetrię przestrzenną jak potencjał $U(\mathbf{r})$ w kryształach. Czynniki

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2)$$

reprezentuje falę płaską zapisaną za pomocą liczb zespolonych.

Układy periodyczne: teoria Blocha



Układy periodyczne: teoria Blocha

Zgodnie z mechaniką kwantową wszystkie informacje o elektronie w kryształach są zawarte w równaniu Schrödingera:

$$[-(\hbar^2/2m)\Delta + U(\mathbf{r})]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

gdzie n jest numerem pasma (poziomu energetycznego).

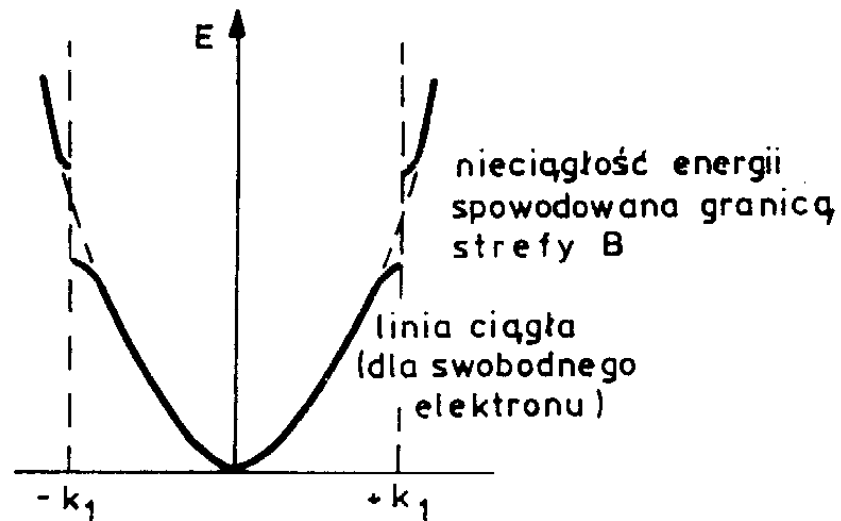
Rozwiązaniem tego równania są funkcje z równania (1).

Symbolu $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nie należy mylić z potencjałem $U(\mathbf{r})$.

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest zbiorem różnych funkcji w zależności od \mathbf{k} .

Układy periodyczne: teoria Blocha

Zbiór funkcji $E_n(\mathbf{k})$ nazywa się *strukturą pasmową*.

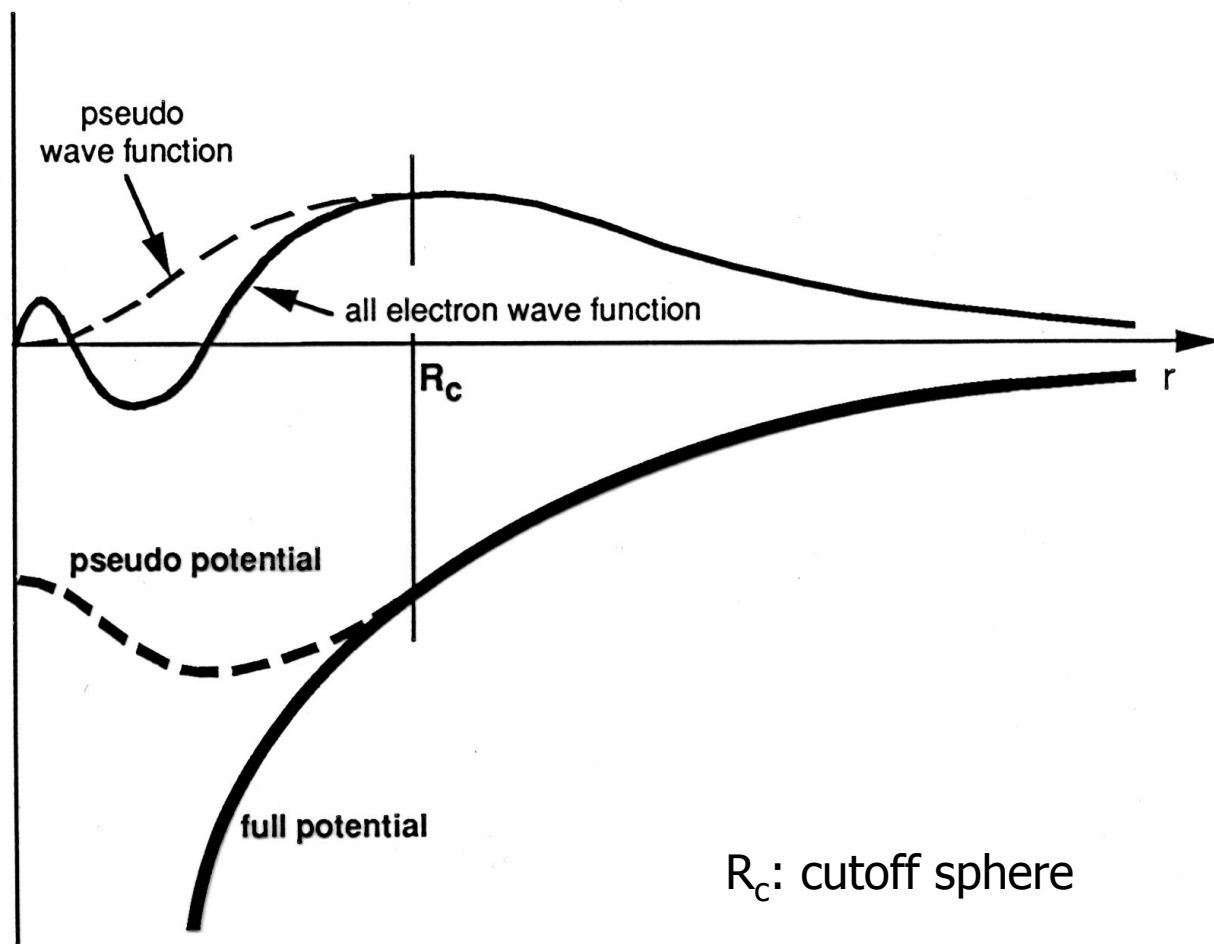


Rys. 2.4. Zależność energii od liczby falowej dla swobodnych elektronów (linia ciągła)

Układy periodyczne: pseudopotencjały

- Funkcja falowa kryształu może być rozseparowana na część jądrową i elektronową
 - Przy modelowaniu silnych oscylacji funkcji falowej konieczne jest użycie bardzo wielu fal płaskich
 - Liczba użytych fal płaskich znacząco wpływa na czas obliczeń
- ➔ Rozwiązanie: zamiast dokładnego potencjału można użyć pseudopotencjałów

Układy periodyczne: pseudopotencjały



Specyfika obliczeń samouzgodnionych

Obliczenia struktury elektronowej wymagają wprowadzenia nowych koncepcji teoretycznych.

Zasada samouzgodnienia – umożliwia iteracyjne znalezienie rozwiązań równania Schrödingera (wartości energii i funkcje falowe) oraz potencjału periodycznego.

Polega ona na tym, że obliczone funkcje falowe mogą posłużyć do skonstruowania nowej gęstości elektronowej.

Obliczenia są wykonywane cyklicznie tak długo, aż uzyskane w kolejnej iteracji funkcje falowe i wartości własne energii nie różnią się istotnie od poprzednich.

Specyfika obliczeń samouzgodnionych

Potencjał wymiennie korelacyjny umożliwia częściowe uwzględnienie efektów oddziaływań elektron-elektron.

Efekt korelacji: elektrony powinny przebywać jak najdalej od siebie, gdyż obniża to energię ich odpychania.

Efekt wymiany: jest zjawiskiem kwantowym i powoduje dodatkowe obniżenie energii dla elektronów o jednakowych spinach.

Specyfika obliczeń samouzgodnionych

W 1952 r. Slater zaproponował postać potencjału wymiany i korelacji:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = -const \sqrt[3]{\rho(\mathbf{r})}$$

Wartość V_{xc} w danym punkcie przestrzeni \mathbf{r} zależy tylko od gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ w tym punkcie.

Takie założenie definiuje ***przybliżenie lokalnej gęstości***.

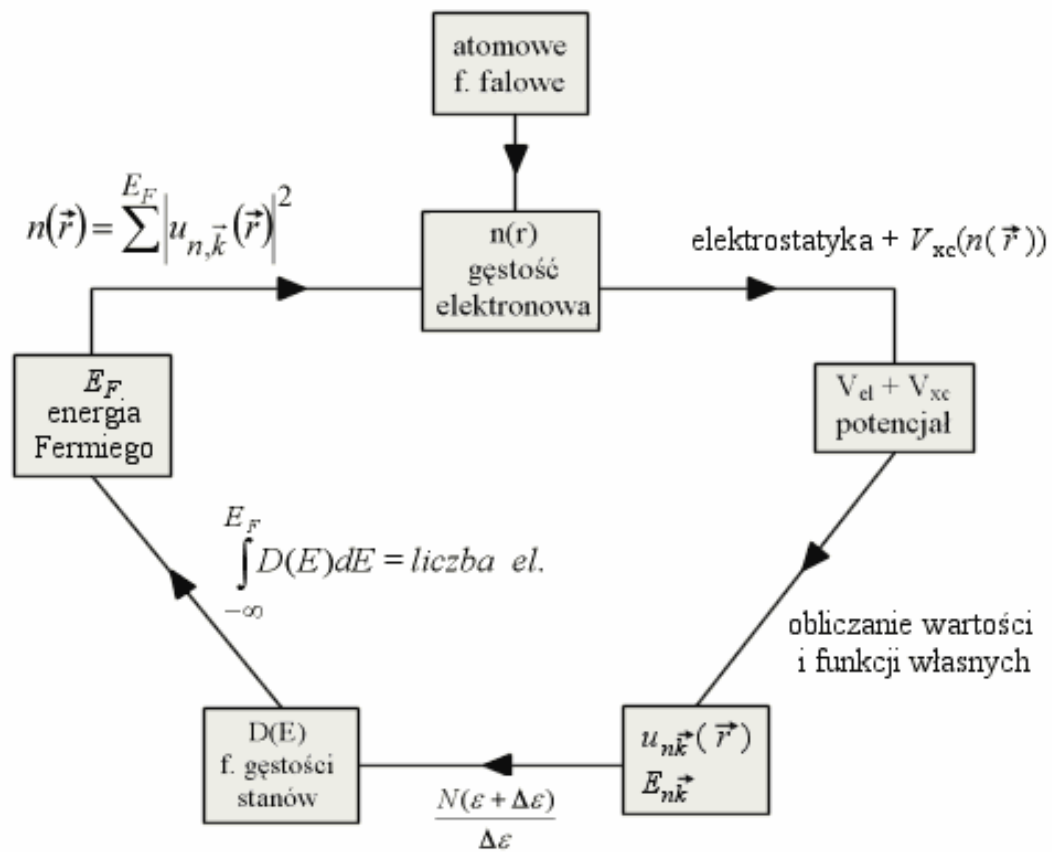
Specyfika obliczeń samouzgodnionych

Całkowity potencjał, który powinien zostać użyty do obliczeń składa się z potencjału elektrostatycznego (jądra i chmury elektronowej) i potencjału wymiennie-korelacyjnego:

$$U(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r) + V_{el}(r) + V_{xc}(r)$$

Uwzględnienie V_{xc} w równaniu Schrödingera znacząco polepsza zgodność z doświadczeniem w porównaniu do oryginalnej teorii Hartree'ego.

Specyfika obliczeń samouzgodnionych



Teoria funkcjonału gęstości

Teoria funkcjonałów gęstości

Z Wikipedii, wolnej encyklopedii: <http://pl.wikipedia.org/wiki/DFT>

Teoria funkcjonałów gęstości (DFT, ang. *density functional theory*) jest filarem szeregu metod kwantowo-chemicznych, alternatywnych do metod opartych na funkcji falowej. Teoria ta wywodzi, że wszystkie własności układu kwantowego w stanie stacjonarnym wynikają z gęstości elektronowej stanu podstawowego. Mówiąc ściślej, wszystkie observable są jednoznacznie funkcjami gęstości elektronowej stanu podstawowego. W stanie stacjonarnym zewnętrzny potencjał dla ruchu elektronów (potencjał jąder atomowych lub/i zewnętrzny potencjał elektrostatyczny) są niezależne od czasu. Rozszerzeniem DFT na stany ze zmiennym potencjałem zewnętrznym, np. sinusoidalnie zmiennym, pochodzącym od fali elektromagnetycznej, jest TDDFT (ang. *time-dependent density functional theory*).

Teoria DFT opiera się na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna. Praktyczną realizacją metody DFT jest metoda Kohna-Shama.

Teoria funkcjonału gęstości

Walter Kohn

University of California
Santa Barbara, CA, USA

Nagroda Nobla z chemii za
rok 1998 r.



Teoria funkcjonału gęstości

Formalizm DFT opiera się na dwóch twierdzeniach sformułowanych przez Hohenberga i Kohna.

Pierwsze twierdzenie: energia E stanu podstawowego układu wielu elektronów w obecności potencjału zewnętrznego $V_{ext}(r)$ jest funkcjonałem gęstości elektronowej $\rho(r)$:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (4)$$

gdzie $F[\rho(r)]$ jest uniwersalnym funkcjonałem tylko gęstości elektronowej.

Teoria funkcjonału gęstości

Drugie twierdzenie: $E[\rho]$ jest zminimalizowana przez gęstość elektronową stanu podstawowego.

W swojej oryginalnej postaci twierdzenia te znalazły zastosowanie tylko do opisu stanu podstawowego układu fermionów bez spinów.

Obecnie formalizm DFT może być wykorzystywany w obliczeniach dla układów z polaryzacją spinów, dla skończonych temperatur, dla układów z dominującymi efektami relatywistycznymi, oraz dla stanów wzbudzonych.

Teoria funkcjonału gęstości

Kohn i Sham zaproponowali, aby funkcjonał $F[\rho]$ przyjąć w następującej postaci:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (5)$$

Pierwszy składnik jest energią kinetyczną dla układu elektronów nie oddziałujących ze sobą, drugi składnik to klasyczna energia oddziaływania elektrostatycznego, a ostatni składnik, $E_{xc}[\rho]$, zawiera cały wkład energetyczny pochodzący od efektów oddziaływania w układzie wielu ciał (energia wymiany i korelacji).

Teoria funkcjonału gęstości

Stosując zasadę wariacyjną do tego równania i przyjmując dodatkowy warunek zapewniający zachowanie liczby cząstek w układzie:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = N, \quad (6)$$

Kohn i Sham otrzymali następujący układ równań samouzgodnionych (tzw. równania Kohna-Shama):

Teoria funkcjonału gęstości

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (7a)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (7b)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (7c)$$

Teoria funkcjonału gęstości

Tutaj

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (8)$$

jest pochodną funkcjonału energii wymiany i korelacji.

W przypadku atomów, molekuł oraz ciał krystalicznych potencjał zewnętrzny $V_{ext}(\mathbf{r})$ jest najczęściej potencjałem przyciągania pomiędzy jądrami atomowymi a elektronami, tzn.

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \quad (9)$$

Teoria funkcjonału gęstości

W ten sposób zagadnienie określenia energii stanu podstawowego układu N elektronów zostało sprowadzone do rozwiązania metodą samouzgodnioną układu N równań, z których każde opisuje zachowanie jednego elektronu.

Teoria funkcjonału gęstości

Dla układu z polaryzacją spinów energia całkowita stanu podstawowego jest wyrażona jako:

$$E_T = \sum_{\sigma} \sum_{i^{\sigma}}^{N^{\sigma}} \epsilon_{i^{\sigma}} - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \sum_{\sigma} \int \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{\substack{\mu, \nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|} \quad (10)$$

Tutaj $\rho = \rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$, gdzie ρ^{\uparrow} i ρ^{\downarrow} reprezentują odpowiednio gęstość spinową dla spinów „w górę” i „w dół”.

Teoria funkcjonału gęstości

Dla niejednorodnego gazu elektronowego, w którym występuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami, funkcjonał $E_{xc}[\rho]$ nie jest znany.

Dlatego też w przypadku zastosowań do systemów rzeczywistych, $E_{xc}[\rho]$ musi być zastąpiony wyrażeniami przybliżonymi.

Dobrym przybliżeniem dla funkcjonału $E_{xc}[\rho]$ może być energia wymiany i korelacji jednorodnego gazu elektronowego, w którym występują oddziaływania pomiędzy elektronami.

Teoria funkcjonału gęstości

Podstawą fizyczną dla takiego przybliżenia jest założenie, że gęstość ładunku zmienia się wolno w skali porównywalnej do tej, w jakiej zachodzą efekty wymiany i korelacji.

W związku z tym E_{xc} można przybliżyć następująco:

$$E_{xc}[\rho] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}, \quad (11)$$

gdzie ε_{xc} jest energią wymiany i korelacji przypadającą na jedną cząstkę dla jednorodnego gazu elektronowego.

Teoria funkcjonału gęstości

Równanie (11) definiuje przybliżenie LDA.

Dla układu z polaryzacją spinów gęstość energii wymiany i korelacji w równ. (11) jest zastąpiona przez:

$$\varepsilon_{xc}(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})), \quad (12)$$

tzn. wielkość odpowiadającą jednorodnemu gazowi elektronowemu z polaryzacją spinów, dając w efekcie przybliżenie LSD.

Teoria funkcjonału gęstości

Poprawki nielokalne w formalizmie DFT

Z definicji, metoda LDA (LSD) jest dokładna tylko w granicy bardzo wolno zmieniającej się gęstości elektronowej.

Okazuje się, że w przypadku oddziaływania wymiany i korelacji przybliżenie lokalnej gęstości prowadzi do **niedokładnego** znoszenia się oddziaływania elektronu „samego ze sobą” (samooddziaływanie), w przeciwieństwie do metody HF, gdzie wkład samooddziaływania gazu jednorodnego do energii kulombowskiej dokładnie znosi się z odpowiednim składnikiem dla energii wymiany.

Teoria funkcjonału gęstości

W metodzie LDA (LSD) zależność energii potencjalnej od odległości nie jest poprawna dla dużych odległości między jądrami atomowymi, co prowadzi do zbyt dużych szacunków wkładu kowalencyjnego do wiązania chemicznego.

Na skutek tych wad, LDA (LSD) daje zbyt duże wartości energii wiązania (dysocjacji) i zbyt małe wartości szerokości przerwy energetycznej np. w półprzewodnikach.

Co więcej, wartości energii wymiany w atomach są zbyt małe o ok. 10-15%, natomiast wartości energii korelacji są zbyt duże o ok. 100%.

Teoria funkcjonału gęstości

Istnieją trzy zasadnicze kategorie technik pozwalające na korektę wad metody LDA (LSD).

- techniki oparte na poprawce samooddziaływania (w skrócie SIC, ang. *Self-Interaction Correction*)
- techniki wykorzystujące dokładną, otrzymaną z HF, energię wymiany oraz przybliżenie lokalnej gęstości, lub lokalnej gęstości z poprawkami typu SIC dla energii korelacji.
- techniki, które w rozwinięciu energii wymiany i korelacji uwzględniają gradienty opisujące niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej.

Teoria funkcjonału gęstości

Poprawką dającą wyniki zgodne z doświadczeniem jest uogólnione przybliżenie gradientów (w skrócie GGA, ang. *Generalized Gradient Approximations*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int f(\rho, \xi, |\Delta\rho|) d^3\mathbf{r}. \quad (13)$$

Poprawka GGA opiera się na rozwinięciu wokół elektronu dziury wymiennie-korelacyjnej w szereg z uwzględnieniem gradientów gęstości, a następnie obcina to rozwinięcie w taki sposób, aby wymusić spełnienie określonych reguł.

Teoria funkcjonału gęstości

Poprawki nielokalne do E_x i E_c otrzymywanych w obliczeniach LDA (LSD) na ogół są stosowane oddzielnie, gdyż wartość E_x jest znacząco większa od wartości E_c .

Energia wymiany może być oddzielona od energii korelacji bez konieczności stosowania dodatkowych przybliżeń. Całkowita energia wymiany i korelacji w przybliżeniu NLSD ma postać:

Teoria funkcjonału gęstości

$$E_{xc}^{NLSD} = E_{xc}^{LSD} + E_c^{NL} + E_x^{NL} = E_{xc}^{LSD} + \int \epsilon_c^{NL}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) \rho d^3\mathbf{r} + \int \epsilon_x^{NL}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) \rho d^3\mathbf{r}, \quad (14)$$

gdzie E_x^{NL} i E_c^{NL} są odpowiednio poprawkami nielokalnymi do wkładu energii wymiany i energii korelacji do E_{xc}^{LSD} .

Koniec części drugiej...

Pytania?

