

Teorija funkcionala gustoće

Borovec, Jakov

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:298012>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Jakov Borovec

Student 3. godine Prijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za Fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2024. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Vremenski neovisna Schrödingerova jednačba	1
1.2. Varijacijski princip	3
§ 2. TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE.....	4
2.1. Thomas-Fermijev model.....	4
2.2. Elektronska gustoća	6
2.3. Hohenberg-Kohnovi teoremi.....	8
2.4. Levyjev pristup ograničenog pretraživanja.....	11
2.5. Kohn-Shamov pristup.....	12
2.6. Funkcionalni izmjene i korelacije	17
2.7. Grimmeova D3 disperzna korekcija.....	19
2.8. Becke-Johnsonovo prigušenje.....	20
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	22

§ Sažetak

Krajem 20-ih godina prošlog stoljeća, Llewellyn Hilleth Thomas¹ i Enrico Fermi² neovisno su objavili radove u kojima na temelju statističkih razmatranja dolaze do aproksimativnih izraza koji opisuju razmještaj elektrona u atomu putem elektronske gustoće. Premda sam model i njegova proširenja omogućuju u najboljem slučaju samo grubi opis sustava,³ a u slučaju molekula modeli uopće ne mogu dati adekvatan opis sustava,⁴ to jesu prvi primjeri i prvi pokušaji uporabe elektronske gustoće za opis kvantnih sustava.

Kako bi došlo do začetka suvremene teorije funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT), trebalo je proći skoro 40 godina od objave radova L. H. Thomasa i E. Fermija kada su Pierre Hohenberg i Walter Kohn dokazali teoreme koji predstavljaju temelje teorije funkcionala gustoće te jasno pokazuju ekvivalentnost opisa promatranih sustava putem formalizma elektronske gustoće i putem valnog formalizma kvantne mehanike.⁵ Time je 1964. obilježila začetak DFT metoda, ali još nije bio poznat način kako pristupiti konstruiranju uvedenog univerzalnog funkcionala potrebnog za egzaktan opis energije promatranog sustava.

Sljedeći veliki iskorak u razvitku teorije funkcionala gustoće napravili su Walter Kohn i Lu Jeu Sham tako što su opisu realnog sustava pristupili uvođenjem fiktivnog referentnog sustava neinteragirajućih elektrona. Odabrani referentni sustav egzaktno je reprezentativan Slaterovom determinantom tzv. Kohn-Shamovih orbitala koje se dobivaju iterativnim rješavanjem Kohn-Shamovih jednadžbi do postizanja samousklađenosti čime se postiže većinski opis elektronske energije realnog sustava, a korekcija na dobivenu energiju uvodi se putem izmjensko-korelacijskog funkcionala $E_{xc}[\rho]$.^{3,6} Značaj Kohn-Shamovog pristupa je u tome što je pristup egzaktan, a aproksimacije se uvode ovisno o promatranom sustavu u vidu Born-Oppenheimerove aproksimacije, zanemarivanju relativističkih efekata i odabiru $E_{xc}[\rho]$.³

Upravo različiti razvijeni aproksimativni oblici izmjensko-korelacijskog funkcionala predstavljaju temelje suvremene teorije funkcionala gustoće i omogućuju primjenu DFT metoda za razne probleme teorijske kemije kao što su optimizacija geometrije, vibracijski proračuni, provedba simulacija molekularne dinamike, opis sustava pri konačnim temperaturama, opis vremenski ovisnih sustava pomoću vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće (engl. *Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT), ...^{3,7}

§ 1. UVOD

1.1. Vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba

Za ukupni opis sustava u valnom formalizmu kvantne mehanike potrebno je poznavanje valne funkcije $|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle$ koja zadovoljava vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu koju možemo izraziti u atomskim jedinicama ($m_e = e = \hbar = k_e = 1$) na način

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \hat{H} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle \quad (1.1)$$

Za sustav N elektrona i M jezgara, u relaciji (1.1) \mathbf{r} označava uređenu $3N$ -torku radij-vektora položaja elektrona, \mathbf{R} uređenu $3M$ -torku radij-vektora položaja jezgara, a \hat{H} predstavlja ukupni (nerelativistički) hamiltonijan. Ukupni nerelativistički hamiltonijan za promatrani sustav čestica u vakuumu glasi

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \hat{H}_e \quad (1.2)$$

gdje je \hat{T}_N operator ukupne kinetičke energije jezgara, \hat{H}_e nerelativistički elektronski hamiltonijan, a M_α , u sustavu atomskih jedinica, omjer mase jezgre α i mase elektrona, m_e . Nadalje, nerelativistički elektronski hamiltonijan za proizvoljni, fiksni razmještaj M jezgara poprima eksplicitni oblik^{8,9}

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^{M-1} \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Za teorijsku kemiju često poželjno i neophodno jest uvođenje Born-Oppenheimerove aproksimacije pomoću koje se znatno olakšava rješavanje Schrödingerove jednadžbe za dani molekularni sustav. Omogućujući zasebno razmatranje elektrona od jezgara atoma, za sustav N elektrona i M jezgara dimenzionalnost problema smanjuje sa $3(N + M)$ na $4N$, uzimajući u obzir 3 prostorne koordinate i jednu spinsku koordinatu za svaki od N elektrona^{8,10} odnosno omogućuje rješavanje (vremenski ovisne) Schrödingerove jednadžbe definirane elektronskim hamiltonijanom \hat{H}_e .

Osim Born-Oppenheimerove aproksimacije i zanemarivanja relativističkih efekata, dodatna točka pojednostavljenja je činjenica da su sustavi od interesa često opisani pripadnim vremenski neovisnim hamiltonijanima. U tom slučaju, pribjegava se separaciji valne funkcije na zasebno vremenski ovisan i prostorno ovisan dio, ukoliko se radi o reprezentaciji valne funkcije u bazi položaja. Tu separaciju elektronske valne funkcije možemo zapisati na način

$$|\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = f(t)|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

te pretpostavljenu separaciju uvrštavamo u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu definiranu elektronskim hamiltonijanom

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = \hat{H}_e |\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle$$

$$i \frac{\partial f(t)}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \hat{H}_e f(t) |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

Pošto pretpostavljamo da je hamiltonijan vremenski neovisan, on nužno komutira s vremenski ovisnim dijelom elektronske valne funkcije. Množenjem s bra-vektorom $\langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) |$ slijeva slijedi

$$i \frac{f(t)}{\partial t} \langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = f(t) \langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

$$i \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t)$$

$$f(t) = e^{-iEt} \quad (1.4)$$

U izrazu (1.4) izbačen je faktor normiranja koji će samo biti pridodan prostornom dijelu valne funkcije pošto je potrebno da je ukupna valna funkcija normirana, a ne njezine komponente. Uvrštavanjem izraza (1.4) u vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu sa separiranom valnom funkcijom slijedi^{8,9}

$$i \frac{\partial}{\partial t} e^{-iEt} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = e^{-iEt} \hat{H}_e |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

$$i \cdot (-iE) e^{-iEt} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = e^{-iEt} \hat{H}_e |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

$$\hat{H}_e |\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle = E |\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R})\rangle \quad (1.5)$$

1.2. Varijacijski princip

U bra-ket notaciji, jedinični se operator može zapisati pomoću skupa ortonormiranih vektora, odnosno normiranih vektora baze Hilbertovog prostora, te je u općenitom slučaju jedinični operator dan na način ¹¹

$$\hat{I} = \sum_{j=0}^{\infty} |j\rangle\langle j|$$

$$\hat{I} = \int |j\rangle\langle j| dj$$

Pošto vlastite funkcije elektronskog hamiltonijana tvore potpun skup, uz pretpostavku diskontinuiranosti elektronskih stanja, očekivanu vrijednost elektronskog hamiltonijana za proizvoljnu normiranu probnu valnu funkciju, zapisanu kao linearnu kombinaciju vlastitih funkcija istog hamiltonijana, možemo raspisati na način

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_e \rangle &= \langle \Psi_{\text{tr}} | \hat{H}_e | \Psi_{\text{tr}} \rangle = \langle \Psi_{\text{tr}} | \hat{I} \hat{H}_e \hat{I} | \Psi_{\text{tr}} \rangle \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \langle \Psi_{\text{tr}} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \Psi_{\text{tr}} \rangle \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle c_j = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \end{aligned}$$

Pošto je u odsustvu degeneracije energija vlastitih funkcija hamiltonijana \hat{H}_e veća od energije osnovnog stanja za sve funkcije $\psi_{i \neq 0}$ slijedi relacija

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0 = E_0 \quad (1.6)$$

Iz izraza (1.6) može se ustanoviti da će elektronska energija svake probne valne funkcije biti veća od elektronske energije osnovnog stanja ukoliko probna valna funkcija nije ujedno i prostorni dio elektronske valne funkcije osnovnog stanja promatranog sustava.¹¹

§ 2. TEORIJA FUNKCIONALA GUSTOĆE

2.1. Thomas-Fermijev model

Za potrebe Thomas-Fermijeva modela, preteče teorije funkcionala gustoće, kinetička energija osnovnog stanja sustava opisuje se putem elektronske gustoće sustava neinteragirajućeg elektronskog oblaka pretpostavljajući da se dobiveni egzaktni opis kinetičke energije može koristiti za lokalni opis nehomogenih sustava kao što su atomi. Prvo se definiraju rješenja koja predstavljaju svojstvene funkcije N -elektronskog hamiltonijana uz uvođenje periodičnih uvjeta u smjerovima koordinatnih osi na način

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

$$\Psi_i(r_i + l) = \Psi_i(r_i), i \in \{x, y, z\} \quad (2.1)$$

Jednoelektronske vlastite funkcije tako definiranog sustava oblika su

$$\phi(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{l^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

pri čemu moraju biti zadovoljeni uvjeti

$$k_x = \frac{2\pi}{l} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{l} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{l} n_z$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Problemu se dalje pristupa u okviru Hartree-Fockova modela pomoću kojeg se nedegenerirano osnovno stanje sustava zatvorene ljuske definirano jednom Slaterovom determinantom može reprezentirati putem matrice gustoće funkcija oblika (2.2) na način

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') = \frac{2}{V} \sum_{\substack{|\mathbf{k}| < k_F \\ |\mathbf{k}|=0}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (2.3)$$

što se u slučaju velikog broja funkcija potrebnih za opis sustava može zapisati zamjenom sumacije s integracijom

$$\begin{aligned}\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{4\pi^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \iint e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \sin\theta d\theta d\phi\end{aligned}\quad (2.4)$$

Ako se uzme $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, iz relacije (2.4) slijedi

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\quad (2.5)$$

U okviru formalizma matrica gustoće Hartree-Fockova modela, uz zanemarivanje doprinosa izmjene elektrona, ukupna energija danog sustava je oblika

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\quad (2.6)$$

Nepoznat funkcional u definiciji (2.6) je eksplicitan oblik Thomas-Fermijevog funkcionala kinetičke energije koji je određen na način

$$T_{TF}[\rho] = \int [\nabla_r^2 \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] |_{\mathbf{r}' = \mathbf{r}} d\mathbf{r}\quad (2.7)$$

Evaluacijom izraza (2.7) uz supstituciju $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$, $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ slijedi konačni oblik Thomas-Fermijevog funkcionala kinetičke energije

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \approx 2,871\quad (2.8)$$

Funkcional (2.8) dalje se koristi u okviru varijacijskog principa, uz ograničenje

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

koje je kasnije zadržano kao jedno od definicijskih svojstava elektronske gustoće; za dobivanje aproksimativne elektronske gustoće osnovnog stanja, procjenu energije osnovnog stanja,...³

U konačnici, Thomas-Fermijev model omogućava samo grubi opis atoma pomoću elektronske gustoće zbog brojnih aproksimacija, a nailazi se i na dodatne probleme zbog nedostatka teorijskog opravdanja uporabe elektronske gustoće i primjene varijacijskog principa nad elektronskom gustoćom.⁷

2.2. Elektronska gustoća

Pristup teorije funkcionala gustoće temelji se na zamjeni elektronske valne funkcije, funkcije $4N$ varijabli, elektronskom gustoćom ovisnom o samo 3 prostorne koordinate znatno smanjujući dimenzionalnost danog problema.³ Po definiciji, elektronska gustoća je nenegativna funkcija određena s

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N$$

ili ekvivalentno

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_s \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, \dots, s_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.9)$$

gdje je Ψ prostorni dio elektronske valne funkcije.^{3,8} Prema definiciji (2.9), pretpostavlja se da je operator elektronske gustoće oblika³

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

Dokaz predložene definicije operatora (2.10) započinjemo s raspisom očekivane vrijednosti istog

$$\langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$$

Pošto su elektroni međusobno ekvivalentni slijedi

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \Psi \rangle \\ &= N \sum_s \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, \dots, s_N)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= N \sum_s \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, \dots, s_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned}$$

Dobiveni rezultat je u skladu s definicijom (2.9) odnosno

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Nadalje, izraz (2.11) želimo primijeniti za reprezentaciju prostornog dijela elektronske valne funkcije opisanog jednom Slaterovom determinantom, pošto će to biti potrebno u okviru Kohn-Shamova pristupa (vidi poglavlje 2.5). N -elektronska Slaterova determinanta spinskih orbitala može se prikazati u obliku

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

gdje je \mathcal{P}_n operator koji generira n -tu permutaciju elektrona označenih sa $1, \dots, N$, a p_n je broj zamjena potrebnih da se dobije n -ta permutacija.¹¹ Uvrštavanjem danog raspisa u izraz (2.11) slijedi

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \Psi \rangle \\ &= \frac{N}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \int \cdots \int \mathcal{P}_i \{\varphi_1^*(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N^*(\mathbf{x}_N)\} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \\ &\quad \mathcal{P}_j \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

Integriranjem dobivenog izraza s obzirom na elektrone $2, \dots, N$, uz pretpostavku da $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ čine ortonormirani skup valnih funkcija, dobiva se 0 kada navedeni elektroni ne pripadaju orbitalama istog indeksa, tj. rezultat različit od 0 kada je $i = j$ dajući

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \int \cdots \int \mathcal{P}_i \{\varphi_1^*(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N^*(\mathbf{x}_N)\} \\ &\quad \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \mathcal{P}_i \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$

S obzirom na sumu $N!$ permutacija, elektron 1 bit će pridružen svakoj od valnih funkcija φ_i $(N-1)!$ puta. Zbog ortonormiranosti skupa valnih funkcija, integracija s obzirom na elektrone $2, \dots, N$ dati će faktor 1, tj.¹¹

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(N-1)!}{(N-1)!} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \varphi_i \rangle$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.13)$$

Značaj rezultata (2.13) je u lakšem pristupu izračunu elektronske gustoće valne funkcije opisane Slaterovom determinantom u odnosu na osnovnu definiciju (2.9).³

2.3. Hohenberg-Kohnovi teoremi

Prvi Hohenberg-Kohnov teorem u originalnoj formulaciji glasi da je vanjski potencijal jedinstveni funkcional elektronske gustoće do na aditivnu konstantu⁵ ili ekvivalentno da za sustav s nedegeneriranim osnovnim stanjem, elektronska gustoća određuje vanjski potencijal do na aditivnu konstantu i pritom određuje broj elektrona u sustavu.³

Dokaz prvog teorema provodi se metodom *reductio ad absurdum*. Pretpostavimo da postoje dva općenita različita potencijala v_a i v_b , koji odgovaraju istoj elektronskoj gustoći osnovnog stanja promatranog sustava, a da pritom nisu različiti do na aditivnu konstantu. Razlika za više od aditivne konstante podrazumijeva da je razlika potencijala $v_a(\mathbf{r})$ i $v_b(\mathbf{r})$ ovisna o \mathbf{r} . Neka su \hat{H}_a i \hat{H}_b N -elektronski hamiltonijani koji odgovaraju vanjskom potencijalu v_a odnosno v_b , a $\Psi_{0,a}$ i $E_{0,a}$ odnosno $\Psi_{0,b}$ i $E_{0,b}$ normirane elektronske valne funkcije osnovnog stanja i energije osnovnih stanja pripadnih elektronskih hamiltonijana. Primjenom varijacijskog principa (1.6), pošto je $\Psi_{0,a} \neq \Psi_{0,b}$, slijedi stroga nejednakost

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a | \Psi_{0,b} \rangle = \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle$$

$$= \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle + \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle \quad (2.14)$$

Kako se hamiltonijani \hat{H}_a i \hat{H}_b razlikuju samo u članovima vanjskog potencijala, želimo raspisati očekivanu vrijednost njihove razlike s obzirom na $\Psi_{0,b}$

$$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^N (v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i))$$

Općenito, ako je $B(\mathbf{r}_i)$ funkcija položaja i -tog elektrona, tada za N -elektronski sustav vrijedi

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N B(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int |\Psi|^2 B(\mathbf{r}_i) d\tau \quad (2.15)$$

Pošto su elektroni međusobno neraspoznatljivi, svaki član u prethodnoj sumi ima istu vrijednost. Integriranjem dobivenog izraza preko prostornih i spinskih koordinata elektrona indeksa različitih od 1 slijedi

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_{i=1}^N B(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= N \int |\Psi|^2 B(\mathbf{r}_1) d\tau = \int \rho(\mathbf{r}_1) B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ \langle \Psi | \sum_{i=1}^N B(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= \int \rho(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Primjenom (2.16) u relaciji (2.14) slijedi

$$\begin{aligned} E_{0,a} &< \langle \Psi_{0,b} | \sum_{i=1}^N (v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)) | \Psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \\ E_{0,a} &< \int \rho_{0,b} (v_a(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + E_{0,b} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Zamjenom indeksa dobiva se tvrdnja analogna (2.17). Pošto je po pretpostavci $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$, zbrajanjem (2.17) i tvrdnje sa zamijenjenim indeksima dobiva se

$$E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a} \quad (2.18)$$

Svođenjem na kontradikciju, očito je da dva različita vanjska potencijala ne mogu odgovarati istom osnovnom stanju, tj. elektronska gustoća osnovnog stanja određuje vanjski potencijal do na aditivnu konstantu.^{3,8} Zbog toga možemo energiju osnovnog stanja tretirati kao funkcional elektronske gustoće

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (2.19)$$

pri čemu v naznačuje ovisnost o vanjskom potencijalu $v(\mathbf{r})$. Uzimanjem očekivanih vrijednosti energijskih doprinosa elektronskoj energiji osnovnog stanja iz čistog elektronskog hamiltonijana, uz raspis srednjeg člana preko (2.16), slijedi

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$$

$$\begin{aligned}
&= \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \\
&= \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0]
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Valja primijetiti da je F_{HK} funkcional neovisan o vanjskom potencijalu, tj. to je univerzalni funkcional koji je primjenjiv na sve sustave.³ Problem s uporabom univerzalnog funkcionala je pronalazak njegovog eksplicitnog oblika, točnog ili aproksimativnog. Metodu da se taj problem djelomično zaobiđe uveli su Walter Kohn i Lu Jeu Sham (vidi poglavlje 2.6).

Drugi Hohenberg-Kohnov teorem analogan je varijacijskom principu za valne funkcije. Neka je ρ_{tr} probna elektronska gustoća. Ako za ρ_{tr} postoji vanjski potencijal v_{tr} koji odgovara antisimetričnoj valnoj funkciji, tada vrijedi $E_v[\rho_{\text{tr}}] \geq E_v[\rho_0]$,^{3,5} gdje je E_v funkcional energije iz (2.19). Primjenom varijacijskog principa na neku probnu valnu funkciju slijedi

$$\langle \Psi_{\text{tr}} | \hat{H} | \Psi_{\text{tr}} \rangle = \langle \Psi_{\text{tr}} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi_{\text{tr}} \rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0]$$

Pošto su očekivane vrijednosti kinetičke i potencijalne energije funkcionali elektronske gustoće, iz prethodnog izraza slijedi

$$T[\rho_{\text{tr}}] + V_{ee}[\rho_{\text{tr}}] + \int \rho_{\text{tr}}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \tag{2.21}$$

odnosno

$$E_v[\rho_{\text{tr}}] \geq E_v[\rho_0] \tag{2.22}$$

Oba teorema mogu se poopćiti na sustave s degeneriranim osnovnim stanjem.¹² Naravno, navedena razmatranja vrijede samo ako promjena u vanjskom potencijalu utječe na elektronsku valnu funkciju odnosno elektronsku gustoću osnovnog stanja promatranog sustava. Neki od tipičnih protuprimjera bili bi postojanje beskonačne barijere konačne širine koja odvaja čestice od okoline ili postojanje razlike između dvaju potencijala samo u točkama gdje valna funkcija osnovnog stanja iščezava (pr. potencijal δ -oblika), ali pošto su takvi primjeri nefizikalni, valjanost Hohenberg-Kohnovih teorema može se pretpostaviti za sve tipične molekulske sustave od interesa.¹²

2.4. Levyjev pristup ograničenog pretraživanja

Elektronska gustoća definira se kao v -reprezentativna ako joj odgovara vanjski potencijal, ne nužno Coulombov, koji pripada antisimetričnoj valnoj funkciji. Pošto se Hohenberg-Kohnovi teoremi, bilo za sustave s nedegeneriranim ili za sustave s degeneriranim osnovnim stanjem, odnose na v -reprezentativne elektronske gustoće, varijacijski princip (2.22) ovisan je o izboru probne elektronske gustoće.³ Problem je u nepoznavanju općih uvjeta koje zadovoljavaju v -reprezentativne elektronske gustoće, ali se sa stajališta primjene taj problem može izbjeći prelaskom na N -reprezentativnost, tj. uporabom elektronskih gustoća koje su dobivene iz antisimetričnih valnih funkcija.⁷

Neka su Ψ_0 i ρ_0 valna funkcija osnovnog stanja nekog sustava i pripadna elektronska gustoća zasebno, a Ψ_{ρ_0} valna funkcija koja integracijom daje istu elektronsku gustoću ρ_0 . Po varijacijskom principu vrijedi

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \geq E_0$$

Raspisom očekivane vrijednosti energije N -elektronskog sustava slijedi

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (2.23)$$

iz čega je očito da od svih mogućih probnih valnih funkcija, samo Ψ_0 minimizira očekivanu vrijednost $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. Usporedbom relacije (2.23) s (2.20) vidimo da je desna strana jednaka univerzalnom funkcionalu definiranom za bilo koju v -reprezentativnu elektronsku gustoću, odnosno

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.24)$$

Pošto se definicija (2.24) ne poziva na uvjet v -reprezentativnosti, domena funkcionala $F_{\text{HK}}[\rho_0]$ može se proširiti na N -reprezentativne elektronske gustoće definirajući općenitiji funkcional

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.25)$$

što uz (2.24) za svaku v -reprezentativnu elektronsku gustoću ρ_0 daje

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = F[\rho_0] \quad (2.26)$$

Konačni postupak za minimizaciju energije, počevši od varijacijskog principa, može se zapisati kao

$$\begin{aligned}
E_0 &= \min_{\Psi} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\
&= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \right\} \\
&= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.27)
\end{aligned}$$

Prvi korak predstavlja reprezentaciju varijacijskog principa za prostorni dio elektronske valne funkcije. U drugome koraku unutrašnja minimizacija predstavlja ograničenje na sve antisimetrične valne funkcije koje integracijom daju $\rho(\mathbf{r})$, koja je dalje podvrgnuta minimizaciji na temelju pretraživanja elektronske gustoće. Sažetije zapisano

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = \min_{\rho} E[\rho] \quad (2.28)$$

Na taj način, znatno je pojednostavljen pristup minimizaciji energije dan Hohenberg-Kohnovim teoremom uklaňanjem nužnog uvjeta v -reprezentativnosti, ali dani pristup općenito ne daje uvid u način pretraživanja antisimetričnih valnih funkcija koje odgovaraju traženoj elektronskoj gustoći. Dodatan problem je aproksimacija univerzalnog funkcionala $F[\rho]$ kao posljedica svođenja elektronske valne funkcije Ψ na funkciju 3 prostorne varijable.³

2.5. Kohn-Shamov pristup

Umjesto traženja eksplicitnog izraza za funkcional $F[\rho]$, cilj Kohn-Shamova pristupa je opisati referentni višestični sustav iste elektronske gustoće kao i osnovno stanje promatranog sustava, ali da su pritom elektroni neinteragirajući. Tako se dolazi se do lakšeg načina za izračun doprinosa kinetičke energije i elektron-elektron repulzivnog potencijala uz zasebno razmatranje korekcijskog člana koji nastaje zbog interakcije čestica u realnom sustavu.

Zanemarivanjem repulzivnog člana elektron-elektron interakcija iz hamiltonijana (1.3) dobiva se hamiltonijan pripadnog referentnog sustava neinteragirajućih čestica

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{KS}} \quad (2.29)$$

gdje je \hat{h}_i^{KS} jednoelektronski Kohn-Shamov hamiltonijan. Za ovakav sustav, valna funkcija osnovnog stanja dana je egzaktno s

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N) \quad (2.30)$$

pri čemu su φ_i energijski najniži vlastiti vektori pripadnih jednoelektronskih Kohn-Shamovih hamiltonijana³

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.31)$$

Ako je valna funkcija referentnog sustava egzaktno određena s (2.30), potrebno je pokazati da je to ujedno i vlastiti vektor hamiltonijana referentnog sustava, \hat{H}_s . Primjenom danog hamiltonijana na Hartreejev produkt funkcija φ_i slijedi

$$\begin{aligned} \hat{H}_s\{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{KS}}\{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Na temelju činjenice da hamiltonijan referentnog sustava komutira s permutacijskim operatorom \mathcal{P}_n i koristeći jednadžbu vlastitih vrijednosti hamiltonijana (1.5) slijedi

$$\begin{aligned} \hat{H}_s \Psi_s &= \hat{H}_s \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \hat{H}_s \mathcal{P}_n \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \hat{H}_s \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \Psi_s \end{aligned} \quad (2.33)$$

Referentni sustav egzaktno je reprezentativan jednom Slaterovom determinantom pa primjenom izraza (2.13) slijedi

$$\rho_o(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.34)$$

pošto se metoda temelji na odabiru referentnog sustava iste elektronske gustoće kao i promatrani sustav. Dalje raspisujemo univerzalni funkcional $F[\rho]$ imajući na umu Levyjev pristup ograničenog pretraživanja³

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] - T_s[\rho] + J[\rho] - J[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \end{aligned}$$

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.35)$$

gdje je $T_s[\rho]$ član kinetičke energije referentnog sustava, $J[\rho]$ član klasičnog Coulombova odbijanja, a $E_{xc}[\rho]$ funkcional izmjene i korelacije.

Pošto je referentni sustav reprezentativan skupom ortonormiranih valnih funkcija (tzv. Kohn-Shamovim orbitalama), izraz $E[\rho]$ za promatrani sustav može se, primjenom Slater-Condonovih pravila⁸ za izračun $T_s[\rho]$, zapisati na način^{3,8}

$$\begin{aligned} E[\rho] &= F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_s \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i, s) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i, s) d\mathbf{r}_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho] - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\alpha}|} d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dobiveni izraz za izračun elektronske energije sastoji se od 3 lako izračunljiva člana, ako su elektronska gustoća i njezina dekompozicija poznate, te korekcijskog člana. Dosad nije uvedena niti jedna dodatna aproksimacija van Born-Oppenheimerove aproksimacije i zanemarivanja relativističkih efekata te je u okviru toga Kohn-Shamov pristup precizan do na izbor funkcionala izmjene i korekcije. Bitno je naglasiti da je Kohn-Shamov pristup primjenjiv i na sustave slobodnih elektrona koji nisu dio molekula ili atoma te je u takvim slučajevima pristup egzaktan.⁷

Osim opisa $E_{xc}[\rho]$, preostaje uspostaviti način dobivanja Kohn-Shamovih orbitala. Ono što je nepoznato u hamiltonijanu (2.29) je v_s , tj. efektivni potencijal referentnog sustava bez kojeg nemamo potpuni opis referentnog sustava i pripadnih jednoelektronskih Schrödingerovih jednadžbi. Postoji nekoliko pristupa kako doći do v_s : uobičajeni način je metodom Lagrangeovih neodređenih multiplikatora,³ ali u ovom radu bit će prikazan nešto jednostavniji pristup koji vodi do istih rezultata. Po uzoru na primjene u sklopu orbitalnog DFT formalizma,^{13,14} uvodi se adijabatska poveznica između potpuno interagirajućeg i potpuno neinteragirajućeg sustava putem parcijalno interagirajućeg HK funkcionala na način

$$F^\lambda[\rho] = \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle, \lambda \in [0,1] \quad (2.37)$$

pri čemu je Ψ^λ normirana, antisimetrična valna funkcija koja minimizira $F^\lambda[\rho]$ dok istovremeno odgovara elektronskoj gustoći ρ . Iz definicije (2.37) jasno se vidi

$$F^{\lambda=1}[\rho] = F[\rho], \quad F^{\lambda=0}[\rho] = T_s[\rho]$$

Za svaki vanjski potencijal energija osnovnog stanja određena je s

$$E^\lambda[v] = \min \left\{ F^\lambda[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\}$$

Obratno, energija osnovnog stanja određena je s¹⁵

$$F^\lambda[\rho] = \max \left\{ E^\lambda[v] - \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} \quad (2.38)$$

Potencijal koji maksimizira izraz (2.38) dan je s

$$\frac{\delta F^\lambda[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -v^\lambda[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

dok je traženi vanjski potencijal referentnog sustava dan s

$$\begin{aligned} v_s[\rho_0](\mathbf{r}) &= v^{\lambda=0}[\rho_0](\mathbf{r}) \\ &= v^{\lambda=1}[\rho_0](\mathbf{r}) + \left(v^{\lambda=0}[\rho_0](\mathbf{r}) - v^{\lambda=1}[\rho_0](\mathbf{r}) \right) \end{aligned}$$

$$= v^{\lambda=1}[\rho_0](\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F^{\lambda=1}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \frac{\delta F^{\lambda=0}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)$$

Uvođenjem derivacije funkcionala (2.37) s obzirom na ρ slijedi

$$v_s[\rho_0](\mathbf{r}) = v_{\text{Ne}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.40)$$

Uvrštavanjem izraza (2.40) u (2.33) slijedi izraz za određivanje Kohn-Shamovih orbitala do postizanja samousklađenosti

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.41)$$

Temeljem iterativnog rješavanja jednadžbi oblika (2.41), moguće je odrediti elektronsku energiju osnovnog stanja prema (2.36). U praktičnom pogledu, izraz (2.36) tipično se preoblikuje na način da se zaobiđe redundantni izračun djelovanja Laplaceova operatora na Kohn-Shamove orbitale i iskoriste se dobivene vlastite vrijednosti jednoelektronskih hamiltonijana

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_s | \varphi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_s | \varphi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s \right| \varphi_i \right\rangle + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | v_s | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

U prvom članu prepoznavamo sumu svojstvenih vrijednosti jednoelektronskih Kohn-Shamovih hamiltonijana, a raspisom zadnjeg člana prema (2.40) slijedi

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| v_{\text{Ne}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}} \right| \varphi_i \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$-\left(\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right)$$

Konačnim sređivanjem slijedi^{3,12}

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

Premda je dimenzionalnost problema ponovno povećana uvođenjem Kohn-Shamovih orbitala, one nemaju fizikalnu interpretaciju već služe za pretraživanje elektronskih gustoća prilikom određivanja elektronske gustoće osnovnog stanja sustava te uklanjaju potrebu za određivanjem oblika univerzalnog funkcionala $F_{HK}[\rho]$ odnosno $F[\rho]$.^{3,8}

2.6. Funkcionalni izmjene i korelacije

Najjednostavniji sustav za koji je egzaktno poznat izmjensko-korelacijski funkcional, je model homogenog elektronskog plina koji je opisan i u originalnom radu u kojem su predstavljeni temelji Kohn-Shamova pristupa.^{3,7} Takav pristup predstavlja temelj aproksimacije lokalne gustoće (engl. *Local Density Approximation*, LDA) koja je redovito primjenjiva za sustave periodičnih struktura, npr. metala, ali je u potpunosti neprihvatljiva za opis molekula za koje elektronska gustoća značajno varira u prostoru.⁷ U okviru LDA pristupa, izmjensko-korelacijska energija je oblika

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

gdje je ε_{xc} izmjensko-korelacijska energija po čestici homogenog elektronskog plina separabilna na doprinose izmjenske odnosno korelacijske komponente ε_{xc} na način

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.44)$$

Izmjenski doprinos izrazu (2.44) poznat je egzaktno kao Slaterov izmjenski funkcional, dok je funkcional korelacijske energije naknadno određen Monte-Carlo simulacijama. Dodatno unaprjeđenje aproksimacije lokalne gustoće je razdvajanje elektronske gustoće s obzirom na spin elektrona

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

dajući tzv. aproksimaciju lokalne-spin gustoće (engl. *Local Spin-Density Approximation*, LSDA) čime izraz (2.43) poprima ovisnost o ρ_α odnosno ρ_β

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

Idući korak koji se prirodno nameće je uporaba LSDA odnosno LDA kao prvi član u razvoju Taylorova reda

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{\alpha, \beta} \int C_{xc}^{\alpha, \beta}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\alpha}{\rho_\alpha^{2/3}} \frac{\nabla \rho_\beta}{\rho_\beta^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \end{aligned} \quad (2.47)$$

što je poznato pod nazivom aproksimacija gradijentnog razvoja (engl. *Gradient Expansion Approximation*, GEA). Međutim, uvođenjem gradijenata elektronske gustoće dolazi do narušenja mogućnosti fizikalne interpretacije problema i pogoršanja preciznosti, a tom problemu pribjegava se tzv. poopćenom gradijentnom aproksimacijom (engl. *Generalized Gradient Approximation*, GGA), u sklopu koje se uvode brojni parametri koji nemaju fizikalno značenje, ali doprinose lakšem i preciznijem određivanju E_{xc} . Općenito je energija izmjene i korelacije izražena preko GGA oblika

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

pri čemu je E_{xc}^{GGA} također separabilan funkcional, odnosno zasebno se konstruiraju i kombiniraju funkcionali izmjenškog i korelacijskog dijela, E_{xc} . Razvijen je veliki broj GGA funkcionala, a kasnije i meta-GGA funkcionala, koji predstavljaju temelj današnje računalne kemije zbog primjene u tzv. hibridnim funkcionalima.

Hibridni funkcionali napravljeni su znajući da se Hartree-Fockovom metodom izmjenjska energija može egzaktno opisati, do na izbrog osnovnog skupa, a kojoj se pridodaju dodatni članovi kao parametrizirani doprinosi LSD odnosno LSDA funkcionala i funkcionala koji pripadaju skupini GGA funkcionala kao što su B, B88, PW91, LYP, ... Jedan od čestih hibridnih funkcionala u uporabi je B3LYP funkcional (engl. *Becke 3-parameter Lee-Yang-Parr*)⁷

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA} \quad (2.49)$$

pri čemu je E_x^{LSDA} izmjenska energija iz LSDA, $E_{xc}^{\lambda=0}$ HF doprinos energije izmjene, E_x^{B88} Beckeov izmjenski funkcional, E_c^{LYP} LYP (engl. *Lee-Yang-Paar*) korelacijski funkcional te E_c^{LSDA} korelacijska energija iz aproksimacije lokalne spin-gustoće. Parametri a , b i c optimizirani su prema eksperimentalnim podacima.⁷

2.7. Grimmeova D3 disperzna korekcija

Kao nadogradnja nad hibridnim funkcionalima, primijenjenih u okviru Kohn-Shamovog formalizma, često se uvodi korekcija za disperzne interakcije odnosno dugodosežne nevezne interakcije koje su neophodne za postizanje tzv. kemijske točnosti prilikom modeliranja većih sustava.

Grimmeov pristup D3 disperzne korekcije temelji se na uvođenju korekcije nakon provođenja Kohn-Shamova pristupa pri čemu se u obzir uzimaju dvočlane i tročlane interakcije unutar promatranog sustava

$$E_0 = E_{DFT} - E_{disp}, \quad E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (2.50)$$

Kako bi se izbjegle pogrešne korekcije za male udaljenosti atoma i korekcije dvostrukog prebrojavanja, uvode se atenuacijske funkcije oblika

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/(s_{r,n}R_{0,AB}))^{-\alpha_n}} \quad (2.51)$$

gdje je r_{AB} internuklearna udaljenost atoma A i B , $s_{r,n}$ faktor skaliranja ovisan o redu korekcije, $R_{0,AB}$ limitirajuća udaljenost, a α_n podesivi parametar koji određuje oblik prigušujuće funkcije.

Korekcija za dvočlane interakcije oblika je

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.52)$$

dok je korekcija za tročlane interakcije oblika

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC} \quad (2.53)$$

U izrazu (2.52) s_n su globalni skalirajući faktori ovisni o odabiru DFT-metode koji osiguravaju ispunjenje asimptotskih rubnih uvjeta, C_n^{AB} prosječni disperzijski koeficijent n -tog reda za par atoma AB , a r_{AB} internuklearna udaljenost atoma A i B . U (2.53) E^{ABC} je tzv. Axilrod-Teller-Mutov disperzijski član za tročlani doprinos atoma A , B i C , a \bar{r}_{ABC} geometrijski prosjek internuklearnih udaljenosti za sve parove atoma iz skupa ABC . Bitna razlika od DFT-D3 metode u odnosu na DFT-D2 je dobivanje disperzijskih koeficijenata C_n^{AB} putem *ab initio* vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće (engl. *Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT) naspram empirijski dobivenih parametara. U tome slučaju koeficijenti 6-tog reda C_6^{AB} su dobiveni *ab initio* iz kojih se rekurzivno određuju disperzijski koeficijenti viših redova; ostali semiempirijski parametri također se određuju rekurzivno. Prednost DFT-D3 metode je to što je iznos korekcije neovisan o DFT metodi, a tipično korekcija za tročlane disperzne interakcije nije nužna pošto ona doprinosi 5-10% iznosa ukupne korekcije.¹⁶

2.8. Becke-Johnsonovo prigušenje

Idući korak u unaprjeđenju opisa Londonovih disperznih interakcija nad DFT-D i DFT-D3 metodama je uvođenje tzv. Becke-Johnsonovog prigušenja (engl. *Becke-Johnson damping*).

Premda se u slučaju pravilnog podešavanja slobodnih parametara u okviru DFT-D i DFT-D3 metoda ne nailazi na problem s uporabom standardnih atenuacijskih funkcija, kao što je npr. oblik (2.51), svejedno je prisutan problem njihovog nepravilnog asimptotskog ponašanja.¹⁷ Naime, za $R_{0,AB} \rightarrow 0$ vrijednost izraza (2.52) teži k 0 umjesto postizanja konačne vrijednosti¹⁸ što se zaobilazi drugačijim definiranjem dvoatomskih doprinosa korekcije elektronskoj energiji (2.52) na način¹⁷

$$E_{disp}^{D3(BJ)} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \left(s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{0,AB})]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{0,AB})]^8} \right) \quad (2.54)$$

pri čemu je atenuacijska funkcija definirana tako da je

$$f(R_{0,AB}) = a_1 R_{0,AB} + a_2 \quad (2.55)$$

Za metode koje ne koriste Becke-Johnsonovo prigušenje, limitirajuća udaljenost $R_{0,AB}$ definira se pomoću empirijskih vrijednosti van der Waalsovih radijusa, atomskih radijusa ili se definira tako da je prvi red korekcije elektronske energije za par atoma A i B jednak određenoj graničnoj

vrijednosti energije.¹⁶ Kao poboljšanje nad prethodnim definicijama, pokazalo se definiranje $R_{0,AB}$ na način

$$R_{0,AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (2.56)$$

pri čemu su C_6^{AB} i C_8^{AB} prosječni disperzijski koeficijenti 6. i 8. reda definirani u okviru DFT-D3 metode.¹⁷

S takvo redefiniranim korekcijama u okviru DFT-D3(BJ) metode, unatoč uvođenju dodatnih empirijskih parametara, postiže se dodatno unaprjeđenje rezultata pogotovo u vidu termodinamičkih veličina za sustave za koje su relevantne nekovalentne interakcije kao što su nekovalentno vezani odnosno asociirani kompleksi te sustavi sa značajnim doprinosom intramolekularnih disperzijskih efekata.¹⁷

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23** (1927) 542–548.
2. E. Fermi u N. H. March (ur.), *Self-Consistent Fields in Atoms*, Elsevier, 1975, str . 205–213.
3. R. Paar, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1994
4. L. Spruch, *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991) 151–209.
5. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864–B871.
6. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133–A1138.
7. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2001
8. I. N. Levine, *Quantum Chemistry, 7th ed.*, Pearson Education, New York, 2014
9. D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007
10. D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics : Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, 2009
11. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, 1996
12. E. Engel, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011
13. S. Kümmel, L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80** (2008) 3–60.
14. J. Harris, *Phys. Rev. A* **29** (1984) 1648–1659.
15. E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24** (1983) 243–277.
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
17. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32** (2011) 1456–1465.
18. A. Koide, *J. Phys. B* **9** (1976) 3173–3183.