

分子建模与模拟导论

王延颢

2012年10月23日

5. 密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)

一个用电子的空间密度代替电子坐标作为自变量求解多体薛定谔方程。

5.1. Hohenberg-Kohn Theorems

定理一：对于处于基态的系统，其所有物理性质都由电子密度唯一决定，能量与电子密度二者之间为一一映射关系。

证明：运用反证法，假设两个不同外场（例如来自核子对电子的吸引力）的势能 \hat{V}_{ext} 和 \hat{V}'_{ext} 对应于同一电子密度分布 $\rho(\bar{r})$ ，哈密顿量 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}}$ 和 $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}}$ 相应的优化波函数分别为 Ψ 和 Ψ' 。把 Ψ' 作为 \hat{H} 的近似波函数并应用变分原理：

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > E_0 &\Rightarrow \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle > E_0 \\ &\Rightarrow E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle > E_0 \\ &\Rightarrow E'_0 + \int \rho(\bar{r}) (\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) d\bar{r} > E_0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

类似可以得到

$$\begin{aligned} E_0 + \int \rho(\bar{r}) (\hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}}) d\bar{r} > E'_0 \\ \Rightarrow E_0 - \int \rho(\bar{r}) (\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) d\bar{r} > E'_0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

两式相加，得 $E'_0 + E_0 > E_0 + E'_0$ ，矛盾。所以，能量是电子密度的唯一泛函 $E[\rho]$ 。

定理二：对应于电子密度的变分原理，即任意的近似电子密度 ρ' 所对应的能量值 W 都大于等于基态对应的真正密度 ρ 决定的能量值 E_0 ： $W[\rho'] \geq E_0[\rho]$ 。

证明： 因为电子波函数唯一决定 ρ ， $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$ ，所以证明可以利用针对电子波函数的变分原理。

虽然证明了电子密度和基态能量的一一对应关系是存在的，但是两者之间的泛函形式 $E[\rho(\vec{r})]$ 未知。基于电子密度表象，可以把体系总能量写为

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] \\ &= T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] \end{aligned} \quad (5.3)$$

其中第一项为动能，第二项为核子与电子之间的势能，第三项为库仑积分，第四项为交换积分。已知

$$E_{\text{ne}}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (5.4)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (5.5)$$

DFT 方法的关键在于对 $T[\rho]$ 和 $K[\rho]$ 给出恰当的泛函形式。

首先考察最简单的 Thomas-Fermi (TF) 模型。假设电子为无相互作用的均匀电子气，则体系总能量为

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[\rho] &= T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] \\ T_{\text{TF}}[\rho] &= C_{\text{F}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad C_{\text{F}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

如果再加入交换项

$$K_{\text{D}}[\rho] = -C_{\text{x}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad C_{\text{x}} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.7)$$

则为 Thomas-Fermi-Dirac (TFD) 模型

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + K_{\text{D}}[\rho] \quad (5.8)$$

这两个模型都忽略了电子相互作用，并且动能项表达式对真实体系而言误差很大。

5.2. Kohn-Sham Theory

用变分法和拉格朗日未定乘子法求解电子密度泛函表象下的多体薛定谔方程, 求解过程类似于电子结构的 HF 方法。

把动能项分解为无相互作用电子产生的动能项和剩余的小量, 等效地以无相互作用体系产生有相互作用体系的解。假设待求解电子相互作用的电子轨道波函数为 $\{\phi_i(\vec{r})\}$ (注意, 并非 Slater 行列式中对应于无相互作用费米子的电子波函数), 则电子密度表示为

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (5.9)$$

对应的 TF 模型动能为

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (5.10)$$

总能量为

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (5.11)$$

其中的交换关联项

$$\begin{aligned} E_{\text{XC}}[\rho] &= (T[\rho] - T_s[\rho]) + K[\rho] \\ K[\rho] &= (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \end{aligned} \quad (5.12)$$

理论上这一泛函的函数形式是唯一存在的, 实际计算时这一泛函未知。再则, 即使理论上能够写出来, 也极有可能因为形式太复杂以至于计算量大到密度泛函方法相对于电子关联方法而言没有任何优势了。

当确定了一个泛函形式时, 运用类似 HF 方法求解总波函数。使用拉格朗日未定乘子法

$$L[\rho] = E_{\text{DFT}}[\rho] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (5.13)$$

最小化后得到有效单电子算符

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{KS}} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}} \\ \hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r}) &= \hat{V}_{\text{ne}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{\text{XC}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.14)$$

对应的准本征方程称为 Kohn-Sham 方程

$$\hat{h}_{KS}|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (5.15)$$

DFT 具有和 HF 相似的计算量,但是自动包括了电子关联的贡献。如果知道确切的 $E_{xc}[\rho]$, DFT 将给出准确的系统能量。

习惯上把 $E_{xc}[\rho]$ 分为交换项 $E_x[\rho]$ 和关联项 $E_c[\rho]$ 两项

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \end{aligned} \quad (5.16)$$

其中 ε_x 和 ε_c 为能量密度,即每个粒子的能量。相应的以坐标表示的势能为

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho} \quad (5.17)$$

加上自旋自由度

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \\ E_c[\rho] &= E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (5.18)$$

定义自旋极化率 ζ 和单电子有效体积的半径 r_s

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (5.19)$$

5.3. Local Density Approximation (LDA)

假设局域电子密度可以被认为是均匀电子气,或者等效地说,密度是随空间缓慢变化的函数,则交换项为

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = -C_x \rho^{1/3} \quad (5.20)$$

加上自旋的表达式为

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}] d\mathbf{r}, \quad \varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \quad (5.21)$$

关联项为通常采用考虑均匀电子气得关联能量的 Vosko, Wilk, and Nusair (VWN) 形式

$$\begin{aligned}
\varepsilon_c^{\text{VWN}}(r_s, \zeta) &= \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f'(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \\
\varepsilon_{c/a}(x) &= A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\} \\
f(\zeta) &= \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \\
x &= \sqrt{r_s} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = \sqrt{4c - b^2}
\end{aligned} \tag{5.22}$$

GGA（见下）中的 PW91 修改了 VWN 的泛函形式：

$$\varepsilon_{c/a}^{\text{PW91}}(x) = -2a\rho(1 + \alpha x^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right) \tag{5.23}$$

5.4. Generalized Gradient Approximation (GGA)

泛函不仅决定于电子密度，还决定于密度梯度。

5.4.1. 交换能量泛函

Perdew and Wang (PW86): 修正 LSDA 的泛函形式，加入高阶项：

$$\varepsilon_x^{\text{PW86}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \tag{5.24}$$

Becke (B or B88): 正确的能量密度渐进行为：

$$\varepsilon_x^{\text{B88}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} + \Delta\varepsilon_x^{\text{B88}} \quad \Delta\varepsilon_x^{\text{B88}} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \tag{5.25}$$

Becke and Roussel (BR): 加入轨道波函数的导数项：

$$\begin{aligned}
\varepsilon_x^{\text{BR}} &= -\frac{2 - 2e^{-ab} - abe^{-ab}}{4b} \quad a^3 e^{-ab} = 8\pi\rho \\
a(ab - 2) &= b \frac{\nabla^2 \rho - 2D}{\rho} \quad D = \sum_i^N |\nabla\phi_i|^2 - \frac{(\nabla\rho)^2}{4\rho}
\end{aligned} \tag{5.26}$$

Perdew and Wang (PW91)

$$\varepsilon_x^{\text{PW91}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} \left(\frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 e^{-bx^2})x^2}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right) \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \tag{5.27}$$

5.4.2. 关联能量泛函

Lee, Yang, and Parr (LYP)

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LYP} &= -a \frac{\gamma}{(1+d\rho^{-1/3})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1+d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \left[18(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 18\rho t_W + \rho_\alpha(2t_W^\alpha + \nabla^2\rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_W^\beta + \nabla^2\rho_\beta) \right] \\ \gamma &= 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right] \quad t_W^\sigma = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2\rho_\sigma \right) \end{aligned} \quad (5.28)$$

Perdew (P86): 修正 LSDA 的梯度项:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{P86} &= \varepsilon_c^{LDA} + \Delta\varepsilon_c^{P86} \quad \Delta\varepsilon_c^{P86} = \frac{e^\Phi C(\rho) |\nabla\rho|^2}{f(\zeta)\rho^{7/3}} \quad \Phi = a \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho)\rho^{7/6}} \\ f(\zeta) &= 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}} \quad C(\rho) = b_1 + \frac{b_2 + b_3 r_S + b_4 r_S^2}{1 + b_5 r_S + b_6 r_S^2 + b_7 r_S^3} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Perdew and Wang (PW91 or P91): 改进 P86:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_c^{PW91} &= \rho(H_0(t, r_S, \zeta) + H_1(t, r_S, \zeta)) \\ H_0(t, r_S, \zeta) &= b^{-1} f(\zeta)^3 \ln \left[1 + a \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \\ H_1(t, r_S, \zeta) &= \left(\frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] f(\zeta)^3 t^2 e^{-dx^2/f(\zeta)^2} \\ t &= \left(\frac{192}{\pi^2} \right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho|}{2f(\zeta)\rho^{7/6}} \quad A = a \left[\exp(-b\varepsilon_c(r_S, \zeta) / f(\zeta)^3) - 1 \right]^{-1} \\ f(\zeta) &= \frac{1}{2} \left((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right) \end{aligned} \quad (5.30)$$

其中 $\varepsilon_c(r_S, \zeta)$ 在 LSDA 部分已经给出。

Becke (B95): 更好地满足一些基本的物理约束:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{B95} &= \varepsilon_c^{\alpha\beta} + \varepsilon_c^{\alpha\alpha} + \varepsilon_c^{\beta\beta} \\ \varepsilon_c^{\alpha\beta} &= \left[1 + a(x_\alpha^2 + x_\beta^2) \right]^{-1} \varepsilon_c^{PW91, \alpha\beta} \\ \varepsilon_c^{\sigma\sigma} &= \left[1 + bx_\sigma^2 \right]^{-2} \frac{D_\sigma}{D_\sigma^{LDA}} \varepsilon_c^{PW91, \sigma\sigma} \\ D_\sigma^{LDA} &= 2^{5/3} C_F \rho_\sigma^{5/3} \end{aligned} \quad (5.31)$$

5.4.3. 混合方法

混合 HF 和 DFT 给出的能量项。

Becke 3 parameter functional (B3)

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA} \quad (5.32)$$

5.4.4. DFT 算法

交换和关联项的组合应用：

SVWN = LSDA + VWN

BLYP = B88 + LYP BP86 = B88 + P86 BPW91 = B88 + PW91

B3LYP = B3 + LYP B3P86 = B3 + P86 B3PW91 = B3 + PW91

一般而言，GGA 比 LSDA 效果要好得多。GGA 的计算量与 HF 相仿，但构型和振动频率的精确度一般要好于 MP2，与 CC 可比拟。DFT 方法总的来说对静电作用描述得更好一些，而对于范德华作用描述得差一些。

DFT 的算法实现与 HF 相似

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{KS} \mathbf{C} &= \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \\ h_{\alpha\beta} &= \langle \chi_\alpha | \hat{h}_{KS} | \chi_\beta \rangle, \quad S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle \\ \hat{h}_{KS} &= -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + \hat{V}_{ne} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (5.33)$$

其中关联交换项积分一般用离散差分实现

$$\begin{aligned} &\int \chi_\alpha(\vec{r}) \hat{V}_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \chi_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\simeq \sum_{k=1}^G \hat{V}_{XC}[\rho(\vec{r}_k), \nabla\rho(\vec{r}_k)] \chi_\alpha(\vec{r}_k) \chi_\beta(\vec{r}_k) \nabla\vec{r}_k \end{aligned} \quad (5.34)$$

基本的 DFT 算法复杂度为 M^4 ，最新计算技术针对体系的特殊性质，有可能使 DFT 的计算量线性化。