

How Minnesota Functionals Distorted Electronic Density

Зарипов Данис Уралович

Группа Теоретической Химии

Несколько лет назад нами было обнаружено¹, что функционалы группы Миннесоты испытывают проблемы с воспроизведением электронной плотности, которая в теории функционала плотности является центральным звеном, из которой рассчитываются энергии. Как мы недавно показали, это происходило из-за того, что эти функционалы параметризовались самосогласованно: то есть, при их обучении электронная плотность, на которой вычислялась энергия, определялась текущими параметрами функционала и, таким образом, оптимизированный функционал был выбран так, чтобы давать не правильную плотность, а такую, на которой ему было бы лучше вычислять энергию.

Одной из основных особенностей Миннесотовских функционалов, которая во многом и обусловила их популярность, является их способность к воспроизведению энергий и геометрий слабосвязанных комплексов. Что выглядит парадоксально, так согласно теореме Гельмана-Фейнмана, геометрия и энергия минимума определяется электронной плотностью:

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle$$

Данная величина называется силой Гельмана-Фейнмана. Однако, в реальных расчётах мы используем конечный базисный набор, который центрирован на атомах, поэтому выражение для «настоящих» (квантовохимических) сил на атомах отличается от сил Гельмана-Фейнмана:

$$F_{QC} = -\frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{\partial}{\partial R} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R} | \hat{H} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right\rangle = -E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R} | \Psi \right\rangle - E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} | \Psi \right\rangle = -2E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial R} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} | \Psi \right\rangle$$

Первое слагаемое называется силами Пулая и, в теории, должно уменьшаться при увеличении базисного набора.

Хорошее описание энергий и геометрий слабосвязанных комплексов Миннесотовскими функционалами предполагает их способность хорошо воспроизводить настоящие силы на атомах, что можно добиться двумя способами: либо очень хорошим воспроизведением сил Гельмана-Фейнмана, либо компенсацией ошибок в них за счёт сил Пулая.

Так как правильные силы Гельмана-Фейнмана могут быть получены как из правильных, так и из неправильных электронных плотностей (потому что они являются интегральными характеристиками), оба эти объяснения возможны, поэтому в данной работе мы решили проанализировать способности различных функционалов – включая Миннесотовские – к воспроизведению сил Гельмана-Фейнмана на комплексах благородных газов.

В ходе расчетов на системах NeNe, HeNe, NeNe на расстоянии связи Ng-Ng от 2 до 7 ангстрем с шагом 0.1Å различными методами были получены квантовохимические силы, силы Гельмана-Фейнмана, были рассчитаны силы Пулая, построены графики. Найден RMSD по всем этим силам. Построены графики сил. На схеме 1 изображен график сил Пулая по расстоянию связи NeNe различных функционалов. Как видно, у наиболее точного метода силы Пулая почти равны нулю, но у некоторых функционалов они силы очень отличаются, что может говорить о том, что они подстраивают силы Пулая так, чтобы суммарно с силами Гельмана-Фейнмана получались квантовохимические силы, близкие к референсным. Функционалы, которые лучше других воспроизводят силы Пулая (ближе к нулю): EDF1, B97, B97-1, revTPSS, TPSSH, TPSS. Но для корректного построения рейтинга нужно взять несколько параметров, а не только один.

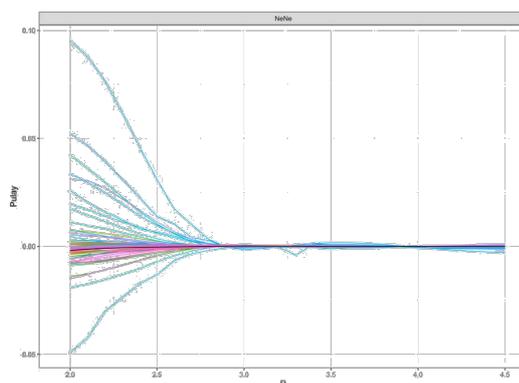


Схема 1. Силы Пулая по расстоянию связи NeNe. Черная линия – референсный метод CCSD-full.

Были измерены ошибки каждого метода по квантовохимическим силам и силам Пулая:

$$IAD = \int |p_i(r) - p_{reference}(r)| dr$$

$$MNAE = \frac{IAD}{median\ IAD}$$

$$meanMNAE = \sum_{k=1}^n \frac{MNAE_k}{n}$$

Формула для построения рейтинга функционалов:

$$0.5 \cdot meanMNAE_{QCF} + 0.5 \cdot meanMNAE_{Pulay}$$

Итоговый рейтинг:

rank	method	rank	method
1	CCSD-full	64	MN15
2	PBESOL	63	HCTH-P76
3	PBE0	62	M11L
4	B97-1	61	MN12SX
5	LRC-WPBEH	60	MN12L
6	HSE06	59	MN15L
7	HCTH-P14	58	M06HF
8	WB97X	57	N12SX
9	B1LYP	56	M08-SO
10	B97	55	M06L
11	B3LYPV1R	54	CHACHIYO

Как видно из итогового рейтинга, 9 функционалов из 11 с конца рейтинга являются Миннесотовскими функционалами, что показывает, что они испортили свои силы Пулая для того, чтобы сумма сил Пулая и Гельмана-Фейнмана давала квантовохимические силы. В рамках данного проекта предложено сделать ограничение на создание новых функционалов: функционал должен удовлетворять теореме Гельмана-Фейнмана.

В рамках данного проекта мною была выполнена постановка всех расчетов на кластер, сбор и анализ данных из лог-файлов, построение графиков, сравнение функционалов по различным параметрам, создание рейтинга.

- (1) Medvedev, M. G.; Bushmarinov, I. S.; Sun, J.; Perdew, J. P.; Lyssenko, K. A. Density Functional Theory Is Straying from the Path toward the Exact Functional. *Science* **2017**, 355 (6320), 49–52. <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>.

Зарипов Данис Уралович, лаборант №24

Лосев Тимофей Валерьевич, лаборант №24

Медведев Михаил Геннадьевич, руководитель группы №24