

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Curso Estructura de la Materia 3

Qué objetivo planteamos desde el comienzo?

Encontrar la mejor aproximación a la solución variacional del problema de muchos cuerpos.

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle,$$

Qué utilizamos hasta aquí?

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad \mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$$

HF;

Möller Plesset, CI, (en Aproximación BO)

Qué necesitamos?

Resolver la complejidad intrínseca de la **correlación electrónica** en sistemas cuánticos de muchos cuerpos (átomos, moléculas, materiales) en forma precisa y a bajo costo a medida que el número de átomos, y en consecuencia el de electrones, aumenta .

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

$$\hat{H} = \sum_i^n \left(T_i - \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}} \right) + \sum_{i,j}^n \frac{1}{r_{ij}} \longrightarrow E, \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$$

- Must include spin: $\otimes \text{SU}(2)$.
- $3n$ electronic coordinates. Complexity grows exponentially with that number.
- Solutions need to be antisymmetric with respect to particle exchange.

“the difficulty is only that the exact application of these laws lead to equations much too complicated to be soluble”



- Se conocen soluciones analíticas solamente para algunos casos.
- Buscamos soluciones numéricas.

DFT: La Teoría del Funcional de la Densidad es una formulación alternativa de la mecánica cuántica en la que la magnitud básica es la **densidad electrónica** $\rho(\mathbf{r})$, y no la función de onda.

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

es la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones en el volumen. d^3r

Definida positiva en todo el espacio y satisface:

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

VENTAJA: depende sólo de 3 coordenadas espaciales

Ya hemos escrito previamente la **energía** del estado fundamental en términos de la **densidad electrónica en lugar de utilizar la función de onda**, la energía es también **funcional** de la **densidad electrónica**

PRIMEROS INTENTOS

Thomas Fermi (1927), Gas de electrones no interactuantes
Propusieron un funcional para la energía cinética

$$T_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

La energía correspondiente a un átomo es

$$E_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

La densidad *correcta* corresponde a la minimización de E_{TF} bajo la condición

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

El modelo es *regular* en electrones de valencia de estructuras periódicas en metales.

Si bien para **moléculas** se modifica el segundo término de E_{TF}

El modelo falló al aplicarlo a moléculas: **NO aparecen unidas. NO hay enlaces!!!!**

Hohenberg y Kohn revisitaron en 1964 el modelo TF

- Teoría de Hohenberg y Kohn: mostraron *que la energía es un funcional de la densidad* para cualquier sistema, y además, la **densidad** correspondiente al **estado fundamental** del sistema minimiza ese funcional.
- Kohn (físico) recibe el NOBEL de Química en 1998

Hamiltoniano modelo

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext},i} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

V_{ext} \equiv potencial externo, local, **atracción entre electrones y núcleos**, en el caso de interés. Puede ser cualquier potencial externo, *i.e.* un potencial electrostático que represente un campo eléctrico.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Dado un conjunto arbitrario de electrones que se mueven bajo la influencia de un potencial externo, $v(r)$ y de la repulsión coulombiana

V_{ext} es la suma de la atracción coulombiana con los núcleos, y eventualmente, otro campo externo.

La función de onda del estado fundamental,

$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N)$, con $(x_i = r_i, s_i)$, coordenadas espaciales y de spin, y no degenerada define la densidad electrónica del estado fundamental.

$$\rho_0(\mathbf{r}) \equiv N \int \prod_{i=2}^N d^3 \mathbf{r}_i |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2,$$

Que es claramente funcional de V_{ext}

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

(Suponiendo que existe un estado fundamental para el sistema en estudio)

Teorema 1: para cada potencial externo V_{ext} , **existe** un único estado fundamental, y para cada estado fundamental una única densidad electrónica, ρ .

- **Dem.** x el absurdo: Suponer que 2 potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} , que difieren entre sí en más de una constante (**Lieb**) y generan la misma densidad ρ . Tendríamos 2 Hamiltonianos, uno para cada potencial y dos funciones de onda diferentes, ψ y ψ' para representar el estado fundamental.

i)- suponiendo ψ' función de prueba del Hamiltoniano no primado, se obtiene

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r},$$

ii)- suponiendo ψ función de prueba del Hamiltoniano primado, se obtiene

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r},$$

Significa: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0,$

Contradicción, por suponer que potenciales diferentes generan la misma densidad

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

- Entonces ρ define la configuración electrónica y $V_{ext} = V_{Ne}$, y por lo tanto las propiedades del estado fundamental, las energías cinética, potencial y total. Finalmente se puede escribir la energía total:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho],$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}.$$

V- representabilidad

$$E(\rho) = E(\rho, V_{ext})$$

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \geq E(\rho_0)$$

El funcional de interacción **electrón-electrón** es

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho].$$

Independiente del potencial externo.
Si se tiene su forma explícita se puede aplicar a cualquier sistema.

- $J(\rho)$ interacción coulombiana clásica.

- $E_{ncl}(\rho)$ interacción electrón-electrón **no clásica**, *intercambio y correlación*, E_{xc} .

La forma explícita de los funcionales de energía cinética, de intercambio y correlación es el **desafío DFT**.

Teorema 2: teorema variacional por el cual para toda densidad ρ' , tal que $\int \rho'(r) dr = N$ y $\rho'(r) \geq 0$, en todo el espacio, se cumple que $E[\rho']$ es límite superior para la energía exacta del estado fundamental, $E[\rho'] \geq E_0$.

Unicidad de la solución $E[\rho_0]$.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]$$

Análogo al estado fundamental para la función de onda

Dem. Dado que cada densidad ρ define su propio Hamiltoniano, y existe una única función de onda ψ para el estado fundamental del Hamiltoniano, esta función se puede usar como función de prueba para el Hamiltoniano correspondiente al V_{ext} que define el Hamiltoniano verdadero. Por lo tanto:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho] = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle.$$

Resumen de resultados

- 1- Todas las propiedades del sistema definido por V_{ext} son determinadas por la densidad del estado fundamental, ρ_0 .
- 2-El funcional de la energía alcanza su mínimo absoluto sólo si la densidad es la del estado fundamental, ρ_0 .
- 3- El principio variacional se aplica al estado fundamental.
- 4- DFT fue formulada para sistemas no relativistas y estados no degenerados.
- 5- La funcional **universal** de la densidad, $F_{\text{HK}}(\rho)$, es el desafío DFT

$$E(\rho) = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho].$$

Universalidad de $F_{\text{HK}}(\rho)$

Es universal en el sentido que corresponde a una dada ρ de prueba **v-representable**, independientemente de cuál sea el potencial externo, V_{ext} . no matter what external potential is actually under consideration

Dado que el potencial externo, V_{ext} , define la función de onda, entonces, la elección de V_{ext} define la función de onda Kohn–Sham (y las energías *cinética* y de *intercambio correlación*) y por medio de la densidad electrónica, la función de onda exacta del del Sistema real de muchos electrones interactuantes (y por lo tanto el funcional de correlación exacto).

Esta **solución ideal** corresponde a **la solución exacta** de la ecuación de Schrödinger.

ECUACIONES DE KOHN SHAM (KS)

Kohn y Sham propusieron una forma de solucionar el problema de la deficiencia en la energía cinética de TF

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

← Única cantidad conocida

La aproximación TF no es buena, KS propusieron utilizar la **energía cinética exacta** de un sistema no interactuante con la **condición que la densidad sea idéntica a la del sistema interactuante**.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad \rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r})$$

No es la verdadera. Es la del gas de electrones

Orbitales del sistema no interactuante (ver cuál es la ventaja de **condición** en la densidad)

ECUACIONES DE KOHN SHAM

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho],$$

No es la verdadera

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]).$$

Funcional de intercambio correlación

Energía cinética verdadera

Cómo se define un potencial V_s que provee un determinante de Slater con la misma densidad que el sistema real?

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho]$$

Se aplica el método variacional a esta energía y se preguntan:
qué condición deben cumplir los orbitales

$\{\psi_i\}$

ECUACIONES DE KOHN SHAM

Considerando la condición de ortonormalidad

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

los orbitales deben satisfacer las ecuaciones de Kohn Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$V_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$T[\rho_{\text{exact}}] = \sum_{i=1}^N n_i \langle \phi_i^{\text{NO}} | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i^{\text{NO}} \rangle$$
$$\rho_{\text{exact}} = \sum_{i=1}^N n_i |\phi_i^{\text{NO}}|^2$$
$$N_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N n_i$$

Justificación de la Metodología KS

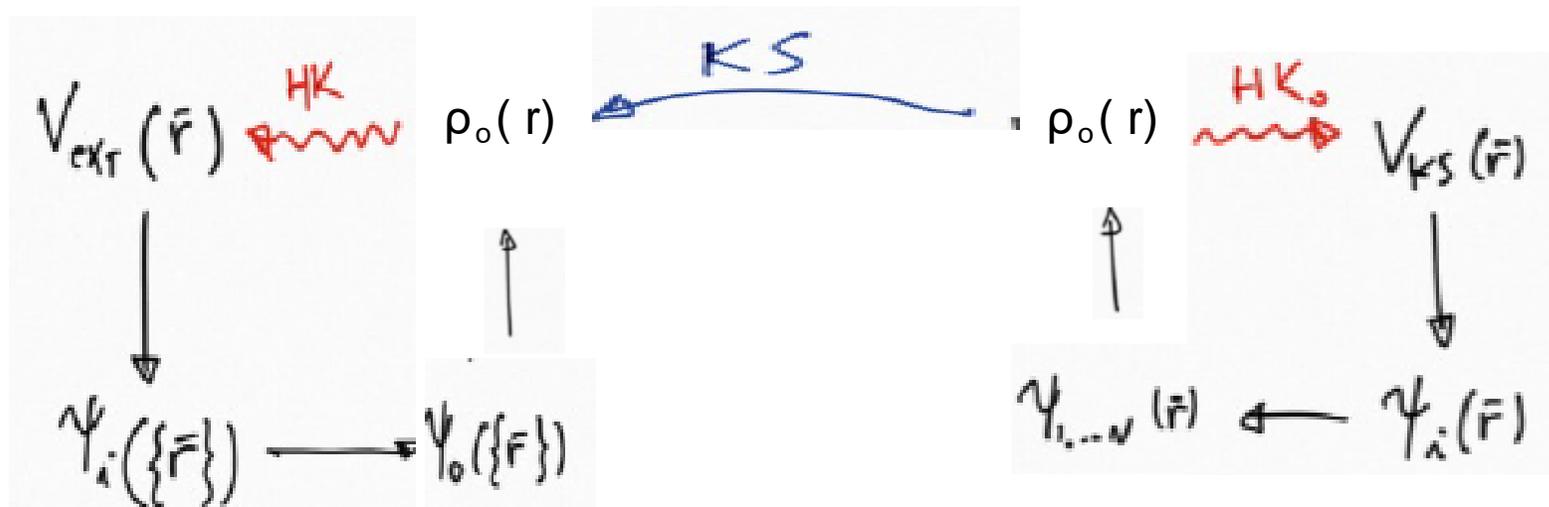
COMENTARIOS

- 1- $V_s = V_s(\rho)$ y por lo tanto la solución de las ecuaciones KS es iterativa
- 2- Definición de potencial de intercambio correlación
- 3- Los orbitales de Kohn Sham no tienen significado físico, son funciones matemáticas. (excepción: el último ocupado es la energía de ionización cambiada de signo)
- 4- si se conoce la forma exacta de V_{xc} los orbitales KS dan la energía exacta.
- 5- el potencial de intercambio correlación es:

$$V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho.$$

6- la introducción de orbitales KS significa volver a un problema de N electrones !!!

Resumen KOHN SHAM (1965)



Se puede reemplazar la densidad del sistema real por la densidad de un sistema “**equivalente**” de electrones no interactuantes

DFT –análisis de la Energía como “funcional” de la densidad V-representable.

$$\rho(x_1) = \langle \phi | \sum_i \Psi_i^+(r) \Psi_i(r) | \phi \rangle = N \int dx_2 \int dx_3 \dots \int dx_N \phi^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho]$$

$$E \leq (\Psi, H\Psi) = \int V(r)\rho(r)dr + (\Psi, (T + W)\Psi)$$

- W: potencial de dos partículas. (V_{ee})
- V (potencial externo): fijo. Para un dado potencial V (por ejemplo V_{Ne}):

$$E = E_V[\rho(r)] \equiv \int V(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]$$

▪ **$F[\rho]$: funcional de la densidad, independiente de V, verifica:**

$$E_0 \leq E_V[\rho(r)]$$

Separación de la interacción de Coulomb de la de “intercambio-correlación”

- Cada elección E_{xc} corresponde a un FUNCIONAL DENSIDAD

$$F[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho(r)],$$

- Hallar E_{xc} exacto **haría** de DFT una teoría de primeros principios

- **La calidad de los resultados DFT depende de cómo se defina E_{xc}**

- Separación de las contribuciones de intercambio y correlación

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\sigma, i, j \\ \text{OCC}}} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

La misma expresión hallada en HF pero usando ahora los orbitales KS, que son funcionales implícitos de la densidad.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

- El desarrollo de métodos en ecuaciones de orbitales lleva a determinación de funcionales aproximados de energía cinética, de intercambio y de correlación.
- La teoría Kohn–Sham está destinada a encontrar el funcional de intercambio-correlación.
- Por ejemplo, para el átomo de Ne, la energía cinética es 128.9 au, la de intercambio -12.1 au, y la de correlación -0.4 au (calculada por métodos de función de onda).
- En general la energía de intercambio-correlación es menor que la cinética en aproximadamente un factor 10.
- La teoría Kohn–Sham es menos sensitiva que la orbital, pero tiene ventaja en el cálculo en la determinación de la correlación.

Diferentes E_{xc}

(1) E_x debe ser libre de autointeracción, *i.e.* para un Sistema de 1 electrón, como HIDRÓGENO, debe cancelar la contribución de Coulomb y la E_c debe ser nula.

(2) Se establece un límite superior para la E_{xc} $E_x[\rho] \geq E_{xc}[\rho] \geq 2.273 E_x^{LDA}[\rho]$

(3) E_x va como r^{-1} , cuando $r \rightarrow \infty$. Por lo tanto, E_{xc} es discontinua como función del número de electrones y la discontinuidad esta en la diferencia entre IP Y AE.

(4) El funcional de correlación, E_c , se debe comportar asintóticamente como

$$-1/200r^{-4}$$

Los funcionales toman la forma

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr$$

Funcionales prácticos en cálculos reales

1- Local density approximation (LDA)

La densidad se modela como la de una gas de electrones con densidad electrónica ρ que se mueven en un *background* de cargas positivas (configuración nuclear)

Idea central

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

Separación de intercambio (X) y correlación (C)

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})).$$

Intercambio de Bloch y Dirac (1927)

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}$$

ϵ_C , funcional de correlación, no hay forma explícita.

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) d\mathbf{r}$$

Funciona bien para sólidos (reproduce distancias interatómicas $\approx 2\%$), pero no para moléculas, subestima las distancias interatómicas un 10 %.

2. Generalized Gradient Approximation (GGA)

- **Mejora importante** : considerar que **las contribuciones de intercambio y correlación dependen no sólo de la densidad sino también de su gradiente**, métodos GGA (Generalized Gradient Approximatrion).
- Muy buenos resultados en moléculas. clusters, sólidos

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r}$$

Incluye electrones alfa y beta
(densidad de spin)

Ejemplo; intercambio de Becke88

$$E_X^{B88}[\rho(\mathbf{r})] = E_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\mathbf{r}$$

$$x = \rho^{-1/3} |\nabla \rho|$$

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

**Correlación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN, aproximación local a la correlación)*

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s(\rho(\mathbf{r}), \zeta)) = \varepsilon_c^o(r_s) + \alpha(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(\zeta=0)} \right] [1 - \beta(r_s) \zeta^4]$$

con

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad \text{y} \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

Fue la primera funcional de correlación propuesta

**Aproximaciones no-locales a la correlación*

Perdew y Wang (1991) → PW91

Lee, Yang y Parr → LYP

Funcionales de Correlación, E_c :

Contienen la parte no coulombiana de V_{ee} + la diferencia entre T y $T(s)$

$$E_C = E_C^{Op} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}$$

$$E_x[\rho] = E_x^{\alpha}[\rho_\alpha] + E_x^{\beta}[\rho_\beta]$$

- VWN**: Vosko, Wilk, and Nusair, **Local** Spin Density (LSD) Correlator $E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$
- LYP**: Lee, Yang, and Parr, **Local y Gradiente**
- Perdew81**: **Local**
- Perdew86**: **Local** + correcciones de **gradiente**
- PW91**: Perdew-Wang, incluye correcciones de **gradiente**
- Becke96**: incluye correcciones de **gradiente**

$$\varepsilon_c^{VWN}[\rho] = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

x_0, b, c son parámetros $X(x) = x^2 + bx + c$ $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ $x = \rho^{1/2}$

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\}$$

a, b, c, d parámetros $\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}$ $\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}$ $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$

Intimidante !!

3- FUNCIONALES Híbridos

Muy buenos pero cálculos más costosos

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA},$$

- Intercambio de HF empleando orbitales KS convergidos.
- α parámetro de fiteo

E_{XC}^{GGA} → Un funcional CGGA

Funcionales híbridas: (1990s)

- Se popularizaron con el éxito de un paper de A. Becke (Density-Functional Thermochemistry.3. The Role of Exact Exchange) de 1993 (+62000 citas, #8 all-time)
- Método muy exitoso en química porque por primera vez se puede usar DFT para termoquímica (barreras, disociación, etc.)
- Mezcla DFT con HF: parte del intercambio es tomado de HF (no se calcula a partir de la densidad local). Fue llamada B3LYP

$$E_x^{\text{B3LYP}} = 0.8E_x^{\text{LDA}} + 0.2E_x + 0.72\Delta E_x^{\text{B88}}$$

$$E_c^{\text{B3LYP}} = 0.19E_c^{\text{VWN3}} + 0.81E_c^{\text{LYP}}$$

- Derivada empíricamente (ajustando parámetros para reducir el error en un conjunto de moléculas).
- Hoy en día hay muchas funcionales de este tipo, derivadas empíricamente o de primeros principios
- Origina el sueño de “chemical accuracy” que se refiere a obtener errores de 1 kcal/mol o menos en energías.
- La mezcla con HFX (X de HF) hace el método mas lento. Igualmente es solo un poco mas lento que HF, pero mucho mas rápido que métodos mas avanzados de función de onda.

Funcionales híbridos más comunes:

B3LYP: Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke\ 88} + CE_C^{LYP} + (1-C)E_C^{VWN}$$

A , B y C son parámetros obtenidos empíricamente de modo que los resultados ajusten 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades electrónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1ra fila

$A=0.80$, $B=0.72$ y $C=0.81$

$$E_X^{Slater} = E_{X\alpha}(\rho_+, \rho_-) = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho_+^{\frac{4}{3}} + \rho_-^{\frac{4}{3}}]$$

B3P86: Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke\ 88} + E_C^{VWN} + CE_C^{P86}$$

A , B y $C = B3LYP$, la E_C no-local correspondiente a Perdew86

B3PW91: Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke\ 88} + E_C^{VWN} + CE_C^{PW91}$$

A , B y $C = B3LYP$, la E_C no-local correspondiente a Perdew-Wang 91

Un poco de la historia:

LDA: (1980s)

- E_{xc} depende solo de la densidad local (punto a punto).
- Primeras aproximaciones, basadas en el gas homogéneo de electrones
- Muy exitosa en sólidos, buenas propiedades estructurales
- Mala termoquímica, energías de cohesión, etc.

GGA: (principios 90s)

- E_{xc} depende además del gradiente local de la densidad
- Mejora propiedades energéticas manteniendo buenas propiedades estructurales
- PBE (1996) paper ([Generalized gradient approximation made simple](#)) +58000 citas (#16 all-time).

Table 6.1 Perdew classification of exchange–correlation functionals

Level	Name	Variables	Examples
1	Local density	ρ	LDA, LSDA, X_{σ}
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP, OPTX, OLYP, PW86, PW91, PBE, HCTH
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ	BR, B95, VSXC, PKZB, TPSS, τ -HCTH
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i>	H+H, ACM, B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0, TPSSh, τ -HCTH-hybrid
5	Generalized RPA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i> <i>Virtual orbitals</i>	OEP2

Fiteo de sus parámetros con cálculos **MP2**. Busca lo mejor entre *densidad* y *función de onda correlacionada*.
Convergencia lenta.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

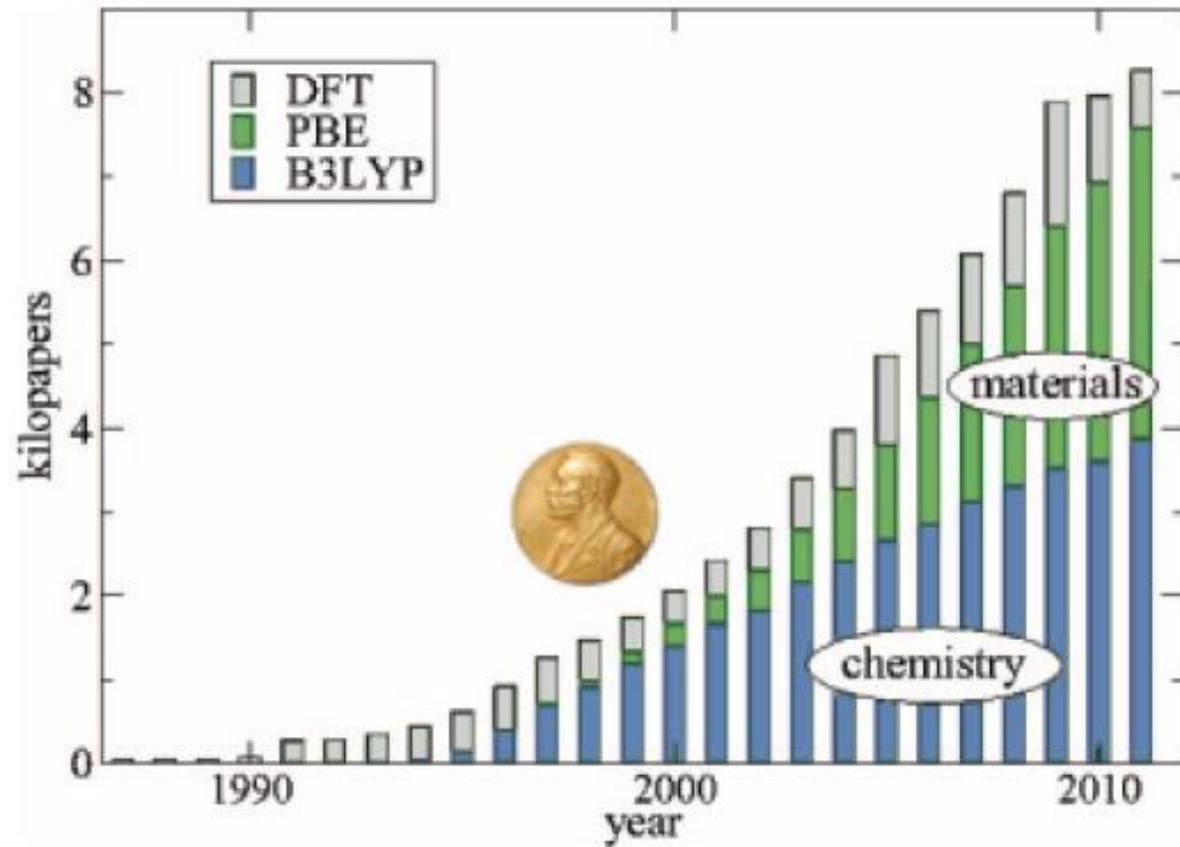


FIG. 1. Numbers of papers when DFT is searched as a topic in Web of Knowledge (grey), B3LYP citations (blue), and PBE citations (green, on top of blue).

Performance DFT

Table 6.2 Comparison of the performance of DFT methods

Functional	RMS (gradient)	RMS (kJ/mol)	MAD (kJ/mol)
HF	35	649	885
LSDA	16	439	510
PW91	15	80	99
PBE	16	87	93
PKBZ	21	75	29
BLYP	19	41	40
PBE0	11	50	28
OLYP	14	40	25
B3LYP	11	40	21
VSXC	11	39	14
HTCT	11	33	30
τ -HCTH	11	31	
τ -HCTH-hybrid	10	26	
TPSS			24
TPSSh			16

(1) - (gradient): RMS de los gradientes de geometrías optimizadas respecto a la experimental

(2) Root Mean Square (RMS) errores energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades electrónicas sobre el cjto. de 407 compuestos del G3 data vs datos experimentales. Base tamaño TZP.

(3) Mean Absolute Deviation (MAD) de energías de atomización en 223 moléculas en el set the G3 vs datos experimentales. Base 6-311++G(3df,3pd).

(4) LSDA se comporta mejor que Hartree–Fock, pero todos los métodos con gradiente son significativamente superiores.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Buena descripción Distancias interatómicas (angstroms)

Bond		LDA	BLYP	BP86	Experiment
H-H	R_{H-H}	0.765	0.748	0.752	0.741
H ₃ C-CH ₃	R_{C-C}	1.510	1.542	1.535	1.526
	R_{C-H}	1.101	1.100	1.102	1.088
HC≡CH	R_{C-C}	1.203	1.209	1.210	1.203
	R_{C-H}	1.073	1.068	1.072	1.061

Frecuencias vibracionales en un conjunto de 122 moléculas

Method	RMS	10%	Problematic cases (deviations larger than 100 cm ⁻¹)
BP86	41	6	142(H ₂), 115(HF), 106(F ₂)
B3LYP	34	6	132(HF), 125(F ₂), 121(H ₂)

Desviaciones de energías de atomización (kcal/mol) respecto al experimento

Molecule	LDA	BLYP	Molecule	LDA	BLYP
CH	7	0	F ₂	47	18
CH ₃	31	-2	O ₂	57	19
CH ₄	44	-3	N ₂	32	6
C ₂ H ₂	50	-6	CO	37	1
C ₂ H ₄	86	-6	CO ₂	82	11

Metales alcalinos. Susceptibilidad de spin χ/χ_0 .
Con χ_0 la susceptibilidad de Pauli para un gas de electrones libres (Vosko, 1975)

Metal	DFT result (LDA)	Experiment
Li	2.66	2.57
Na	1.62	1.65
K	1.79	1.70

Metal	DFT result (LDA)	Experiment
Rb	1.78	1.72
Cs	2.20	2.24

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

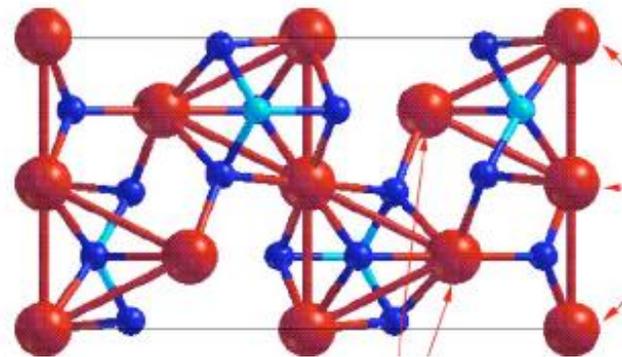


TABLE II. The relaxed lattice parameters

	a [a.u.]	b [a.u.]	c [a.u.]	ΔE [ryd/cell]
Expt.	19.79	11.50	9.11	
LSDA	18.36 (−7.2%)	10.77 (−6.3%)	9.42 (+3.4%)	
σ -GGA	19.78 (−0.1%)	11.29 (−1.8%)	9.36 (+2.7%)	

Muy buena descripción GGA de propiedades **estructurales** y magnéticas del estado fundamental del cristal a temperature ambiente, M. Cococioni et al, PHYSICAL REVIEW B, **67**, 094106, 2003

Cuáles son los problemas no resueltos?

- Sistemas fuertemente correlacionados; cristales de WIGNER
- **Es una teoría exacta que da soluciones aproximadas.**
- (HF y diferentes métodos correlacionados dan **resultados exactos** de una **teoría aproximada**)
- Diferentes funcionales de intercambio y de correlación pueden dar resultados diferentes.
- Interacción de Van der Waals y fuerzas de dispersión: **RESUELTO!**
- Gap Homo-LUMO
- Reproducción correcta de Barreras de potencial.
- Representación correcta de unión tipo hidrógeno.

Corrección por dispersión

La forma más utilizada es incorporar una corrección que incluye un potencial *Lennard-Jones*

$$E_{\text{disp}} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp}}(R_{AB})$$

El RMS disminuye en aprox 0.5kcal/mol en sistemas con interacciones débiles

- C^{AB} depende del par AB; s_n depende el funcional; f_{damp} término de *damping amortiguamiento*)
Ej: B3LYP-D; PBE-D; B3LYP-D2; PBE-D2: corresponden a $n=6$.

ver GRIMME

- Uno de los últimas correcciones es la **D3**; B3LYP-D3, **PBE-D3** que considera un término $n=6$ y otro $n=8$,
- *Damping* : ej.

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{C_n^{\text{AB}}}{R_{AB}^n + \text{const}}$$

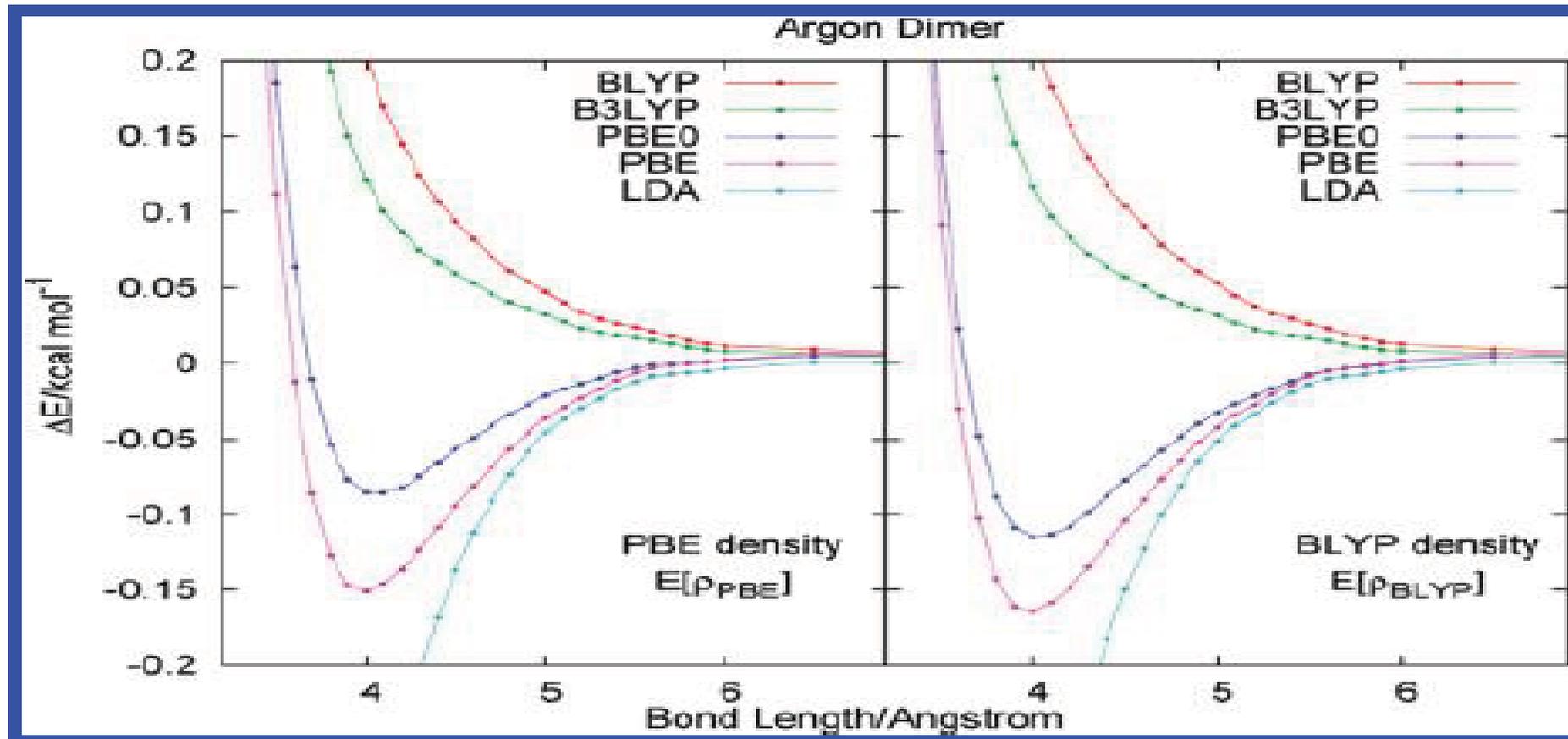


Figure 1. The role of the density in van der Waals forces: Binding curves of Ar₂ with several different energy functionals evaluated using two different densities, on the left the PBE density and on the right the BLYP density. There is very little observable difference; thus, the differing behavior of the functionals, in this region of the binding curve, is not attributable to their different densities but only the energies that they give.

Disociación de H_2^+

El error es del orden de
50-60 kcal/mol-

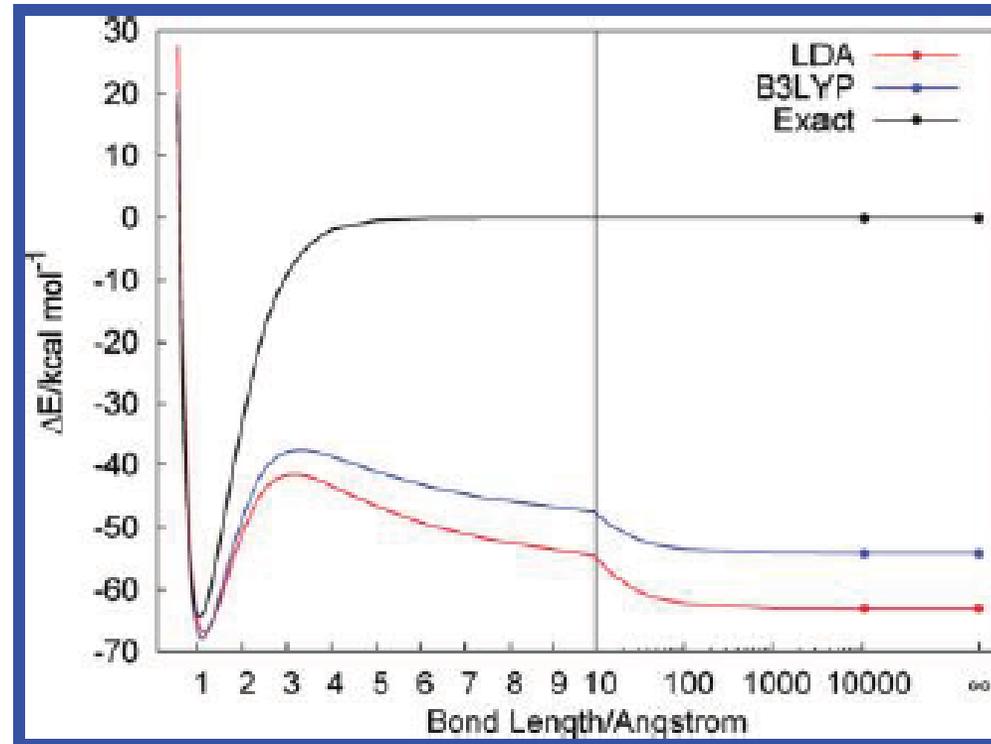


Figure 2. Binding energy curves of stretched H_2^+ , calculated with LDA, B3LYP, and exact (HF). After 10 Å the x axis changes to a logarithmic scale and the final point at infinity is from an explicitly fractional charge calculation ($2 \times H[1/2\alpha, 0]$).

Meta-GGA (00s y hasta hoy)

- Incorporan ingredientes como el Laplaciano de la densidad o la densidad de energía cinética

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occupied}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2$$

- Mejoran sobre las GGAs y el costo computacional es marginalmente mas alto.
- Una nueva funcional SCAN es una meta-GGA que satisface todas las condiciones exactas conocidas (salvo auto-interacción).

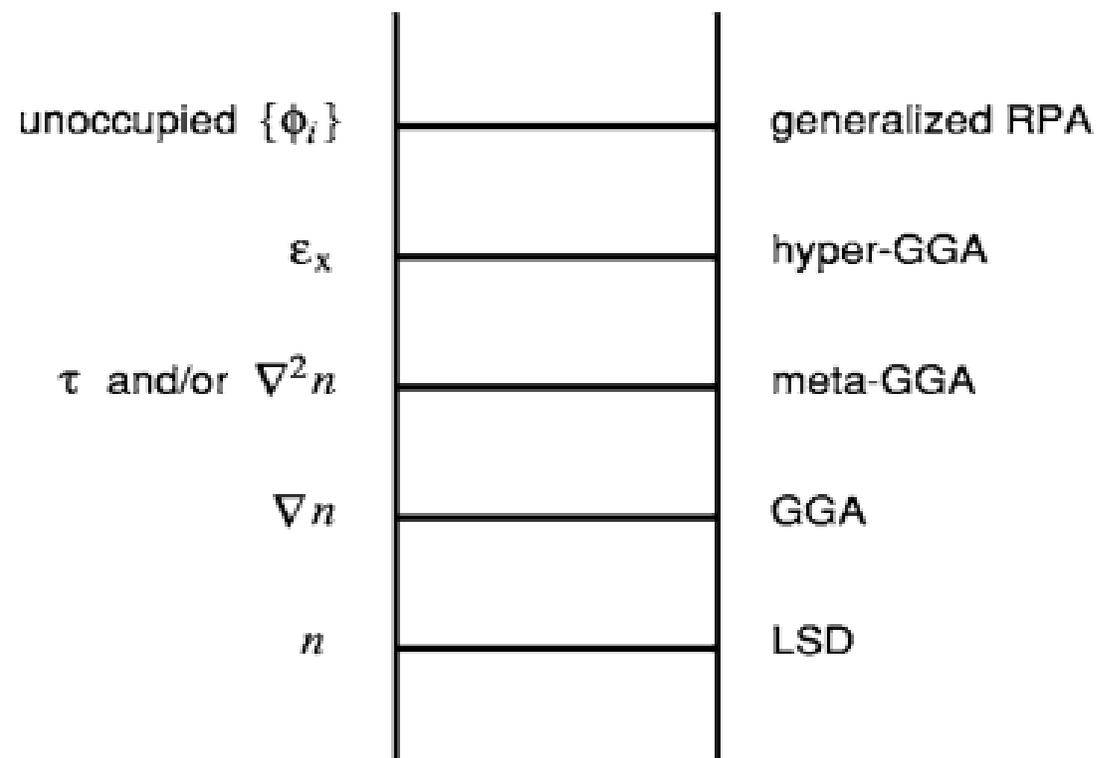
Jacob's ladder

J. Chem. Phys. **123**, 062201 (2005)

Introducir diferentes ingredientes permite flexibilizar la expresión de E_{XC} para que satisfaga más condiciones exactas

Introducir diferentes ingredientes permite flexibilizar la expresión de E_{XC} para que ajuste mejor empíricamente

HEAVEN OF CHEMICAL ACCURACY



HARTREE WORLD