

Teorie funkcionálu hustoty (DFT - density functional theory)

- základní myšlenka: místo vlnové funkce $\Psi(q_1, \dots, q_N)$, $q_i = (r_i, \sigma_i)$ ^{spin}
↓
N-elektronového systému použijeme pro jeho popis pouze tzv. elektronovou hustotu $n(r)$, která závisí na ^{pólaha}
jediniých prostorových souřadnicích a je dána vztahem
(díky antisymetričnosti Ψ nezáleží na volbě q_i , lze vzít např. q_1)

$$n(r) = N \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int dq_2 \dots dq_N |\Psi(r, \sigma_1, q_2, \dots, q_N)|^2$$

- Hohenbergova - Kohnova formulace (viz Phys. Rev. 136 (1964) B 864)

- základní lemma: elektronová hustota $n(r)$ základního stavu
pro vázaný systém N interagujících elektronů
ve vnějším potenciálu $V(r)$ (např. pole fixních jader)
jednoznačně určuje tento vnější potenciál (až na aditivní konstantu)

(Pozn: v případě degenerovaného základního stavu lze použít elektronovou hustotu $n(r)$ libovolného z těchto stavů)

- ukažeme nejprve, že N-elektronový systém ve vnějším poli $V_1(r)$ nemůže mít stejný základní stav jako ve vnějším poli $V_2(r) \neq V_1(r) + \text{konst}$ (i když může mít stejnou energii)

- pokud by totiž Φ byl základní stav v obou případech pak bychom měli ^{suma přes všechny elektrony}

$$H_1 \Phi = (T + U + \bar{V}_1) \Phi = E_1 \Phi$$

$$H_2 \Phi = (T + U + \bar{V}_2) \Phi = E_2 \Phi$$

T je operátor kinetické energie všech elektronů

U je operátor interakční energie mezi elektrony

a odečtením

$$[\bar{V}_2 - \bar{V}_1 - \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{konst}}] \Phi = 0$$

a protože Φ je nenulové skoro všude, musí být

$$V_2 = V_1 + \text{konst} \text{ skoro všude, což je spor}$$

- necht' nyní $n(r)$ je hustota základního stavu pro N elektronů ve vnějším potenciálu $V_1(r)$, který je popsán vlnovou funkcí Ψ_1 a energií E_1 , tj. platí

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | T + U | \Psi_1 \rangle + \int V_1(r) n(r) dr$$

obsahuje N , což odpovídá součtu přes všechny elektrony

a předpokládejme, že existuje $V_2(r) \neq V_1(r) + \text{konst}$, v němž je základní stav popsán Ψ_2 s energií E_2 , ale odpovídající elektronová hustota je opět $n(r)$, tj.

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | T + U | \Psi_2 \rangle + \int V_2(r) n(r) dr$$

- protože Ψ_2 nemůže být základním stavem ve $V_1 \neq V_2 + \text{konst}$ musí podle Ritzova variačního principu platit

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | T + U | \Psi_2 \rangle + \int V_1(r) n(r) dr = E_2 + \int [V_1(r) - V_2(r)] n(r) dr$$

ovšem obdobně dostaneme (Ψ_1 opět nemůže být základním stavem V_2)

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | T + U | \Psi_1 \rangle + \int V_2(r) n(r) dr = E_1 + \int [V_2(r) - V_1(r)] n(r) dr$$

a sečtením dostaneme

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2, \text{ což je spor}$$

- protože $n(r)$ určuje jednoznačně (až na aditivní konstantu, tj. volbu nulové energie) jak vnější potenciál $V(r)$, tak počet částic N , je jednoznačně určen i celkový elektronový Hamiltonián (členy T a U jsou zcela určeny počtem elektronů), a tedy

$n(r)$ v principu obsahuje (implicitně) veškerou informaci o systému N elektronů ve vnějším potenciálu $V(r)$ a tedy cokoli, co lze určit řešením Schrödingerovy rovnice (např. základní energii systému)

- Hohenbergův - Kohnův variační princip

- ve standardním přístupu v kvantové mechanice je energie základního stavu určena např. Ritzovým variačním principem

$$E_0 = \min_{\|\tilde{\Psi}\|=1} \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \quad \left(\begin{array}{l} \text{minimum přes všechny normalizované} \\ \text{vlnové testovací funkce} \end{array} \right)$$

- obdobně lze odvodit variační princip pro $n(r)$ (místo Ψ)

(již Hohenberg a Kohn 1964, a nezávisle Lick a Levy 1982)

- každé testovací funkci $\tilde{\Psi}$ odpovídá testovací hustota $\tilde{n}(r)$

a minimalizace se provádí ve 2 krocích:

1) pro fixní $\tilde{n}(r)$ necht' je $\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^x$ třída všech testovacích funkcí pak definujeme minimální energii pro dané $\tilde{n}(r)$ (libovolné, neodpovídající $V(r)$)

$$\begin{aligned} E_V[\tilde{n}(r)] &= \min_x \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^x | H | \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^x \rangle = \\ &= \underbrace{\int V(r) \tilde{n}(r) dr}_{\text{nezávisí na } \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^x} + F[\tilde{n}(r)] \quad \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{dané } T \text{ a } U \text{ a jde} \\ \text{o univerzální funkcionál od } \tilde{n}(r) \end{array} \end{aligned}$$

2) minimalizujeme přes $\tilde{n}(r)$ (toto je Hohenbergův-Kohnův variační princip)

$$E_0 = \min_{\tilde{n}(r)} E_V[\tilde{n}(r)] = \min_{\tilde{n}(r)} \left\{ \int V(r) \tilde{n}(r) dr + F[\tilde{n}(r)] \right\}$$

(Pozn: v degenerovaném případě dostaneme minimum pro libovolné $\tilde{n}(r)$ odpovídající nějakému základnímu stavu)

- v podstatě jde jen o vhodné přepsání

Ritzova variačního principu (zbavení se Ψ)

pokud bychom totiž odněkud měli zadán funkcionál $F[n(r)]$,

stačila by minimalizace jen přes funkce v prostoru

a ne přes Ψ v $3N$ -dimenzionálním prostoru

- ovšem jak vypadá $F[n(r)]$ není známe, lze pouze částečně

přepsat na známé členy a ty, které se musí vhodně aproxi-ovat

- jedním z členů, které lze vyjádřit přímo, je Coulombický člen

$$J[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

odpovídající ^{vzájemné} repulzi všech elektronů

- kinetický člen takto snadno přepsat nelze, pouze v některých případech, kdy předpokládáme jistý tvar $n(r)$, tak lze učinit

např. pokud

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \chi_i(r) \chi_i^*(r)$$

↑
aproximace pomocí
jednoho determinantu
(obdobu HF aproximace)
předpokládáme, že jednoelektronové funkce $\chi_i(r)$ jsou orthonormalizované

$$\Rightarrow T[n(r)] = -\sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(r) \left(\frac{\Delta}{2} \right) \chi_i(r) dr$$

toto se využívá při odvození tzv. Kohnových - Shamových rovnic

- celkovou energii můžeme přepsat na

$$E = T[n(r)] + J[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + \int V(r)n(r)dr$$

↑ ↑ ↑
kinetický člen Coulomb „exchange-correlation“

do tohoto členu jsou zahrnuty všechny výměnné a korelační energie a jde o nejjasný člen, který nemůžeme vyjádřit, pouze odhady a hrubé aprox.

- je třeba si uvědomit, že výše uvedené důkazy jsou „existenční“, tj. v principu existuje jisté $F[n(r)]$ dávající správné $n(r)$, ale neumíme ho zkonstruovat

- v praxi se používají aproximace s různými předpoklady na $E_{xc}[n(r)]$ a testují se, kdy dávají rozumné výsledky pro známe systémy, kde lze problém vyřešit např. pomocí kvantové chemie, a pak se používají i pro větší systémy

- celková energie pak lze vyjádřit jako

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j + \underbrace{E_{xc}[n(r)] - \int v_{xc}(r) n(r) dr - \frac{1}{2} \int \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{\text{pokud } E_{xc}[n(r)] \text{ lze aproximovat jako } \int v_{xc}(r) n(r) dr}$$

pak je tento člen nulový a máme stejný výraz pro celkovou energii jako u HF aproximace
- obecně ale může být nenulový

- DFT výpočty se liší především volbou $E_{xc}[n(r)]$ a tedy $v_{xc}(r)$, kterých je celá řada

jako příklad si uvedme alespoň aproximaci lokální hustoty (LDA)

která vychází z elektronového plynu s rovnoměrnou hustotou

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}(n(r)) n(r) dr$$

↑
není $v_{xc}(r)$ neboť závisí na $n(r)$, $v_{xc}(r) = \frac{d[E_{xc}(n(r))n(r)]}{dn(r)}$

kde $e_{xc}(n) = e_x(n) + e_c(n) = \underbrace{-\frac{0,458}{r_s}}_{\text{Kohn-Sham}} - \underbrace{\frac{0,44}{r_s+7,8}}_{\text{již Wigner}}$

a r_s je „poloměr sféry obsahující jeden elektron“

neboli platí $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n}$

Kohnovy-Shamovy rovnice

- jde o obdobu Hartreeovy-Fockovy aproximace v kvantové chemii
- elektronová hustota $n(r)$ se aproximuje pomocí jednoelektronových funkcí $\chi_i(r)$ a z variačního principu hledáme rovnice pro tyto funkce, tj. $\tilde{n}(r) = \sum_{i=1}^N \tilde{\chi}_i(r) \tilde{\chi}_i^*(r)$ ← testovací funkce a hustota

$$\text{a minimalizujeme } E = \min_{\tilde{\chi}} F[\tilde{n}(r)]$$

$$\text{s podmínkou } \int \tilde{\chi}_i^*(r) \tilde{\chi}_j(r) dr = \delta_{ij}$$

- odvození je téměř identické odvození Fockových rovnic v HFaproximaci, jen zde neznáme $E_{xc}[n(r)]$ a zavádíme formálně

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}$$

výsledkem pak jsou Kohnovy-Shamovy rovnice

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{coul}}(r) + V_{xc}(r) + V(r) \right\} \chi_i(r) = \epsilon_i \chi_i$$

$$\text{kde } V_{\text{coul}}(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$$

$V(r)$ je vnější potenciál

a $V_{xc}(r)$ je bližší neurčený potenciál odpovídající výměnné interakci a korelační energii

- Kohnovy-Shamovy rovnice se řeší iteračně, dokud se nedosáhne self-konzistence, tj. nejprve odhadneme $n(r)$, z ní spočítáme $V_{\text{coul}}(r)$ a $V_{xc}(r)$, z diagonalizujeme K-S operátor, pakortonormalizujeme χ_i a opět spočítáme novou $n(r)$
- toto opakujeme, dokud se nová $n(r)$ málo liší od předchozí

Carova-Parrinellova metoda (viz např. Ab initio MD od Marx, Hutter, Cambridge 2009)

- jde o speciální případ tzv. ab initio molekulární dynamiky (AIMD)

která kombinuje klasickou molekulární dynamiku jader s kvantovými výpočty elektronické struktury, ze kterých získáváme potenciály a síly pro pohyb jader

- jde obecně o velmi náročné výpočty a jsou nutné poměrně hrubé aproximace, aby byl výpočet vůbec možný pro mnoho částic

- základní AIMD metodou, která byla až do cca poloviny 90. let jedinou schůdnou je Carova-Parrinellova metoda (CPMD)

která kombinuje MD s DFT (publ. v PRL 55 (1985) 2471) namísto empiricky volených meziatomových potenciálů

- jde o metodu, která operuje někde mezi Bornovou-Oppenheimerovou metodou, kde řešíme pohyb jader klasicky, tj.

$$M_\alpha \frac{d^2 R_\alpha}{dt^2} = - \nabla_\alpha V_0(R), \text{ kde } V_0(R) = \langle \psi_0 | \text{He} | \psi_0 \rangle$$

a ψ_0 je řešení - $\text{He} | \psi_0 \rangle = V_0(R) | \psi_0 \rangle$

s nejnižší energií (parametry závislé na R)
polohy všech jader

a mezi Ehrenfestovou molekulární dynamikou, která využívá v čase i elektrony, tj.

$$M_\alpha \frac{d^2 R_\alpha}{dt^2} = - \nabla_\alpha \langle \psi(t) | \text{He} | \psi(t) \rangle$$

kde $|\psi(t)\rangle$ je řešení časové Schrödingerovy rovnice

$$i \hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \text{He} | \psi(t) \rangle$$

- zde je třeba kvůli malé hmotnosti elektronů přizpůsobit

časový krok pohybu elektronů a výpočet se stává neúnosný -

- v BOMD zase řešíme složitý problém na vlastní energie elektronů pro každou polohu jader

- Caron-Parrinellova metoda provádí časový vývoj pohybu elektronů, ovšem pouze přibližně a efektivně s vyššími hmotnostmi (viz níže parametry m_i či m), čímž umožňuje provádět vývoj jader s rozumnými časovými kroky
- popis systému elektronů a jader je v CPMD metodě založen na časově závislých jednoelektronových funkcích $\psi_i(r, t)$ (obdobu funkcí použitých v DFT) a časově proměnných polohách jader $R_\alpha(t)$
- celková ^{potenciální} energie je dána funkcí $E[\{\psi_i\}, \{R_\alpha\}]$ jako v DFT pomocí něhož lze (alespoň formálně) zapsat Lagrangian celého systému

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{R}_{\alpha}^2 + \sum_i m_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\{\psi_i\}, \{R_{\alpha}\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

↑ Lagrangeovy multiplikační faktory pro podmínku ortogonalnosti ψ_i

kde M_{α} jsou fyzikální hmotnosti jader

ale m_i (obvykle $m_i = m$ pro i) nejsou hmotnosti elektronů, ale volitelné parametry celé dynamiky

- z \mathcal{L} lze variačně odvodit pohybové rovnice

$$M_{\alpha} \ddot{R}_{\alpha} = - \frac{\delta E}{\delta R_{\alpha}} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} R_{\alpha} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \approx - \nabla_{\alpha} \langle \bar{\Psi}_0 | H^{KS} | \bar{\Psi}_0 \rangle$$

$$m_i \ddot{\psi}_i = - \underbrace{H^{KS}}_{\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*}} \psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j$$

↑ determinant $\approx \psi_i$

- obecně je nejnudnější výpočet "sil", které obecně závisí na zvolené funkcí E

- teplotu lze vřít z kinetické energie jako v MD

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{R}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i |\dot{\psi}_i|^2$$

- metoda je např. implementována pomocí rovinných vln s pseudopotenciály v CPMD - code (na githubu)