Local Density Approximation (LDA)

המיפוי של הבעיה רב-גופית הכוללת את האינטראקציות בין האלקטרונים לבעיה בה אין אינטראקציה בין האלקטרונים, כפי שבוצע ע"י KS, הינו מיפוי מדויק באופן עקרוני אשר מאפשר תיאור טוב של האנרגיה הקינטית של המערכת. למעשה, מיפוי זה הינו בעל עניין פורמלי בלבד שכן אין אנו יודעים את התלות הפונקציונלית המדויקת של $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ בצפיפות האלקטרונית. בכדי לבצע חישובים פרקטיים עלינו למצוא דרך לקרב את $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. הקירוב הפשוט ביותר הינו להניח כי הצפיפות משתנה לאט מספיק כך שתרומתו של כל אלמנט במרחב לאנרגיה יכולה להיות מקורבת ע"י האנרגיה של מערכת הומוגנית בעלת אותה הצפיפות.

מערכת בעלת צפיפות הומוגנית נקראת Homogeneous electron gas (HEG) או Uniform electron gas (UEG) והיא מתוארת ע"י מערכת אינסופית בה הצפיפות האלקטרונית קבועה במרחב ומנוטרלת בכל נקודה במרחב ע"י מטען רקע חיובי "מרוח" הנקרא ג'ליום Jellium.

פונקציונל האנרגיה $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ בקירוב ה-LDA נכתב ע"י:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(\rho)\, d\vec{r} \qquad (506)$$

ε_{xc} היא פונקציה רק ב-LDA ρ שאינה תלויה ב-$\vec{r}$ המפורש.

כאשר $\varepsilon_{xc}(\rho)$ הינה אנרגיית XC לאלקטרון במערכת UEG בעלת צפיפות ρ. בהינתן $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ניתן לרשום את פוטנציאל ה-xc כ:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \underset{(505)}{=} \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \underset{\text{נגזרת פונקציונלית}}{=} \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \qquad (507)$$

הוכחה:

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \Leftarrow \int [\rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] [\varepsilon_{xc}(\rho + \delta\rho)]\, d\vec{r} - \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(\rho)\, d\vec{r} =$$

$$= \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho + \delta\rho) - \varepsilon_{xc}(\rho)]\, d\vec{r} + \int \delta\rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}(\rho + \delta\rho)\, d\vec{r} =$$

$$= \int \rho(\vec{r}) \frac{[\varepsilon_{xc}(\rho + \delta\rho) - \varepsilon_{xc}(\rho)]}{\delta\rho(\vec{r})} \delta\rho(\vec{r})\, d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}(\rho + \delta\rho)\, \delta\rho(\vec{r})\, d\vec{r} =$$

$$= \int \left[\varepsilon_{xc}(\rho+\delta\rho) + \rho(\vec r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta\rho} \right] \delta\rho(\vec r)\, d\vec r =$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta\rho(\vec r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec r)) + \rho(\vec r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta\rho(\vec r)}$$

ומשוואות KS הינן:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \upsilon(\vec r) + \int \frac{\rho(\vec r\,')}{|\vec r - \vec r\,'|} d\vec r\,' + \upsilon_{xc}^{LDA}(\vec r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad (508)$$

הפונקציה $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ניתנת לחלוקה של תרומת השחלוף ε_x ותרומת הקורלציה ε_c:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (509)$$

- אנרגיית השחלוף של UEG:

בקירוב HF למערכת בעלת קליפה סגורה בקירוב restricted קיבלנו כי אנרגיית השחלוף **נתונה** ע"י הביטוי הבא:

$$\underset{(257)}{K[\rho]} = -\sum_{a,b}^{N/2} \underset{\text{דף }58}{(ab|ba)} = -\sum_{a,b}^{N/2} \int d\vec r_1 d\vec r_2\, \psi_a^*(\vec r_1)\psi_b(\vec r_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(\vec r_2)\psi_a(\vec r_2) =$$

$$= -\sum_{a,b}^{N/2} \int d\vec r_1 d\vec r_2\, \psi_a^*(\vec r_1)\psi_a(\vec r_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(\vec r_2)\psi_b(\vec r_1) =$$

$$= -\int d\vec r_1 d\vec r_2 \left[\sum_a^{N/2}\psi_a^*(\vec r_1)\psi_a(\vec r_2)\right]\frac{1}{r_{12}}\left[\sum_b^{N/2}\psi_b^*(\vec r_2)\psi_b(\vec r_1)\right] =$$

$$= -\int d\vec r_1 d\vec r_2 \left[\sum_a^{N/2}\psi_a^*(\vec r_2)\psi_a(\vec r_1)\right]^*\frac{1}{r_{12}}\left[\sum_b^{N/2}\psi_b^*(\vec r_2)\psi_b(\vec r_1)\right] \qquad (510)$$

נוכל כעת להגדיר את מטריצת הצפיפות נטולת הספין מסדר ראשון כ:

$$\rho_1(\vec r_1, \vec r_2) \equiv 2\sum_i^{N/2} \psi_i(\vec r_1)\psi_i^*(\vec r_2) \qquad (511)$$

* זהו למעשה מקרה פרטי של הגדרה כללית יותר של מטריצת הצפיפות עבור פונ' גל אנטי-סימטריות עבור המקרה הפרטי של פונ' מצורת דטרמיננטת-סלייטר במערכת בעלת קליפה סגורה. הגדרה זו מתקשרת להגדרה (334) עבור מטריצת הצפיפות בהצגה בבסיס.

נשתמש בהגדרה (511) בכדי לכתוב את ביטוי (510) באופן הבא:

$$K[\rho] = -\frac{1}{4}\int d\vec r_1 d\vec r_2 \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(\vec r_1, \vec r_2)|^2 \qquad (512)$$

נוכל כעת לחשב את מטריצת הצפיפות (511) עבור .U.E.G. כיוון שאנו דנים באיבר הפוטנציאל, אנו מעוניינים באורביטלי HF של המערכת. בקירוב HF המשוואות שמתקבלות הינן:

$$\left[\hat{h}(i)+v^{HF}(i)\right]\Psi_i=E\Psi_i \qquad (513)$$

(279)
(282)

$$\hat{h}(i)=-\frac{1}{2}\nabla_i^2+v(\vec{r}_i)$$ כאשר

עבור מערכת ה-.U.E.G. $v(\vec{r})$ מוחלפת בפוטנציאל של ה-Jellium כך שמתקבלות המשוואות:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2+V_{Jellium}+V^{HF}\right]\Psi_i=E\Psi_i \qquad (514)$$

כעת כיוון שהן הצפיפות האלקטרונית והן מטען ה-Jellium הינן קבועות, אזי שגם V^{HF} וגם $V_{Jellium}$ הינם פוטנציאלים קבועים ולכן ניתן להשמיטם ממשוואה (514) שכן הם בסה"כ מגדירים מחדש את ראשית האנרגיה.

בכדי לפתור את המשוואה (514) נחלק את המרחב לאוסף של קוביות בעלות צלע l זהות ונפחן $V=l^3$ כיוון שהצפיפות האלקטרונית אחידה בכל המרחב ניתן לדרוש כי פונ' הגל תהיה מחזורית בין הקוביות השונות ותהיה רציפה כך ש- $\Psi(x+l)=\Psi(x)$. הפתרון של משוואה (514) תחת דרישת המחזוריות הינו:

$$\Psi(\vec{r},\vec{k})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}=\frac{1}{l^{3/2}}e^{i(k_x x+k_y y+k_z z)} \qquad (515)$$

$$k_x=\frac{2\pi}{l}n_x\ ;\ k_y=\frac{2\pi}{l}n_y\ ;\ k_z=\frac{2\pi}{l}n_z \ ; n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2,\dots \qquad (516)$$ כאשר:

בדקו מחזוריות ונורמליות ע"י הצבה!

כעת מטריצת הצפיפות (511) תינתן ע"י:

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=2\sum_{\vec{k}\ \text{מאוכלסים}}\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\vec{r}_1}\cdot\frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\vec{k}\vec{r}_2}=\frac{2}{V}\sum_{\vec{k}\ \text{מאוכלסים}}e^{i\vec{k}|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \qquad (517)$$

עבור מצב בו מצבי k רבים מאוכלסים ניתן לקרב את הסכום ע"י אינטגרל. לשם כך נרשום מחדש את מטריצת הצפיפות באופן הבא:

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{2}{V}\sum_{\vec{n}\ \text{מאוכלסים}}e^{i\frac{2\pi}{l}\vec{n}\cdot|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\xrightarrow[\text{כיוון ש-}n\text{ שלם}]{}\frac{2}{V}\int e^{i\frac{2\pi}{l}\vec{n}|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}d\vec{n} \qquad (518)$$

dn מייצג בדיוק קוביה בגודל של יחידה!

וכיון שמתקיים $dk_x = \frac{2\pi}{\ell} dn_x \, , \, dk_y = \frac{2\pi}{\ell} dn_y \, , \, dk_z = \frac{2\pi}{\ell} dn_z$

$$\Rightarrow \; d\vec{k} = d^3k = dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{2\pi}{\ell}\right)^3 d\vec{n} = \frac{8\pi^3}{V} d\vec{n}$$

ובהצבה ב-(518) נקבל:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{2}{V} \frac{V}{8\pi^3} \int e^{i\vec{k}\cdot|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{k} =$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i\vec{k}|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{k} =$$

קואורדינטות ספריות

$$= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \, e^{i\vec{k}|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \qquad (519)$$

את הערך של k_F נקבל מתוך הקשר הבא:

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta}_{4\pi} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot 4\pi \left(\frac{k^3}{3}\right)_0^{k_F} =$$

$$= \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \Rightarrow \quad k_F(\vec{r}) = \left[3\pi^2 \rho(\vec{r})\right]^{1/3} \qquad (520)$$

במערכת זו המשוואה הבחירה הטבעית של k_F תהיה בנקודה הממוצעת בין $\vec{r}_1$ ל-$\vec{r}_2$

ולכן עכשיו נעבור למערכת קואורדינטות יחסית:

$$\vec{r} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \; ; \; \vec{s} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \qquad (521)$$

ונפתור את האינטגרל שב-(519) באופן הבא:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^{\pi} \sin\theta \, e^{iks\cos\theta} d\theta \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} =$$

$\eta = \cos\theta$

$d\eta = -\sin\theta d\theta$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_1^{-1} -e^{iks\eta} d\eta = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{1} e^{iks\eta} d\eta =$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \left[\frac{e^{iks\eta}}{iks}\right]_{-1}^{1} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \left[\frac{e^{iks} - e^{-iks}}{iks}\right] =$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \frac{2\cancel{i}\sin(ks)}{\cancel{i}ks} = \frac{2}{2\pi^2 s} \int_0^{k_F} \sin(ks) k \, dk =$$

$\kappa = ks$

$d\kappa = s \, dk$

$$= \frac{1}{\pi^2 s} \int_0^{k_F s} \sin(\kappa) \frac{\kappa}{s} \frac{d\kappa}{s} = \frac{1}{\pi^2 s^3} \int_0^{k_F s} \sin(\kappa) \kappa \, d\kappa =$$

$$= \frac{1}{\pi^2 s^3}\left[\sin(k) - k\cos(k)\right]_0^{k_F s} = \frac{\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)}{\pi^2 s^3} =$$

$$= \frac{\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)}{\pi^2 \cdot k_F^3 s^3} \underset{\uparrow\,(520)}{k_F^3 =} 3\pi^2\rho(\vec{r}) \; \frac{\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)}{\pi^2 (k_F s)^3} =$$

$$= 3\rho(\vec{r})\left[\frac{\sin(t) - t\cos(t)}{t^3}\right] \quad ; t \equiv k_F(\vec{r})\, s \qquad (522)$$

כאשר מציבים ביטוי זה באנרגיה (512) עבור אנרגית החילוף נקבל:

$$K[\rho] = -\frac{1}{4}\iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, \frac{1}{r_{12}}\left|\rho_1(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right|^2 =$$

$$= -\frac{1}{4}\iint d\vec{r}\, d\vec{s}\, \frac{1}{s}\cdot 9\rho^2\left[\frac{\sin(t) - t\cos(t)}{t^3}\right]^2 =$$

$$\cancel{= -\frac{1}{4}\iint d\vec{r}\, \frac{dt^3}{k_F^3}\, \frac{k_F}{t}\, 9\rho^2\, 4\pi \int t^2 \frac{[\sin(t) - t\cos(t)]^2}{t}\, dt}$$

$$= -\frac{9}{4}\int \rho^2(\vec{r})\, d\vec{r} \int \frac{d\vec{t}}{k_F^3}\, \frac{k_F}{t}\left[\frac{\sin(t) - t\cos(t)}{t^3}\right]^2 =$$

$$= -\frac{9}{4}\int \rho^2(\vec{r})\, d\vec{r}\, \frac{1}{k_F^2}\, 4\pi \int_0^\infty \frac{t^2}{t}\, \frac{[\sin(t) - t\cos(t)]^2}{t^6}\, dt =$$

הזוויות של $\vec{t}$.

$$= -9\pi \int \rho^2(\vec{r}) \cdot [3\pi^2\rho(\vec{r})]^{-2/3}\, d\vec{r} \cdot \int_0^\infty \frac{[\sin(t) - t\cos(t)]^2}{t^6}\, dt =$$

$$= -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r})\, d\vec{r} \quad ; C_x = \frac{3}{4}\cdot\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} = 0.7386 \qquad (523)$$

כלומר עבור U.E.G. מתקבל כי:

$$K^{U.E.G.}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r})\, d\vec{r} \qquad (524)$$

אנרגיית הקורלציה של .U.E.G

במהלך השנים הוצעו מספר קירובים עבור איבר זה. בשנת 1980 Ceperley and Alder חישבו באופן מדויק, ע"י חישובי QMC, את האנרגיה הכוללת של .U.E.G במערכת בעלת קליפה סגורה. ע"י החסרת יתר תרומות האנרגיה (T, J ו- K שחושבו במלואם) והתאמה פונקציונלית התקבל ביטוי עבור $\varepsilon_c[\rho]$:

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

כאשר

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3};\quad x=\sqrt{r_s};\quad X(x)=x^2+bx+c;\quad Q=\sqrt{(4c-b^2)};$$

$$A=0.0621814;\quad x_0=-0.409286;\quad b=13.0720;\quad c=42.7198$$

מילה על פונקציונלים מתקדמים יותר.

פונקציונל ה- LDA פותח מתוך מודל ה- .U.E.G מן הסתם, התוצאות המתקבלות ממנו מתאימות היטב למערכות כגון מתכות הומוגניות. למרות זאת, גם במערכות מולקולריות עבור תכונות רבות LDA נותן תיאור טוב.

בפרט קשרים קוולנטיים, קשרים יוניים וקשרות מתכתיות כמובן מתוארים טוב ע"י LDA. קשרי מימן אינם מתוארים היטב בדומה קשרי .V.d.W אינם מתוארים ע"י אף אחד מן הפונקציונלים הסטנדרטיים של .D.F.T שכן קשרים אלו נובעים מתופעות תלויות בזמן (דיפולים מושרים) ואינם יכולים להתקבל מתורה בלתי תלויה בזמן כמו Ground State DFT. קשרי .V.d.W ניתן לתאר ע"י TDDFT, תורת הפרעות של DFT או מודלים פנומנולוגיים.

בכדי לשפר את התפקוד של .L.D.A במערכות בהן הצפיפות אינה משתנה לאט מספיק פותחו קירובים שנקראו Generalized Gradient corrections (G.G.A) בהם פרט לצפיפות $\rho(\vec{r})$ גם גרדיאנט הצפיפות $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ מופיעים בפונקציונל. המפורסם שבהם הינו ה- PBE - Perdew + Burke + Ernzerhof.

בהמשך פותחו פונקציונלים מסוג meta-GGA בהם הלפלסיאן של

הצפיפות מופיע בפונקציונל $\nabla\rho(\vec{r})$.

אחת הבעיות הקשות של קירוב LDA הוא ה- Self-interaction Error (SIE). כפי שהוזכר בפיתוח עבור HF, בתוך האיבר הקולומבי מוכל דחיה עצמית של האלקטרון, ואיבר השחלוף מבטל אותה.

במקרה של KS-DFT ביטוי האנרגיה היה (488,489):

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]$$

כאשר $J[\rho]$ מכיל דחיה עצמית בעוד שאיבר השחלוף נכלל בתוך $E_{xc}[\rho]$.
כיוון שאנו נותנים ביטויים מקורבים בלבד עבור $E_x[\rho]$, הדחיה העצמית אינה מתבטלת לחלוטין ואז כן האלקטרון דוחה את עצמו. דבר זה גורם לדה-לוקליזציה של התשואות ופוגע פעמים רבות באיכות החישוב, ביחוד בחישובים שמערבים מרחקים גדולים שם ההתנהגות האסימפטוטית של האנרגיה אינה נכונה.

לשם כך פותחו פונקציונלים היברידיים אשר מערבים את $E_x[\rho]$ מ-DFT עם אנרגיית השחלוף של HF: $a E_x^{LDA}[\rho] + (1-a) E_x^{HF}$.

בדרך זו ניתן להפחית משמעותית את שגיאת הדחיה העצמית. הפרמטר a יכול להיקבע מהתאמות לנסיונות או לחישובים מדויקים ואלו מדורגות בסיסיות (רוזי ולאור). הפונקציונל המפורסם ביותר מסוג זה הוא B3LYP.

Lee
Becke 3 פרמטרים Yang Parr