

Tiheysfunktionaaliteoria ja elektronitiheyden pallosymmetrisointi

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
2019
Fil. yo. Ilkka Vuorio
Tarkastajat:
Prof. Kalevi Kokko
Dos. Marko Punkkinen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Vuorio, Ilkka Tiheysfunktionaaliteoria ja elektronitiheyden pallosymmetrisointi
Pro Gradu, 43 s., 6 liites.

Fysiikka

Syyskuu 2019

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -järjestelmällä.

Tässä tutkielmassa perehdytään yhteen materiaalfysiikan menestyneimmistä teorioista, tiheysfunktionaaliteoriaan. Tiheysfunktionaaliteoria mahdollistaa materiaalien kvanttimekaanisen mallintamisen laskennallisilla menetelmillä ja siten sen sovellukset ovat merkittävässä osassa modernissa materiaalitutkimuksessa.

Tiheysfunktionaaliteoria on siis kvanttimekaaninen teoria, jossa aineen rakennetta ratkaistava sen elektronitiheyden avulla, eli siis sen sijaan, että keskittyisimme yksittäisten elektronien käyttäytymiseen tutkimme elektroneja kokonaisuutena eli niiden paikan todennäköisyystiheytenä. Tällaisella menetelmällä saavutetaan monia laskennallisia etuja, mutta siihen liittyy myös rajoittensa. Kuitenkin menetelmää kehitetään jatkuvasti parempien tulosten toivossa.

Esitellään myös erästä tiheysfunktionaaliteorian aivan uudenlaista kehityssuuntaa, jossa systeemin koko elektronitiheyden sijaan riittää tarkastella vain joukkoa atomikeskeisiä pallosymmetrisiä elektronitiheyksiä. Tällöin laskujen raskaimmat osat redusoituisivat yksiulotteisiksi ongelmiksi, joka nopeuttaisi laskuja huomattavasti. Kuitenkin tämän uuden teorian soveltaminen käytännön laskuissa ei vielä ole mahdollista. Tässä tutkielmassa perehdytäänkin ensimmäiseen vaiheeseen, elektronitiheyden pallosymmetrisointiin.

Tämä tutkielma on ensimmäinen askel uuden teoreettisen menetelmän laskennallisessa toteutuksessa. Siksi esitettyjen menetelmien käyttäminen ei sellaisenaan välttämättä ole paras mahdollinen vaihtoehto, vaan tarkoituksena on ollut kehittää menetelmää, jolla voidaan testata onnistuuko teorian soveltaminen laskennallisissa menetelmissä.

Tutkielmassa on myös sovellettu EMTO-menetelmällä saatuja tuloksia esimerkkitieteen alkuperäisestä elektronitiheydestä. Siksi EMTO-menetelmän perusteita on myös hieman avattu.

Avainsanat: Laskennallinen materiaalfysiikka, Tiheysfunktionaaliteoria, DFT, pallosymmetria, muffin-tin, exact muffin-tin orbitals method, EMTO

Sisältö

Johdanto	1
1 Elektronirakenteen ratkaiseminen	3
1.1 Variaatioperiaate	3
1.2 Bornin-Oppenheimerin approksimaatio	4
2 Hartree ja Hartree-Fock -teoriat	6
3 Tiheysfunktionaaliteoria	8
3.1 Hohenbergin ja Kohnin teoreemat	9
3.2 Kohnin-Shamin yhtälöt	10
4 Tiheysfunktionaaliteoria pallosymmetrisillä elektronitiheyksillä	14
5 KS-yhtälöiden ratkaisu ja EMTO	16
5.1 <i>Muffin-Tin</i> -approksimaatio	16
5.2 Optimoitu limittyvä muffin-tin potentiaali	17
5.3 Eksaktit muffin-tin -orbitaalit	18
6 Elektronitiheyden pallosymmetrisointi	20
6.1 Pintaintegraali	20
6.1.1 Ensimmäinen yksikkökoppi	21
6.1.2 FCC-kide	24
6.1.3 Parametrien optimointi	30
6.2 Integrintimenetelmien jatkokehityssuuntia	30
7 Johtopäätökset	36
A Reaaliharmoniset funktiot	37
B EMTO ohjelmaan tehdyt muutokset	37

Johdanto

Tässä tutkielmassa perehdytään aineen rakenteen kvanttimekaaniseen mallintamiseen tiheysfunktionaaliteorian keinoin ja perehdytään uuden teoreettisen mallin[1][2] käytännön toteukseen.

Ihminen on jo antiikin ajoista alkaen pyrkinyt selittämään aineen rakennetta. Ensimmäiset tunnetut rakenneosasiin perustuvat teoriat on esitelty jo antiikin kreikassa [Leucippus (490 BC) and Demokritos (470–380 BC)] . Kuitenkin kaikki teoriat yhtä lukuunottamatta ovat nykypäivään mennessä osoittautuneet enemmän tai vähemmän virheellisiksi. Tämä yksi teoria on kvanttimekaniikka, joka kuvaa aineen rakenteen sen pienimmistä tunnetuista rakennehiukkasista alkaen.

Kun tutkittavan hiukkasen koko pienenee riittävän pieneksi se ei enää noudata klassisen fysiikan lakeja, vaan tällaisten hiukkasten kuvaamiseen tarvitsemme kvanttimekaniikkaa. Aineen on osoitettu koostuvan elektroneista ja atomiytimistä. Näistä raskaampia atomiytimiä voidaan usein vielä kohtalaisen hyvin kuvata klassisen fysiikan lakien mukaan, mutta ytimien ympärillä liikkuvat elektronit eivät noudata klassista fysiikkaa.

Siksi kvanttimekaniikka onkin meille ensisijaisen tärkeä aineen rakenteen ymmärtämisessä. Aineen rakenteen kannalta merkitsevimpänä vuorovaikutuksena voidaan pitää sähköstaattista eli Coulombin vuorovaikutusta. Positiivisesti varautunut ydin vetää puoleensa negatiivisesti varautuneita elektroneja ja negatiivisesti varautuneet elektronit hylkivät toisiaan samoin kuin positiivisesti varautuneet ytimet hylkivät toisiaan. Kuitenkin kaikkien hiukkasten tulee noudattaa niiden energialle ominaisia valintasääntöjä.

Kvanttimekaniikan tunnetuimpana yhtälönä voidaan pitää Schrödingerin yhtälöä, jonka kehitti Erwin Schrödinger 1925 [3].

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \epsilon\Psi(\mathbf{r}) \tag{1}$$

Tässä $\Psi(\mathbf{r})$ on systeemin tilaa kuvaava aaltofunktio, jossa \mathbf{r} on paikkavektori, H on Hamiltonin operaattori ja ϵ tilaa Ψ vastaava ominaisenergia. Käytännössä siis Hamiltonin operaattorin ominaisarvona saamme kyseistä tilaa vastavan ominaisenergian. Hamiltonin operaattori voidaan jakaa osiin

$$H = T + V, \quad (2)$$

jossa T on liike-energiaoperaattori ja V on potentiaalienergiaoperaattori. Coulombin systeemissä, jollaisena aineen rakennetta voidaan pitää, voidaan liike-energia vielä avata edelleen. Tätä varten määrittelemme tutkielmassa käytettävän yksikköjärjestelmäksi atomiset Rydbergin yksiköt.

$$T = \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{m_{\mathbf{R}}} \nabla_{\mathbf{R}}^2, \quad (3)$$

jossa i on indeksi joka käy läpi kaikki systeemin elektronit, \mathbf{R} on indeksi joka käy läpi kaikki systeemin ytimet, joiden massat ovat $m_{\mathbf{R}}$. Ensimmäinen termi siis summaa kaikkien elektronien liike-energiat ja jälkimmäinen kaikkien ytimien liike-energiat. Samoin voimme avata vielä potentiaalienergian

$$V = \sum_i \sum_{\mathbf{R}} \frac{2Z_{\mathbf{R}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{Z_{\mathbf{R}} Z_{\mathbf{R}'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (4)$$

jossa i käy jälleen läpi kaikki elektronit, \mathbf{R} kaikki ytimet, $Z_{\mathbf{R}}$ on kunkin ytimen varausluku. Ensimmäinen termi summaa kaikki elektronien ja ytimien väliset Coulombin energiat, toinen termi summaa elektronien väliset ja kolmas ytimien väliset Coulombin energiat.

1 Elektronirakenteen ratkaiseminen

Selvää on että voimme siis ratkaista systeemin energian kunhan vain tunnemme sen tilaa kuvaavan aaltofunktion $\Psi(\mathbf{r})$. Kuitenkin aaltofunktion löytäminen osoittautuu monimutkaiseksi ongelmaksi jonka yksinkertaistamiseksi esitellään myöhemmin muutamia aproksimaatioita.

1.1 Variaatioperiaate

Seuraavaksi perehdymme menetelmään jolla voimme etsiä systeemin oikeaa tilafunktiota Ψ , olettaen että meillä on jokin alkuarvaus siitä. Jos oletamme että tilafunktio Ψ voidaan kuvata lineaarikombinaationa jostakin ortonormaalista funktiojoukosta

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (5)$$

jossa vakiot c_i ovat kantafunktiota ψ_i vastaavat kertoimet. Asettamalla kertoimille sopivat vaatimukset myös Ψ on ortonormaali

$$\int \Psi^2 d\mathbf{r} = 1 = \sum_i \sum_j c_i c_j \int \psi_i \psi_j d\mathbf{r} = \sum_i \sum_j c_i c_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^2 \quad (6)$$

jossa δ_{ij} on Kronekerin delta, sillä jokainen kantafunktioista ψ_i toteuttaa yhtälön (1) on niillä jokaisella ominaisenergia ϵ_i . Tällöin myös tilan energia voidaan ilmaista kantafunktioiden energioiden avulla

$$\int \Psi H \Psi = \int \sum_i c_i \psi_i H \sum_j c_j \psi_j d\mathbf{r} = \sum_i \sum_j c_i c_j \int \psi_i H \psi_j d\mathbf{r} = \sum_i c_i^2 \epsilon_i \quad (7)$$

Yleisesti kvanttiteorian nojalla systeemillä on oltava minimienergia E_0 . Tällöin voimme kirjoittaa seuraavasti

$$\int \Psi H \Psi d\mathbf{r} - E_0 \int \Psi^2 d\mathbf{r} = \sum_i c_i (E_i - E_0) \geq 0 \quad (8)$$

Josta edelleen voimme johtaa *variaatioperiaatteen*

$$\frac{\int \Psi H \Psi}{\int \Psi} \geq E_0 \quad (9)$$

Käytännössä tämä siis tarkoittaa että mikä tahansa tilafunktio Ψ_i antaa aina energian E_i joka on vähintäänkin systeemin minimienergian suuruinen. Tämä on merkittävää elektronirakenteen ratkaisemisen kannalta, sillä se mahdollistaa iteratiivisen ratkaisun, johon tulemme myöhemmin päätyämään.

1.2 Bornin-Oppenheimerin approksimaatio

Kuten jo aiemmin esiteltiin, Hamiltonin operaattorin potentiaalienergiaosat ovat kovin monimutkaisia, sillä kaikkien systeemin hiukkasten dynamiikka riippuu kaikista muista systeemin hiukkasista. Huomataan, että tässä kohtaa systeemiä kuvaavan funktion muuttujien lukumäärä on merkittävän suuri, sillä sen pitää kuvata jokaisen hiukkasen paikka, varaus ja spin. Esitellään siis ensimmäinen approksimaatio, jolla saamme vähennettyä tätä hiukkasten välistä korrelaatiota. Jätetään ytimien liike huomiotta laskettaessa elektronien energiaa; tämä on hyväksyttävää ytimien ollessa merkittävästi elektroneja painavampia ($m_e \ll m_p$) ja siten hidashiikkeisempiä. Tämä tunnetaan Bornin-Oppenheimerin-approksimaationa [4]. Tällä saadaan hieman vähennettyä tilafunktion Ψ muuttujien määrää ja siten yksinkertaistettua käsiteltävää ongelmaa.

Tällä saamme siis poistettua kokonaan ytimien liike-energian ja niiden välinen Coulombin energia muuttuu vakioksi. Tällöin elektroninen Hamiltonin operaattori saadaan näyttämään seuraavanlaiselta

$$H = [T + V(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left[-\nabla_i^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{2Z_{\mathbf{R}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \quad (10)$$

Jossa Z on atomin varausluku, \mathbf{r} on elektronin sijainti \mathbf{R} on ytimen sijainti ja $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ on i :n ja j :n elektronin välinen etäisyys.

Kun perehdymme tähän approksimoituun muotoon tarkemmin huomaamme, että edelleen analyttinen ratkaisu onkin mahdollista toteuttaa vain systeemille jossa on yksi ydin ja yksi elektroni, eli siis vetyatomille. Toisen elektronin lisääminen sys-

teemiin tekee ongelman luonteesta sellaisen ettei sen analyttinen ratkaiseminen ole enää mahdollista, sillä elektronit vuorovaikuttavat keskenään.

2 Hartree ja Hartree-Fock -teoriat

Koska analyttinen ratkaisu ei onnistu on Schrödingerin yhtälön likimääräinen ratkaiseminen yksi laskennallisen fysiikan merkittävimpiä tavoitteita. Ratkaisemiseen lähestymistapoja onkin useita, joista ehkä helpoimmin hahmotettava on Hartreen menetelmä [5], jossa aaltofunktiota kuvataan jonkin tietyn kantafunktiojoukon yksielektronikehitelmien tulona. Käytännössä jokaisen systeemin atomin ympärillä jokaisen elektronin aaltofunktiota kuvataan lineaarikombinaatiolla tietyn kantajoukon funktioista ja koko systeemin aaltofunktio tulona näistä. Tätä tuloa kutsutaan Hartree-tuloksi (*Hartree-product*).

$$|\Psi_{hp}\rangle = \left| \prod_i \psi_i \right\rangle \quad (11)$$

Täällöin käytämme jokaisen yksielektroniaaltofunktion ratkaisemiseen yksielektroni Hamiltonin operaattoria h_i , jolloin siis systeemin Hamiltonin operaattori H on separoituva

$$H(\mathbf{r}) = \sum_i h_i(\mathbf{r}) = T_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Jossa potentiaaliaenergia termiä on approksimoitu siten että se voidaan esittää ulkoisen ja Hartree potentiaalin summana

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{2Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + \int d\mathbf{r}' \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (13)$$

Jossa $\psi_i(\mathbf{r})$ on systeemin yksielektroniaaltofunktio, näistä muodostuu koko tilaa kuvaava aaltofunktio ja i on indeksi joka kulkee läpi kaikki miehityt elektronitilat. Kuten siis huomaamme, potentiaalimme riippuu systeemin aaltofunktiosta, jonka ratkaisemme käyttämällä Hamiltonin operaattoria, joka siis myös riippuu aaltofunktiosta. Ratkaiseminen täytyykin siis tehdä itsestyvän kentän menetelmällä, jossa edellisen laskun tulosta hyödynnetään seuraavan laskun ratkaisemiseen. Nyt voim-

mekin hyödyntää aiemmin esiteltyä variaatioperiaatetta, sillä tiedämme aina että jos tuloksemme on edellistä pienempi, on se lähempänä todellista minimienergiaa.

Kuitenkin tässä menetelmässä on merkittäviä puutteita, joista ilmeisimmät ovat elektronien fermioniluonteen ja elektronikorrelaation laiminlyöminen.[6] Näistä fermioniluonteen ratkaisee Hartree-Fock -teorian Slaterin determinanttia hyödyntävä menetelmä, joka kuvaa elektronien vaihdon niinkuin niiden fermioniluonteen mukaan kuuluukin, antisymmetrisesti.

Hartree-Fock -teoriassa siis systeemin tilaa kuvaavaa aaltofunktiota ei muodosteta Hartree-tulona yksielektroniaaltofunktioista vaan se kuvataan Slaterin determinanttina, joka muodostetaan spinorbitaalien ja hiukkasten kombinaatioiden determinanttina seuraavasti

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Vaikka tällainen esitys onkin fysikaalisesti oikeampi kuin alkuperäinen Hartree-teoria, tämäkään lisäys ei anna systeemin todellista energiaa, sillä elektronikorrelaatio on edelleen jätetty huomiotta. Teoria on siis edelleen vain approksimaatio, eikä siten koskaan saavuta todellista tulosta. Sanotaankin, että maksimaalisella kanta-joukolla Hartree-Fock teorian antama energia saavuttaa Hartree-Fock -rajan, joka on korrelaatioenergian verran virheellinen.

Korrelaatio energian ratkaisemiseen on kehitetty monia ns. Post-Hartree-Fock -menetelmiä, joissa kaikissa perinteiseen Hartree-Fock -menetelmään lisätään termejä jotka kuvaavat elektronikorrelaatiota. Tällaisten menetelmien ongelmana on niiden laskennallisten resurssien vaativuus ja siksi ne soveltuvatkin vain kaikkein yksinkertaisimpien sistemien tutkimiseen.

3 Tiheysfunktionaaliteoria

Niin Hartree kuin Hartree-Fock -teorioiden ongelmana on systeemin kuvaamiseen vaadittavien parametrien määrä: jos korrelaatiota vielä kuvataan ylimääräisillä termeillä, ongelma vain pahenee. Jotta aaltofunktiot olisivat riittävän tarkkoja tarvitaan niiden kuvaamiseen laajaa kantafunktiojoukkoa jolloin laskujen vaativuus kasvaa edelleen. Vaihtoehtoinen ratkaisumalli perustuukin hieman erilaiseen lähestymistapaan: aaltofunktioiden sijaan elektronitiheyteen.

Tämän menetelmän saivat alulle Thomas [7] ja Fermi [8] luomalla teorian, jonka mukaan systeemin perustilan energia voidaan ratkaista elektronitiheydestä. Tähän tarvittiin kokonaisenergian funktionaalia, joka on siis matemaattinen kuvaus funktioavaruudesta reaali- tai kompleksiavaruuteen eli se siis toimii hieman kuten funktio, mutta luvun sijaan kuvaus luodaan funktiolta luvulle.

Thomas-Fermi -malli on approksimatiivinen malli, jossa oletetaan, että epähomogeenisen elektronikaasun liike-energia on sama kuin vastaavan tiheyksisen homogeenisen, eli vakiotiheyksisen elektronikaasun.

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \\
 &= C_{kin} \int (n(\mathbf{r}))^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \frac{-Ze^2}{r} d\mathbf{r} + 1/2e^2 \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (15)
 \end{aligned}$$

Jossa T on liike-energiafunktionaali, V on potentiaalienergiafunktionaali, C_{kin} on kiineettiseen energiaan vaikuttava vakio $n(\mathbf{r})$ on elektronitiheys, Z on ytimen varaus ja $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ on elektronien välinen etäisyys. Approksimaatio on kuitenkin tarkkuudeltaan riittämätön, eikä sitä juuri käytetäkään elektronirakenteen tutkimiseen. Kuitenkin tiheysfunktionaaliteorian (*Density Functional Theory, DFT*) kehittymisen kannalta sitä voidaan pitää merkittävänä löytönä. DFT eteni vasta Hohenbergin ja Kohn teoreemien myötä vuonna 1964[9], mutta kuitenkin perusideoiltaan siinä on paljon samaa kuin Thomas-Fermi -mallissa.

Tiheysfunktionaaliteoriassa, samoin kuin Thomas-Fermi -mallissa systeemin pe-

rustilan kuvaamiseen käytetään nimensä mukaisesti elektronitiheyttä. Systemin perustilan ominaisuudet saadaan elektronitiheydestä kokonaisenergiafunktionaalilla.

$$E[n(r)] = \epsilon, \quad (16)$$

jossa E on kokonaisenergia funktionaali, $n(r)$ on elektronitiheys ja ϵ on elektronitiheyttä vastaava kokonaisenergia.

Idea elektronitiheyden hyödyntämisestä voi kuulostaa omituiselta, mutta hyöty joka tällä saavutetaan on merkittävä. Kuten jo aiemmin esiteltiin aaltofunktiopohjaisen kuvauksen parametrien määrä kasvaa valtavaksi, sillä parametrejä tarvitaan $4N$, jossa N on systeemissä olevien elektronien määrä. Kun taas elektronitiheys, systeemistä huolimatta, on aina vain kolmen paikkaa ilmaisevan muuttujan avulla annettava ominaisuus.

Elektronitiheys myös mahdollistaa elektronikorrelaation approksimoinnin ilman merkittäviä lisäresursseja, vaikkei aivan ongelmaton olekaan. Toisaalta Slaterin determinantin kuvaama vaihtovuorovaikutus menetetään ja se yhdistetään samaan approksimaatioon korrelaation kanssa. Elektronikorrelaation laskemista ei kuitenkaan käsitellä tässä tutkielmassa.

3.1 Hohenbergin ja Kohnin teoreemat

Hohenberg ja Kohn esittivät kaksi tiheysfunktionaaliteorian kannalta käänteentekevää teoreemaa vuonna 1964. Teoreemat kertovat että kaikki elektronisysteemin perustilan ominaisuudet ovat johdettavissa sen elektronitiheydestä $n(\mathbf{r})$.

Theoreema 1 *Elektronisysteemin ulkoinen potentiaali, sekä siten myös energia ja Hamiltonin operaattori, on elektronitiheyden yksikäsitteinen funktionaali.*

Eli siis Thomas-Fermi -mallin oletus energiefunktionaalin olemassaolosta oli aivan oikea, mutta käytetty funktionaali vain oli merkittävästi approksimoitu.

Theoreema 2 *Systeemin perustilan energiafunktioaali antaa pienimmän energian, jos ja vain jos systeemin elektronitiheys on perustilan elektronitiheys.*

Käytännössä tämä tarkoittaa sitä että systeemin elektronitiheyden minimoimisessa voidaan käyttää variaatioperiaatetta. Periaatteessa tässä minimoinnin pitäisi olla merkittävästi helpompaa kuin aiemmin esitellyissä aaltofunktioihin perustuvissa menetelmissä, sillä minimoitavalla ominaisuudella on vain kolme paikkaa ilmaisevaa parametria. Laskettuamme ensin energian tiedämme että uusi tiheys on lähempänä perustilan tiheyttä, jos sitä vastaava energia on alhaisempi. Ei kuitenkaan ole kannattavaa vain arvailla elektronitiheyksiä vaan tarvitsemme jonkin systemaattisen menetelmän jolla lähdemme etsimään oikeaa elektronitiheyttä.

3.2 Kohnin-Shamin yhtälöt

Nyt tiedämme siis Hohenbergin ja Kohnin teoreemojen nojalla, että elektronitiheyttä voidaan käyttää elektronirakenteen ratkaisemiseen. Kuitenkin meiltä puuttuu vielä keinot optimaalisen tiheyden etsimiseen. Tämän ongelman ratkaisemiseen Kohn ja Sham esittivät yhtälöryhmän jolla voidaan ratkaista elektronitiheyttä iteratiivisesti.[10]

Tutkittavan vuorovaikuttavan systeemin kokonaisenergiafunktioaali ulkoisessa potentiaalissa v_e voidaan kirjoittaa muodossa

$$E[n] = F[n] + \int v_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (17)$$

jossa F on elektronitiheyden $n(\mathbf{r})$ universaali energiafunktioaali, ja integraali on elektronitiheyden ja ulkoisen potentiaalin $v_e(\mathbf{r})$ vuorovaikutusenergia. F on siis universaali ulkoisen potentiaalin $v_e(\mathbf{r})$ suhteen ja on siten sama systeemistä riippumatta. Tämä funktioaali F voidaan kirjoittaa auki muodossa

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n], \quad (18)$$

jossa T on kineettisen energian funktionaali ja V_{ee} on elektronien vuorovaikutusenergiafunktionaali, joka voidaan esittää muodossa

$$V_{ee}[n] = \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + W_{ee}[n] \quad (19)$$

jossa ensimmäinen osa on klassinen elektronien välinen Coulombin repulsioenergia ja W_{ee} on ei-klassinen energiafunktionaali. Näistä sekä T - että W_{ee} -funktionaalien löytäminen on monimutkaista.

Vuonna 1965 Kohn ja Sham esittivät tavan ratkaista useita T ja W_{ee} funktionaalien löytämiseen liittyviä ongelmia.[10] Perusideana Kohnin-Shamin yhtälöissä on tutkia kuvitteellista vuorovaikutuksetonta systeemiä(Kohnin-Shamin -systeemi), jossa siis systeemin elektronit eivät vuorovaikuta keskenään. Tällöin saamme Schrödingerin yhtälön kaltaisia yhtälöitä vuorovaikuttamattomille elektroneille, jolloin on mahdollista hajottaa Hamiltonin operaattori erillisiin yksielektroni Hamiltoneihin. Kuvitteelliselle systeemille annettiin ehto, että sen perustilan elektronitiheyden tulee olla täsmälleen sama kuin jonkin todellisen vuorovaikuttavan systeemin $n_{KS}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$.

Yleisesti systeemin elektronitiheys voidaan esittää sen aaltofunktion itseisarvon neliönä $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \Psi \rangle$. Vuorovaikuttamattoman KS systeemin elektronitiheys voitaisiin tällöin esittää summana vuorovaikuttamattomista yksielektroniaaltofunktioista(*Kohn-Sham orbitaali*) seuraavasti

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

Nämä KS-orbitaalit ψ_i voidaan ratkaista Schrödingerin yhtälöstä Kohn-Sham Hamiltonin H_{KS} operaattorin ominaistiloina.

$$H_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (21)$$

jossa Kohn ja Sham määrittelivät H_{KS} :n vuorovaikuttamattomien hiukkasten liikeenergian ja efektiivisen potentiaalin avulla.

$$H_{KS} = T_{KS} + V_{KS} = \sum_i^N [-\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i)] \quad (22)$$

jossa V_{eff} kuvaa kuvitteellisen systeemin kokemaa efektiivistä potentiaalia.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (23)$$

jossa V_{ext} on ulkoinen potentiaali, V_H on Hartree(Coulombin) potentiaali ja V_{xc} on vaihtokorrelaatiopotentiaali, jotka on määritelty seuraavasti

$$V_H = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (24)$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (25)$$

Hohenbergin ja Kohnin teoreemojen mukaisesti voidaan tälle Hamiltonin operaattorille löytää yksikäsitteisesti vastaava kokonaisenergiafunktioaali. Kyseinen funktioaali saa muodon

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{KS}[n(\mathbf{r})] + \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (26)$$

Varioimalla kokonaisenergiaa saamme

$$\frac{\partial E[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial T_{KS}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \mu, \quad (27)$$

jossa μ on Lagrangen kerroin, joka takaa elektronien määrän säilymisen varioinnin aikana. Vertaamalla saatua tulosta vuorovaikutuksettoman systeemin vastaavaan tulokseen potentiaalissa V_{eff}

$$\frac{\partial E[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\partial T_{KS}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \mu, \quad (28)$$

huomaamme että matemaattisesti yhtälöt ovat yhtäpitävät, kun V_{eff} on määritelty seuraavasti

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \mu. \quad (29)$$

Täten on siis selvää että todellisen systeemin elektronitiheys $n(\mathbf{r})$ voidaan ratkaista kuvitellun vuorovaikuttamattoman systeemin elektronitiheytenä efektiivisessä potentiaalissa V_{eff} .

$$H_{KS}\psi_i = [-\nabla^2 + V_{eff}]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (31)$$

Yhtälöt (29), (30) ja (31) tunnetaan Kohnin ja Shamien yhtälöinä, jossa systeemin elektronitiheyden etsiminen on muutettu vuorovaikutuksettoman systeemin ongelmaksi. On kuitenkin syytä huomata että ongelman ratkaiseminen tässä, samoin kuin Hartree-tapauksessakin vaatii variaatiolaskentaa, sillä energian laskemiseksi tarvitsemme efektiivisen potentiaalin, jonka laskemiseksi tarvitsemme elektronitiheyden, jonka saamme laskettua kaavalla (30) kun tunnemme efektiivisen potentiaalin. Kuitenkin etuna on se että ratkaisemme yksielektronitiloja jolloin laskut ovat helpompia ja nopeampia.

Edelleen ongelmaksi jää se, ettemme tunne vaihtokorrelaatioenergian funktionaalia E_{xc} . Kyseiseen ongelmaan on kehitetty ja edelleen aktiivisesti kehitetään uusia ja parempian funktionaaleja. Tämän tutkielman tavoitteiden kannalta vaihtokorrelaatiofunktionaalin valinnalla ei ole merkittävää vaikutusta. Vaikkakin tutkittavalla, pallosymmetrisoituun elektronitiheyteen perustuvalla lähestymisellä, voi olla radikaalejakin vaikutuksia ko. funktionaalien kehitykseen. Näistä syistä sivuutetaan niiden tarkempi käsittely tässä tutkielmassa.

4 Tiheysfunktionaaliteoria pallosymmetrisillä elektronitiheyksillä

Vuonna 2018 A. K. Theophilou [2] ja A. Nagu [1] esittivät omat todistuksensa sille, että tiheysfunktionaaliteoria voitaisiin muotoilla siten, että perustilan ominaisuudet voitaisiin ratkaista koko systeemin elektronitiheyden sijaan joukosta elektronitiheyden pallosymmetrisiä osia. Tällöin siis kaikki funktionaalit täytyisi määritellä uudelleen käytetylle tiheydelle, mutta näitä käyttäen päästäisiin samaan tulokseen.

Kuten aiemmin on todettu, tiheysfunktionaaliteoria on teoriana tarkka ja löytämällä oikea kokonaisenergiafunktionaali saamme systeemin tarkan energian. Koska vaihtokorrelaatiopotentiaalien kehittäminen tiheyden funktionaaleina on osoittautunut haasteelliseksi ja edelleen merkittäväksi tutkimusaiheeksi[11], on ajatuksia suunnattu itse teorian uudelleen formulointiin mahdollisten etujen saavuttamiseksi. Tämä on eräs motivaattori, joka mainitaan sekä Theophiloun että Nagun artikkeleissa.

Sekä Theophilou ja Nagu ovat matemaattisesti osoittaneet eri menetelmin, että systeemin perustilan kuvaamiseen todellisuudessa riittäisi vain elektronitiheyden pallosymmetristen osien joukko

$$[n_i^0(r)] = \left[\int n_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\Omega \right]. \quad (32)$$

Hyötynä tässä on se että KS-potentiaalin, joka voidaan esittää summana pallosymmetrisiä potentiaaleja, laskeminen periaatteessa helpottuu verrattaessa ei pallosymmetrisoituun tilanteeseen, koska pallosymmetrinen systeemi voidaan esittää yksiuotteisena ongelma jonka ratkaiseminen on merkittävästi kolmiulotteista helpompaa. Tämä voisi mahdollistaa myös uudenlaisten vaihtokorrelaatio potentiaalien kehittämisen. Etuna on myös se että etsittäessä kuvausta ulkoiselta potentiaalilta V_{ext} KS-potentiaalille V_{KS} Gidopoulos-Davidson mentelmillä[12][13], sekä niiden johdannaisilla [14], riittää tutkia kuvausta potentiaalilta yhden sijan ympärillä $V_{i,ext} = \frac{-Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}$

koko rakenteen potentiaalin kuvauksen sijaan.

Theophilou myös esittää pallosymmetrisiin osiin perustuvan tiheysfunktionaali-teorian soveltuvan virittyneiden tilojen ratkaisemiseen normaalia tiheysfunktionaali-teoriaa paremmin. DFT:tä voidaan käyttää virittyneiden tilojen ratkaisemiseen vain jos ulkoinen potentiaali on invariatti geometriaryhmän G suhteen.[15] Tämä on triviaalia pallosymmetrisen joukon jäsenille, muttei yleisesti elektronitiheydelle ja siten olisikin merkittävä kehitysaskel tiheysfunktionaaliteorialle ja sen sovelluskohteille.

Toimiessaan pallosymmetrisoitu DFT voisi mahdollistaa monimutkaistenkin systeemien toteuttamisen orbitaalivapaalla DFT:llä (*Orbital-Free DFT*), sillä sen kehittäminen on ollut menestyksestä pallosymmetrisille systeemeille [16]. Tällä voitaisiin myös saavuttaa nopeusetuja verrattessa perinteisempiin ratkaisumenetelmiin.

Niin edistykselliseltä ja yksinkertaiselta kuin pallosymmetrisoitu DFT kuulostaakin on sen kehityksessä odotettavissa, vielä monta vaihetta ja ratkaisematonta ongelmaa joihin tässä tutkielmassa ei perehdytä ollenkaan. Kuitenkin kehityssuunta näyttää lupaavalta ja poikkeukselliselta tavalta lähteä kehittämään niinkin pitkälle kehittyntä teoriaa kuin tiheysfunktionaaliteoriaa.

5 KS-yhtälöiden ratkaisu ja EMTO

Kohnin ja Shamin yhtälöiden ratkaisussa riittävän tehokkuuden ja sopivan tarkkuuden optimointi on merkittävä haaste, jota kehitetään jatkuvasti. Jotta menetelmä on käyttökelpoinen, pitää sillä saada riittävän tarkkoja tuloksia, kuitenkin siten että käytetty laskenta-aika on järkevä. Kohnin ja Shamin -yhtälöiden ratkaisuun onkin kehitetty erilaisia lähestymistapoja, joista kaikille on omat käyttökohteensa ja tarkoituksensa. Tässä tutkielmassa perehdymme tarkemmin niin kutsuttuihin *Muffin-Tin* -approksimaatioihin perustuviin menetelmiin ja erityisesti Muffin-Tin orbitaalien tarkkoihin ratkaisuihin perustuvaan EMTO(Exact Muffin-Tin Orbitals) -menetelmään[17]. Esitetty menetelmän teoria perustuu Vitosin kirjaan EMTO-menetelmästä[18], josta lukija voi halutessaan perehtyä tarkemmin menetelmään ja sen teknisiin yksityiskohtiin.

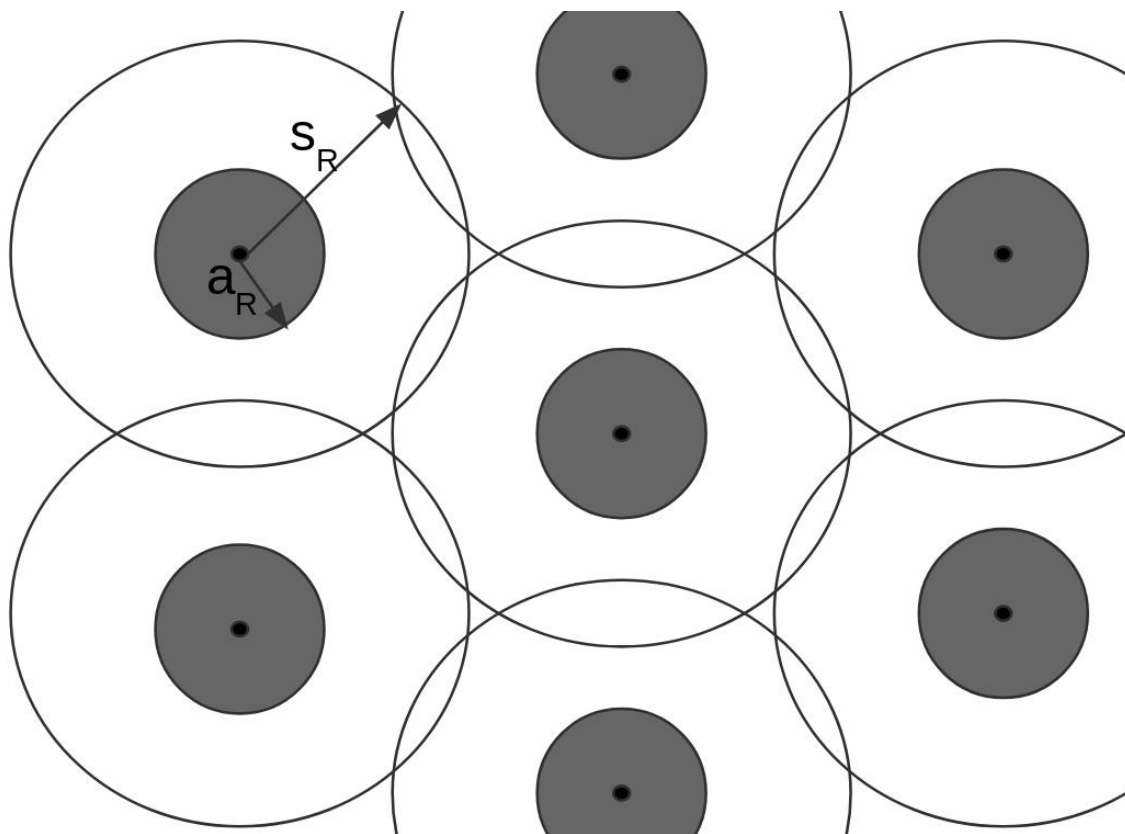
5.1 *Muffin-Tin* -approksimaatio

Muffin-Tin -approksimaatiossa hyödynnetään tietoa siitä, että kiteisissä aineissa potentiaali on atomien ympärillä lähes atominen ja välialueilla lähes vakio. Siksi potentiaalın approksimoiminen eri alueilla eri tavoin onkin looginen approksimaatio. Käytettävä potentiaali muistuttaakin hieman muffinsivuokaa, josta nimi juontaa juurensa. Atomien ympärillä on potentiaalikuopat ja välialueilla potentiaali on vakio.

Atomia ympäröivällä *Muffin-Tin* -alueella potentiaali on siis pallosymmetrinen atominen potentiaali $v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{eff}(r)$ ja sen ulkopuolella vakio $v_{eff}(\mathbf{r}) = v_0$.

$$v(\mathbf{r}) \approx v_{MT}(\mathbf{r}) \equiv v_0 + \sum_R [v_R(r_R) - v_0], \quad (33)$$

jossa $r_R = |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$. Pallosymmetrinen potentiaali v_R määritellään siten että se saa arvon v_0 silloin kun $r_R > s_R$.



Kuva 1: Havainnekuva EMTO menetelmässä käytetyn OOMT-potentiaalin s_R säteisten limittyvien ja orbitaalien määrittelyyn käytettyjen a_R säteisten kovien pallojen avaruudellisesta käytäytymisestä.

5.2 Optimoitu limittyvä muffin-tin potentiaali

EMTO-menetelmässä käytetty potentiaali on hieman monimutkaisempi kuin perinteinen MT-potentiaali. Käytetty potentiaali koostuu optimoiduista, osittain toisensa peittävästä Muffin-tin -potentiaalikuopista. Sitä kutsutaankin optimoiduksi limittyväksi muffin-tin (optimized overlapping muffin-tin, OOMT)-potentiaaliksi. Potentiaalipallojen limittyminen nähdään kuvassa 1.

Kuten Muffin-Tin-potentiaalissa, myös OOMT-potentiaalissakin efektiivistä yksielektronipotentialia kuvataan hilan pisteiden \mathbf{R} ympärillä pallosymmetrisillä potentiaalikuopilla ja tasaisella vakiopotentiaalilla s_R -säteisten pallojen ulkopuoleises-

sa välialueessa. Potentiaalikuopat siis limittyvät ja vakioinen alue pienenee merkittävästi. Potentiaalia sanotaan optimoiduksi koska ratkaisut potentiaaleille saadaan optimoimalla $v(\mathbf{r})$ ja $v_{mt}(\mathbf{r})$ välisen poikkeaman neliön keskiarvo.

5.3 Eksaktit muffin-tin -orbitaalit

EMTO-menetelmässä siis lasketaan KS-orbitaalit eksaktisi käytetylle Muffin-Tin tyyppiselle potentiaalille. Kun tunnemme efektiivisen potentiaalin approksimaation v_{mt} on meidän ratkaistava KS-yhtälöiden yksielektroniorbitaalit $\psi_j(\mathbf{r})$, eli KS-orbitaalit tälle potentiaalille. Ratkaisua varten kuvaamme KS-orbitaalit eksaktien Muffin-Tin -orbitaalien $\psi_{RL}^a(\epsilon_i, \mathbf{r}_R)$ avulla seuraavasti

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{RL} \bar{\psi}_{RL}^a(\epsilon_i, \mathbf{r}_R) v_{RL}^a, \quad (34)$$

jossa v_{RL}^a ovat kertoimia jotka pitävät huolen siitä, että funktio on ratkaisu koko avaruudessa. R on parametri, joka määrittää hilan pisteen ja $L = (l, m)$ määräytyy orbitaalien pyörimismäärä kvanttiluvun l ja magneettisen kvanttiluvun m mukaan.

Samoin kuin potentiaali, myös orbitaalien kantafunktiot ovat eri funktioita riippuen avaruuden paikasta. Koska potentiaalilla on merkittävä vaikutus orbitaalien käyttäytymiseen on sen kuvaaminen vakiopotentiaalissa ja pallosymmetrisessä kuoppapotentiaalissa merkittävästi järkevämpää eri kanta-joukolla.

Varjostettuja palloaaltoja (*screened spherical waves*) käytetään kantana välialueella $r > s_R$ jossa potentiaalina on vakiopotentiaali v_0 ja ne saadaan seuraavan aaltoyhtälön ratkaisuina

$$\{\nabla^2 + \kappa^2\} \psi_{RL}^a(\kappa, \mathbf{r}_R) = 0, \quad (35)$$

jossa $\kappa = \epsilon - v_0$, jossa ϵ on energia. Ratkaisujen ψ reunaehtoina vaaditaan, että ne käyttäytyvät kuten reaaliharmoniset funktiot kuvan 1 a_R säteisten pallojen sisällä ja häviävät kokonaan muiden $a_{R'}$ pallojen sisällä.

Osittaisaallot ovat kanta s_R säteisten pallojen sisällä. Ne määritellään pallosymmetriselle potentiaalille määritellyn Schrödingerin funktion ratkaisujen ¹ ϕ ja palloharmonisten funktioiden tulona

$$\phi_{RL}^a(\epsilon, \mathbf{r}_R) = N_{RL}^a(\epsilon)\phi_{Rl}(\epsilon, r_R)Y_L(\hat{r}_R). \quad (36)$$

Tässä N_{RL}^a on normalisointifunktio joka määräytyy reunaehdoista, $\phi_{Rl}(\epsilon, r_R)$ on pallosymmetrisen Schrödingerin funktion ratkaisu ja $Y_L(\hat{r}_R)$ on realiharmoninen funktio(Liite A).

Näiden kantafunktioiden reunaehdot kohtaavat vain jos $s_R = a_R$, mutta parempien tulosten vuoksi olisi toivottavaa että s_R säteiset pallot limittyisivät. Tällöin täytyy $s_R > a_R$ ja tarvitsemme vielä yhden kannan kuvaamaan s_R - ja a_R -säteisten pallojen välistä aluetta. Tällä alueella käytetään vapaaelektroniratkaisua, jolla voidaan taata funktioiden jatkuvuus ja derivoitavuus koko avaruudessa. Nämä vaatimukset täyttävä vapaaelektroniratkaisu on seuraavanlainen

$$\varphi_{RL}^a(\epsilon, r_R) = f_{RL}^a(\kappa^2, r_R) + g_{RL}^a(\kappa^2, r_R)D_{RL}^a(\epsilon), \quad (37)$$

Jossa $D_{RL}^a(\epsilon)$ on $\varphi_{RL}^a(\epsilon, r_R)$ logaritminen derivaatta, jolla osaltaan varmistetaan funktion derivoituvuusehto. f_{RL}^a ja g_{RL}^a ovat head- ja tail-funktiot joilla määritetään ratkaisun sopivuus reunaehtoihin.

Halutut eksaktit muffin-tin orbitaalit saadaan edellä esitettyjen funktioiden lineaarikombinaationa

$$\bar{\psi}_{RL}^a(\epsilon, \mathbf{r}_R) = \psi_{RL}^a(\kappa, \mathbf{r}_R) + [N_{RL}^a(\epsilon)\phi_{Rl}(\epsilon, r_R) + \varphi_{RL}^a(\epsilon, r_R)]Y_L(\hat{r}_R) \quad (38)$$

1

$$\frac{\partial}{\partial [r_R \phi_{RL}(\epsilon, r_R)]} r_R^2 = \left[\frac{l(l+1)}{r_R^2} - V_R(r_R) - \epsilon \right] r_R \phi_{RL}(\epsilon, r_R)$$

6 Elektronitiheyden pallosymmetrisointi

Elektronitiheyden pallosymmetrisointi on ensimmäinen askel kohti uutta tiheysfunktionaaliteorian formalismia. Pallosymmetrisoinnin ensimmäinen vaihe on laskea tai mitata jonkin systeemin elektronitiheys ja laskea tämän tiheyden pallosymmetrisointi radiaali-integraalilla.

6.1 Pintaintegraali

Käytännössä on järkevämpää valita laskennallisesti saatu elektronitiheys halutulle systeemille, sillä silloin voisimme tulevaisuudessa mahdollisesti vertailla pallosymmetrisiin tiheyksiin perustuvien laskujen antamia tuloksia alkuperäisiin perinteisempiin tuloksiin. Tämä myös mahdollistaa täydellisen kiteen tutkimisen joka taas osaltaan yksinkertaistaa tilannetta, sillä emme joudu ottamaan huomioon erilaisia virheitä kiteessä.

Elektronitiheys voidaan kuvata joukolla Wigner-Seitz -koppien elektronitiheyksiä ja kasata näistä alkeistranslaatiovektorien mukaisesti. Pallosymmetrisoinnissa merkittävä ominaisuus on näiden WS-koppien etäisyys symmetrisointipisteestä R . Kun lineaarikombinaatiota tarkastellaan riittävän pitkälle, kahden ytimen etäisyys symmetrisointipisteestä lähestyy samaa arvoa, kuten seuraavassa esimerkissä esitetään.

Tutkitaan yksinkertaista kuutiollista hilaa jonka virittää kolme ortogonaalista primitiivivektoria

$$\mathbf{R}'_1 = (1, 0, 0) \quad (39)$$

$$\mathbf{R}'_2 = (0, 1, 0) \quad (40)$$

$$\mathbf{R}'_3 = (0, 0, 1). \quad (41)$$

Tarkastellaan kahta yksikkökoppia joiden välinen absoluuttinen etäisyys on yhden

primitiivivektorin verran

$$\mathbf{R}_1 = a_1 \mathbf{R}'_1 \quad (42)$$

$$\mathbf{R}_2 = a_1 \mathbf{R}'_1 + \mathbf{R}'_2, \quad (43)$$

joissa a_1 on kokonaislukukerroin. Tällöin yksikkökoppien etäisyys integrointipisteestä olevasta origosta on

$$R_1 = \|\mathbf{R}_1\| = \sqrt{(a_1 \mathbf{R}'_1)^2} = a_1 \quad (44)$$

$$R_2 = \|\mathbf{R}_2\| = \sqrt{(a_1 \mathbf{R}'_1)^2 + (\mathbf{R}'_2)^2} = \sqrt{a_1^2 + 1}. \quad (45)$$

Joten integrointipisteestä mitattujen etäisyyksien eroksi tulee

$$\Delta R = |R_1 - R_2| = a_1 - \sqrt{a_1^2 + 1}. \quad (46)$$

Jos siis tarkastelemme ΔR arvoa kun a_1 kasvaa nähdään selvästi että sen raja-arvoksi tulee

$$\lim_{a_1 \rightarrow \infty} \Delta R(a_1) = \lim_{a_1 \rightarrow \infty} a_1 - \sqrt{a_1^2 + 1} \quad (47)$$

$$= \lim_{a_1 \rightarrow \infty} \frac{a_1 - \sqrt{a_1^2 + 1}}{1} \frac{a_1 + \sqrt{a_1^2 + 1}}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + 1}} \quad (48)$$

$$= \lim_{a_1 \rightarrow \infty} \frac{a_1^2 - a_1^2 + 1}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + 1}} \quad (49)$$

$$= \lim_{a_1 \rightarrow \infty} \frac{a_1^2 - a_1^2 + 1}{a_1 + \sqrt{a_1^2 + 1}} = 0. \quad (50)$$

Koska WS-koppien etäisyserot lähestyvät nollaa niitä ympäröivän elektronitiheyden pintaintegraali lähestyy vakioarvoa. Tavoitteenamme on siis tehdä pallosymmetrisointi niin isolle kiteelle että pallosymmetrisoitu elektronitiheys selvästi lähestyy vakioarvoa.

6.1.1 Ensimmäinen yksikkökoppi

Tässä esitetyssä pallosymmetrisointimenetelmässä laskettiin tutkittavan systeemin alkuperäinen elektronitiheys EMTO-menetelmään perustuvalla EMTO-CPA-koodilla

[19]. Ohjelma antaa meille jaksollisessa rakenteessa esiintyvän yksikkökopin sisältämän elektronitiheyden $n_R(\mathbf{r}_R)$ joita summaamalla saadaan ratkaistua koko rakenteen elektronitiheys

$$n(\mathbf{r}) = \sum_R n_R(\mathbf{r}_R) \quad (51)$$

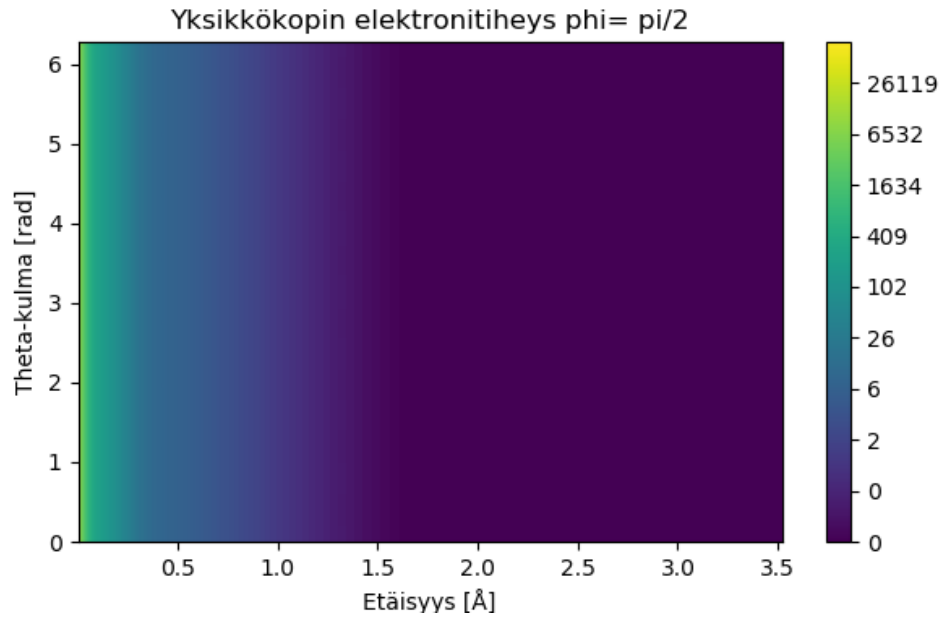
Yksikkökoppien elektronitiheydet $n_R(\mathbf{r}_R)$ EMTO-CPA antaa reaaliharmonisten funktioiden avulla seuraavasti

$$n_R(\mathbf{r}_R) = \sum_L n_{RL}(r_R) Y_L(\hat{r}_R), \quad (52)$$

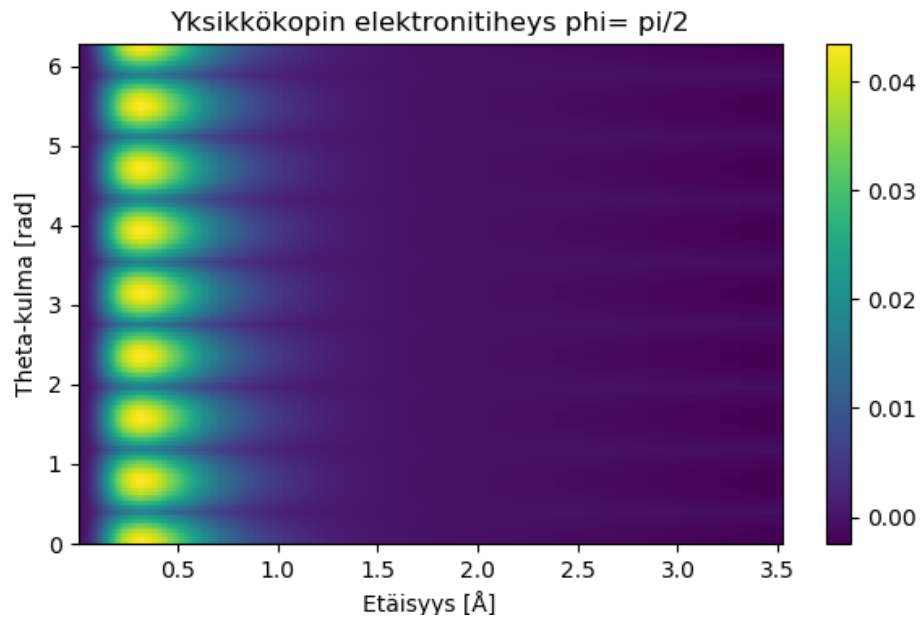
jossa $n_{RL}(r_R)$ on etäisyysriippuva painokerroin ja $Y_L(\hat{r}_R)$ on kulmariippuva reaaliharmoninen funktio. Reaaliharmonisten funktioiden joukko muodostaa avaruuden täydellisen kannan, mutta laskennallisessa käytössä on niistä mahdollista käyttää vain osaa. EMTO-CPA koodissa voi käyttäjä määrittää haluamansa kannan laajuuden. Tässä esimerkissä laajuudeksi valittiin $l_{max} = 6$ jolloin indeksi $L = (l, m)$, jossa $m = [-l, l]$, sisältää 49 ensimmäistä reaaliarmoonista funktiota.

Kaavan (52) mukainen elektronitiheys siis saadaan kertomalla EMTO-CPA ohjelman antamat, etäisyysriippuvat kertoimet niitä vastaavilla reaaliharmonisilla funktioilla. Esimerkki saadusta elektronitiheydestä on esitetty kuvassa 2. Koko tiheyden esittämiseen käytettävällä tarkkuudella elektronitiheys näyttää lähes pallosymmetriseltä, mutta kuten huomataan poistettaessa pallosymmetrinen, eli ensimmäisen palloharmonisen funktion vaikutus, on elektronitiheydessä myös ei pallosymmetrinen osuus.

Koska ei-pallosymmetrinen osuus yksikkökopin elektronitiheydestä on hyvin vähäinen, teemme jatkoa varten approksimation, jossa kaikkien ulompien yksikkökoppien elektronitiheys lasketaan ensimmäisen yksikkökopin pallosymmetrisoidusta tiheydestä. Tämä tarkkuus voidaan silläkin nojalla hyväksyä että ulompien yksikkökoppien kuvaaminen samalla tarkkuudella kuin ensimmäisen ei olisi mahdollista jolloin epäsymmetrisyyksien vaikutus voidaan olettaa lähes olemattomaksi.



(a) Elektronitiheys



(b) Elektronitiheyden ei pallosymmetrinen osa

Kuva 2: Otos elektronitiheydestä ensimmäisen yksikkökopin sisällä pallokoordinaattiston atsimuuttikulma $\phi = \pi/2rad$ arvolla, joka on lähimmän naapuriatomin suunta. a) Koko elektronitiheys joka on kuvaustarkkuuden rajoissa pallosymmetrinen b) Elektronitiheyden ei pallosymmetrinen osa.

Pallosymmetrisoitu tiheys lasketaan pintaintegraalina elektronitiheydestä seuraavasti

$$n_S(r_R) = \frac{1}{A(r)} \int_A n(\mathbf{r}) dA = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\theta} \int_{\phi} n(\theta, \phi, r) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi, \quad (53)$$

mutta koska tutkimme joukkoa pisteitä joille arvoja laskemme, eikä jatkuvia funktioita, täytyy integraalit vielä muuttaa vastaaviksi summauksiksi

$$n_S(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\theta} \sum_{\phi} n(\theta, \phi, r) r^2 \sin(\theta) \Delta\theta \Delta\phi, \quad (54)$$

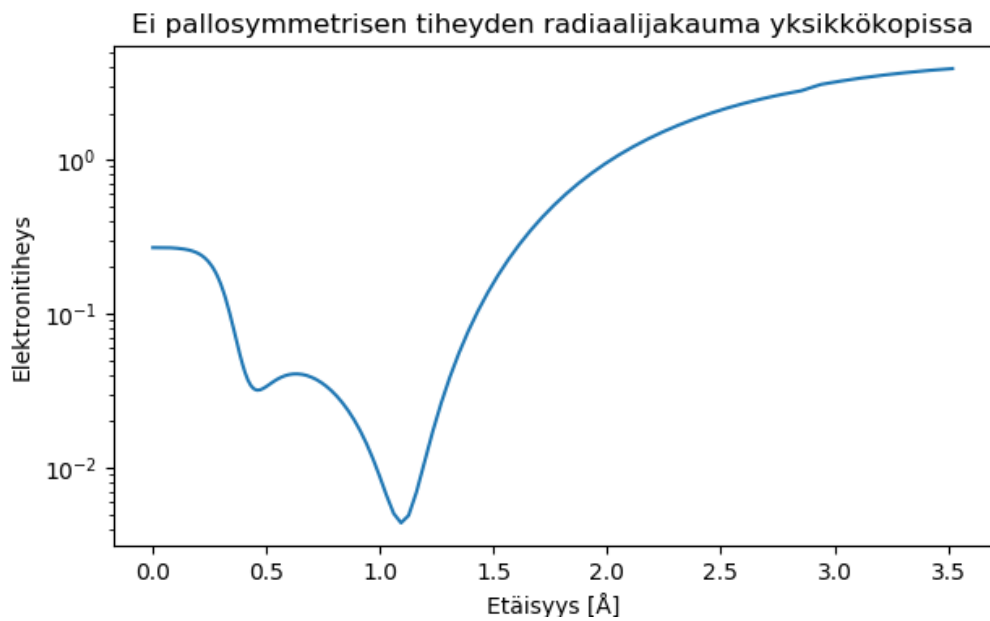
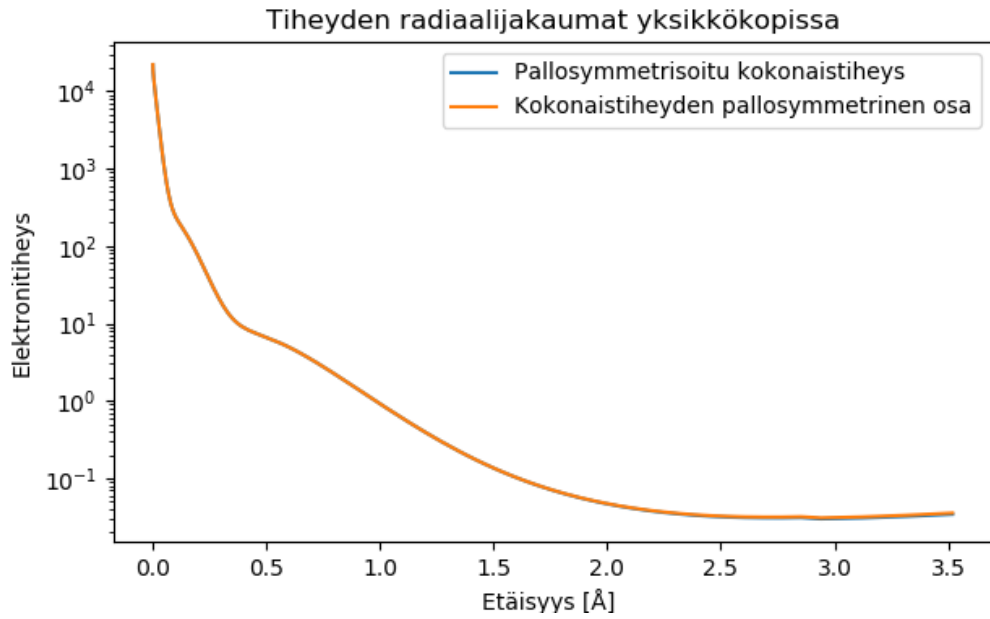
jossa $\Delta\theta$ on θ kulman askeleen suuruus ja $\Delta\phi$ on ϕ kulman askeleen suuruus.

Kuvassa 3 on esitettynä alkuperäisen tiheyden ensimmäisen reaaliharmonisen funktion, joka on pallosymmetrinen, radiaalinen jakauma, sekä laskettu keskiarvoinen radiaalinen jakauma. Huomataan että integroinnista tulevat muutokset ovat hyvin pieniä. Kuvassa on myös esitettynä näiden erotus, josta huomataan että ei pallosymmetristen osien lisääminen käytettävään tiheyteen vaikuttaa, vaikkakin hyvin vähän.

6.1.2 FCC-kide

Seuraavana vaiheenamme on kasata yksikkökoppin elektronitiheyden avulla kide, jossa toistuu sama yksikkökoppi elektronitiheyksineen alkeistranslaatiovektoreiden määräämällä tavalla. Näin voimme tutkia kidettä jonka yksittäisen hilapisteen ympäristö on kuvattu yksikkökopilla. Tässä vaiheessa ensimmäisen yksikkökopin pintaintegraalia helpottanut pallokoordinaatisto aiheuttaa meille hieman päänvaivaa.

Pieni perehtyminen pallokoordinaatiston ominaisuuksiin selvittää nopeasti sen ettei pallokoordinaatistossa itseasiassa ole karteesisen koordinaatiston tapaan yksinkertaisesti määriteltyä vektorisummausta, vaan kaikki koordinaatit on muutettava karteesisiksi ja palautettava jälleen pallokoordinaatistoon. Voisi olla laskennallisesti edullista määritellä pallokoordinaatistossa Bravais-hilat, tämä olisi kuitenkin



Kuva 3: Yksikkökopin elektronitiheyden symmetrisoinnin tarkkuuden havainnollistus. a) Kuvaaajassa sekä alkuperäisen tiheyden pallosymmetrinen osuus (oranssi) että kokonais tiheyden pallosymmetrisoitu versio (sininen). Viivat ovat niin vahvasti päällekkäin ettei sinistä viivaa erota. b) Pallosymmetrisen osuuden Y_0 ja lasketun kokonaistiheyden pallosymmetrisoinnin erotus.

merkittävän suuri ja monimutkainen tehtävä. Joudumme siis jokaisen $\mathbf{r}(\phi, \theta, r)$ koordinaatin muuttamaan seuraavasti

$$x = r \cos \theta \sin \phi \quad (55)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (56)$$

$$z = r \cos \phi \quad (57)$$

Kun koordinaatit on muutettu karteesisen muotoon, voidaan ne ilmoittaa hilan virittävien primitiivivektorien avulla. Tällöin voimme projisoida jokaisen avaruuden pisteen ensimmäiseen yksikkökoppiin, jossa jo aiemman nojalla tunnemme vaikuttavan elektronitiheyden. Paikka ilmaistuna primitiivivektorien lineaarikombinaationa on

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \mathbf{R}(x, y, z) + \mathbf{r}_R(x, y, z), \quad (58)$$

jossa $\mathbf{R} = A_1\mathbf{R}_1 + A_2\mathbf{R}_2 + A_3\mathbf{R}_3$ on yksikkökopin kuvaava translaatiovektori, jossa \mathbf{R}_i ovat halutun hilan virittävät kantavektorit ja $\mathbf{r}_R = a_1 - A_1\mathbf{R}_1 + a_2 - A_2\mathbf{R}_2 + a_3 - A_3\mathbf{R}_3$ on yksikkökopin sisällä operoiva vektori. Käytetyn FCC-hilan kantavektorit ovat

$$\mathbf{R}_1 = b(1, 1, 0) \quad (59)$$

$$\mathbf{R}_2 = b(0, 1, 1) \quad (60)$$

$$\mathbf{R}_3 = b(1, 0, 1), \quad (61)$$

joissa b on tutkittavan rakenteen hilavakio. Ratkaistavaksi siis jää kertoimet a_i ja niiden avulla \mathbf{r}_R . Nämä saadaan ratkaistuksi lineaarisesta yhtälöryhmästä

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \begin{bmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_1 \\ \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{R}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b(1, 1, 0) \\ b(0, 1, 1) \\ b(1, 0, 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \quad (62)$$

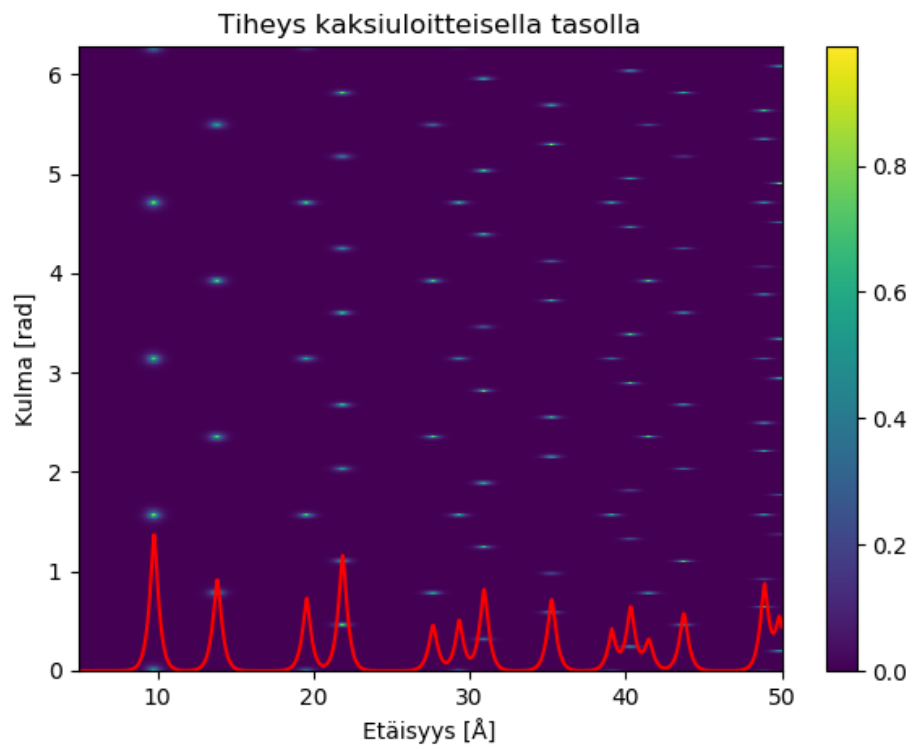
$$\begin{bmatrix} b(1, 1, 0) \\ b(0, 1, 1) \\ b(1, 0, 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b(1, 1, 0) \\ b(0, 1, 1) \\ b(1, 0, 1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 - A_1 \\ a_2 - A_2 \\ a_3 - A_3 \end{bmatrix}. \quad (63)$$

Yhtälöryhmän ratkaisuna saatujen kertoimien a_1, a_2, a_3 kokonaislukuosin A_1, A_2, A_3 painotettuna primitiivivektorien $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ lineaarikombinaationa saamme yksikkökopin määrittelevän vektorin \mathbf{R} ja desimaaliosin $a_1 - A_1, a_2 - A_2, a_3 - A_3$ painotettuna primitiivivektorien lineaarikombinaationa saamme yksikkökopin sisällä operoiva vektoriin \mathbf{r}_R .

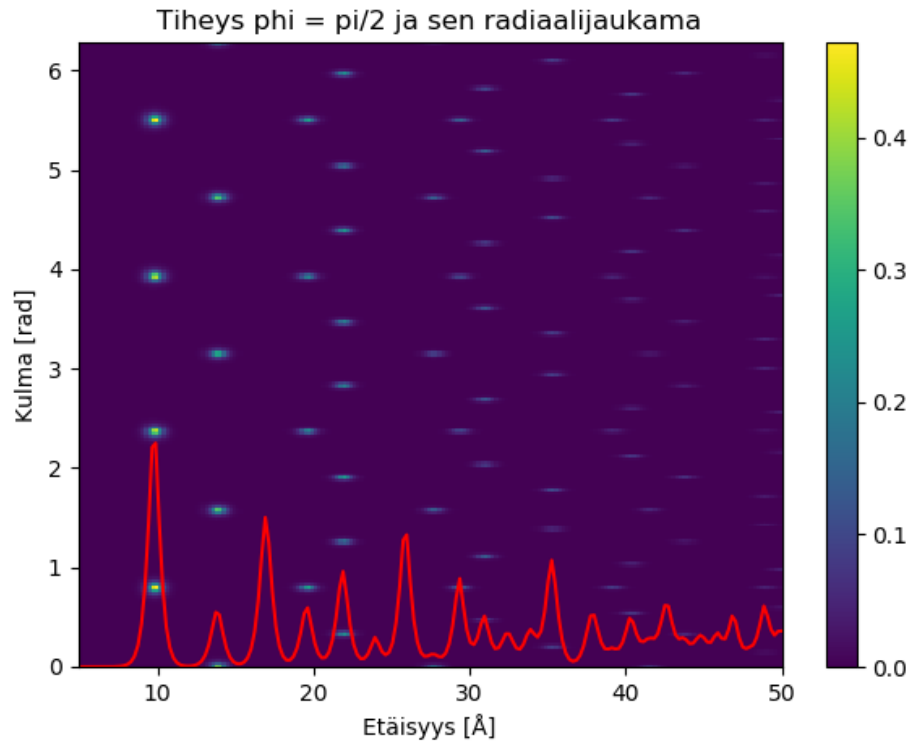
Kuten aiemmin jo esitimme laskennallisen taakan pienentämiseksi, teemme aproksimaation, että varaustiheys kopeissa, joille $\mathbf{R} > 0$, on vain etäisyydestä riippuvainen. Joten emme joudu enää muutamaa koordinaatteja takaisin pallokoordinaatistoon, vaan voimme vain laskea vektorin \mathbf{r}_R normin ja sen avulla tiheyden kyseisessä pisteessä.

Koska pistejoukkomme on määritelty pallokoordinaatistossa, jonka origo on ensimmäisen yksikkökopin keskipisteessä, on integrointimme jälleen helppo toteuttaa samalla summauksella kuin kaavassa (54). Kuvassa 4 on esitetty kuinka kaksiulotteisen FCC-rakenteen pallosymmetrisointia vastaava pyörähdyssymmetria kuvaa eri pisteet. Kuvassa on esitetty kaksiulotteinen esimerkki, sillä siinä on suoraan nähtävissä kaikki symmetrisointiin vaikuttavat alueet, kun kolmiulotteisen rakenteen tapauksessa symmetrisoidun tiheyden piikkien aiheuttavat tihentymät voivat jäädä esityskulmista riippuen näkymättömiin. Kaksiulotteisen esimerkin käyttö siis vain helpottaa hahmottamaan symmetrisoinnin vaikutuksen elektronitiheyteen.

Verrattaesssa kaksiulotteista esimerkkiä (kuva 4) kolmiulotteisen rakenteen elektronitiheyteen (kuva 5) huomataan, että elektronitiheyden tihentymien muodostuminen on nyt useamman, itseasiassa kahden sijaan kolmen, vektorin lineaarikombinaatio ja siten pallosymmetrisoitu tiheys oskilloi tiheämmin etäisyyden kasvaessa, sillä lineaarikombinaatioiden erot ovat pienempiä. Myöskään kaksiulotteinen esitys tiheydestä ei enää osoita selvästi kaikkien pallosymmetrisoidun tiheyden oskillaatioiden lähdeettä.



Kuva 4: Kaksiulotteisen FCC tason elektronitiheys sekä sen pallosymmetrisoitu versio punaisella käytällä. Helposti nähdään miten tihentymiä muodostuu pallosymmetrisoituun tiheyteen ja myös niiden vaimeneminen on nähtävissä.



Kuva 5: Kolmiulotteisen FCC-kiteen elektronitiheys $\phi = \pi/2$ kulmalla, josta löydetään lähin naapuri sekä sen pallosymmetrisoidun versio punaisella käyrällä. Tässä pallosymmetrisoitu tiheys oskilloi merkittävästi tieheämmin verrattaessa kaksiulotteiseen rakenteeseen. Eikä yhdellä ϕ -kulman arvolla esitetty otos alkuperäisestä tiheydestä enää täsmää pallosymmetrisoituun malliin, sillä kaikkia primitiivivektorien kombinaatiota ei voida enää esittää kaksiulotteisesti.

6.1.3 Parametrien optimointi

Kun meillä on menetelmä elektronitiheyden pallosymmetrisointiin, pitäisi vielä löytää jotkin parametrit, jolla saavuttaisimme halutun tarkkuuden ja oskillaatioiden vaimenemisen joksikin vakiotiheydeksi n_∞ . Käyttämällämme menetelmällä tämä vaatii sen, että määritämme diskretoinnissa ennakkoon jonkin riittävän pienen askelpituuden ϕ ja θ kulmille sekä etäisyydelle r . Ongelmamme on löytää riittävä tarkkuus jolla löydämme halutun arvon n_∞ jota kohti integraali suppenee. Haasteita aiheuttaa myös se että vaadittava tarkkuus on eri etäisyyksillä erilainen.

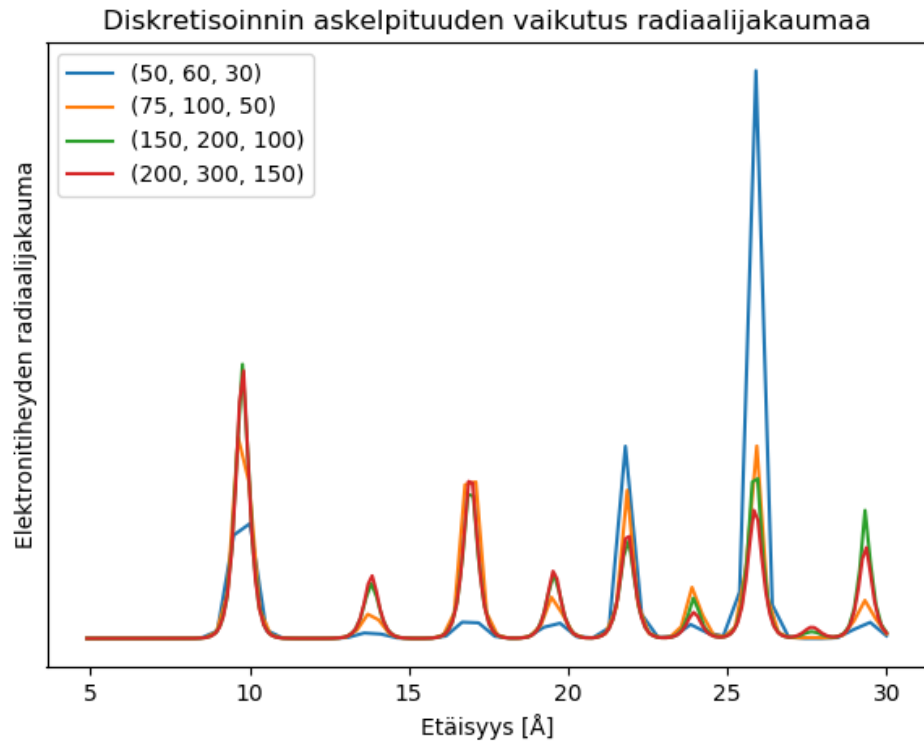
Jos parametrien tarkkuus ei ole riittävä syntyy integraalin arvoihin merkittäviä piikkejä, jotka häviävät nostamalla tarkkuutta. Tämä käytös on nähtävissä kuvasta 6, jossa huomataan selvästi terävien korkeiden piikkien vaimeneminen pidemmiltä etäisyyksiltä.

Ohjelman toteutuksellisista syistä helpoin tapa ylläpitää tarkkuutta on jakaa lasku osiin vastaten eri etäisyysalueita: näin voimme nostaa helposti sekä kulma- että etäisyysmuuttujien tarkkuutta portaittain etäisyyden kasvaessa. Näin pystymme pitämään vaadittavien laskentaresurssien määrän hieman pienempänä, mutta saamme kuitenkin nostettua etäisyyttä kohtalaisen suureksi.

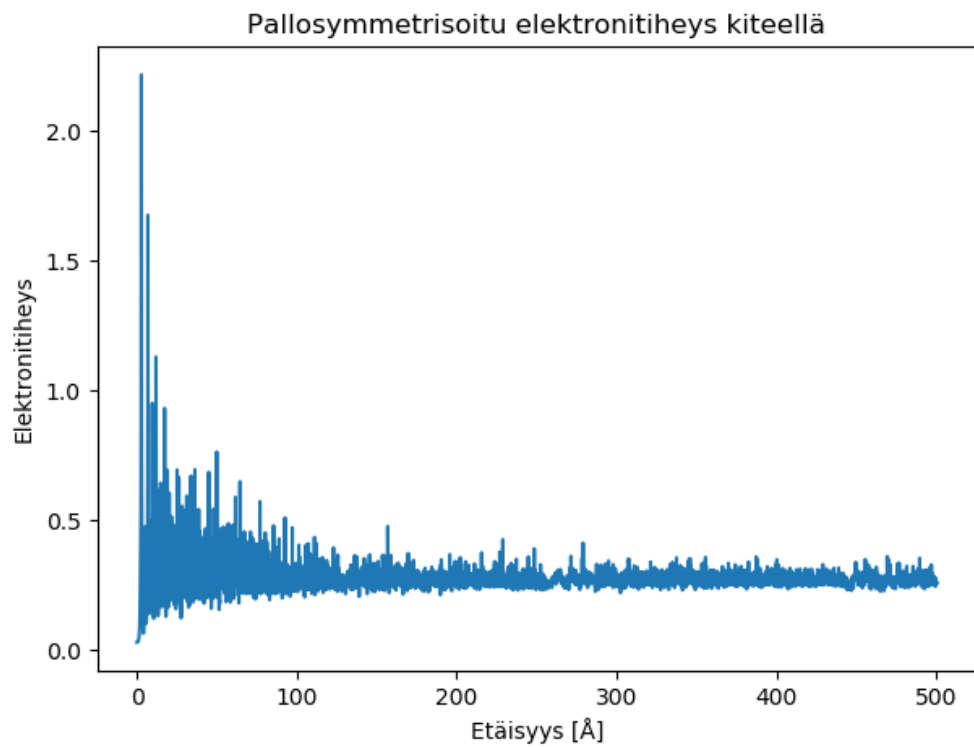
Kuitenkin menetelmämme ongelmaksi tulee integraalin hidas suppeneminen. Kuten kuvassa 7 näemme ei 500 Å etäisyyksään vielä riitä integraalin supenemiselle. Tässä kohtaa ongelmaksi alkaa muodostua käytetyn menetelmän resurssien hallinta, eikä tämän suurempien kiteiden integrointi ole enää järkevästi toteutettavissa.

6.2 Integrointimenetelmien jatkokehityssuuntia

Suora integrointi ei selvästikään tuota toivottua suppenemista mielekkäällä määrällä resursseja. Siksi esitämme seuraavaksi muutamia menetelmiä joilla integrointimenetelmää voisi mahdollisesti kehittää, jotta sillä olisi mahdollista saavuttaa nopeammin suppeneminen.



Kuva 6: Diskretisoinnissa käytettävän askelpituedeen vaikutus pallosymmetrisoinnin tulokseen, jossa askelpituedet ovat muodossa (r, θ, ϕ) . Selvästi huomataan, että alhainen tarkkuus aiheuttaa voimakkaita piikkejä korkeille etäisyyden arvoille ja toisaalta hävittää osan piikeistä lähes kokonaan, mutta tulokset suppenevat kun tarkkuutta kasvatetaan.



Kuva 7: Pallosymmetrisen tiheyden hidas suppeneminen kun etäisyysparametrin suurin arvo $r_{max} = 500 \text{ \AA}$. Vaikka suppeneminen on selvästi nähtävissä, ei tällä tarkkuudella vielä voida päätellä mihin vakioarvoon integraali tulee suppenemaan.

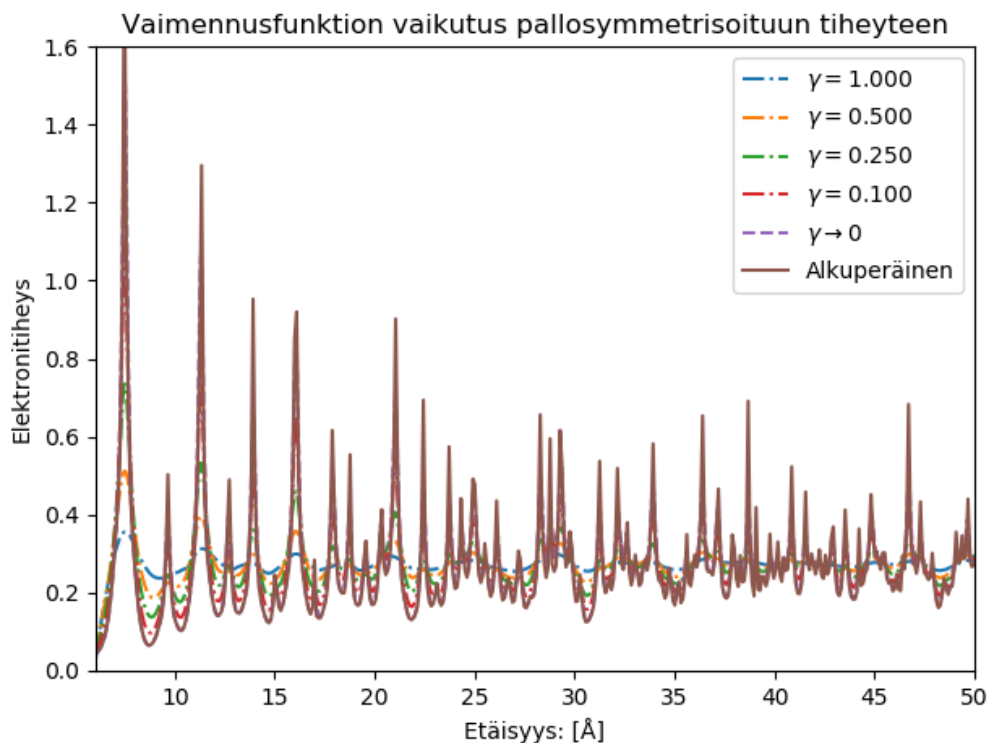
Sopivan tarkkuuden saavuttamiseen voisi käyttää Monte Carlo tyyliisiä menetelmiä, joilla laskua voitaisiin jatkaa kunnes integraali suppenee. Tämä ei kuitenkaan suoranaisesti ratkaise ongelmaa, joka liittyy laskentaresurssien tarpeisiin, mutta hoi-
taa parametrien optimoinnin itsestään, jolloin siis laskentaresurssit jakautuvat optimaalisemmin ja tulos voitaisiin mahdollisesti saavuttaa pienemmillä resursseilla, kuin tässä tutkielmassa esitetyllä menetelmällä. Tällaista lähestymistapaa ei kuitenkaan päästy testaamaan tämän tukielman puitteissa.

Toinen menetelmä jolla laskua voitaisiin nopeuttaa olisi vaimennusfunktion (*Smearing function*) käyttö. Tässä siis pintaintegraalit muutetaan tilavuusintegraaleiksi, jossa integroitavan funktion arvoa kerrotaan jollakin funktiolla, joka vaimenee etäisyyden mukaan. Vaimennusfunktiona voitaisiin käyttää esimerkiksi Cauchyn-jakaumaa (joka tunnetaan myös Lorentz-jakaumana). Oikein määritellyllä vaimennusfunktiolla integraalin arvo saataisiin suppenemaan nopeammin, mutta sen muoto ei kuitenkaan merkittävästi muuttuisi. Tässä tutkielmassa testasimme edellisessä vaiheessa lasket-
tuun integraaliin vaimennusfunktiota, joka oli määritelty seuraavasti

$$f(r, r', \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma \left[1 + \left(\frac{r'-r}{\gamma} \right)^2 \right]}, \quad (64)$$

jossa γ on vaimenemiskerroin, r on etäisyys ja r' on pseudomuuttuja jolla kuvataan tilavuusintegraalin laskemiseen käytetyn alueen syvyys r -suunnassa. Käytännössä siis aiemmin laskemamme tulos on sama kuin jos tässä määrittelisimme $\gamma = 0$ jolloin vaimennusfunktio f muuttuisi deltafunktiksi ja tilavuusintegraali käytännössä takaisin pintaintegraaliksi.

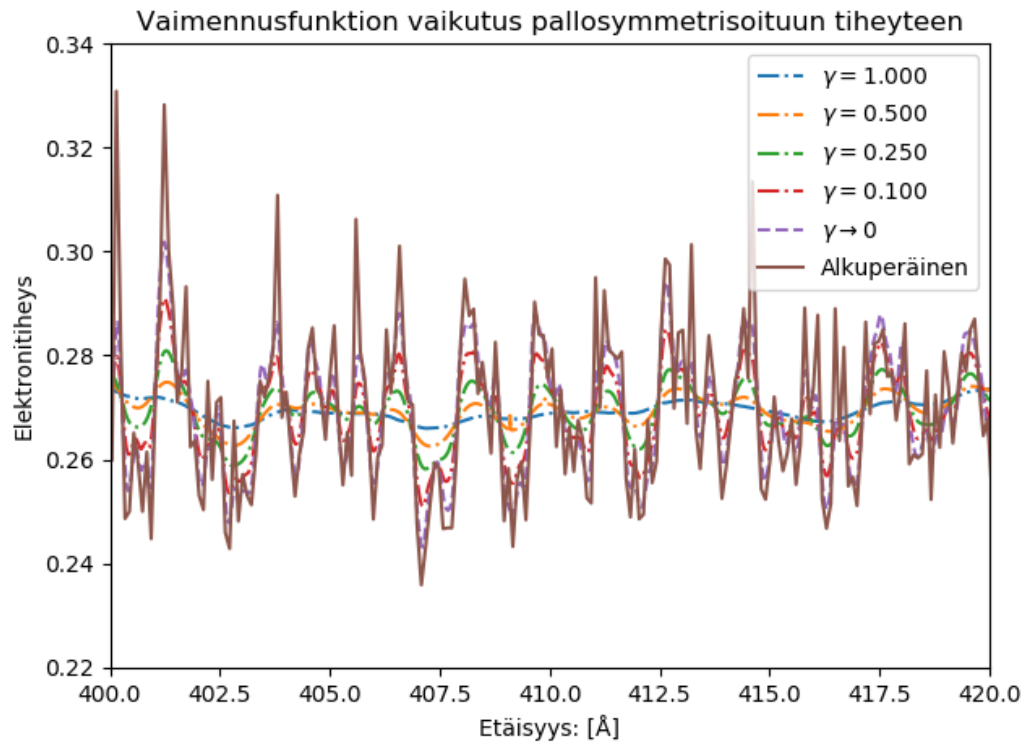
Smearing -funktio siis tarjoaakin meille mahdollisuuden saada pallosymmetrisoitu tiheys muokattua sellaiseen muotoon, jossa se suppenee nopeammin. Kuitenkin samalla optimoitavia parametrejä tulee lisää kaksi γ ja r' . Tämän tukielma puitteissa niiden optimointiin ei paneuduta, mutta esitetään γ -parametrin vaikutusta integraalin muotoon.



Kuva 8: Smearing-funktion vaikutus integraalifunktioon eri γ arvoilla. Suuremmilla $\gamma > 0.5$ arvoilla funktion vaimeneminen vaikuttaa liian voimakkaalta jo funktion alkuosassa ja alun merkittävistä piikeistä osa vaimenee lähes olemattomiksi.

Suurentamalla γ parametrin arvoa nolasta ylöspäin funktion vaimeneminen voimistuu. Optimaalisessa tilanteessa integraalifunktion muoto ei muutu merkittävästi mutta sen häntä tasoittuu. Kuvassa 8 nähdään että nostettaessa γ -arvo yli 0,25 vaimenevat alkupään merkittävät oskillaatiot jo puoleen alkuperäisestä korkeudestaan, muodon kuitenkin säilyessä kohtalaisen hyvin.

Kuitenkin tutkittaessa integraalin häntäosaa johon haluttaisiin vaimennusfunktion vaikuttavan, huomataan ettei pienimmillä γ arvoilla ole riittävää vaikutusta vaimenemiseen, kuten nähdään kuvasta 9. Siksi sopivan γ arvon löytäminen voi osoittautua merkittäväksi haasteeksi. Mahdollisesti γ -parametrille pitää löytää jokin sopiva etäisyysriippuvuus, jotta integraalifunktiota vaimennettaisiin voimak-



Kuva 9: Smearing-funktion vaikutus integraalifunktion häntään eri γ arvoilla. Pienillä γ arvoilla huomataan ettei myöskään vaimennettu integraalifunktio suppene kovin selvästi kohti mitään tiettyä arvoa.

kaammin etäisyyden kasvaessa.

7 Johtopäätökset

Tässä tutkielmassa on perehdytty tiheysfunktionaaliteoriaan sekä sen mahdolliseen kehityssuuntaan. Työssä esitettiin myös laskennallinen menetelmä elektronitiheyden pallosymmetrisointiin ja käytiin lyhyesti läpi EMTO menetelmän perusteita ja käytettiin sillä laskettuja elektronitiheyksiä.

Tiheysfunktionaaliteoria on vuosien mittaan noussut erittäin merkittäväksi teoriaksi laskennallisen fysiikan ja kemian tutkimusaloilla ja sen kehitys onkin jatkuvasti aktiivinen tutkimusaihe, entistä tarkempien tulosten toivossa. Kuitenkin teorian kehitys on keskittynyt lähinnä uudenlaisten energiafunktionaalien kehittämiseen, eikä kuten tässä tutkielmassa esitetään teorian laajamittaisempaan uudelleen formalisointiin.

Elektronitiheyden pallosymmetristen osien käyttö tiheysfunktionaaliteoriassa voisi mahdollistaa uudenlaisten lähestymistapojen vaihtokorrelaatiofunktionaalien kehittämiseen sekä mahdollistaisi sellaisten ominaisuuksien, kuten viritystilojen energioiden, laskemisen joka perinteisesti on tiheysfunktionaaliteoriaan perustuville menetelmille ollut haasteellista.

Pallosymmetristen elektronitiheyksien laskeminen riittävällä tarkkuudella osoitautui yllättävän monimutkaiseksi ongelmaksi, jonka ratkaiseminen vaatii hienostuneempia lähestymistapoja, optimoidumpaa menetelmää, suorituskykyisempää kehitysalustaa tai kenties kaikkia näitä. Onkin todennäköistä, että aihetta tullaan tutkimaan myös tulevaisuudessa.

A Reaaliharmoniset funktiot

Reaaliharmoniset funktiot ($\bar{Y}_{\ell m}$) ovat helposti esitettävissä palloharmonisten funktioiden avulla seuraavasti

$$\bar{Y}_{\ell m} = \begin{cases} \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{\ell}^m - (-1)^m Y_{\ell}^{-m}) & \text{kun } m < 0 \\ Y_{\ell}^0 & \text{kun } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{\ell}^{-m} + (-1)^m Y_{\ell}^m) & \text{kun } m > 0. \end{cases} \quad (65)$$

(66)

jossa Y_{ℓ}^m ovat palloharmonisia funktioita, jotka määritellään Jacksonin konvention[20] mukaan

$$Y_{lm}(\hat{r}) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\psi}, \quad (67)$$

jossa \hat{r} on vektorin \mathbf{r} suunnan ilmaiseva osa joka riippuu kulmista θ ja ψ . P_l^m on legendren liittofunktio. Palloharmoniset funktiot ovat pallopinnan täydellinen kanta ja ovat siksi oikein sopivia käytettäväksi kanfunktioina orbitaalien kuvaamisessa.

B EMTO ohjelmaan tehdyt muutokset

Jotta saisimme elektronitiheyden kehitelmän kertoimet ja etäisyysmuuttujan jakauksen mahdollisimman helposti käsiteltävään muotoon on EMTO-CPA koodiin syytä tehdä pieniä muutoksia. Muutamme ohjelmaa niin, että se tallentaa sekä etäisyysparametrin r että elektronitiheyden etäisyysriippuvien osien $n_i(r)$ arvot erillisiin tiedostoihin. Tämä onnistuu lisäämällä KGRN ohjelman moduulin `fcdupt.f` lähdekoodiin käskyt uuden tiedoston avaamisesta, varaustiheyden tallentamisesta ja tiedoston sulkemisesta.

Uusi tiedosto avataan komennolla

```
OPEN(999,FILE='name_of_file_to_save.density_values',STATUS='UNKNOWN',
FORM='UNFORMATTED')
```

ja se on syytä lisätä tiedoston alkuun moduulien ja parametrien alustuksen jälkeen. Tähän tiedostoon voidaan kirjoittaa elektronitiheyden kertoimet lisäämällä riville 52 käsky

```
WRITE(999) chdl(ita,iq,is,lm,1:jrc),
```

jossa *ita* on parametri joka käy läpi kaikki systeemin atomityypit, *iq* käy läpi kaikki atomisijat, *is* spinit, *lm* kiertoliikemäärä kvanttiluvut L ja $1:jrc$ on notaatio joka laskee arvon kaikille vektorin \mathbf{r} arvoille ensimmäisen Wigner-Seitzin solun sisällä.

FORTRANille tyypillisen muistinhallinan vuoksi on tiedosto johon kirjoitamme syytä vielä erikseen sulkea. Se onnistuu käskyllä

```
CLOSE(999)
```

Jotta saisimme vielä tallennettua r parametrin jakauman, luomme sen tallentamiselle erillisen tiedoston seuraavasti

```
OPEN(998,FILE='name_of_file_to_save.r_values,STATUS='UNKOWN',  
FORM='UNFORMATTED')
```

johon tallennetaan r parametrin arvot seuraavasti rivillä 58

```
WRITE(998) ri(1:jrc,ita,iq)
```

sekä jälleen sulkea tiedostoon kirjoitus

```
CLOSE(998).
```

Näillä muokkauksilla EMTO-CPA siis tallentaa meille tiedoston josta saamme tarvittavat tiedot elektronitiheyden generointiin, sekä etäisyysparametrin r jakaumaan. Muokkaukset eivät vaikuta millään tavalla ohjelman laskennalliseen toimintaan vaan tallentavat vain ohjelman käyttämän välituloksen erilliseen tiedostoon.

C Käytetyn integrointiohjelman rakenne

Tässä tutkielmassa käytetty ohjelma on kehitetty lähinnä testausmielessä Python-ohjelmointikiellä. Tämä johtaa joihinkin merkittäviin rajoitteisiin ohjelman resursien hyödyntämisessä. Kuitenkin ongelman haastellisuuden laajuuden käytyä ilmi

ei enää ollut mielekästä aloittaa uudelleen paremmin ongelmaan sopivalla kielellä. Kuitenkin toteutus pyrittiin optimoimaan mahdollisimman hyvin toteuttamalla laskennallisesti raskaat osat Numpy-kirjastolla, jonka laskennallinen toteutus on tehty FORTRANilla jolloin sillä voidaan saavuttaa moninkertainen nopeushyöty pelkkään Pythoniin verrattuna. Tässä liitteessä esitellään ohjelman rakenne vaiheittain.

Ohjelma on tehty Python ohjelmointikielen versiolla 3.6.8, jolloin sen pitäisi olla yhteensopiva myös Python 2.7 versioiden kanssa. Käytössä on ollut muutamia eri kirjastoja: Matplotlib datan visualisointiin, Numpy laskennallisesti raskaampien numeeristen laskujen suoritukseen, Scipy FORTRAN tiedostojen lukemiseen sekä kirjoittamiseen ja palloharmonisten funktioiden laskemiseen.

Ensimmäisenä vaiheenamme on lukea EMTO-CPA -ohjelman luoma tiedosto reaaliharmonisten funktioiden kertoimista. Tämä on helposti toteutettavissa Scipy kirjasto `FortranFile`-metodilla, joka osaa suoraan lukea formatoimattomia FORTRAN-tiedostoja. Tähän joudumme kuitenkin määrittelemään mitä dataa tiedostosta luetaan. Ohjelma tallentaa funktioiden painokertoimia ja on ilmeistä että ne ovat `float`-tyyppiä ja tarkkuudeltaan käytetyt luvut ovat 64-bittisiä. Näillä tiedoilla metodi osaa lukea tiedot suoraan numpy-listaksi. Koska EMTO-CPA-ohjelma ei käytä lineaarista jakaumaa radiaalisen etäisyyden r pisteille luemme myös sen erilliseltä tiedostolta tällä samalla metodilla.

Seuraavana vaiheenamme on laskea elektronitiheys ensimmäisen yksikkökopin sisällä. Tämä onnistuu helposti hyödyntämällä Scipy-kirjaston moduulia `sph_harm` jolla voidaan suoraan laskea palloharmonisen funktion arvo halutuille l , m , θ ja ϕ arvoille. Jotta saamme tuloksista tarvittavia reaaliharmonisia funktioita joudumme vielä käyttämään liitteen A esittämää määritelmää. Kyseinen määritelmä on helppo kirjoittaa kolmella m -kvanttiluvusta riippuvalla ehtolauseella ja hyödyntämällä Numpy-kirjaston kykyä erotella lukujen reaali- ja imaginääriosat.

Määriteltyjen reaaliharmonisten funktioiden avulla voimme laskea elektroniti-

heyden ensimmäisen yksikkökopin sisällä. Summaamalla jokaista l ja m kvanttiluvun sallittua kombinaatiota $L < L_{max}$ vastaavan reaaliharmonisen kerrottuna sen etäisyysriippuvalla, EMTO-CPA ohjelman antamalla kertoimella, halutulle määrälle kulmakoordinaatteja saamme laskettua yksikkökopin $\mathbf{R} = 0$ elektronitiheyden.

Kun mentelmässä on aproksimoitu kaikkien ulompien koppien $\mathbf{R} < 0$ elektronitiheys lähtökohtaisesti pallosymmetriseksi on seuraava vaiheemme ensimmäisen yksikkökopin elektronitiheyden pallosymmetrisointi. Matemaattisesti tämä tapahtuu integroimalla seuraavasti

$$n_S(r) = \iint_A n(\theta, \phi, r) dA, \quad (68)$$

joka siis käytännössä näyttää tältä

$$n_{avg}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\theta} \int_{\phi} n(\theta, \phi, r) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (69)$$

Mutta koska emme tässä tapauksessa ratkaise ongelmaa analyttisesti vaan numeerisesti on meidän muutettava integraalimme summaukseksi seuraavasti

$$n_{avg}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\theta} \sum_{\phi} n(\theta, \phi, r) r^2 \sin(\theta) \Delta\theta \Delta\phi \quad (70)$$

Tälläinen summaus on helppo toteuttaa, kun käyttämämme pistejoukko on määritelty pallokoordinaatistossa, koska voimme summata kaikki pisteet joiden etäisyys origosta r on sama ja jakaa etäisyydestä riippuvalla alalla $4\pi r^2$. Myös $\Delta\psi$ ja $\Delta\theta$, eli koordinaattiparametrin muutos, on helposti määritettävissä, erityisesti jos pisteet on jaoteltu lineaarisesti avaruuteen ja muutos on aina vakio.

Kun pallosymmetrisointi on tehty ensimmäiseen Wigner-Seitz koppiin käytämme tätä pallosymmetrisoitua tiheyttä ulompien WS-koppien tiheyden laskemiseen. Koko varaustiheyden luomiseksi teemme avaruutta kuvaavan Numpy-tilaukon, johon tallennamme elektronitiheyden jokaisessa diskreetoidun avaruutemme pisteessä. Avaruuden diskretisoinnin tarkkuuden valinnan haasteista on kerrotu enemmän tutkielman osassa 6.1.3. Avaruus diskretisoidaan tässä pallokoordinaatistossa, jolloin

pallosymmetrisointi säilyy yksinkertaisena, kuten ensimmäisessäkin yksikkökopissa. Pallosymmetrisoidun yksikkökoppitiheyden käyttö aiheuttaa hieman virhettä tiheyden todellisessa arvossa, mutta kuten tutkielmassa huomataan, ei yksittäisen kopin tiheydessä ole merkittävää eroa, jos se pallosymmetrisoidaan ytimen suhteen, mutta tämä helpottaa ja nopeuttaa laskuamme.

Käyttämällä `Numpy`-taulukkoa saamme nopeutettua suurten lukujoukkojen laskentaa, kuitenkin tähän liittyy myös merkittäviä rajoitteita, sillä koko käsiteltävän taulukon on mahduttava käyttömuistiin. Kun siis avaruuden tarkkuutta kasvatetaan nousee tarvittavan käyttömuistin määrä samalla. Tästä syystä on ohjelma tehty siten että laskussa voidaan määritellä tutkittava etäisyysväli, jolloin voimme jakaa laskun useampaan osaan ja täten kasvattaa avaruuden tarkkuutta.

Pallokoordinaatiston käyttö kuitenkin hankaloittaa avaruuden pisteiden kuvaamisen hilan virittävien primitiivivektorien lineaarikombinaationa, sillä vektorien summausta ei ole määritelty pallokoordinaatistossa samoin kuin karteesisessa koordinaatistossa. Jokainen avaruuden piste siis muutetaan karteesiseen koordinaatistoon seuraavasti:

$$x = r \cos \theta \sin \phi \tag{71}$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \tag{72}$$

$$z = r \cos \phi. \tag{73}$$

Näiden koordinaattien laskeminen onnistuu suoraan `Numpy`-kirjaston trigonometrisillä funktiolla. Kun tiedämme avaruuden pisteiden karteesiset koordinaatit, on meidän vielä ratkaistava mitä pistettä se vastaisi peilattaessa ensimmäiseen yksikkökoppiin, eli käytännössä laskemme koordinaattipisteen primitiivivektorien kannassa. Ratkais-

tavaksemme siis tulee yhtälöryhmä

$$\mathbf{r}(x, y, z) = \begin{bmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_1 \\ \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{R}_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (74)$$

Tämä lineaarinen yhtälöryhmä on sen verran yksinkertainen että siihen löytyy valmis ratkaisu `Numpy`-kirjastosta, moduuli `linalg.solve`. Moduuli perustuu `FORTRAN`illa kehitetyn `LAPACK`-kirjaston `_gesv` moduuliin. Jälleen saamme yhden laskennallisesti raskaan tehtävän siirrettyä laskennallisesti kehittyneemmille menetelmille.

Kun tiedämme pisteen virittämiseen tarvittavien primitiivivektorien \mathbf{R}_i lineaarikombinaation kertoimet a_i , saamme pisteen vastaavuuden ensimmäisessä WS-kopissa kertoimien desimaaliosin $a_{d,i}$ painotettuna lineaarikombinaationa primitiivivektoreista

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{r} - \mathbf{R} = \sum_i a_{d,i} \mathbf{R}_i \quad (75)$$

Tästä saamme etäisyyden yksinkertaisesti neliöjuurena, jolloin voimme määrittää pisteelle aiemmin määritetyn tiheyden radiaalidistribuition $n_{avg}(r)$ avulla tiheyden. Näin olemme siis määrittäneet aproksimaation todellisesta elektronitiheydestä pallokoordinaatistossa.

Voimme soveltaa pallosymmetrisointiin ensimmäisen WS-kopin ulkopuolella samaa menetelmää kuin sovelsimme ensimmäisessä yksikkökopissa, sillä teknisesti ne eivät eroa toisistaan, vaikkakin tiheys näyttää kovin erilaiselta ja etäisyys on määritelty vasta ensimmäisen WS-kopin ulkopuolelta. Käyttämämme menetelmä siis mahdollistaa elektronitiheyden paloittaisen laskemisen, jota jouduimmekin hyödyntämään etsiessämme riittävää tarkkuutta.

Viitteet

- [1] Á. Nagy, *The Journal of Chemical Physics* **149**, 204112 (2018).
- [2] A. K. Theophilou, *The Journal of Chemical Physics* **149**, 074104 (2018).
- [3] E. Schrödinger, *Physical Review* **28**, 1049 (1926).
- [4] M. Born ja R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930).
- [7] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542 (1927).
- [8] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune propriet'a dell'atomo, *Rend. R. Accad. Nat. Lincei.* 6 (1927), 602–607.
- [9] P. Hohenberg ja W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [10] W. Kohn ja L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [11] N. Mardirossian ja M. Head-Gordon, *Molecular Physics* **115**, 2315 (2017).
- [12] N. I. Gidopoulos, *Physical Review A* **83**, 040502 (2011).
- [13] E. R. Davidson, *Reduced density matrices in quantum chemistry* (Academic Press, 1976), p. 135.
- [14] T. J. P. Irons *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 134107 (2017).
- [15] A. K. Theophilou, *International Journal of Quantum Chemistry* **61**, 333 (1997).
- [16] H. Levämäki, Á. Nagy, K. Kokko ja L. Vitos, *Physical Review A* **92**, 062502 (2015).
- [17] L. Vitos, H. Skriver, B. Johansson ja J. Kollár, *Computational Materials Science* **18**, 24 (2000).
- [18] L. Vitos, *Computational quantum mechanics for materials engineers : the EMTO method and applications, Engineering Materials and Processes* (Springer, 2007), p. 235.
- [19] L. Vitos, I. A. Abrikosov ja B. Johansson, *Physical Review Letters* **87**, 156401 (2001).
- [20] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (WileyNew York, 1962), p. 641.