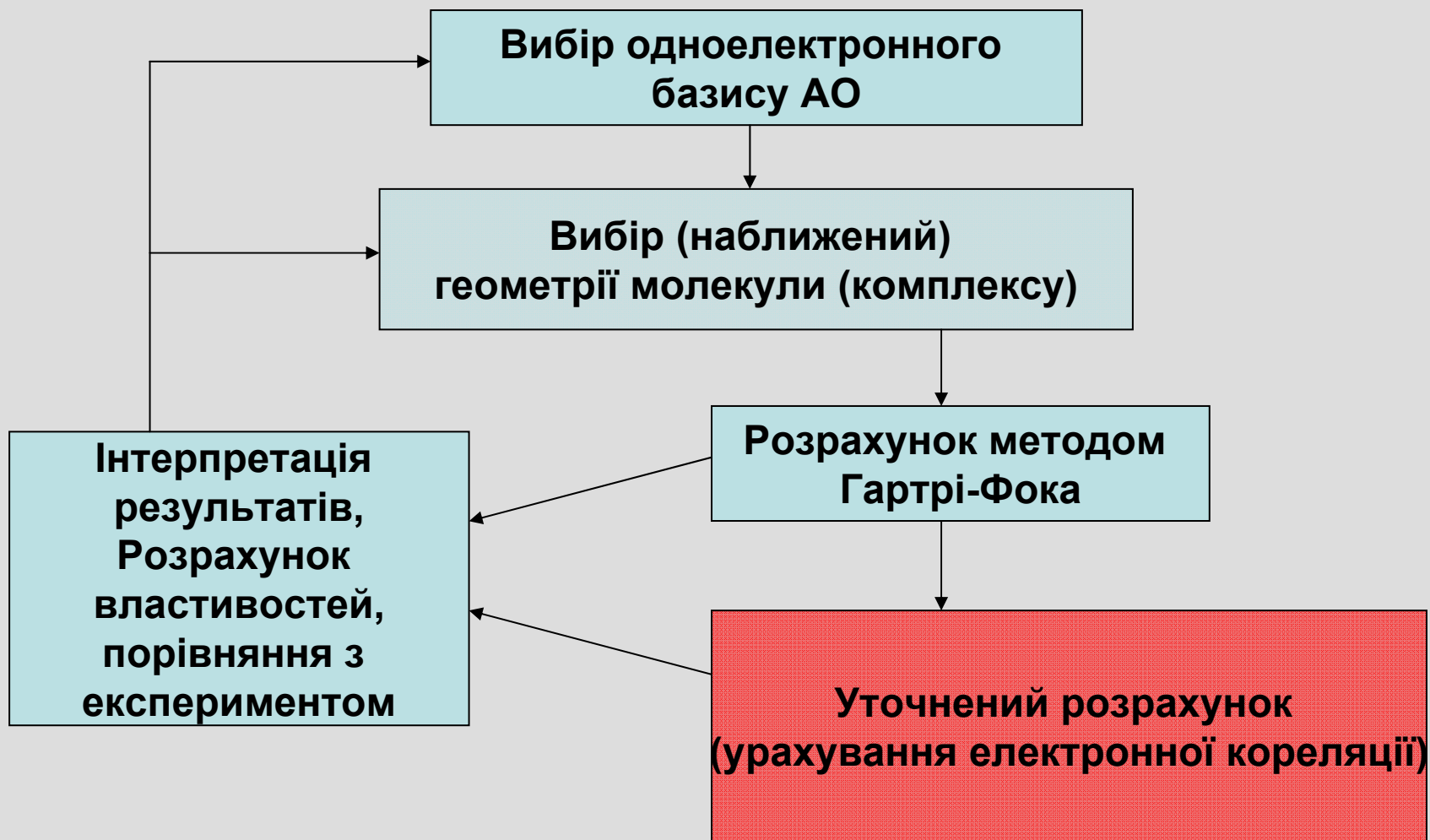


Теорія Функціонала густини (Density Functional Theory, DFT)

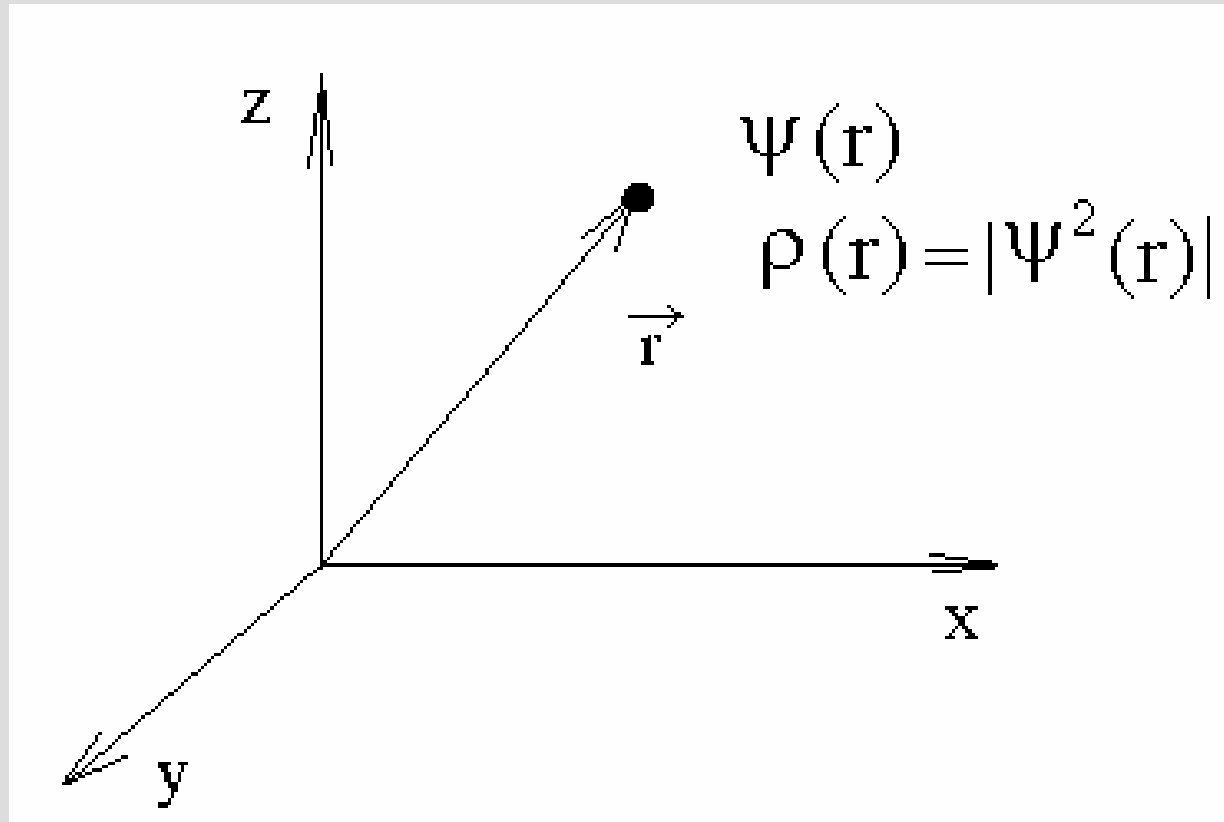
Іванов Володимир Венедиктович

Gaussian, GAMESS, DALTON, COLUMBUS, SAPT

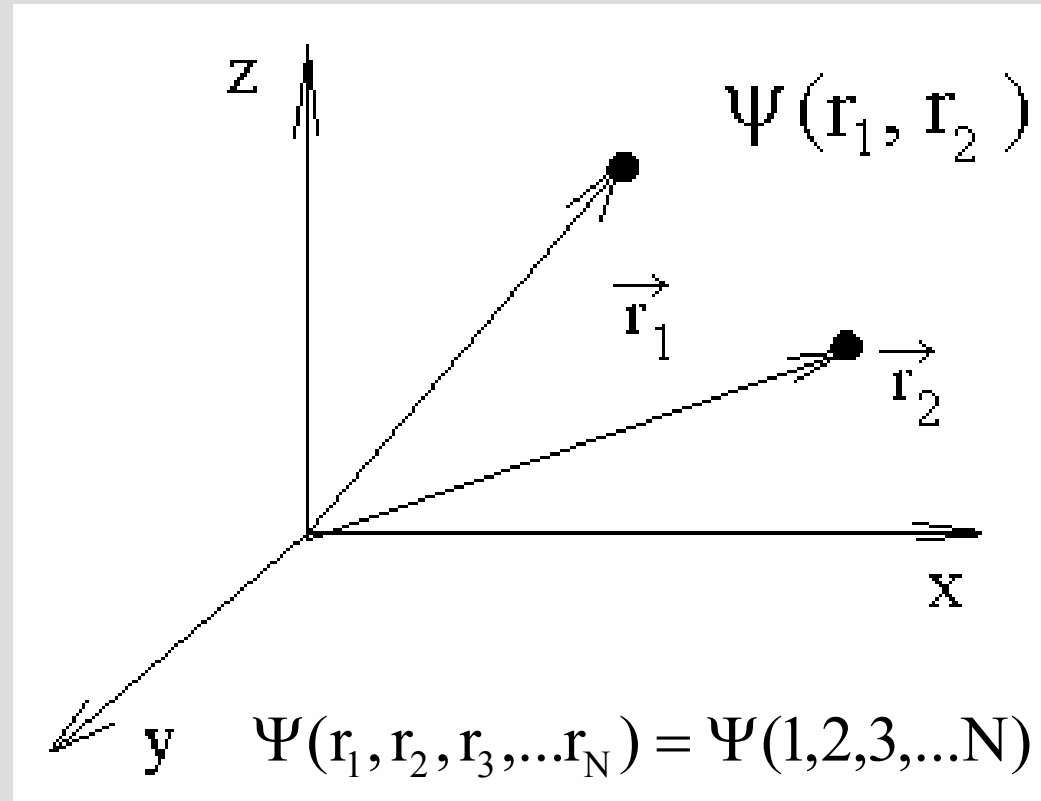
Типова схема квантовохімічного (*ab initio*) розрахунку



Хвильова функція і електронна густина



Багатоелектронна система

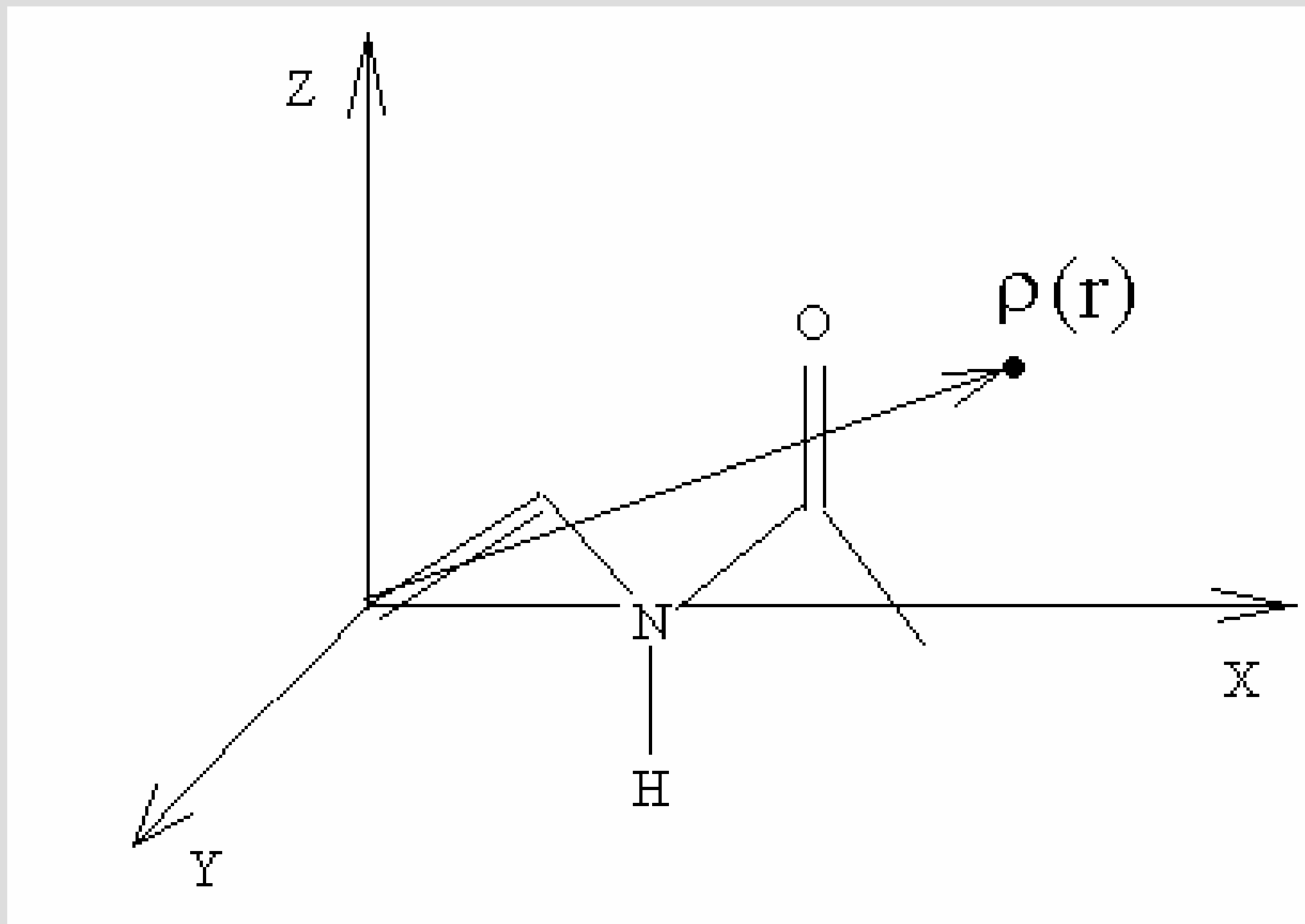


$$\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

$$\rho_N(123\dots N) \rightarrow \rho_{N-1}(123\dots N-1) \rightarrow \dots \rightarrow \rho_2(12) \rightarrow \rho$$

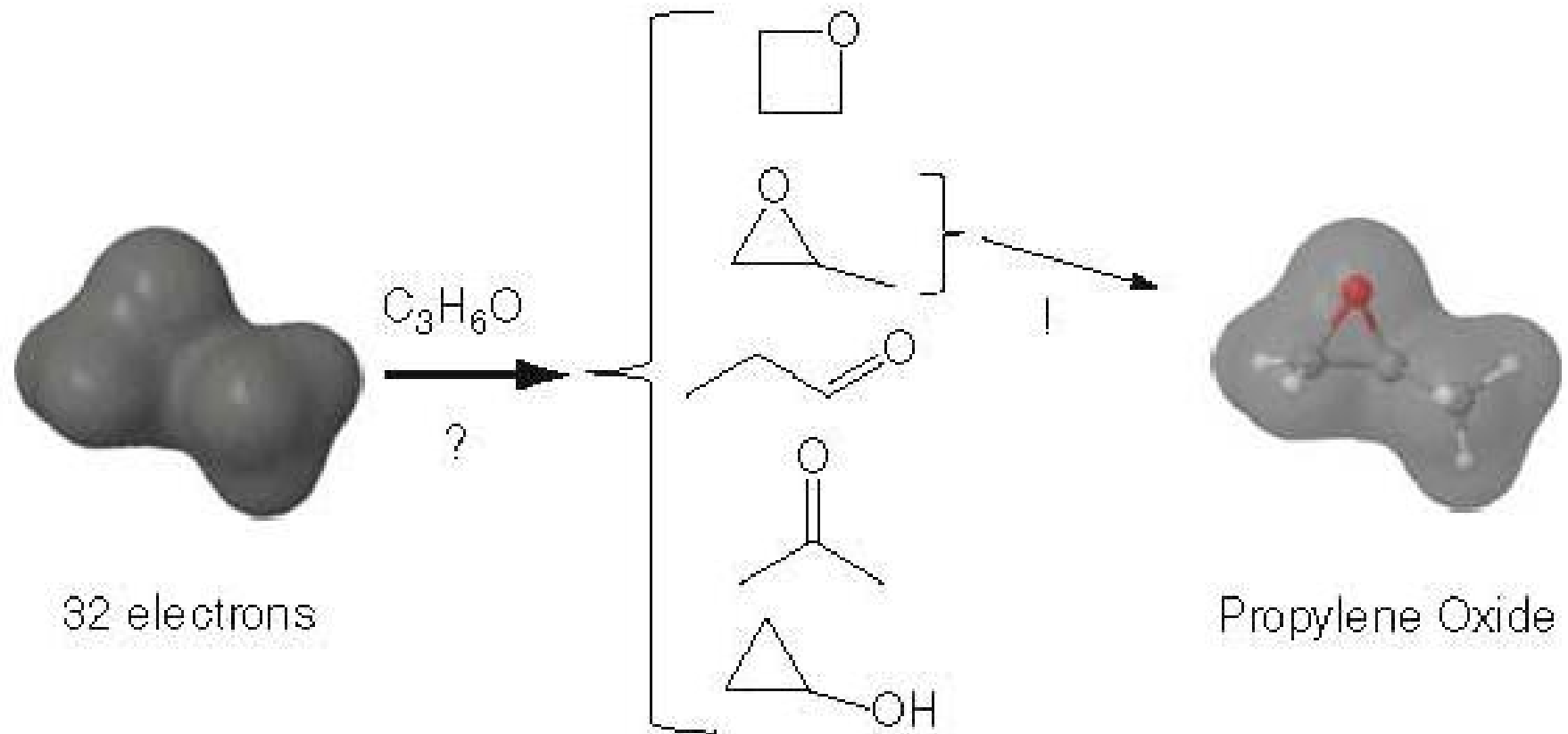
“...Багатоелектронна хвильова функція для системи N електронів не є легітимною науковою концепцією, коли $N > 1000$...”

З нобелівської лекції W.Kohn

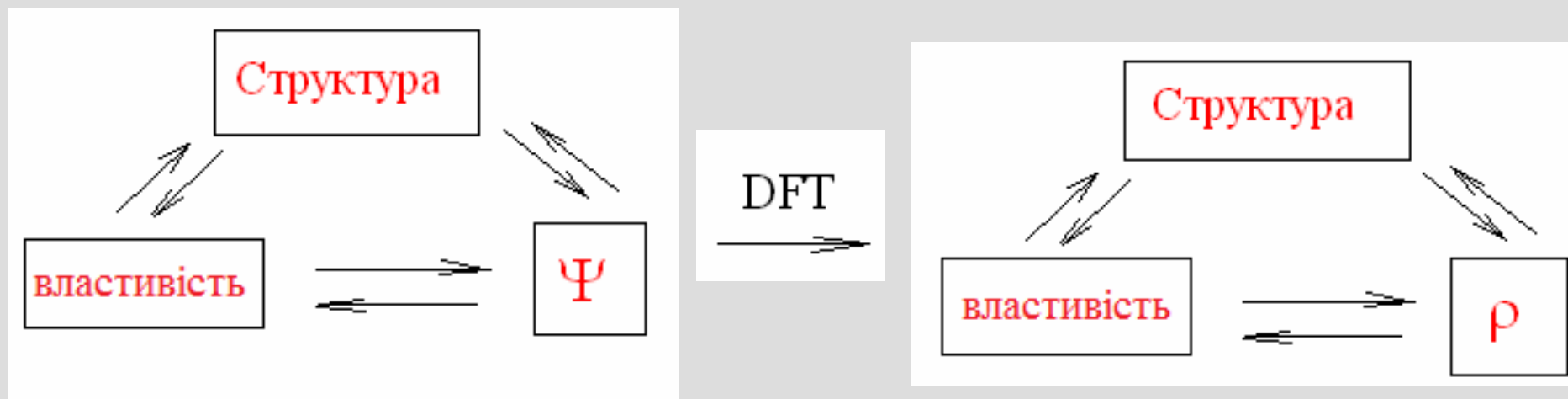


Теорема Хоенберга-Кона $V \rightarrow \rho \rightarrow E(\rho)$

Теорема Хоенберга-Кона



Центральна парадигма квантової хімії



Теорія функціоналу густини

Теорема Хоенберга-Кона

$$V \rightarrow \rho$$

$$E = \text{Min}_{\rho} E_V[\rho] \quad \int \rho(r) dr = N$$

$$E_V[\rho] = \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + T[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,N) = -\Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots,N)$$

$E_{xc}[\rho]$ Обмінно-кореляційний функціонал

Орбиталі Кона-Шема (Kohn-Sham)

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \varphi_i\text{-орбіталі Кона-Шема (Kohn-Sham)}$$

$$T[\rho] = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i \rangle$$

МО Гартрі-Фока описують розподіл електронів в ефективному полі ядер і інших електронів

орбиталі Кона-Шема – фіктивні орбіталі, які відповідають електронній густині системи взаємодіючих частинок.

Рівняння DFT

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{XC}(r) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$V_{XC}(r)$ -обмінно-кореляційний потенціал

Local Density Approximation, LDA

$$E_{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e(r) dr \quad E_{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e(\rho) dr$$

Узагальнене градієнтне наближення

$$E_{XC-GGA}[\rho] = \int \rho(r) e(\rho(r), \nabla \rho) dr$$

$$e_x^{PW96} = e_x^{LDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/3} \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$

гібридне наближення

$$E_{XC-hyb}[\rho] = \alpha E_{LDA} + (1 - \alpha) E_{XC-GGA}$$

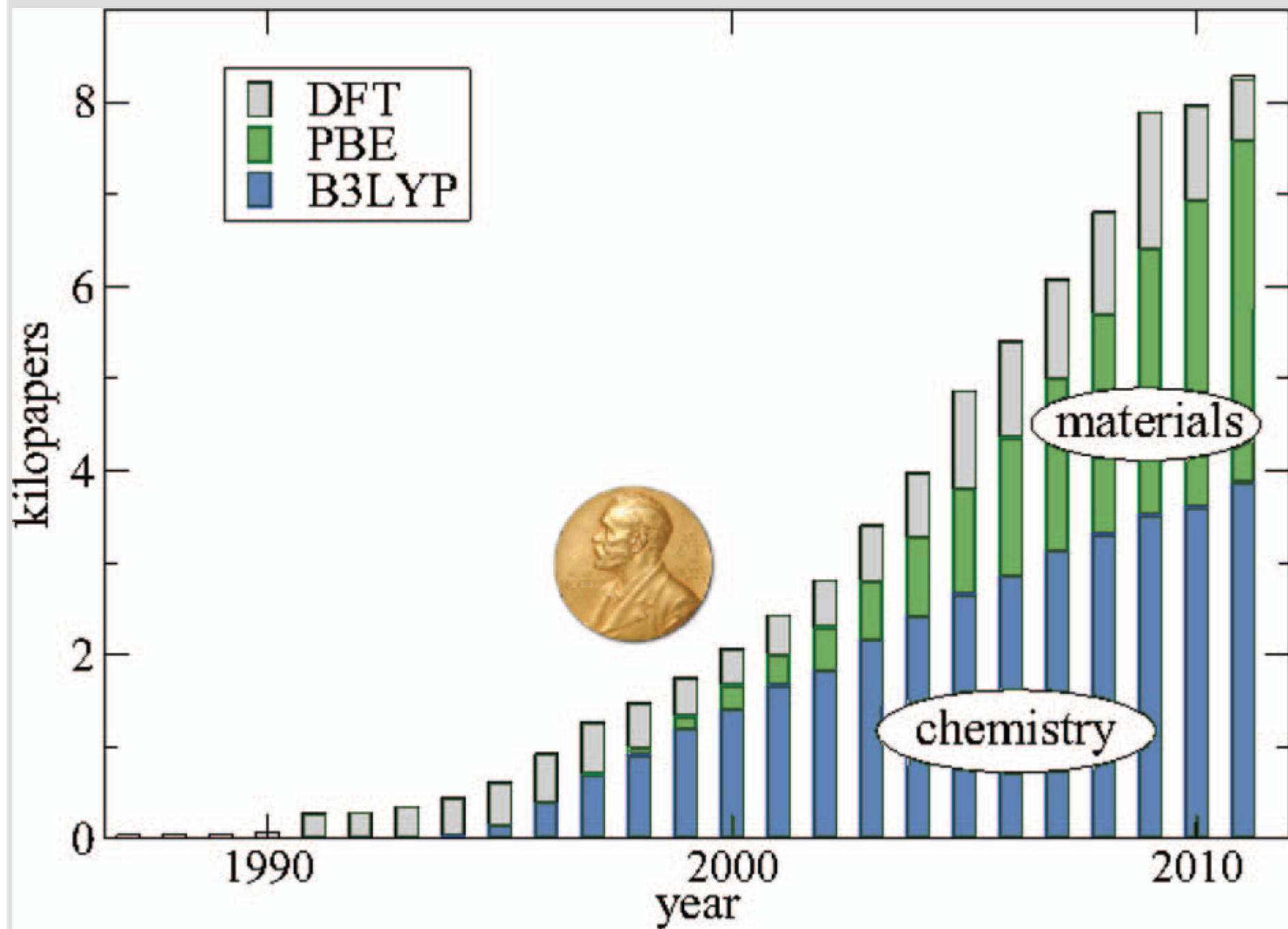
Недоліки DFT

- 1) Точний функціонал щільності не відомий!
- 2) Не існує систематичного підходу до поліпшення (Уточнення) теорії,
- 3) Немає простих правил, які гарантують надійність розрахунку,
- 4) Занадто багато наближень для вибору,
(В поточній версії GAMESS більше 30 функціоналів в асортименті !!!)
- 5) Теорія переповнена загадковими жаргонами,
- 6) Кращі нелокальних функціонали дають результати близькі лише до MP2!

Переваги DFT

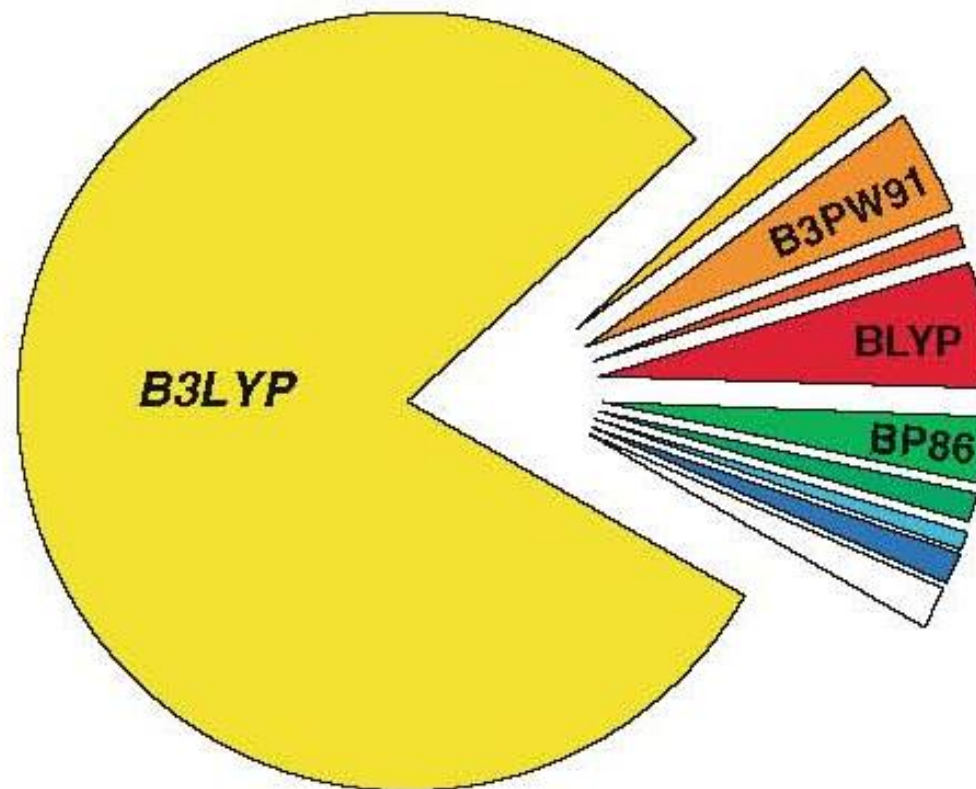
Можна розраховувати дуже великі системи

Акронім	Опис	Тип
$X\alpha$		Обмінний
HFS	Гартри-Фок-Слэйтер	ХФ с LDA обміном
VWN	Vosko, Wilks, Nusair	LDA
BLYP	Becke, Lee, Yang, Parr	Градiєнтний
B3LYP, Becke3LYP	Becke, Lee, Yang, Parr	Гібридний
PW91	Perdue, Wang, 1991	Градiєнтний
G96	Gill, 1996	Обмінний
P86	Perdue, 1986	Градiєнтний
B96	Becke, 1996	Градiєнтний
B3P86	Becke обмен + Perdue кореляція	Гібридний
B3PW91	Becke обмен + Perdue, Wang кореляція	Гібридний





FUNCTIONAL (YEAR)	TYPE	USAGE
B3LYP (1994)	HGGA	80 %
BLYP (1988)	GGA	5 %
B3PW91 (1993)	HGGA	4 %
BP86 (1988)	GGA	3 %
PBE (1996)	GGA	2 %
BPW91 (1991)	GGA	1 %
TPSS (2003)	MGGA	1 %



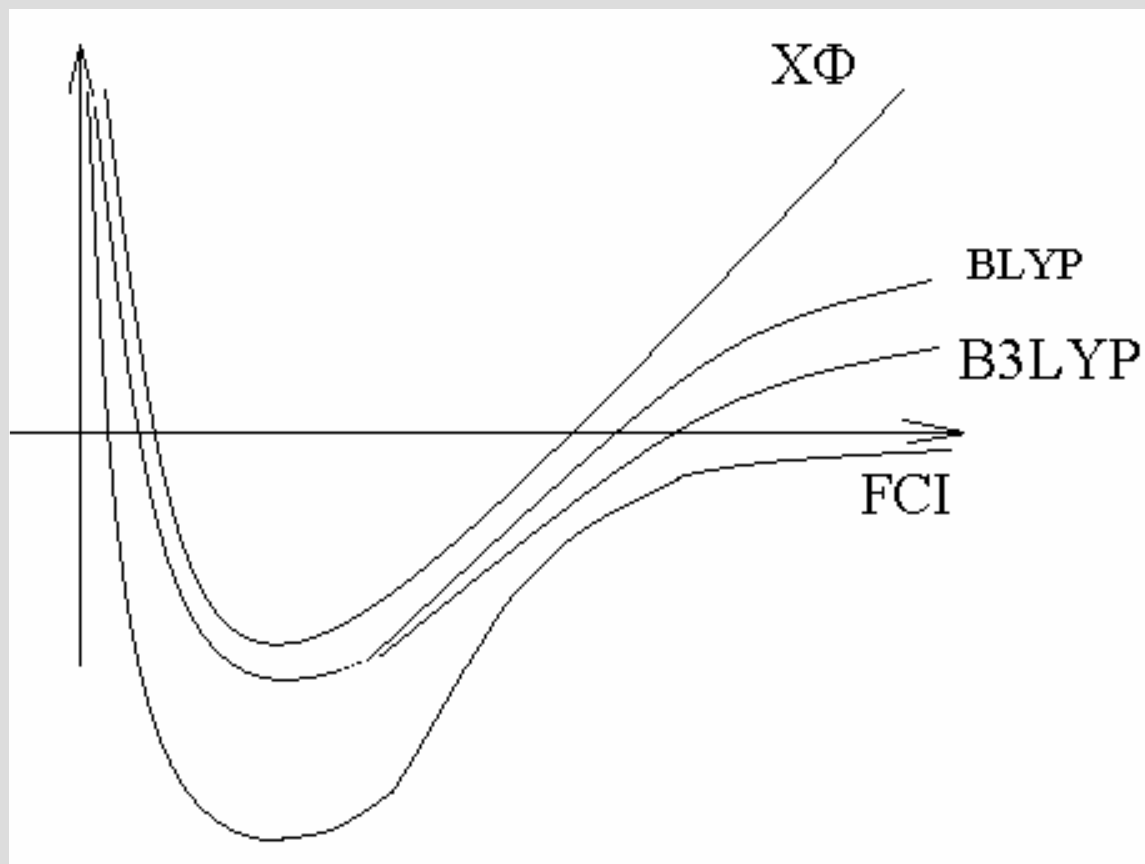
Найпопулярніші функціонали (останнє десятиріччя).

Из, *Handbook of Computational Chemistry*,
Springer 2012, Leszczynski (ed.)

DFT та інші напівемпіричні методиками.
(Похибка в теплоті утворення ккал/моль. 148 молекул)

Метод	Δ_{abs}	Δ_{pos}	Δ_{neg}
G2(MP2)	2.04	10.1	-5.3
LDA(SVWN)	91.16	228.7	-
BLYP	7.09	28.4	-24.8
BP86	20.19	49.7	-6.3
B3LYP	3.11	8.2	-20.1
MNDO	9.32	27.6	116.7
AM1	7.81	42.5	-58.2
PM3	7.01	23.1	-32.2

Дисоціація азота



PC2 (Jensen polarization)

$D_e(\text{B3LYP}) = 20 \text{ эВ}$

$D_e(\text{експ.}) = 9.4 \text{ эВ}$

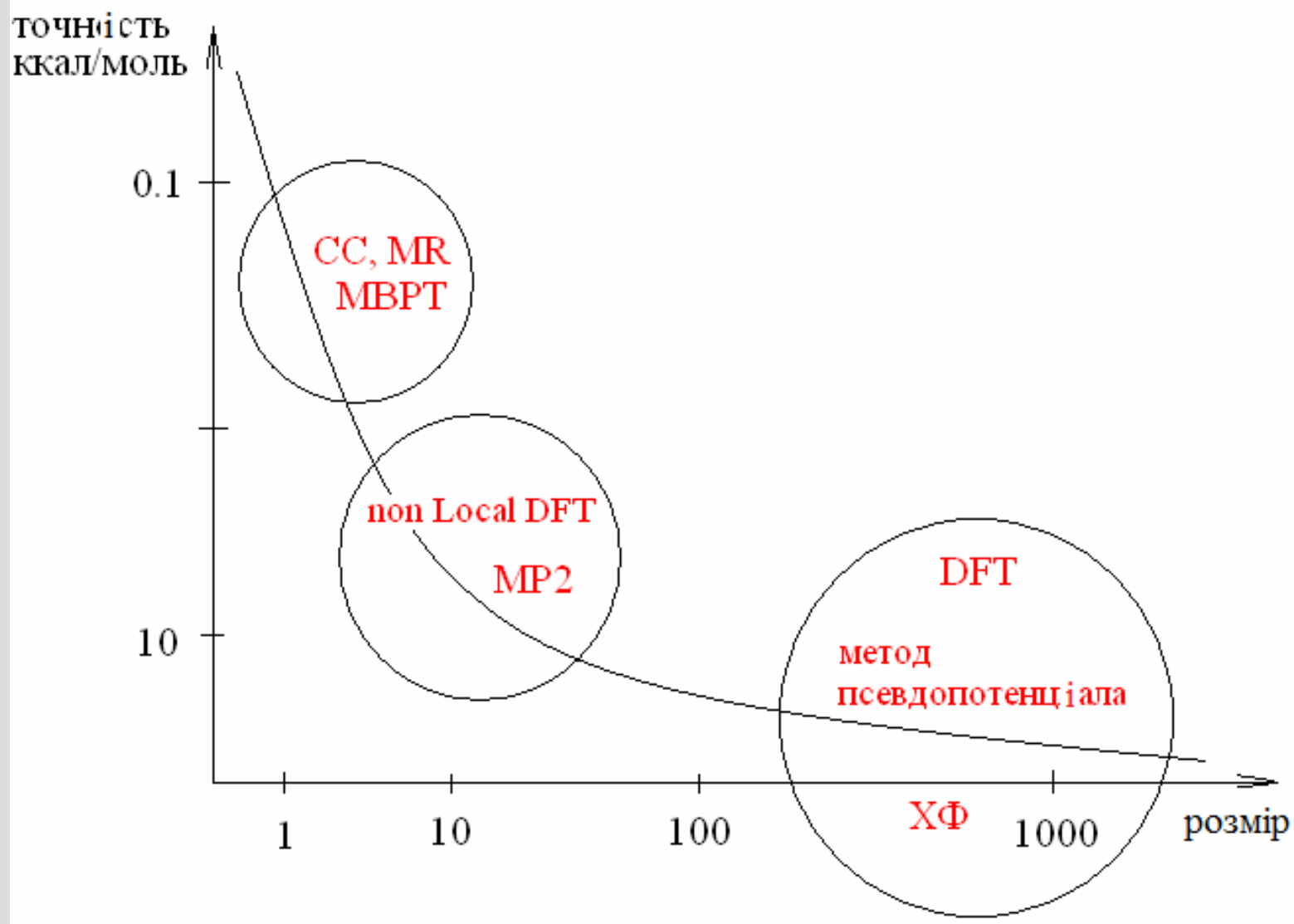
TZP : $(16s, 6p, 2d, 1f) \rightarrow [4s, 3p, 2d, 1f]$

$D_e(\text{CAS}(6,6)\text{SCF}) = 8.9 \text{ эВ}$

Гармонічні частоти (cm^{-1}) O_3 cc-pVTZ

МЕТОД	ω_1	ω_2	ω_3
HF	1537 (402)	1418 (329)	867 (151)
MP2	1166 (31)	2241 (1152)	743 (27)
MP4	1106 (29)	1592 (503)	695 (21)
CCSD	1278 (143)	1267 (178)	762 (46)
CISD	1407 (272)	1535 (466)	816 (100)
CASSCF(2,2)	1189 (54)	1497 (408)	799 (83)
BLYP	1130 (5)	980 (109)	683 (33)
B3LYP	1252 (117)	1194 (105)	746 (30)
B3PW91	1288 (153)	1244 (155)	762 (46)
Експ.	1135	1089	716

Точність - розмір задачі



Час

DFT	N^3	
HF	N^2 - N^4	В залежності від урахування симетрії
HF	N^3	псевдопотенціал
MP2	N^5	
CCSD	N^6	
MP3, MP4(SDQ)	N^6	
MP4	N^7	
CCSD(T)	N^7	
CISD	N^6	
CISDTQ	N^{10}	
CASSCF	AS!	Active Space
FCI	$N!$	

Бензол, cc-pVTZ, CRAY

метод	CPU(sec)	RAM	Space	Relat time
PM3	11	14.9	11	0.02
XФ	586	14.9	42	1
MP2	1921	30.4	43	3.3
MP3	6413	30.4	1465	10.9
MP4	131363	30.4	2146	224.1
CISD	26143	59.2	1923	44.6
CCSD	40393	59.2	2604	68.9
QCISD	35527	59.2	1923	60.6
G2	132812	60.9	2462	226.6

The End !