

### Az elektronsűrűség

A Schrödinger-egyenlet megoldásakor kapott  $N$  elektronos hullámfüggvény,  $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)$ , ismeretében elméletileg bármely fizikai mennyiség várható értéke meghatározható (a rendszerre vonatkozó összes információt tartalmazza).  $\mathbf{x}$  az  $\mathbf{r}$  térkoordináták és az  $s$  spinkoordináta együttes jelölésére szolgál. A tér  $\mathbf{r}_1$  pontjában a  $\rho(\mathbf{r}_1)$  elektronsűrűség definíció szerint a következő:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1)$$

ez a térfogategységre eső elektronok száma az  $\mathbf{r}_1$  pontban és annak az eseménynek a valószínűsége, hogy az  $\mathbf{r}_1$  pontban elektront találunk. Azért mert a  $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)$  hullámfüggvény normája 1 az elektronsűrűség teljes térre számított integrálja megadja a rendszer elektronjainak a számát:

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2)$$

Az elektronsűrűség egy 3 változós, röntgenszórási kísérlettel meghatározható fizikai mennyiség (ezért a számítások eredménye kísérletileg közvetlenül ellenőrizhető). Az elektronsűrűség pozitív definit, a magoktól távol aszimptotikus viselkedésű. A magok helyén az elektronsűrűségnek csúcsa van, maximuma van, itt az elektronsűrűség gradiense nem folytonos (Kato-tételek). A rendszer töltésének eloszlását az elektronsűrűség jellemzi (multipólmomentumok).

### A sűrűségmátrixok

Az  $N$  elektronos rendszer  $N$ -ed rendű sűrűségmátrixa:

$$\gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \equiv \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \quad (3)$$

$\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_N$ , és  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N$  két egymástól független index készlet, amelyek segítségével a számítások elvégezhetők. Ezekre ezért úgy tekinthetünk mint egy mátrixra. Diagonális elemről beszélünk akkor, ha  $\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i$  minden  $i$ -re.

Ekkor

$$\gamma_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \equiv \Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \quad (4)$$

ami a Schrödinger egyenlet megoldásával kapott valószínűség eloszlás.

Az  $N$  elektronos rendszer  $p$ -ed rendű redukált sűrűségmátrixa (tisztá állapot):

$$\gamma_p(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \dots \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_p, \mathbf{x}_{p+1} \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (5)$$

A másodrendű sűrűségmátrix:

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (6)$$

A másodrendű sűrűségmátrix diagonális elemének kétszerese  $2 \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  megadja annak az eseménynek az együttes valószínűségét, hogy az  $\mathbf{r}_1$  pontban  $s_1$  spinnel és az  $\mathbf{r}_2$  pontban  $s_2$  spinnel elektront találunk:

$$P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2 \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (7)$$

Ezért a másodrendű sűrűségmátrix diagonális eleme alkalmas az elektron-elektron tasztítás  $V_{ee}$  operátorának várható értéke kiszámítására:

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle = \iint \frac{1}{r_{12}} \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (8)$$

ahol az  $1/2$  szorzófaktor segítségével kerüljük el, hogy a kölcsönhatásokat duplán számoljuk.

Az elsőrendű sűrűségmátrix:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (9)$$

A elsőrendű sűrűségmátrix diagonális eleme  $\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1)$  megadja annak az eseménynek a valószínűségét, hogy az  $\mathbf{r}_1$  pontban  $s_1$  spinnel elektront találunk.

Az első elsőrendű sűrűségmátrix a kinetikus operátorának energia várható értéke kiszámítására alkalmas az alábbi képlet szerint:

$$\langle \hat{T} \rangle = \int [-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 \quad (10)$$

Vegyük észre, hogy

$$\text{norma } \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \iint \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{N(N-1)}{2} \quad (11)$$

és

$$\text{norma } \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \int \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N \quad (12)$$

valamint

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \frac{2}{N-1} \int \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (13)$$

Az egyelektronos operátorok várható értéke:

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \text{norma } (\hat{O}_1 \gamma_N) = \iint [O_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1 \quad (14)$$

ha csak a diagonális elemeket vesszük figyelembe ( $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1$ ) (a legtöbb operátor esetében ez megtehető, pl. mint fent a kinetikus energia operátora esetében):

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 \quad (15)$$

A számunkra fontos minden kételektron operátor felírható a diagonális elemek ( $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1$ ,  $\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2$ ) összegeként és a várható értéke:

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \text{norma} (\hat{O}_2 \gamma_N) = \iint [O_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (16)$$

A Hamilton operátor várható értéke:

$$\begin{aligned} E &= \text{norma} (\hat{H} \gamma_N) = E[\gamma_1, \gamma_2] = \\ &= \int [(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1)) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \iint \frac{1}{r_{12}} \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (17)$$

### A spint nem tartalmazó sűrűségmátrixok

Sok fontos operátor nem tartalmaz spin koordinátákat (elektronaszítás, Hamilton). Bontsuk az  $\mathbf{x}_1$  koordinátát két részre pl.  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{r}_{1s_1}$  (térbeli és spin koordináták szorzata) és definiáljuk az első- és másodrendű spin mentes sűrűségmátrixokat.

Az elsőrendű spinmentes sűrűségmátrix:

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) &= \int \gamma_1(\mathbf{r}'_{1s_1}, \mathbf{r}_{1s_1}) ds_1 = \\ &= N \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{r}'_{1s_1}, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (18)$$

a főátló elem pedig:

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) &= N \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= N \int \dots \int |\Psi_N(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \rho(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (19)$$

ami éppen az  $\mathbf{r}_1$  pontban számított **elektronsűrűség**:  $\rho(\mathbf{r}_1)$ .

Az másodrendű spinmentes sűrűségmátrix:

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \iint \gamma_2(\mathbf{r}'_{1s_1}, \mathbf{r}'_{2s_2}, \mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{r}_{2s_2}) ds_1 ds_2 = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi_N(\mathbf{r}'_{1s_1}, \mathbf{r}'_{2s_2}, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{r}_{2s_2}, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (20)$$

amiből következik, hogy

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (21)$$

és

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi_N(\mathbf{r}_{1s_1}, \mathbf{r}_{2s_2}, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (22)$$

Az elektronsűrűség az  $\mathbf{r}_1$  pontban kifejezhető az első és a másodrendű spinmentes redukált sűrűségmátrixokkal:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (23)$$

Az energia képlete a redukált sűrűségmátrixokkal:

$$\begin{aligned} E &= E[\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1), \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = \\ &= \int [(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}_1))\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \int [-\frac{1}{2}\nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (24)$$

Ennek a képletnek első eleme reprezentálja az elektron kinetikus energiáját (T), a második eleme az elektron és a mag vonzás potenciális energiáját ( $V_{ne}$ ) és a harmadik eleme ( $V_{ee}$ ) az elektron-elektron taszítás potenciális energiáját. Ezzel a képlettel nem lehet közvetlenül számolni, de csupán két elektron hat koordinátájától függ, és ez a teljes elektron energia egzakt kifejezése a spinmentes redukált sűrűségmátrixokkal.

### A cserélődési-korrelációs lyuk, pár-korreláció

Az energia képlet első két eleme megfelelően számítható, a legnagyobb nehézséget az elektron-elektron taszítás kiszámítása okozza. Fordítsuk figyelmünket erre a tagra. Ha tisztán klasszikus fizikai megfontolásokat alkalmazunk egy adott  $\rho(\mathbf{r})$  elektroneloszlás ön-taszítása a következőképpen írható fel:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (25)$$

Az  $\frac{1}{2}$  szorzó faktor azért szükséges, hogy minden kölcsönhatást egyszer számítsunk. Ha ezt összehasonlítjuk a harmadik tagban szereplő elektron-elektron kölcsönhatással, látható a hasonlóság. A két tag megfeleltethető egymásnak, ha bevezetjük a pár-korrelációs függvényt,  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) [1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (26)$$

Ez a szimmetrikus pár-korrelációs függvény magában foglalja az összes nem klasszikus effektust.

Korábban megmutattuk, hogy:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (27)$$

Helyettesítsük be a párkorrelációs függvényt:

$$\frac{N-1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) [1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_2$$

$$\begin{aligned}\frac{N-1}{2}\rho(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\int [\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_2 \\ \frac{N-1}{2}\rho(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)[N + \int \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2]\end{aligned}\quad (28)$$

Ebből következik, hogy

$$\int \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (29)$$

ami érvényes bármely  $\mathbf{r}_1$ -re, vagyis a klasszikus elektrontaszítás és kvantum elektron taszítás különbsége pontosan  $-1$ -et ad kiintegrálva. Ezt a fontos szabályt (összegszabály, “sum rule”) másképp is megfogalmazhatjuk (Slater 1951) ha az  $\mathbf{r}_1$  pontban elhelyezett elektron körüli **cserélődési-korrelációs lyukat** így definiáljuk:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (30)$$

Tovább alakítva:

$$V_{ee} = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J[\rho(\mathbf{r}_1)] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (31)$$

A pár-korrelációs függvény illetve a  $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  felhasználható a 2-es elektron valószínűség eloszlásának jellemzésére. Vizsgáljuk meg annak az eseménynek a feltételes valószínűségét, hogy a 2-es elektront  $\mathbf{r}_2$  pontban találjuk feltéve, hogy az 1-es elektron az  $\mathbf{r}_1$  pontban van (ott rögzítjük):

$$\begin{aligned}\rho^{\text{cond.}}(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1) &= 2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)[1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] / \rho(\mathbf{r}_1) = \\ &= \rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\end{aligned}\quad (32)$$

A feltételes valószínűség megkapható az elektronsűrűség és a cserélődési-korrelációs lyuk összegeként.

## A spinmentes sűrűségmátrixok

Alkalmanként szükséges, hogy a spinmentes sűrűségmátrixokat olyan komponensekre bontsuk, amelyek a különböző spinekből és spin szorzatokból adódnak. Ez bármely  $\mathbf{r}_1$  és  $\mathbf{r}'_1$  ez a  $\gamma_1$  spinre nézve diagonális ( $\alpha\alpha$  ill.  $\beta\beta$ ) elemeinek összege, azaz:

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \gamma_1(\mathbf{r}'_1\alpha, \mathbf{r}_1\alpha) + \gamma_1(\mathbf{r}'_1\beta, \mathbf{r}_1\beta) = \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1). \quad (33)$$

Az egyenlet jobb oldala mutatja a későbbiekben alkalmazott jelölést. Ha  $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned}\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) &= \rho^\alpha(\mathbf{r}) \\ \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) &= \rho^\beta(\mathbf{r}) \\ \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) &= \rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (33)$$

vagyis az elektronsűrűség a két spin sűrűség összege. Ha két spin elektronsűrűsége nem egyezik meg, spin polarizációról beszélünk és a spin sűrűség:

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (34)$$

nem nulla.

### A Hartree-Fock egyenletek sűrűségmátrix alakban

Ha a sűrűségmátrixokat egy determinánsból származtatjuk (Dirac-Fock sűrűségmátrix) az alakjuk nagyon egyszerű lesz:

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) &= N \int \dots \int \Psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_{\text{HF}}^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{x}'_1) \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (35)$$

ahol  $\varphi_i$ -k az ortonormált spin pályák és

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} j_1(x'_1) & j_2(x'_1) & \dots & j_N(x'_1) \\ j_1(x_2) & j_2(x_2) & \dots & j_N(x_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ j_1(x_N) & j_2(x_N) & \dots & j_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (36)$$

Fejtsük ki determinánst az első sora szerint és használjuk ki, hogy az  $\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N$  szerinti integrálás két N-1 elektronos Slater determináns szorzata, amely (N-1)!-t ad ha a pályák mindkét oldalon azonosak és nullát minden más esetben. Így a számlálóban N (N-1)! lesz, a nevezőben pedig N! ezért ez csak egy 1-es szorzófaktor ad.

A másodrendű sűrűségmátrix hasonlóan származtatható az első két sor kifejtésével:

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} g_1(x'_1, x_1) & g_1(x'_2, x_1) \\ g_1(x'_1, x_2) & g_1(x'_2, x_2) \end{vmatrix} = [\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)\gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2)\gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1)]/2 \quad (37)$$

A szimmetrikus elsőrendű redukált sűrűségmátrix kiintegrálása N-et ad:

$$\int \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N \quad (38)$$

A HF energia kifejezhető első rendű redukált sűrűségmátrixokkal:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \right]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \int v(\mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} [\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1)\gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (39)$$

spinmentes redukált sűrűségmátrixokkal kifejezve:

$$\begin{aligned}
2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - [\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \\
E_{\text{HF}} &= \int [-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \int v(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
- \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} &[\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (40)
\end{aligned}$$

ahol

$$T[\rho_1] = [-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \quad (41)$$

$$V_{ne}[\rho_1] = \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (42)$$

$$J[\rho_1] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (43)$$

$$K[\rho_1] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} [\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (44)$$

Zárthéjú molekulák esetében  $\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/2$ . Ezért

$$K[\rho_1] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (45)$$

Korábban felírtuk a cserélődési korrelációs lyuk segítségével az elektron-elektron kölcsönhatás cserélődési korrelációs részét:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (46)$$

Ezt közelíti a  $K[\rho_1]$  fenti kifejezése. Vizsgáljuk meg milyen az  $\rho_{xc}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  alakja:

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
- [\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]^2 &= 2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
- \frac{[\mathbf{r}_1(r_1, r_2)]^2}{2r(r_1)} &= \rho_{xc}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (47)
\end{aligned}$$

Ebből származtatható a HF párkorrelációs függvény:

$$h^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{[\mathbf{r}_1(r_1, r_2)]^2}{4r(r_1)r(r_2)} \quad (48)$$

Ebből az következik, hogy a “korreláció” csak az azonos spinű elektronokra vonatkozik, mivel a spin integráció nullát ad a  $\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$  integrálásakor ha az 1 és 2 elektron eltérő spinű. A fenti alakú  $\rho_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  elektron lyukat cserélődési lyuknak hívjuk. Erre a lyukra teljesül az összeg szabály:

$$\int \rho_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (49)$$

Tekintsük át röviden, milyen jellegű hiba adódik a HF közelítésből. Egy kiválasztott, a többi elektron terében mozgó elektron közvetlen környezetében a többi elektron sűrűsége lecsökken, egy lyuk képződik. Ez a lyuk két komponensre bontható: a Fermi-lyuk (cserélődési lyuk), amely az azonos spinű elektronokra vonatkozik, pontosan nulla elektronsűrűséget eredményez a kiválasztott elektron helyén és integrálásakor -1-et ad. A Coulomb-lyuk az elektronok Coulomb-taszításából adódik, és a többi elektron sűrűségét spintől függetlenül csökkenti a kiválasztott elektron körül, integrálásakor nullát kapunk. A HF módszer a determináns alakú hullámfüggvény segítségével a Fermi-lyukat jól leírja - pontosan nulla a valószínűsége két azonos spinű elektron egybeesésének - de a Coulomb lyukat nem, mivel bármely pontban a többi elektron átlagos sűrűségével számol, ezért nem tudja az elektron helyén bekövetkező sűrűség csökkenést figyelembe venni.

A Fermi-lyuk szemléltetésére egy kételektronos triplett állapotú rendszer megfelelő. Helyezzük két különböző pályára ( $\varphi_1$ -re és  $\varphi_2$ -re) a két elektront azonos,  $\alpha$  spinnel. A HF determináns hullámfüggvény,  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2)$ , a következő alakú lesz:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) = 2^{-1/2} \alpha(s_1) \alpha(s_2) [\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (50)$$

Annak valószínűsége, hogy az egyik elektront az  $\mathbf{r}_1$  pontban a másik elektront az  $\mathbf{r}_2$  pontban találjuk, a  $|\Psi|^2$ -ből kiszámítható:

$$|\Psi|^2 = |\alpha(s_1)|^2 |\alpha(s_2)|^2 [|\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 - 2 \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_1) + |\varphi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\varphi_2(\mathbf{r}_1)|^2]. \quad (51)$$

Megjegyzés: a képletben a pályákat valósak tekintettük, komplex pályák esetén a komplex konjugáltakat jelölni kell. Ha  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , akkor könnyen belátható, hogy  $|\Psi|^2 = 0$ , vagyis a két elektron azonos térbeli pontban való megtalálásának valószínűsége nulla. Ehhez a hullámfüggvény antiszimmetriája elegendő volt, a Coulomb-taszítás sehol nem jelent meg. A valóságban a Coulomb-taszítást is figyelembe kellene venni, de párhuzamos spinű elektronok esetében ennek hiánya kevésbé zavaró, mivel a cserélődési lyuk a meghatározó.

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor egyetlen pályán,  $\varphi_1$ , két ellentétes spinű elektron található,  $\alpha(s_1)$  és  $\beta(s_2)$ . A HF determináns hullámfüggvény,  $\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2)$ , a következő alakú lesz:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) = 2^{-1/2} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) [\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1)]. \quad (52)$$

A  $|\Psi|^2$ -ből ismét kiszámítható annak valószínűsége, hogy az egyik elektront az  $\mathbf{r}_1$  pontban a másik elektront az  $\mathbf{r}_2$  pontban találjuk  $s_1 = +1/2$  és  $s_2 = -1/2$  spinnel:

$$|\Psi|^2 = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_1(\mathbf{r}_2)|^2 / 2. \quad (53)$$



Az összetett esemény valószínűsége a két egyedi esemény valószínűségének szorzata. Ez alapján egyértelmű, hogy az ellentétes spinű elektronok mozgása egymástól független, más kifejezéssel élve nem korrelált. A valóságban ezzel szemben a Coulomb-korreláció megakadályozza, hogy két ellentétes spinű elektron túl közel kerüljön egymáshoz. Ezt a jelenséget hívják elektronkorrelációnak.

A HF módszer a hiányzó Coulomb-korreláció miatt túl közel engedi egymáshoz az ellentétes spinű elektronokat. A hidrogén molekula HF módszerrel számított elektronsűrűsége túl kicsi a magokban és túl nagy a kötés középpontjában. Általában megfigyelhető HF számítások során, hogy kovalens kötések esetében a két atom közötti túlzott elektron koncentráció a kötések rövidüléséhez, a molekula összezsugorodásához vezet. Disszociációkor pedig a HF módszer túl ionossá teszi a molekulákat, ami a módszert ilyen jellegű vizsgálatokra alkalmatlanná teszi.

### A sűrűség funkcionál egyenletek felírásának alapjai

A 24. egyenletben kifejeztük az elektron kinetikus energiáját ( $T$ ), az elektron és a mag vonzás potenciális energiáját ( $V_{ne}$ ) és az elektron-elektron taszítás potenciális energiáját ( $V_{ee}$ ). Mint említettük a 24. egyenlettel nem lehet közvetlenül számolni, a 47. egyenletben bevezetett közelítés segítségével ez a probléma megoldódott ugyan, az elektronkorreláció elhanyagolásával de annak valószínűsége, hogy az egyik elektront az  $\mathbf{r}_1$  pontban a másik elektront az  $\mathbf{r}_2$  pontban találjuk ellentétes spinnel nem nulla, hanem a két megtalálási valószínűség szorzata. Ez hiba, hiszen a Coulomb taszítás végtelen lesz, azaz a két elektron nem, vagy csak nagyon kis valószínűséggel fordulhat elő ugyanabban a pontban (lásd on top hole density). Hogyan lehet ezt a hibát kiküszöbölni?

A teljes energiát ugyanúgy írhatjuk fel, mint a HF módszer esetében, csak most ne hanyagoljunk el semmit, térjünk vissza a 24. egyenlethez. Ekkor az elektron energia:

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (54)$$

$T$  és  $V_{ne}$  kiszámítása megoldható, (lásd 24., 41., 42. egyenlet) a nehézség a harmadik tag kiszámításából adódik.  $V_{ee}$  tovább bontható:

$$V_{ee} = J + E_{xc} \quad (55)$$

$J$  pl. a 43. egyenlet analógiájával kiszámítható. Így a fő nehézségünk a  $E_{xc}$  meghatározásából adódik (Az  $E_x$  elvileg kiszámítható a HF módszer mintájára, és így már csak a korrelációs energia,  $E_c$ , lenne ismeretlen. Ezt az utat azonban eddig nem sikerült követni, mivel az egzakt korrelációt nem tudják jól kiszámítani az elektronsűrűségből. Lásd később.).

Vegyük észre, hogy a  $V_{ne}$  és a  $J$  explicit funkcionáljai az elektronsűrűségnek (42. és 43. egyenletek). Azt is feltételezhetnénk, a  $T$  és az  $E_{xc}$  nem határozható meg az elektronsűrűség segítségével, mert kiszámításukhoz szükség van a sűrűség mátrixra (41. egyenlet) és a feltételes valószínűségekre (32. egyenlet). De ez a feltételezés téves, ugyanis a Hohenberg-Kohn tétel [P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.] kimondja, hogy egy valós sok-elektronos rendszer alapállapotának energiája egy állandó külső  $v(\mathbf{r})$  potenciál jelenlétében egyértelmű funkcionálja az elektronsűrűségnek (egy additív konstans leszámítva). A 24. egyenlet ezért így írható fel:

$$E[\rho(\mathbf{r}_1)] = \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + F[\rho(\mathbf{r}_1)] \quad (56)$$

Ahol  $F[\rho(\mathbf{r}_1)] = T[\rho(\mathbf{r}_1)] + J[\rho(\mathbf{r}_1)] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)]$ . A Hohenberg-Kohn tétel biztosítja, hogy a  $F[\rho(\mathbf{r}_1)]$  funkcionál létezik, de nem mond semmit annak az alakjáról, emiatt a  $J[\rho(\mathbf{r}_1)]$  kivételével a tagokat valahogy közelítenünk kell. Ha az elektronok száma két különböző potenciálú rendszerben azonos, akkor ennek az a következménye, hogy az  $F[\rho(\mathbf{r}_1)]$  funkcionál azonos, a funkcionál univerzális.

### A Kohn-Sham egyenletek

A Kohn-Sham módszer alapötlete talán az alábbi módon érthető meg legegyszerűbben: Készítsünk egy általánosított operátort, ahol az elektronok közötti kölcsönhatás tetszőlegesen változtatható, kikapcsolható, vagy teljesen bekapcsolható. Használjuk a kinetikus energia operátort, amelynek az alakját ismerjük, és képezzünk egy másik operátort az elektronok közötti kölcsönhatás számára, amelynek az alakja ismeretlen. Operátorunk ekkor a következő alakot veszi fel:

$$\hat{T} + I\hat{V}_{ee}. \quad (57)$$

A  $\lambda$ -át az elektronok közötti csatolási konstansnak hívjuk, ha nulla, akkor kikapcsoljuk az elektronok kölcsönhatását, ha 1 akkor teljesen bekapcsoltuk. Minden egyes  $\lambda$  érték más más operátort határoz meg. Képezzünk egy N-elektronos hullámfüggvényt amelyet a Hohenberg-Kohn tétel Levy-féle felírása alapján kaphatunk meg [M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 6062.] egy minimalizálási eljárás segítségével, ezért jelöljük  $\Psi^{\min,\lambda}$ -val, ez hullámfüggvény egyszerre minimálja  $\hat{T} + I\hat{V}_{ee}$  várható értékét és megadja az egzakt elektronsűrűséget. Így felírva az univerzális funkcionált a következő egyenletet kapjuk:

$$F_\lambda[\rho] = \langle \Psi_\rho^{\min,\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho^{\min,\lambda} \rangle. \quad (58)$$

Ha  $\lambda = 0$  akkor nagyon egyszerű megoldani a Schrödinger egyenletet, csak két operátor marad, a külső potenciál és a kinetikus energia operátora. A megoldás a következő alakú lesz:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (59)$$

Itt az  $\phi_i$ -k a az egy elektronos hullámfüggvények, amelyekből egy Slater determináns képzünk, és a fenti egyrészecske egyenletekből nyerjük őket (kissé hasonlóan a Hartree-Fock módszerhez, de a helyzet itt még annál is egyszerűbb, mert teljesen hiányzik az elektronok közötti kölcsönhatás). Az univerzális funkcionál ebben az esetben egyszerűen a nem kölcsönható rendszer kinetikus energiája ( $T_s[\rho]$ -val jelöljük a nem kölcsönható kinetikus energia funkcionált):

$$F_0[\rho] = T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (60)$$

Ahol az elektron sűrűség:

$$r(\mathbf{r}) = \sum_i^N |f_i(\mathbf{r})|^2 \quad (61)$$

**Kohn és Sham feltételezte, hogy bármely valós, teljesen kölcsönható ( $l=1$ ) rendszer esetében mindig létezik olyan nem kölcsönható ( $l=0$ ) rendszer, amelynek ugyanaz az elektronsűrűsége.** Az univerzális funkcionálba beírva nem kölcsönható kinetikus energiát a következőt kapjuk:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{s,xc}[\rho], \quad (62)$$

ahol  $J$  az elektron-elektron Coulomb-taszítás,  $E_{s,xc}[\rho]$  a nem kölcsönható rendszer cserélődési korrelációs energiája, ami kompenzálja a  $T_s[\rho]$  eltérését a valódi, kölcsönható kinetikus energia  $T[\rho]$  funkcionáltól. Formálisan úgy definiálhatjuk, hogy:

$$E_{s,xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (63)$$

A variációs elv alkalmazása után, minimalizálással ( $\delta E/\delta \rho = 0$ ) megkapjuk az energia funkcionált:

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{s,xc}[\rho]. \quad (64)$$

A  $J$  kiszámítása,  $J = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ , nem okoz nehézséget, viszont a  $T_s$  és a  $E_{xc}$  kiszámítása további megfontolásokat igényel. Kohn és Sham (KS)<sup>1</sup> 1965-ben a HF egyenletekhez hasonló alakra hozta a DFT egyenleteket, az egyetlen különbséget a cserélődési korrelációs potenciál bevezetése jelentette ( $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]/\delta \rho(\mathbf{r})$ ), amely a cserélődési korrelációs energia funkcionál deriváltja:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (65)$$

Ezzel az elektronkorrelációt is magában foglaló KS potenciállal a HF módszerhez hasonlóan önkonzisztens módon meghatározzák a KS pályákat. Minden iterációs lépésben újraszámítják a  $v_{xc}(\mathbf{r})$  potenciált egy alkalmasan megválasztott  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionál segítségével. A KS-DFT számításigénye kisebb lehet mint a HF módszeré. De nagyon fontos különbség a két módszer között, hogy a KS egyenletek elvileg egzaktak, ha az egzakt  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált használjuk.

Két elektronos rendszerre viszonylag egyszerűen bemutatható a KS potenciál,  $v^{KS}$ , alakja. Induljunk ki a KS egyenletekből:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (66)$$

Ahol  $v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v_{nuc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ .

Alapállapotban csupán egyetlen kétszeresen betöltött pálya van, amely az elektronsűrűségből kifejezhető:  $f(\mathbf{r}) = \sqrt{r(\mathbf{r})/2}$ . Ezt behelyettesítve a fenti egyenletbe a KS potenciál is kifejezhetővé válik:

$$v^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{4\rho(\mathbf{r})} - \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{8\rho(\mathbf{r})} + \varepsilon, \quad (67)$$

ahol  $\varepsilon$  az ionizációs energia. A KS egyenletek sajátértékeinek,  $\varepsilon_i$ , és sajátfüggvényeinek,  $\varphi_i$ , nincs fizikai értelme egyetlen kivétellel. Izolált rendszerek esetében, ahol  $v(\infty) = 0$ , belátható, hogy a legfelső pálya ionizációs energiája megegyezik a negatív egzakt ionizációs energiával. A másik nagyon érdekes tulajdonság, hogy a KS pályákból az egzakt alapállapotú elektronsűrűséget is meg lehet kapni, mert tükrözik a korrelációs hatásokat is.

A különböző energiategokat az atomi bázisfüggvényekkel kifejtve a következő egyenletekhez jutunk:

$$E_T = \sum_m^{\text{bázis függvények}} \sum_n \int c_m(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] c_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (68)$$

$$E_V = \sum_m^{\text{bázis függvények}} \sum_n P_{mn} \sum_A^{\text{atommagok}} \int c_m(\mathbf{r}) \left[ \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right] c_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (69)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_m^{\text{bázis függvények}} \sum_n \sum_l \sum_s P_{ml} P_{ls} \langle mm | ls \rangle \quad (70)$$

$$E_X + E_C = \int F(r(\mathbf{r}), \nabla r(\mathbf{r}), \nabla^2 r(\mathbf{r}), t, \dots) d\mathbf{r} \quad (71)$$

Az 68-70 egyenlet pontosan megfelel a HF módszer egyenleteinek, egyetlen kivétel, hogy KS molekulapályákat használunk, és az ebből számítható elektronsűrűséget. A fő eltérés a 71. egyenlet, amelyben a cserélődési és korrelációs energia összegét egy funkcionál kiintegrálásával határozzuk meg. Az egzakt funkcionál nem ismert, a közelítő funkcionálok pedig nem tudjuk analitikusan integrálni, ezért egy rács pontjaiban integrálunk numerikus módszerekkel. Általában külön adják meg a cserélődési és a korrelációs funkcionálok, ezeket lehet kombinálni. Megfigyelhető, hogy a cserélődési és a korrelációs funkcionálok hibái sok esetben külön-külön nagyobbak, mint a két funkcionál kombinációja után. Ez azért van így mert a hibák ellentétes előjelűek és az összegzett hiba így kisebb lehet, mint a komponensek hibái. A kombinálás során azonban ügyelni kell arra, hogy a hibakompensáció megmaradjon, ezért nem lehet tetszőleges funkcionálokot összepárosítani. A cserélődési funkcionált lehet a HFR módszer mintájára egzaktul számítani, de eddig nem találtak olyan korrelációs funkcionált, ami jól működne a tiszta egzakt cserélődési funkcionállal. Viszont azt tapasztalták, hogy 20-25% egzakt cserélődés és hozzákeverése egyes funkcionálokhoz sokat javít az eredményeken, és ezek a hibrid funkcionálok nagyon jól alkalmazhatók a kémiában.

A gyakorlati alkalmazások során minden azon múlik, hogy hogyan közelítjük az  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  funkcionált. A lokális sűrűség közelítés (angolul local density approximation, amit LDA-nak rövidítenek) a  $\rho$  sűrűségű homogén kölcsönható elektrongáz egy elektronra jutó cserélődési-korrelációs energiáját használja erre a célra. Ennek értéke nagyon pontosan ismert. Az LDA funkcionál kielégíti a cserélődési és korrelációs lyukra vonatkozó összszabályokat is (46. egyenlet). Az LDA lassan változó sűrűségű elektrongáz esetén ad jó megoldást, de a tapasztalat szerint más esetekben is viszonylag jól alkalmazható, de a kémiai pontosságtól

messze elmarad, különösen kovalens kötések esetében. A közelítés következő szintjét általánosított gradiens közelítésnek nevezték el (angol rövidítése GGA). Ebben a módszerben az elektronsűrűség gradiensét is felhasználják a cserélődési-korrelációs funkcionál felépítésekor.

Az alábbi GGA-DFT és hibrid funkcionálokat használják széles körben:

**BP:** a funkcionál cserélődési tagját 1988-ban Becke<sup>2</sup> a korrelációs tagját 1986-ban Perdew fejlesztette ki.<sup>3</sup> Mindkét funkcionál az LDA közelítésből indul ki és azokhoz illeszt gradiens korrekciót.

**BPW:** a Becke cserélődési funkcionál és a Perdew-Wang 91 korrelációs funkcionál<sup>4</sup> kombinációja.

**BLYP:** a Becke cserélődési funkcionál és a Lee, Yang, Parr korrelációs funkcionál<sup>5</sup> kombinációja.

**B3P és B3PW:** ezek az ú.n. hibrid módszerek, több cserélődési és korrelációs funkcionál lineáris kombinációi az alábbi formában:

$$A \cdot E_X[\text{Egzakt}] + (1-A) \cdot E_X[S] + B \cdot \Delta E_X[B] + E_C[\text{VWN5}] + C \cdot \Delta E_C[P], \quad (72)$$

ahol  $E_X[\text{Egzakt}]$  a KS pályákból a HF módszerben alkalmazott képlet szerint, egzakt módon, közelítés nélkül számított cserélődési energia,  $E_X[S]$  a Slater által javasolt cserélődési funkcionálból számított energia,  $\Delta E_X[B]$  a Becke által javasolt GGA cserélődési energia korrekció,  $E_C[\text{VWN5}]$  a Vosko, Wilk és Nussair<sup>6</sup> által javasolt korrelációs funkcionálból számított energia,  $\Delta E_C[P]$  a Perdew vagy a Perdew-Wang GGA korrelációs korrekció. Az  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficienseket Becke határozta meg<sup>4</sup> úgy, hogy a G2 adatbázis képződéshőjéhez illesztette a számított képződéshőket ( $A=0.2$ ,  $B=0.72$ ,  $C=0.81$ ). Becke eredetileg a PW korrelációs funkcionált használta, de ugyanazok az  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficiensek jó eredményt adnak a régebbi P korrelációs funkcionállal is.

**B3LYP:** ezt a hibrid funkcionált a GAUSSIAN 92/DFT<sup>7</sup> programban publikálták először a Becke által javasolt B3PW hibrid módszer mintájára az alábbi alakban:

$$A \cdot E_X[\text{Egzakt}] + (1-A) \cdot E_X[S] + B \cdot E_X[B] + (1-C) \cdot E_C[\text{VWN3}] + C \cdot E_C[\text{LYP}], \quad (73)$$

ahol a jelölések megfelelnek az előző egyenlet jelöléseinek. A korrelációs részt azért kellett erősen átalakítani, mert a LYP korrelációs funkcionál nem a VWN3 LDA korrelációs funkcionál korrekciója így ez utóbbi súlyát csökkenteni kell, nehogy túlzott korrelációt vezessünk be. Érdekes módon a Becke által eredetileg ajánlott  $A$ ,  $B$  és  $C$  lineárkoefficiensek jó eredményt adnak ezzel a módszerrel is. Itt meg kell említeni, hogy a LYP funkcionál súlyosan hibás eredményt ad homogén elektrongázra, mivel határértékben nem az LDA-hoz tart. A P és PW korrelációs funkcionál az LDA korrekciója, ezért ez a probléma fel sem merülhet. Az elvi hibák ellenére a BLYP és különösen a B3LYP módszer népszerű.

**PBE** (1996): egy egzakt feltételeken alapuló cserélődési és korrelációs funkcionál, jó eredményt ad molekulák és szilárd testek esetében is.

**PBEsol** (2008): A PBE-hez hasonló, de egzakt cserélődési gradiens korrekció sorfejtésen alapuló funkcionál. Szilárd testek esetében nagyon jó eredményeket ad, de a képződési entalpiák rosszabbak, mint PBE-vel számítva.<sup>8</sup>

**TPSS** (2003): egy egzakt feltételeken alapuló cserélődési és korrelációs funkcionál, ami felhasználja a pozitív kinetikus energia sűrűséget is (meta-GGA). A PBE-hez hasonló eredményt ad szilárd testek esetében, de molekulák esetében gyakran jobb.

A módszer műveletigénye a tradicionális korrelációs módszereknél sokkal kedvezőbb, a jelenlegi algoritmusok használata mellett a rendszer méretének növekedésével a köbös függésnél lényegesen kevésbé nő. Emiatt nagyobb molekulák (1000 atom) esetében a DFT az egyetlen módszer, amellyel korrelációs energiát lehet számolni, mert a hagyományos hullámfüggvényen alapuló korrelációs módszerek műveletigénye az 5.-7. hatvány szerint nő a mérettel. A DFT módszerek műveletigényének méretfüggését tovább lehet csökkenteni a hagyományos algoritmusok lineáris méretfüggést mutató algoritmusokra történő lecserélésével.

Fontos azonban felhívni a figyelmet arra, hogy a GGA-DFT csak formalizmusában hasonlít a KS egyenletekre a közelítő funkcionálok nem rendelkeznek az egzakt KS funkcionál tulajdonságaival. Ennek következménye, hogy pl. a GGA-DFT legfelső betöltött pályájának sajátértéke nem lesz egyenlő a pontos ionizációs energiával hanem az ionizációs energia és az elektronaffinitás átlagát fogja adni. A GGA-DFT pályákból kapott elektronsűrűség nem fog megegyezni az egzakt elektronsűrűséggel. Az energia kifejezésben megjelenhet az önkölcsönhatási hiba, azaz a GGA-DFT funkcionálok egy egy-elektronos rendszer (pl. H atom) esetében nem adnak nulla cserélődési vagy korrelációs energiát. Ez a hiba különösen zavaró lehet hidrogén absztrakciós reakciók energiagátjának (égés) leírásakor. Jelenleg a GGA-DFT elvi, áthághatatlan hibáinak feltárása folyik, eközben új funkcionálok keletkeznek. Ennek legsikeresebb példája a hibrid funkcionál család vagy más néven ACM (adiabatikus csatolási módszer, angolul adiabatic connection method). Az ACM egy olyan integrál képlet, amelyben az elektron-elektron kölcsönhatást a kölcsönhatásban nem lévő rendszertől (nulla elektron-elektron csatolás) a teljes kölcsönhatásban lévő rendszerig integrálva írják fel. Az egzakt cserélődés bevezetésének gondolatmenete a következő: Az ACM szerinti analízis azt mutatja, hogy az egzaktul, a KS pályákból számított cserélődés bevezetése hatékonyan kompenzálja az LSDA és GGA-DFT funkcionálok által kis vagy nulla elektron-elektron csatolás esetén elkövetett hibáját.<sup>9,10,11</sup> Ez a hiba abból fakad, hogy az LSDA és GGA-DFT funkcionálok lokálisak abban az értelemben, hogy minden pontban csak az ott érvényes elektronsűrűség és gradiens értékét használják fel, és teljesen függetlenek a szomszédos pontban levő értékektől. Az ezekkel a módszerekkel kapott jó eredmények miatt feltételezhető hogy a molekulákban a valódi cserélődési korreláció kellőképpen lokális. De ez nem általánosan érvényes, hiszen nagyon könnyű olyan példát konstruálni, amelyet a lokális elektron lyuk nem tud leírni (pl.  $H_2^+$  disszociációja). A cserélődési-korrelációs lyuknak más kémiai kötések esetében is van egy kis, nem-lokális komponense. Ebben az értelemben a hibrid módszerekben az egzakt cserélődés bevezetése a nem lokális komponens bevezetését jelenti a GGA-DFT egyenletekbe. A tapasztalat szerint is az eredmények 20-28%-nyi egzakt cserélődés bevezetése után sok területen jól érzékelhetően megjavultak. Például míg a tiszta GGA funkcionálok mintegy 16-20 kJ/mol átlagos hibával számítják ki a G2 adatbázisban található kémiai reakcióhőket, a hibrid funkcionálok esetében ez a hiba 8-10 kJ/mol-ra csökken.

A szokásos funkcionálokat lásd:

Yan Zhao and Donald G. Truhlar\* *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415-432

Irodalomjegyzék

<sup>1</sup> W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.

<sup>2</sup> A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.

- 
- <sup>3</sup> J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 8822.
- <sup>4</sup> J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche ; H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991, p 11.
- <sup>5</sup> C. Lee, W. Yang ; R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- <sup>6</sup> S. H. Vosko, L. Wilk ; M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- <sup>7</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, *Gaussian 92/DFT, Revision F*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- <sup>8</sup> J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, <http://arxiv.org/abs/0711.0156> *Phys. Rev. Lett.* 2008 *accepted*
- <sup>9</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 1040.
- <sup>10</sup> M. Ernzerhof, *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996) 499.
- <sup>11</sup> a) J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982. b) A Görling, M. Levy, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2675.