

Viriaaliteoreemat orbitaalittomassa tiheysfunktionaaliteoriassa

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Teoreettinen fysiikka
2020
LuK. Jesse Huhtala
Tarkastajat:
Prof. Kalevi Kokko
Dos. Marko Punkkinen

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Huhtala, Jesse Viriaaliteoreemat orbitaalittomassa tiheysfunktionaaliteoriassa
Pro Gradu, 63 s., 5 liites.

Teoreettinen fysiikka

Joulukuu 2020

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

Viimeisten vuosikymmenten aikana tietokoneiden nopeutuminen on mahdollistanut käytännöllisen kvanttimekaniikkaan perustuvan laskennan enenevällä tarkkuudella [1]. Laskennallisia menetelmiä käytetään materiaalfysiikassa sekä ilmiöiden ymmärtämiseen että erilaisten rakenteiden tutkimiseen esityönä ennen kokeellisia mittauksia. Erityisesti materiaalfysiikassa standardimenetelmäksi on noussut tiheysfunktionaaliteoria [2].

Tiheysfunktionaaliteoria perustuu nk. Hohenbergin ja Kohnin teoreemaan, jonka mukaan minkä tahansa atomisysteemin oleelliset ominaisuudet (kuten energia) voidaan ratkaista käyttämällä hyväksi vain elektronitiheyttä, joka kuvaa elektronien jakautumista systeemissä. Tämä tekee mahdolliseksi kvanttimekaaniset laskut, sillä yhtälöt olisivat muuten aivan liian vaikeita ratkaistavaksi millään tietokoneella. Tiheysfunktionaaliteoriat voidaan karkeasti jaotella kahdenlaisiin menetelmiin: Kohnin ja Shamin yhtälöihin perustuvat menetelmät, joissa jokaiselle elektronille ratkaistaan erikseen Schrödingerin yhtälöä muistuttava Kohnin ja Shamin yhtälö, ja orbitaalittomat menetelmät, joissa ratkaistaan vain yksi energian minimointiyhtälö.

Perinteisesti Kohnin ja Shamin menetelmä on tuottanut paljon tarkempia tuloksia, mutta orbitaaliton menetelmä on puolestaan merkittävästi nopeampi; siten Kohnin ja Shamin menetelmää voi soveltaa vain pienehköihin systeemeihin, mutta orbitaalitonta menetelmää voi soveltaa jopa satojen tuhansien atomien laskuihin. Pääasiallinen virhe orbitaalittomissa menetelmissä tulee liike-energian likimääräistämisestä; Kohnin ja Shamin menetelmässä kineettinen energia saadaan laskettua lähes tarkasti yhden hiukkasen yhtälöistä.

Tässä tutkielmassa käsitellään eräänlaista kompromissia näiden kahden menetelmän välillä: Nagyn kehittämää orbitaalitonta teoriaa, jolla on ainakin periaatteessa lähes sama tarkkuus kuin Kohnin ja Shamin menetelmällä, mutta joka saattaa olla hieman nopeampi [3, 4]. Menetelmä juontaa juurensa 1900-luvun alkupuoliskolle, mutta vasta viime vuosina on kehitetty karkeasta ideasta toimiva laskentamenetelmä [5]. Menetelmä asettuu optimaalisessa tapauksessa nopeudeltaan ja tarkkuudeltaan johonkin orbitaalittoman ja Kohnin ja Shamin menetelmien väliin. Tutkielman tarkoituksena on esitellä Nagyn uusi teoria, tutkia sen yhteyttä muihin materiaalfysiikan menetelmiin ja tarkastella numeeriseen laskentaan liittyviä käytännöllisiä ongelmia.

Avainsanat: tiheysfunktionaaliteoria, viriaaliteoreema

Sisällys

Johdanto	1
1 Tiheysfunktionaaliteorian perusteet	4
1.1 Hohenbergin ja Kohnin teoreema	5
1.2 Kohnin ja Shammin yhtälöt	6
1.3 Homogeeninen elektronikaasu: Thomasin ja Fermin teoria	8
1.3.1 Perusteet ja tuloksia	8
1.3.2 Von Weizsäckerin korjaustermi ja sarjakehitelmät	13
1.4 Modernit orbitaalittomat teorit	15
1.5 Yhteenvedo	17
2 Viriaaliteoreemat tiheysfunktionaaliteoriassa	18
2.1 Korjauksia Thomasin ja Fermin teoriaan	19
2.1.1 Yhteys liike-energiaan	21
2.2 Yleistys yksiulotteiseen potentiaaliin	22
2.3 Laskennallinen menetelmä	24
2.4 Sovellutus potentiaalikuoppaan	28
2.4.1 Laskennallisia tuloksia	28
2.5 Paulin potentiaali jaksollisessa systeemissä	31
2.6 Sovellutus berylliumiin	31
2.7 β -termin arviointi	33
2.7.1 WKB-likimääräistys	33
2.7.2 Jatkuva likimääräistys ja energiafunktionaalin muoto	36
2.8 Yleiskatsaus menetelmän ongelmista	40
3 Viriaaliteoreeman yleistäminen	42
3.1 Viriaaliteoreema monen kappaleen systeemissä	42

3.2	Hahmotelma käytännöllisestä yleistyksestä kolmiulotteiseen tapaukseen	45
4	Käytännöllinen laskenta	48
4.1	Optimointimenetelmät	49
4.2	Paulin potentiaalin laskenta	50
5	Yhteenveto	54
A	Käytetyt tietokoneohjelmat	58
A.1	Yleiskatsaus	58
A.2	TEKO-tietokoneohjelma	59
A.2.1	Iterointi	59
A.3	Energian minimointi	60
A.4	Numeeriset menetelmät	60
A.4.1	RK-menetelmät	61
A.4.2	Adamsin menetelmät	62
A.4.3	Numeerinen integrointi	62
A.4.4	β -termien ratkaiseminen	63

Johdanto

Nykykäsitys fysiikasta on pohjimmiltaan kvanttimekaaninen, ja tiheysfunktionaaliteoria on noussut yhdeksi laskennallisen kvanttimekaniikan käytetyimmistä menetelmistä viime vuosikymmenten aikana. Se on muodostunut eräänlaiseksi standardityökaluksi sekä kemiassa että materiaalfysiikassa [2]. Tiheysfunktionaaliteorian keskeisillä julkaisuilla on suuri määrä viittauksia kirjallisuudessa [6, 7, 8], ja se on edelleen aktiivinen tutkimuksen kohde. Menetelmällä on paljon käyttökohteita tutkimuksessa sekä myös joillain aloilla teollisuudessa [2]. Tutkielma käsittelee erästä tiheysfunktionaaliteorian viimeaikaista kehityssuuntaa.

Kvanttimekaniikan keskeinen yhtälö on Schrödingerin ajasta riippumaton yhtälö,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}), \quad (1)$$

missä $\psi(\mathbf{x})$ kuvaa systeemin tilaa, \hat{H} on Hamiltonin operaattori ja E systeemin energia. Hamiltonin operaattori voidaan kirjoittaa yleisessä muodossa

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{x}), \quad (2)$$

missä $V(\mathbf{x})$ sisältää hiukkasten välisen vuorovaikutuksen sekä ulkoisen potentiaalin ja ensimmäinen termi kuvaa liike-energiaa (käytössä atomiyksiköt $\hbar = e = m = 1$). Potentiaali $V(\mathbf{x})$ määritetään tutkittavan systeemin perusteella. Ongelmaksi kuitenkin muodostuu se, että yhtälö on erittäin vaikea ratkaista.

Systeemin tila $\psi(\mathbf{x})$ sisältää kaiken tiedon systeemistä, mukaanlukien esimerkiksi jokaisen hiukkasen paikan ja spinitilan. Jos tutkittavana on useita hiukkasia, joudumme ongelmiin: tilassa $\psi(\mathbf{x})$ on valtava määrä muuttujia. Jokaisella hiukkasella voidaan ajatella olevan paikka, jonka kuvaamiseen vaaditaan kolme koordinaattia, kuten tavallisestikin. Täten pelkästään paikkakoordinaatteja on $3N$ kappaletta. Lisäksi hiukkasilla on vielä spini. Matemaattisesti sanottuna $\psi \in \mathcal{H} \simeq \mathbb{R}^{3N} \otimes \mathbb{C}^{2N}$. Jos otamme tutkittavaksi vaikka yhden rauta-atomin elektronit, $N = 26$ ja $\mathcal{H} \simeq$

$\mathbb{R}^{78} \otimes \mathbb{C}^{52}$. Spinin \mathbb{C} voidaan jättää huomiotta, sillä tiedetään, että elektroneja mahtuu aina kaksi samaan tilaan; tämä hoitaa spinin huomioimisen ainakin likimääräisesti. Siitä huolimatta, jos avaruus \mathbb{R}^{78} jaetaan ruudukoksi, jossa on ulottuvuutta kohti vain 10 pistettä (erittäin huono tarkkuus), niin yhtälön 1 ratkaisemiseksi joudutaan laskemaan yhtälöt 10^{78} pisteessä! Vertailun vuoksi todettakoon, että universumissa ajatellaan olevan atomeita noin 10^{80} kappaletta. On selvää, että tällainen yksinkertainen laskentamenetelmä ei voi toimia.

Klassisessa mekaniikassa vastaavan ongelman voisi ratkaista helposti. Jokaista hiukkasta tai kappaletta voidaan kohdella yksittäin ja laskea niihin vaikuttavat voimat summaamalla. Kvanttimekaniikan matemaattinen rakenne on kuitenkin sellainen, ettei tämä onnistu (ainakaan suoraviivaisesti). Hilbertin avaruus \mathcal{H} ei yleisesti separoidu siten, että tutkittavaksi voitaisiin ottaa vain yksi hiukkanen kerrallaan.

Eräs vastaus tähän ongelmaan on tiheysfunktionaaliteoria. Hohenberg ja Kohn osoittivat [7], että kaikki tieto systeemistä sisältyy elektronitiheyteen $n(\mathbf{r})$. Elektronitiheys on kolmiulotteinen suure — teoreema siis vähentää ongelman ulottuvuudet kolmeen. Tämä tekee kvanttimekaanisesta laskennasta mahdollista.

Tämä ei silti ratkaise ongelmaa kokonaan, sillä edelleen on keksittävä, miten elektronitiheys lasketaan. Saattaa olla, että sen löytäminen on yhtä vaikeaa kuin yhtälön (1) ratkaiseminen. Eräs ratkaisu tähän ovat Kohnin ja Shammin yhtälöt

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{ext} + v_{xc} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3)$$

missä n on elektronitiheys, v_{ext} ulkoinen potentiaali (yleensä ytimien aiheuttama), ja v_{xc} on vaihtokorrelaatiopotentiaali, joka on määritelty siten, että se sisältää kvanttimekaaniset vuorovaikutukset, joita muut termit eivät sisällä [8]. Toinen termi vasemmalta on klassinen sähköstaattinen vuorovaikutus, eli nk. Hartree-energia $V_H(\mathbf{r})$. Kohnin ja Shammin menetelmässä ratkaistaan jokaiselle elektronille erikseen yksi yh-

tälö, ja tulokset summataan koko systeemin elektronitiheyden saamiseksi:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Menetelmä toimii hyvin. v_{xc} on käsiteltävä likimääräisesti, mutta sille tunnetaan useita hyviä arvioita. Laskennalliselta kannalta ongelmana on se, että (3) skaalautuu $\mathcal{O}(N^3)$. Tämä tarkoittaa, että jos hiukkasten määrä kasvatetaan kymmenkertaiseksi, laskenta-aika tuhatkertaistuu.

Kaikki yhtälön (3) termit tunnetaan elektronitiheyden funktionaalina, paitsi kineettisen energian termi. Kineettisen energian ratkaisu on juuri se osa yhtälöä (3), joka luo skaalautuvuuden $\mathcal{O}(N^3)$; jos kineettisen energian funktionaali tunnettaisiin, voitaisiin yhtälöt ratkaista ajassa $\mathcal{O}(N)$. Menetelmiä, jotka yrittävät löytää likimääräistyksen kineettisen energian funktionaalille sen sijaan, että ratkaisisivat jokaiselle hiukkaselle erikseen Kohnin ja Shammin yhtälön, kutsutaan orbitaalittomiksi tiheysfunktionaaliteorioiksi (koska orbitaaleja ϕ_i ei käytetä).

Ongelma orbitaalittomassa tiheysfunktionaaliteoriassa on se, että liike-energian funktionaali $T[n]$ on hyvin vaikea likimääräistää. Liike-energia on paljon suurempi kuin vaihtokorrelaatioenergia (usein yli kymmenen kertaa suurempi), joten pienet virheet likimääräistyksessä vaikuttavat suuresti laskun lopputulokseen. Orbitaalittomissa teorioissa ratkaistavaksi yhtälöksi tulee energialausekkeen variointitehtävä

$$\frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ks} = \mu, \quad (5)$$

missä μ on kemiallinen potentiaali ja v_{ks} on yhtälön (3) vasemman puolen kolme viimeistä termiä. Likimääräistettävä osa on siis $T[n(\mathbf{r})]$, joka voidaan jakaa vielä osiin:

$$T[n(\mathbf{r})] = T_{vw}[n(\mathbf{r})] + T_p[n(\mathbf{r})]. \quad (6)$$

Tässä yhtälössä $T_{vw}[n(\mathbf{r})]$, von Weizsäckerin potentiaali, tunnetaan ja termiä $T_p[n(\mathbf{r})]$ kutsutaan Paulin potentiaaliksi. Perinteisesti orbitaalittomat teoriat siis ovat keskittyneet termin $T_p[n(\mathbf{r})]$ likimääräistämiseen — erittäin vaikea tehtävä.

$T_p[n(\mathbf{r})]$ voidaan kuitenkin ratkaista myös suoraan viriaalteoreeman tarjoamasta differentiaaliyhtälöstä [9, 3, 4]. Tämä menetelmä juontaa juurensa Thomasin ja Fermin homogeenisen elektronikaasun teoriaan sekä Naqvin ja Diracin parannuksiin [10, 11, 12, 13]. Paulin potentiaalin ratkaiseminen differentiaaliyhtälöstä on tämän työn aihe.

Kappaleessa 1 esitetään tiheysfunktionaaliteorian perusteet lähtien homogeenisen elektronikaasun teoriasta, johon orbitaalittomat teoriat yleensä pohjaavat. Kappaleessa 1 esitellään myös tavanomainen Kohnin ja Shamin tiheysfunktionaaliteoria sekä sen yhteys orbitaalittomiin menetelmiin. Lopuksi käydään läpi nykyään suosittuja likimääräistyksiä kineettisen energian funktionaalille.

Kappaleessa 2 päästään varsinaiseen asiaan. Nagyn, Marchin, Youngin ja Naqvin tulokset esitetään. Lisäksi esitetään myös joitain tuloksia, joita menetelmällä on laskettu. Menetelmän ongelmista keskustellaan.

Kappaleessa 3 ehdotetaan parannuksia nykyiseen menetelmään ja johdetaan tähän liittyen eräitä matemaattisia tuloksia.

Kappaleessa 4 käsitellään numeeriseen laskentaan liittyviä yksityiskohtia ja ongelmia.

1 Tiheysfunktionaaliteorian perusteet

Tiheysfunktionaaliteorian juuret löytyvät Thomasin ja Fermin teoriasta [10, 11]. Heidän mallissaan tutkittavana systeeminä on ääretön homogeeninen elektronikaasu. Tämä malli voidaan ratkaista tarkasti — se on siis käytännössä yksi kahdesta realistisesta atomifysiikan yhtälöstä, jotka voidaan ratkaista (toinen on vetyatomi). Tässä kappaleessa keskustellaan Thomasin ja Fermin teorian yhteydestä Kohnin ja Shamin tiheysfunktionaaliteoriaan ja moderneihin orbitaalittomiin teorioihin. Lisäksi esitetään tiheysfunktionaaliteorian perustulokset.

1.1 Hohenbergin ja Kohnin teoreema

Hohenbergin ja Kohnin teoreema voidaan muotoilla seuraavasti [7]:

Teoreema 1 (Hohenberg-Kohn). *Systemin energia voidaan ilmaista elektronitiheyden yksikäsitteisenä funktionaalina (1). Oikea tiheys on se, joka minimoi energian (2).*

Todistus. Tutkitaan systeemiä, jossa on jokin kokonaisluku N elektronia. Tällöin systeemin Hamiltonin operaattori on muotoa

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}, \quad (7)$$

missä \hat{T} on liike-energian operaattori, \hat{V}_{int} on elektronien vuorovaikutuksia kuvaava termi ja \hat{V}_{ext} ulkoinen potentiaali. Yhtä monen elektronin systeemiä kuvaava toinen Hamiltonin operaattori voi poiketa edellisestä vain termin \hat{V}_{ext} osalta, koska vuorovaikutustermi sekä liike-energian termi pysyvät samana. Toiselle Hamiltonille kirjoitetaan siis

$$\hat{H}' = \hat{T} + V_{int} + V'_{ext}. \quad (8)$$

Edetään vasta oletuksella: onkin olemassa kaksi perustilaa, $|\psi_0\rangle$ ja $|\psi'_0\rangle$, jotka antavat saman elektronitiheyden $n_0(\mathbf{r})$. Merkitään perustilaa $|\psi_0\rangle$ (vastaavasti $|\psi'_0\rangle$ toiselle Hamiltonin operaattorille). Tällöin

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle < \langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle \quad (9)$$

Rayleighin ja Ritzin variaatioperiaatteen nojalla. Siten myös

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle \quad (10)$$

$$E_0 < \langle \psi'_0 | V_{ext} - V'_{ext} | \psi'_0 \rangle + E'_0 = \int n_0(\mathbf{r})(v_{ext} - v'_{ext})d\mathbf{r} + E'_0 \quad (11)$$

Mutta selvästi tämän saman argumentin voi toistaa vaihtamalla pilkulla varustettujen ja pilkuttomien suureiden paikkaa, jolloin saadaan heti:

$$E'_0 < \langle \psi_0 | V'_{ext} - V_{ext} | \psi_0 \rangle + E_0 = \int n_0(\mathbf{r})(v'_{ext} - v_{ext})d\mathbf{r} + E_0. \quad (12)$$

Yhtälö (12) on ristiriidassa yhtälön (11) kanssa. Kaksi eri tilaa eivät voi siis johtaa samaan elektronitiheyteen. Jos oletamme, että tila ei ole degeneroitunut, tämä automaattisesti todistaa Hohenbergin ja Kohnin teoreeman ensimmäisen väitteen.

Teoreeman toinen osa nähdään helposti: jos energiafunktio $E[n]$ tiedetään, voidaan mille tahansa tiheysritteelle $\tilde{n}(\mathbf{r})$ rakentaa ensimmäisen teoreeman perusteella aaltofunktio $\tilde{\psi}$. Nyt taas Rayleigin ja Ritzin periaatteen nojalla $\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle > \langle \psi^{n_0} | \hat{H} | \psi^{n_0} \rangle$, missä n_0 on oikea tiheys. \square

Teoreeman todistukset voitaisiin yleistää. Tässä kappaleessa oletettiin, että

1. perustila ei ole degeneroitunut,
2. relativistisilla korjauksilla ei ole merkitystä,
3. lämpötila on 0.

Nämä eivät kuitenkaan ole varsinaisesti Hohenbergin ja Kohnin teoreeman rajoituksia, vaan ne voitaisiin poistaa, jolloin todistuksesta tulee hieman mutkikkaampi.

1.2 Kohnin ja Shamien yhtälöt

Hohenbergin ja Kohnin teoreemat takaavat, että systeemin energia on mahdollista laskea elektronitiheydestä. Teoreema ei kuitenkaan kerro, *miten* elektronitiheys tulisi laskea. Tähän kysymykseen vastasivat Kohn ja Sham [8]. Ratkaisu on seuraava: yhden moniulotteisessa Hilbertin avaruudessa määritellyn Schrödingerin yhtälön sijaan ratkaistaan yksinkertaistettu ongelma, jossa jokaista elektronia kohdellaan erikseen. Täten ratkaistavaksi tulee joukko Schrödingerin yhtälön kaltaisia yhtälöitä:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (13)$$

missä ensimmäinen termi on kineettinen energia ja v_{ks} toistaiseksi tuntematon termi, jonka on toimittava siten, että yhden hiukkasen systeemeistä saadaan rakennettua todellisen systeemin elektronitiheys.

Koko systeemin elektronitiheys saadaan summaamalla yksittäisten ratkaisujen elektronitiheydet:

$$n_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i|^2. \quad (14)$$

Etsitään siis yhtälöä, jossa jokaista elektronia kohdellaan yksittäin ikään kuin ilman vuorovaikutusta. Yhtälöitä (13) vastaa Eulerin yhtälö

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{ks} = \mu, \quad (15)$$

joka saadaan minimoimalla energia $T_s[n] + E_{ks}[n]$ pitäen elektronien lukumäärän vakiona (μ on Lagrangen kerroin).

Toisaalta Hohenbergin ja Kohnin teoreemasta voidaan päätellä vastaavasti Eulerin yhtälön energian minimille,

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n} + v_{ext} = \mu. \quad (16)$$

Nyt merktään $F[n] = E_H[n] + T_s[n] + E_{xc}[n]$. Tiedetään nimittäin, että tavallinen Hartreen potentiaali muodostaa suuren osan energiasta, ja että elektronit ovat ytimiin vaikutuksen alaisia. Ytimiin liittyy energia E_{ext} . E_{xc} on termi, joka sisältää loput vuorovaikutukset. Sijoitetaan tämä yhtälöön (16) ja verrataan yhtälön (15) kanssa, jolloin saadaan välittömästi

$$v_{ks}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r}), \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (17)$$

Yhtälö on siis formaalisti tismalleen sama, kuin koko Schrödingerin yhtälön ratkaisu, mutta koska yhtälö (17) määrittelee E_{xc} :n antamatta sille suoraan mitään muotoa, sille on tehtävä jonkinlainen likimääräistys. Käytännössä E_{xc} on yleensä pieni verrattuna systeemin muuhun energiaan, ja jopa sen asettaminen nolllaksi antaa kvalitatiivisesti oikean rakenteen monessa tapauksessa.

1.3 Homogeeninen elektronikaasu: Thomasin ja Fermi teo- ria

Tässä kappaleessa esitellään Thomasin ja Fermi teoria. Yksikköinä käytetään nyt taas SI-yksikköjä, sillä Thomasin ja Fermi teoriassa yksiköt on perinteisesti valittu siten, että lopullinen yhtälö yksinkertaistuu mahdollisimman helppoon muotoon.

1.3.1 Perusteet ja tuloksia

Thomasin ja Fermi teoriassa käsitellään homogeenista elektronikaasua sillä oletuksella, että faasiavaruus on jaettu kuutioihin, joiden koko on h^3 (h Planckin vakio), ja jokaiseen kuutioon mahtuu kaksi elektronia (yksi kumpaakin spintyyppiä). Tämä oletus tulee Heisenbergin epätarkkuusperiaatteesta

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (18)$$

mistä näemme, että minimaalisen kopin koko

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq \frac{\hbar^3}{2^3} \approx h^3. \quad (19)$$

Olkoon systeemin tilavuus V , elektronien määrä N ja keskiarvotiheys $n_0 = N/V$. Tällöin liikemääräavaruudessa kaikki liikemäärätilat on täytetty johonkin rajaan p_f asti. Toisin sanoen liikemääräavaruuden tilavuus on $\mathcal{V}_p = \frac{4}{3}\pi p_f^3$ ja koko faasiavaruuden tilavuus on $\mathcal{V}_{faasi} = \frac{4}{3}\pi p_f^3 V$. Jaetaan tilavuus kuutioihin, joiden koko on h^3 . Tällöin elektronien määrä on

$$N = \frac{8\pi p_f^3}{3h^3} V. \quad (20)$$

Selvästi siis elektronitiheys n_0 on

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3 \quad (21)$$

Thomasin ja Fermi oletuksena on, että todellinen elektronitiheys voidaan ratkaista vaikkapa atomissa suoraan yhtälöstä (21)

$$n(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Nyt kirjoitetaan klassinen yhtälö liikkuvalla hiukkaselle, jotta saadaan energieettisimmän hiukkasen energia:

$$\mu = \frac{p_f^2(\mathbf{r})}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (23)$$

Tässä μ on kemiallinen potentiaali, joka vastaa aina korkeimman energian hiukkasen tilaa. Atomeissa se on ionisaatioenergian vastaluku. Sijoitetaan yhtälöön (23) elektronitiheyden yhtälö (22), jolloin nähdään välittömästi

$$\mu = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right)^{2/3} [n(\mathbf{r})]^{2/3} + V(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Variaatioperiaatteella voidaan harkita toisenlaista päättelyketjua. Lasketaan todennäköisyys, että paikassa \mathbf{r} elektronipilvessä olevalla elektronilla on liikemäärä, joka on väliltä p ja $p + dp$. Lasketaan ensin tilavuuksien erotus liikemääräavaruudessa:

$$\frac{4}{3}\pi \left((p + dp)^3 - p^3 \right) = \frac{4}{3}\pi \left(dp^3 + 3dp^2 \cdot p + 3dp \cdot p^2 + p^3 - p^3 \right) \quad (25)$$

$$= \frac{4}{3}\pi \left(\mathcal{O}(dp^3) + \mathcal{O}(dp^2) + 3dp \cdot p^2 \right) = 4\pi p^2 dp, \quad (26)$$

missä pienet termit jätetään huomiotta. Todennäköisyys on siis

$$I_r(p)dp = \frac{4\pi p^2 dp}{4/3\pi p_f^3(\mathbf{r})} \quad (27)$$

ja tällä todennäköisyysjakaumalla voidaan laskea vaikkapa liike-energian tiheys:

$$t = \int_0^{p_f(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) \frac{p^2}{2m} \frac{3p^2}{p_f^3(\mathbf{r})} dp. \quad (28)$$

Käyttämällä taas yhtälöä (22) päästään tulokseen

$$t = c_k [n(\mathbf{r})]^{5/3}, \quad c_k = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (29)$$

Tämä on ensimmäinen kehitetty orbitaaliton teoria: kineettinen energia on nyt ilmaistu elektronitiheyden avulla. Kun muut termit (ytimen ja elektronien välinen

energia $\int V_n(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ ja klassinen Hartree-energia) otetaan huomioon, elektronikaasun kokonaisenergiaksi tulee

$$E = c_k \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})V_N(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}. \quad (30)$$

Yleisesti ottaen systeemit tahtovat minimoida energiansa, joten (30) on minimoitava funktionaali. Minimoinnin rajoitteena on, että elektronien määrän tulee pysyä samana, eli $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Tavanomaisen Lagrangen kertoimien menetelmän avulla voidaan kirjoittaa

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (31)$$

$$\implies \mu = \frac{5}{3}c_k[n(\mathbf{r})]^{2/3} + V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}). \quad (32)$$

Tämä menetelmä myös osoittaa, että μ tosiaan on kemiallinen potentiaali, sillä selvästi $\mu = \frac{\partial E}{\partial N}$, joka on kemiallisen potentiaalin määritelmä. Thomasin ja Fermi yhtälö voidaan siis onnistuneesti ilmaista pelkästään elektronitiheyden avulla, joten se skaalautuu $\mathcal{O}(N)$ tavanomaisten optimointimenetelmien avulla.

Otetaan vielä huomioon yksi muotoilu Thomasin ja Fermi teorialle, jotta teorian rajoitukset tulisivat selviksi. Nimittäin tunnetaan klassisesti, että varaustiheyden on noudatettava Poissonin yhtälöä (oletetaan tiheys tässä pallosymmetriseksi):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\Phi(r)) = -4\pi\rho(r), \quad (33)$$

missä $\rho(r)$ on varaustiheys ja ϕ on sähköstaattinen potentiaali.

Energian säilymisestä seuraa välittömästi, että

$$\frac{p_f^2(r)}{2m} - e\Phi(r) = E, \quad (34)$$

eli maksimaalinen liikemäärä on

$$p_f(r) = \sqrt{2me\Phi(r)} \quad (35)$$

Reunaehdoiksi voidaan ottaa, että atomin ulkorajaksi määritellyssä kohdassa (joka voidaan valita siten, että potentiaali menee pieneksi) potentiaali menee nolllaksi, ja

lähellä ydintä puolestaan huomioon otetaan vain ytimen potentiaali, eli:

$$\Phi(r) \rightarrow 0 \text{ kun } r \rightarrow \infty, \quad (36)$$

$$r\Phi(r) \rightarrow eZ \text{ kun } r \rightarrow 0, \text{ ja} \quad (37)$$

$$\frac{d\Phi(r)}{dr} \rightarrow 0 \text{ kun } r \rightarrow \infty. \quad (38)$$

Aiemman yhtälön (29) perusteella

$$\rho(r) = -\frac{8\pi e}{3} \left(\frac{p_f^2(r)}{h^2} \right). \quad (39)$$

Nyt yhdistämällä yhtälöt (39) ja (35) saadaan

$$\rho(r) = \frac{-8\pi e}{3} \left(\frac{2me\Phi(r)}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (40)$$

Sijoitetaan tämä Poissonin yhtälöön ja tehdään seuraava muunnos (vakioiden poistamiseksi yhtälöstä)

$$x = \frac{a}{r}, \quad \phi(x) = \frac{1}{Ze} r\Phi(r), \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3}. \quad (41)$$

Nyt saadaan nk. Thomasin ja Fermin yhtälö

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \sqrt{\frac{\phi^3}{x}}, \quad (42)$$

joka liittyy varaustiheyteen yhtälöllä

$$\rho(x) = \frac{Z}{4\pi a^3} \left(\frac{\phi}{x} \right)^{3/2} \quad (43)$$

ja systeemin kokonaisenergiaan yhtälöllä

$$E = \frac{12}{7} \left(\frac{2}{9\pi^2} \right) \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} Z^{7/3} \quad (44)$$

(viimeisessä siirryttiin Hartree-yksikköihin) [14]. Yhtälö (44) saadaan huomioimalla viriaaliteoreema $E = -T$.

Thomasin ja Fermin teoria tässä muodossa antaa kohtalaisen hyviä tuloksia suuremmilla atomeilla, mutta huonoja pienille. Tätä voidaan perustella seuraavalla.

Teoreema 2 (Lieb). *Thomasin ja Fermin teoria on tarkka, kun ytimen koko Z lähestyy ääretöntä.*

Todistus. Esitetään tässä perustelu eikä tarkkaa todistusta, joka on hieman monimutkainen eikä kovinkaan havainnollinen. Tulos on kuitenkin matemaattisen tarkka; muodollisen todistuksen on antanut Lieb [15].

Ensinnäkin huomioidaan, että Thomasin ja Fermin teorian oleelliset erot tiheysfunktionaaliteoriaan tulevat vaihtokorrelaatiopotentialista ja kineettisestä energiasta, sillä Hartreen potentiaali ja ytimeistä aiheutuva potentiaali ovat samoja. Taulukossa 1 on LDA-vaihtokorrelaatiolle taulukoitu vaihtokorrelaatioenergioita ja verrattu atomin kokonaisenergiaan. Näemme selkeästi, että atomiluvun kasvaessa vaihtokorrelaation prosenttiosuus pienenee. Siis Thomasin ja Fermin teoriasta puuttuvan vaihtokorrelaation merkittävyys pienenee atomiluvun kasvaessa, joten voisimme olettaa sen lähestyvän nollaa.

Thomasin ja Fermin teoria on johdettu laajan homogeenisen elektronikaasun oletuksesta. Selvästi tämä oletus toteutuu huonosti pienillä atomeilla, joissa elektronit ovat erittäin lokalisoituneita ytimen ympärille. Toisaalta suurille atomeille oletuksen voi olettaa toimivan erittäin hyvin, koska tällöin elektronitiheydestä tulee tasaisempi ja täten elektronitiheyden vaihtelua ei tarvitse ottaa huomioon kineettisessä energiassa — juuri kuten Thomasin ja Fermin teoriassa onkin. Oletetaan siis, että myös liike-energia lähenee oikeaa arvoa atomiluvun kasvaessa. Tarkastetaan oletus laskeamalla taas samoille atomeille arvoja. Taulukosta 1 nähdään, että kokonaisenergia näyttää tosiaan suppenevan kohti oikeaa arvoa.

On siis hyviä syitä olettaa Thomasin ja Fermin teorian lähenevän oikeaa kvanttimekaanista kuvausta, kun $Z \rightarrow \infty$.

□

On siis erinomaisia teoreettisia syitä lähteä etsimään oikeaa kineettisen energian funktionaalia Thomasin ja Fermin teoriasta. Esimerkiksi kiinteissä materiaaleissa

Taulukko 1. Vaihtokorrelaation osuus energiasta ja Thomasin ja Fermin prosentuaalinen ero KS-yhtälöiden ratkaisuun verrattuna

Atomiluku	E_{xc} [Hartree][16]	xc-osuus energiasta [%]	Energian virhe [%]
4	-2,51	17,4	26,0
25	-49,4	4,30	18,3
30	-68,2	3,84	17,4
40	-108	3,06	16,0
48	-146	2,67	15,1
53	-171	2,47	14,8
61	-214	2,22	14,3
75	-306	1,94	13,5
81	-347	1,83	13,1

on suuri määrä elektroneja, joten voimme arvata, että Thomasin ja Fermin energia antaa hyvän pohjan, johon voi lisätä gradientista riippuvia termejä. Tämä tosiaankin on eräs tapa johtaa uusia kineettisen energian funktionaaleja, ja tähän palaamme seuraavassa osiossa.

1.3.2 Von Weizsäckerin korjaustermi ja sarjakehitelmät

Thomasin ja Fermin teoriassa oletetaan homogeeninen elektronikaasu. Koska esimerkiksi Hartreen potentiaali on sama oli kaasu homogeeninen tai ei, loogiselta seuraavalta askelelta tuntuu kineettisen energian vaihtelun huomioiminen: selvästi suurin virhe tulee kineettisen energian termistä. Lähdetään liikkeelle laskemalla yhden elektronin kineettinen energia. Tätä termiä kutsutaan keksijänsä mukaan von Weizsäckerin kineettiseksi energiaksi [17].

Lähdetään liikkeelle Gaussin teoreemasta [18]. Olkoon $f, g : \Omega \subset \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ kaksi

funktiota, joille $f, g \in L^2(\mathbb{R})$. Tällöin

$$\int_{\Omega} f(\mathbf{r}) \nabla^2 g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int_{\Omega} \nabla f(\mathbf{r}) \nabla g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \oint_{\partial\Omega} f(\mathbf{r}) \nabla g(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s} d\sigma, \quad (45)$$

missä $\partial\Omega$ on pinta ja \mathbf{s} pinnan normaalivektori (ulospäin osoittava). Valitaan erikoistapaus $f(\mathbf{r}) = 1$ ja $g(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, jolloin selvästi $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, missä N on elektronien määrä systeemissä.

Äärellisille systeemeille on tunnettu tulos, että aaltofunktio pienenee eksponentiaalisesti kaukana systeemistä. Jos yksielektroninen systeemi on vaikka vetyatomi, saadaan muotoa $\psi(\mathbf{r}) = Ce^{-\alpha r}$ oleva aaltofunktio. Tiheys on siis muotoa $n(\mathbf{r}) = C^2 e^{-2\alpha r}$. Kohdellaan systeemiä siten, että Ω on r -säteinen pallo, jolloin voidaan suoraan laskea integraalin (45) oikea puoli,

$$\oint_{\partial\Omega} \nabla n(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s} d\omega = -C^2 8\pi\alpha r^2 e^{-2\alpha r}. \quad (46)$$

Tämän integraalin raja, kun $r \rightarrow \infty$, on 0. Siis yhtälön (45) vasen puoli on myös 0, sillä $f(\mathbf{r}) = 1$. Toisin sanoen $\int \nabla^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$.

Tämä huomio mielessä pitäen lasketaan yhden elektronin systeemille kineettinen energia elektronitiheyden funktiona. Olkoon $\psi(\mathbf{r})$ systeemin täysin reaalinen aaltofunktio (se voidaan valita reaaliseksi yhden elektronin tapauksessa). Tällöin

$$T = -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (47)$$

Koska $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$, niin

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}) = \nabla^2 \psi^2(\mathbf{r}) = 2\|\nabla\psi(\mathbf{r})\|^2 + 2\psi(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r}). \quad (48)$$

Nyt integroidaan ja sijoitetaan yhtälön (48) oikean puolen toiseen termiin yhtälö (47), jolloin saadaan

$$\int \nabla^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \int \|\nabla\psi(\mathbf{r})\|^2 d\mathbf{r} - 4T, \quad (49)$$

eli kineettinen energia on

$$T = \frac{1}{2} \int \|\nabla\psi(\mathbf{r})\|^2 d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (50)$$

Yritetään vielä poistaa yhtälöstä (50) aaltofunktiotermin. Koska $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$, niin

$$\nabla n(\mathbf{r}) = \nabla \psi^2(\mathbf{r}) = 2\psi(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}). \quad (51)$$

Otetaan tästä neliö ja sijoitetaan taas määritelmä $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$,

$$\|\nabla n(\mathbf{r})\|^2 = 4\psi^2(\mathbf{r})\|\nabla\psi(\mathbf{r})\|^2 = 4n(\mathbf{r})\|\nabla\psi(\mathbf{r})\|^2. \quad (52)$$

Tämän avulla saamme poistettua aaltofunktion yhtälöstä (50). Sijoitetaan, jolloin saadaan:

$$T = \frac{1}{8} \int \frac{\|\nabla n(\mathbf{r})\|^2}{n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (53)$$

Nyt huomioidaan vielä aiemmin todistettu tosiasia: viimeinen termi yhtälöstä on 0 (kaikki termit muotoa $\nabla^{2k}n(\mathbf{r})$, $k \in \mathbb{N}$ ovat nolliä). Erilaisilla reunaehdoilla myös viimeinen termi saattaa poiketa nollasta, mutta esimerkiksi pallomaisessa systeemissä tai jatkuvilla reunaehdoilla varustetussa systeemissä jälkimmäinen termi on nolla. Jäljelle jäävä termi on Weizsäckerin kineettinen energia. Kuten tässä on todistettu, se on tarkka yhdelle hiukkaselle, eli toisin sanoen vetyatomille. Tyypillisesti Weizsäckerin termi lisätään Thomasin ja Fermin kineettisen energian termiin (jollain kertoimella höystettynä), jolloin saadaan teorian ennusteita hieman paranneltua. Tämä johtuu siitä, että kineettisen energian gradienttisarjakehitelmässä

$$T[n] \approx T_0[n] + T_1[\nabla n] + T_2[\nabla^2 n] \dots \quad (54)$$

termi T_0 vastaa Thomasin ja Fermin kineettistä energiaa, ja T_1 vastaa Weizsäckerin kineettistä energiaa.

1.4 Modernit orbitaalittomat teorit

Nykyiset kirjallisuudesta löytyvät menetelmät perustuvat tyypillisesti gradienttisarjakehitelmän termeihin. Ideana on siis käytännössä parannella Thomasin ja Fermin

kineettistä energiaa lisäämällä siihen esimerkiksi von Weizsäckerin korjaus, lisätermiä sarjakehitelmästä ja nk. lineaarinen responsi.

Ensimmäinen yrite, joka voidaan heti tehdä edellisten pohdintojen perusteella, on

$$T_s[n] = T_{TF}[n] + \lambda T_{vw}[n] \quad (55)$$

missä ensimmäinen termi on Thomasin ja Fermin kineettinen energia ja toinen on von Weizsäckerin energia. Nyt kerroin λ voidaan valita teoreettisten huomioiden tai kokeellisten tulosten perusteella. Käytännössä kirjallisuudessa on ehdotettu esimerkiksi arvoja $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{5}$ ja 0,186 [1]. Näitä arvoja on johdettu erinäisten teoreettisten huomioiden perusteella; esimerkiksi kerroin $\frac{1}{9}$ saadaan gradienttisarjakehitelmästä [19], ja muut ehdotetut kertoimet perusteli teoreettisesti Yang [20, 1]. Käytettiinpä mitä kerrointa tahansa, numeerisesti voidaan havaita, että se ei käyttäydy oikealla tavalla. Numeeriset erot Kohnin ja Shamin menetelmään ovat jopa usean Hartreen luokkaa [20]. Tällaiset funktionaalit eivät tuota oikeanlaista elektronikuorirakennetta [21].

Menetelmää voitaisiin pyrkiä parantamaan laskemalla vielä lisää gradienttisarjakehitelmän termejä, mutta termien lisääminen ei välttämättä suoraan paranna tarkkuutta, ja lisäksi lisätermit ovat huomattavan monimutkaista muotoa [22, 19].

Merkittävä edistysaskel tapahtui, kun Wang ja Teter keksivät sisällyttää Lindhardin lineaarisen responsin yhtälön funktionaaliinsa. Käytännössä tämä tehtiin arvaamalla funktionaalin muoto ja valitsemassa tuntemattomat osat siten, että Lindhardin responssiteoria saadaan raja-arvona [23]. Lineaarisen responsin ideana on käsitellä materiaalia pelkästään sähkökenttien ja vektoripotentiaalin avulla ikään kuin puoliklassiseen tyyliin [24]. Tällöin homogeenisen elektronikaasuun tehdyt pienet häiriöt aiheuttavat muutoksen kentässä, ja tämä muutos voidaan tarkalleen johdattaa. Kentän muutos puolestaan aiheuttaa muutoksen elektronikaasun kineettisessä energiassa, ja tämä muutos on muotoa (\hat{F} merkitsee Fourierin muunnosta ja \mathbf{q} kää-

teisavaruuden vektoria)

$$\hat{F}\left(\frac{\delta^2 T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}\right) = -\frac{1}{\chi_{lind}}, \quad (56)$$

missä

$$X_{lind} = \frac{-k_f}{\pi^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - |\eta|^2}{4|\eta|} \ln \left| \frac{1 + |\eta|}{1 - |\eta|} \right| \right) \quad (57)$$

ja $k_f = (3\pi^2 n_0(\mathbf{r}))^{1/3}$, $|\eta| = \frac{\mathbf{q}}{2k_f}$. Tämän ehdon täyttämiseksi Wang ja Teter ehdottivat funktionaalia

$$T_s[n] = T_{ts}[n] + T_{vw}[n] + T_{lr}^{\alpha,\beta}[n] \quad (58)$$

missä

$$T_{lr}^{\alpha,\beta} = C_{TF} \langle n^\alpha(\mathbf{r}) | \hat{F}'(\tilde{w}_{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) n^\beta(\mathbf{q})) \rangle. \quad (59)$$

Yhtälössä $\tilde{w}_{\alpha,\beta}$ merkitsee ydintä, joka ei riipu elektronitiheydestä. Tämän termin muoto tunnetaan analyttisesti. Parametrit α ja β voidaan valita, ja useita eri valintoja onkin ehdotettu. Laskennallisesti Wangin ja Teterin funktionaali antaa hyviä tuloksia [21]. Lisäksi sitä voidaan vielä parantaa lisäämällä ytimeen riippuvuus elektronitiheydestä, jolloin saadaan Wangin, Govindin ja Carterin funktionaali [25]. Tämä parantaa Wangin ja Teterin funktionaalin tuloksia [21]. Erityisen hyvin funktionaali toimii pääryhmän metalleille, jotka ovat jaksollisesti toistuvia järjestelmiä. Tämä johtuu Lindhardin responssifunktion oletuksista — se on johdettu olettaen tasainen puoliklassinen elektronikaasu, johon on tehty häiriöitä.

1.5 Yhteenveto

Tiheysfunktionaaliteoria on erinomainen tapa ratkaista suurten monen kappaleen systeemien ominaisuuksia, mutta tavallisen Kohnin ja Shamien menetelmän käyttäminen on rajoittunutta sen heikon — luokkaa $\mathcal{O}(N^3)$ olevan — skaalautumisen

vuoksi. Orbitaalittomat teorit tarjoavat periaatteessa luokkaa $\mathcal{O}(N)$ olevan skaalautumisen, mutta vaativat vaihtokorrelaatiotermin likimääräistämisen lisäksi myös kineettisen energian funktionaalin likimääräistämisen, sillä Kohnin ja Shamin teoriassa kineettinen energia saadaan orbitaaleja käyttämällä. Saatavilla olevien kineettisen energian funktionaalien laatu rajoittaa orbitaalittomien menetelmien tarkkuutta.

Seuraavassa kappaleessa käsitellään menetelmää, jonka avulla voidaan laskea tarkka liike-energian funktionaali kytketyistä differentiaaliyhtälöistä. Tällöin varsinaista likimääräistämistä ei liike-energian funktionaalille tarvita ainakaan periaatteessa.

2 Viriaaliteoreemat tiheysfunktionaaliteoriassa

Tutkielman aiheena on orbitaaliton tiheysfunktionaaliteoria, jossa kineettisen energian funktionaali lasketaan tarkasti likimääräistyksen sijaan ns. viriaaliteoreeman avulla. Viriaaliteoreemat kertovat kokonaisenergian ja liike-energian suhteesta; koska tiheysfunktionaaliteoriassa energia on tiheyden funktionaali, tässä tapauksessa puhutaan viriaaliteoreemasta siitä näkökulmasta, että se antaa yhtälön liike-energialle potentiaalin ja elektronitiheyden funktionaalina.

Tämä menetelmä juontaa juurensa Naqvin yritykseen yleistää Thomasin ja Fermi-teoriaa [12]. March ja Young osoittivat tämän työn perusteella, että Naqvin yrittely on eräänlainen yleistetty viriaaliteoreema [26]. Tätä menetelmää kehittivät eteenpäin March ja Nagy seuraavien vuosikymmenien kuluessa [3, 4, 9], ja ensimmäiset käytännölliset tulokset julkaisi Levämäki et al. [5]. Tässä kappaleessa käsitellään tämän idean peruste lähtien kronologisesti ensimmäisestä artikkelista ja päättyen viimeisimpiin.

2.1 Korjauksia Thomasin ja Fermin teoriaan

Thomasin ja Fermin teoriassa oletettiin homogeeninen kaasu, ja teoria on tarkka tälle tapaukselle. Kuten kappaleessa 1 todettiin, tämä tekee siitä hyvän lähtökohdan parempien teorioiden kehittelylle.

Eräs tapa lähteä kehittämään Thomasin ja Fermin ideaa on ottaa mukaan nk. "pintakorjauksia" energiefunktionaaliin. Käytännössä tämä tarkoittaa myös elektronitiheyden gradienttien huomioon ottamista Thomasin ja Fermin teoriassa, vaikka tavanomainen versio teoriasta olettaakin homogeenisen elektronikaasun, jossa gradientit olisivat siis nollia. Ensimmäisenä tätä menetelmää käytti Dirac [13], joka johti Thomasin ja Fermin teorian likimääräistyksenä Kohnin ja Shammin tyypiselle tiheysfunktionaaliteorialle, jossa korrelaatio-osuus vaihtokorrelaatiosta on asetettu nollassa (ns. Hartreen ja Fockin teoria).

Naqvi sovelsi Diracin ideaa etsimällä tapaa parantaa systemaattisesti Thomasin ja Fermin teoriaa yhä tarkemmilla likimääräistyksillä [12].

Lähdetään Hartreen ja Fockin yhtälöstä

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' - \int A(\mathbf{r},\mathbf{r}')d\mathbf{r} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (60)$$

missä N on elektronien määrä ja

$$A(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}). \quad (61)$$

Matriisiyhtälönä tämä voidaan kirjoittaa Diracin tiheysmatriisiin

$$n(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}) \quad (62)$$

avulla, jolloin selvästi yhtälön (60) vasemman puolen operaattori on

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla_r^2\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - A(\mathbf{r},\mathbf{r}'). \quad (63)$$

Yhtälö (60) on eräänlainen likimääräisen Hamiltonin operaattorin Schrödingerin yhtälö. Hamiltonin operaattori (63) toteuttaa myös Heisenbergin yhtälön (Heisenber-

gin yhtälö on ekvivalentti Schrödingerin yhtälön kanssa)

$$\frac{dA}{dt} = i[\hat{H}, A] + \frac{\partial A}{\partial t}, \quad (64)$$

missä A on tarkasteltava suure, tässä tapauksessa Diracin tiheys $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Lisäksi tarkastelemme aikariippumatonta tapausta, joten elektronitiheyden derivaatta ajan suhteen on nolla. Yhtälöksi jää siis pelkkä

$$[\hat{H}', n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = 0 \iff \hat{H}'n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\hat{H}'. \quad (65)$$

Tiheysfunktionaaliteorian hengessä voidaan termi $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ korvata myös Kohnin ja Shammin vaihtokorrelaatiopotentiaalilla. Se ei kuitenkaan ole tässä tapauksessa tarpeen. Tutkitaan yleistä lokaalia likimääräistystä Hamiltonin operaattorille (63) yksiuotteisessa tapauksessa, jolloin se on muotoa

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2\delta(x - x') + V(x)\delta(x - x'). \quad (66)$$

Nyt matriisiyhtälö (65) on muotoa

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 n(x, x')}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 n(x, x')}{\partial x'^2}\right) = (V(x) - V(x'))n(x, x'). \quad (67)$$

Tämä voidaan tulkita differentiaaliyhtälöksi (x, x') -tasolla. Tehdään koordinaattimuunnos

$$x_1 = \frac{1}{2}(x' + x) \quad \xi = \frac{1}{2}(x' - x) \quad (68)$$

$$x = x_1 - \xi \quad x' = x_1 + \xi. \quad (69)$$

Kun muunnosta käytetään matriisiyhtälöön, se muuttuu muotoon

$$\frac{1}{2}\frac{\partial^2 n(x_1, \xi)}{\partial x_1 \partial \xi} = (V(x_1 + \xi) - V(x_1 - \xi))n(x, x'). \quad (70)$$

Kehitetään sekä potentiaali V että tiheysmatriisi n Taylorin sarjaksi ξ :n suhteen

pisteen $\xi = 0$ ympärillä, jolloin saadaan saman kertaluokan termejä vertaamalla

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{n(x_1, \xi)}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = 0 \quad (71)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial^2 n(x_1, \xi)}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=0} = 2V'(x_1)n(x_1, x_1) \quad (72)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial^3 n(x_1, \xi)}{\partial \xi^3} \right)_{\xi=0} = 4V'(x_1) \left(\frac{\partial n(x_1, \xi)}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}. \quad (73)$$

Naqvin työssä pääpointtina oli muokata Thomasin ja Fermin teoriaan liittyvää Diracin tiheysmatriisia siten, että yhtälö (72) toteutuu.

2.1.1 Yhteys liike-energiaan

Kineettinen energia voidaan Diracin tiheysmatriisin avulla määritellä

$$T = -\frac{1}{2} \int \left[\frac{\partial^2 n(x', x)}{\partial x^2} \right]_{x=x'} dx. \quad (74)$$

Taylorin sarjassa Diracin tiheysmatriisi on muodossa

$$n(x_1, \xi) = n(x_1) + \sum_{j=1}^{\infty} \xi^{2j} a_{2j}(x_1), \quad (75)$$

ja termi a'_2 saadaan yhtälöstä (72). Kineettinen energia on nyt siis seuraavaa muotoa:

$$T = -\frac{1}{4} \int \left(\frac{1}{2} n''(x, x) + a_2(x) \right) dx. \quad (76)$$

Sijoittamalla yhtälö (72) integraaliin ja muistamalla, että tavanomaisilla reunaehdoilla elektronitiheyden toinen derivaatta integroituu nolaksi, saadaan välittömästi

$$2T = \int n x V' dx \quad (77)$$

mikä on eräs perinteisen viriaaliteoreeman $E = -T$ muoto.

Voidaan siis sanoa, että yhteyden potentiaalin ja liike-energian välillä voi johtaa tarkastelemalla Heisenbergin matriisiyhtälöä eri potentiaaleilla ja ottamalla tästä Taylorin sarjakehitelmät. Tällöin toisen asteen termi vastaa eräänlaista viriaaliteoremaa. Lisäksi on huomionarvoista, että koko Diracin tiheysmatriisin voisi (diagonaalia lukuunottamatta) rakentaa ottamalla yhä lisää termejä Taylorin sarjakehitelmästä. Nimittäin ξ on matriisin alkion (x', x) "etäisyys diagonaalille" kun taas

x_1 on "etäisyys diagonaalia pitkin". Diagonaalin alkiot tarvitaan, nimittäin muotoa $(\dots)_{\xi=0}$ olevat termit lasketaan juuri silloin, kun "etäisyys diagonaalille" on nolla.

Tämä tulos antaa jo viitteitä Hohenbergin ja Kohnin teoreemasta, sillä tulos vihjaa vahvasti, että kaikki oleellinen informaatio systeemistä sisältyy diagonaalille — eli tavanomaiseen elektronitiheyteen. Siten tämä lähestymistapa orbitaalittomaan tiheysfunktionaaliteoriaan jollain tavalla ennakoii perinteistä Kohnin ja Shammin teoriaa.

2.2 Yleistys yksiulotteiseen potentiaaliin

Nagy ja March yleistivät Naqvin tuloksen (72) koskemaan yksiulotteisia systeemejä yleisesti muidenkin kuin lokaalien potentiaalien vaikutuksen alaisena. Yksiulotteisiin systeemeihin kuuluvat oleellisesti myös tiheyden suhteen pallosymmetriset systeemit, joita ovat esimerkiksi sellaiset atomit, joiden uloin elektronikuori on täysi (jalokaasut). Erityisesti siis Nagy ja March ottivat huomioon myös kvanttiluvun l , joka kuvaa orbitaalien kulmaominaisuuksia [9]. Nagy ja March käyttivät esimerkkinä hiilen Schrödingerin yhtälön ratkaisua, mutta johdetaan tässä suoraan yleisempi muoto.

Schrödingerin yhtälö pallosymmetrisessä potentiaalissa on tunnetusti

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \phi_k(r)}{dr^2} + \frac{l_k(l_k + 1)}{2r^2} \phi_k(r) + V(r) \phi_k(r) = \epsilon_k \phi_k(r), \quad (78)$$

missä ϕ_k ovat orbitaaleja, ϵ_k vastaavia energioita ja l_k orbitaalikvanttilukuja. Käytetään taas samaa logiikkaa kuin Naqvi: yhtälön (78) Hamiltonin operaattori toteuttaa myös Heisenbergin yhtälön matriisimuodossa. Matriisimuotoon päästään samalla tavalla kuin aiemminkin:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \delta(r' - r) + \frac{l_k(l_k + 1)}{2r^2} I + V(r) \delta(r - r'), \quad (79)$$

missä I on identiteettimatriisi. Matriisiyhtälön (65) nojalla:

$$\frac{d^2\phi_k^*}{(dr')^2}\phi_k(r) - \phi_k^*(r')\frac{d^2\phi_k(r)}{dr^2} = 2\left[V(r') - V(r) + \frac{l_k(l_k+1)}{2}\left(\frac{1}{(r')^2} - \frac{1}{r^2}\right)\right]\phi_k^*(r')\phi_k(r). \quad (80)$$

Käytetään taas tuttua notaatiota $n(r', r) = \sum_k \phi_k^*(r')\phi_k(r)$, $n_k(r', r) = \phi_k^*(r')\phi_k(r)$:

$$\frac{\partial^2 n(r', r)}{\partial (r')^2} - \frac{\partial^2 n(r', r)}{\partial r^2} = [V(r') - V(r)]n(r', r) + \sum_k l_k(l_k+1)\left[\frac{1}{(r')^2} - \frac{1}{r^2}\right]n_k(r', r). \quad (81)$$

Tämä on taas tuttua muotoa, joten taas on mahdollista käyttää Naqvin muunnosta ja ottaa Taylorin sarjakehitelmät tismalleen samalla tavalla kuin aiemmin. Tuloksena on taas vastaava "viriaaliteoreema":

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial^2 n(x_1, \xi)}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=0} = 2V'(x_1)n(x_1, x_1) - 2\sum_k \frac{l_k(l_k+1)}{x_1^3}n_k(x_1, x_1). \quad (82)$$

Tässä kohtaa huomioidaan, että liike-energia saadaan yhtälöstä

$$T = -\frac{1}{4}\int\left(\frac{1}{2}n''(x, x) + a_2\right)dx, \quad (83)$$

missä a_2 lasketaan yhtälön (82) avulla. Tuttuun tyyliin saadaan derivoimalla liike-energian tiheyden derivaatta:

$$t' = -\frac{1}{8}n'''(x, x) - \frac{1}{2}n(x, x)V'(x) + \frac{1}{2}\sum_k l_k(l_k+1)\left[\frac{n'_k(x, x)}{x^2} - \frac{n_k(x, x)}{x^3}\right]. \quad (84)$$

Voimme nyt tehdä huomion tällaisten viriaaliteoreemien luonteesta. Kuten olemme nyt nähneet, tällaisia teoreemia voidaan johtaa lähtemällä Schrödingerin yhtälöstä ja tekemällä sen jälkeen sarjakehitelmiin perustuvia muodollisia manipulaatioita matriisiyhtälölle. Vastaavia teoreemia voisi myös johtaa hieman eri reittiä, mutta perusidea on aina sama: aloitetaan Schrödingerin yhtälöstä ja tavalla tai toisella eristetään liike-energia, jotta voidaan löytää liike-energian tiheys potentiaalin funktionaalina.

Samaa lähestymistapaa voisi siis kenties yrittää tuleviinkin yleistämisiin, esimerkiksi systeemeihin, joista puuttuu pallosymmetria, tai systeemeihin, joissa relativistisia ilmiöitä ei voi jättää huomiotta. Tämän "reseptin" toimivuutta tullaan testaamaan kappaleessa 3.

2.3 Laskennallinen menetelmä

Nyt perusta on valettu varsinaisen laskennallisen menetelmän kehittämistä varten. Lähdetään välittömästi liikkeelle edellä johdetusta viriaalteoreemasta siten, että potentiaali V on Kohnin ja Shamin (KS-) potentiaali $v_{ks}(r)$:

$$t' = -\frac{1}{8}\rho'''(r) - \frac{1}{2}\rho(r)v'_{ks}(r) + \frac{\tilde{q}'}{r^2} - \frac{\tilde{q}}{r^3}. \quad (85)$$

Tässä $\tilde{q} = 4r^2\pi q$, $\rho(r) = 4\pi r^2 n(r)$ ja $q = \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k l_k(l_k + 1)n_k(r)$. Tässä λ_k kuvaa orbitaalin miehitystä, jonka tietysti tiedämme jo etukäteen: s-orbitaaleille se on 2, p-orbitaaleille 6, jne. Huomionarvoista on, että (85) on eksakti yhtälö T_s :lle.

Toisaalta voimme myös ilmaista kineettisen energian Kohnin ja Shamin orbitaalien avulla. Tällöin siis radiaalinen kineettinen energia on

$$t = -2\pi r^2 \sum_k \lambda_k \phi_k^*(r) \nabla^2 \phi_k(r). \quad (86)$$

Systemin KS-yhtälöt ovat

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_k(r) + v_{ks}\phi_k(r) = \epsilon_k \phi_k(r). \quad (87)$$

Hohenbergin ja Kohnin teoreeman mukaisesti KS-yhtälöt toteuttavat myös Eulerin yhtälön

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + v_{KS} = \mu. \quad (88)$$

Tavoitteena on löytää sellainen differentiaaliyhtälö, josta kineettisen energian funktionaalin voi ratkaista tarkasti. Tarkemmin sanottuna kineettisen energian voi jakaa kahteen osaan,

$$T_s[n] = T_p[n] + T_{vw}[n], \quad (89)$$

missä T_p on nk. Paulin energia ja T_{vw} on von Weizsäckerin energia. Koska von Weizsäckerin energia tiedetään, voidaan etsiä suoraan yhtälö Paulin energialle T_p (vaihtoehtoisesti potentiaalille v_p).

Ratkaistaan yhtälöstä (87) termi $\nabla^2\phi_k(r)$ ja sijoitetaan se yhtälöön (86):

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_k(r) = (\epsilon_k - v_{ks})\phi_k(r) \quad (90)$$

$$\implies t = 4\pi r^2 \sum_k \lambda_k \phi_k^*(r) (\epsilon_k - v_{ks}) \phi_k(r) \quad (91)$$

$$= 4\pi r^2 \sum_k \lambda_k n_k(r) (\epsilon_k - v_{ks}). \quad (92)$$

Nyt ratkaistaan Eulerin yhtälöstä (88) v_{ks} :

$$v_{ks} = \mu - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} \quad (93)$$

$$\implies t = 4\pi r^2 \sum_k \lambda_k n_k(r) \left(\epsilon_k - \mu + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} \right) \quad (94)$$

$$t = n(r) \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} - \mu n(r) + 4\pi r^2 \sum_k \lambda_k n_k(r) \epsilon_k. \quad (95)$$

Merkitään viimeistä termiä $\tilde{g} = 4\pi r^2 \sum_k \lambda_k n_k(r) \epsilon_k$.

Tämä voidaan sijoittaa derivoinnin jälkeen viriaaliteoreemaan (85), jossa vasemalla puolella esiintyy kineettisen energian tiheyden derivaatta.

$$\frac{1}{2}n(r) \left(\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} \right)' + n'(r) \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = -\frac{1}{8}n'''(r) - \tilde{g}' + \mu n'(r) + \frac{\tilde{q}'}{r^2} - \frac{\tilde{q}}{r^3}. \quad (96)$$

Viriaaliteoreemasta katoaa oikealta puolelta v_{ks} , sillä $\left(\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} \right)' = -v'_{ks}$.

Nyt on mahdollista muodostaa differentiaaliyhtälö Paulin potentiaalille. Laskeetaan T_s :n funktionaaliderivaatta:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_p[n]}{\delta n} + \frac{\delta T_{vw}[n]}{\delta n} \quad (97)$$

$$= v_p + \frac{1}{8} \left| \frac{\nabla n(r)}{n} \right|^2 - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 n(r)}{n}. \quad (98)$$

Siis

$$\frac{1}{2}n(r)\left(v_p + \frac{1}{8}\left|\frac{\nabla n(r)}{n}\right|^2 - \frac{1}{4}\frac{\nabla^2 n(r)}{n}\right)' + \frac{1}{2}n'(r)\left(v_p + \frac{1}{8}\left|\frac{\nabla n(r)}{n}\right|^2 - \frac{1}{4}\frac{\nabla^2 n(r)}{n}\right) \quad (99)$$

$$= -\frac{1}{8}n'''(r) - \tilde{g}' + \mu n'(r) + \frac{\tilde{q}'}{r^2} - \frac{\tilde{q}}{r^3} \quad (100)$$

$$\implies \frac{1}{2}n(r)v_p' + n'(r)v_p = -\tilde{g}' + \mu n'(r) + \frac{\tilde{q}'}{r^2} - \frac{\tilde{q}}{r^3}. \quad (101)$$

Yhtälöstä (101) on periaatteessa mahdollista ratkaista Paulin potentiaali v_p . Koska von Weizsäckerin potentiaalilla on tunnettu muoto, yhtälön (101) ratkaisu voidaan sijoittaa suoraan Eulerin yhtälöön (88). Tämä yhtälö voidaan minimoida energian suhteen varioimalla tiheyttä — ainakin periaatteessa.

Ongelma on se, että on ensinnäkin arvattava jotkin orbitaalelektronitiheydet, jotta \tilde{g} ja \tilde{q} saadaan laskettua. Lisäksi tarvitaan myös orbitaalienergiat. Tämä tekee optimointiongelman erittäin vaikean, koska ulottuvuuksia on niin paljon. Lisäksi yhtälö ei ole helposti ratkeavaa tyyppiä, vaan sen ratkaisemiseen tarvitaan kohtalaisen hienostuneita numeerisia algoritmeja. Ratkaisun löytymistä ei voi ennalta taata.

Tämän ongelman ratkaisemiseksi on otettava käsittelyyn "laajennettu versio" viriaaliteoreemasta, jonka avulla voidaan kiertää orbitaalien tietäminen etukäteen. Yhden systeemin sijaan kuvitellaan, että on olemassa joukko systeemejä, joiden tiheyksiä painotetaan kertoimilla w_k . Seuraavassa n_k merkitsee aina radiaalista tiheyttä. Tällöin siis kokonaistiheys systeemille olisi

$$n(r) = \sum_k w_k n_k(r) \quad (102)$$

ja kokonaisenergia

$$E = \sum_k \epsilon_k w_k \quad (103)$$

ja niin edelleen. Tälle systeemille voidaan edellisten esimerkkien mukaisesti johtaa sama viriaaliteoreema, jossa kaikki suureet ovat tismalleen samoja, mutta niiden

eteen yksinkertaisesti tulee painokerroin w_k . Tällä tavalla saadaan viriaaliteoreema

$$t' = -\frac{1}{8}n'''(r) - \frac{1}{2}n(r)v'_{ks} + \frac{\tilde{q}'_{ens}}{r^2} - \frac{\tilde{q}_{ens}}{r^3}, \quad (104)$$

missä $\tilde{q}_{ens} = \frac{1}{2} \sum_k w_k \lambda_k l_k (l_k + 1) n_k(r)$. Koska

$$n(r, r') = \sum_k \lambda_k w_k n_k(r', r) \quad (105)$$

niin valitsemalla kertoimet

$$w_k = e^{\beta \epsilon_k - \gamma l_k (l_k + 1)} \quad (106)$$

nähdään, että

$$\tilde{q} = -\frac{1}{2} \frac{\partial n(r)}{\partial \gamma}. \quad (107)$$

Tällöin viriaaliteoreema saadaan muotoon

$$t' = -\frac{1}{8}n'''(r) - \frac{1}{2}n(r)v'_{ks} - \frac{1}{2r^2} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right) + \frac{1}{2r^3} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right). \quad (108)$$

Seuraamalla taas samaa logiikkaa kuin viimeksi saadaan jälleen differentiaaliyhtälö

Pauli-potentiaalille

$$\frac{1}{2}n(r)v'_p + n'(r)v_p = -\tilde{g}'_{ens} + \mu n'(r) - \frac{1}{2r^2} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right) + \frac{1}{2r^3} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right). \quad (109)$$

Nyt

$$\tilde{g}_{ens} = \sum_k \lambda_k w_k \epsilon_k n_k(r) \quad (110)$$

jolloin painokerroinvalinnan (106) perusteella

$$\tilde{g}_{ens} = \frac{\partial n(r)}{\partial \beta}. \quad (111)$$

Differentiaaliyhtälö Pauli-potentiaalille on siis

$$\frac{1}{2}n(r)v'_p + n'(r)v_p = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \beta} \right) + \mu n'(r) - \frac{1}{2r^2} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right) + \frac{1}{2r^3} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \gamma} \right). \quad (112)$$

Orbitaaleista ei enää suoraan tarvitse tietää mitään, kunhan vain derivaatat painokertoimen termien γ ja β suhteen on mahdollista laskea. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi laskemalla yhtälöt usealla eri γ - ja β -arvoilla.

Laskentaan sopiva Schrödingerin yhtälö saadaan sijoittamalla

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = v_p + \frac{\delta T_{vw}}{\delta n} = v_p + \frac{1}{8} \left| \frac{\nabla n(r)}{n} \right|^2 - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 n(r)}{n} \quad (113)$$

$$= v_p + n^{-1/2}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) n^{1/2}(r) \quad (114)$$

Eulerin yhtälöön (88) saadaan

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_p(\mathbf{r}) + v_{ks}(\mathbf{r}) \right] n^{1/2}(r) = \mu n^{1/2}(r), \quad (115)$$

joka on "orbitaaliton Kohnin ja Shammin yhtälö", jossa $n^{1/2}$ toimii jonkinlaisena pseudo-orbitaalina.

2.4 Sovellutus potentiaalikuoppaan

Huomionarvoista on, että edellä johdetut teoreemat ovat täysin yleisiä: mikä tahansa yhden elektronin yhtälöihin perustuva systeemi voidaan aina ratkaista muodossa (115). Lisäksi jos systeemi on pallosymmetristä tai yksiulotteista muotoa, voidaan Paulin potentiaalina käyttää Nagyn differentiaaliyhtälöstä ratkaistua potentiaalia. Sovelletaan tätä välittömästi yksinkertaiseen yksiulotteiseen systeemiin, jolle β -derivaatat voidaan ratkaista analyyttisesti.

2.4.1 Laskennallisia tuloksia

Differentiaaliyhtälö (112) voidaan ratkaista, ja ratkaisu on muotoa

$$v_p(x) = \frac{2}{(n(x))^2} \int_{\infty}^x f(x') n(x') dx. \quad (116)$$

Tätä yhtälöä voidaan osittaisintegroinnilla sieventää välittömästi muotoon

$$v_p(x) = \mu - \frac{2 \frac{\partial n(x)}{\partial \beta}}{n(x)} + \frac{2}{(n(x))^2} \int_{\infty}^x \left(\frac{\partial n(x')}{\partial \beta} \right) \frac{\partial n(x')}{\partial x'} dx'. \quad (117)$$

Ensimmäinen termi on kemiallinen potentiaali ja toinen on suoraan verrannollinen ns. paikalliseen ionisaatiopotentiaaliin, joka kertoo, kuinka paljon energiaa tarvitaan elektronin poistamiseen kustakin avaruuden pisteestä [27, 28].

Usein kvanttimekaniikan alkeiskursseilla esiintyy nk. äärettömän potentiaalikuopan ongelma, jossa elektronien ajatellaan olevan äärettömän syvässä potentiaalikuopassa, josta ne eivät pääse pois. Tutkitaan ensin ongelmaa ilman vuorovaikutusta. Tällöin ratkaisu on tunnetusti muotoa

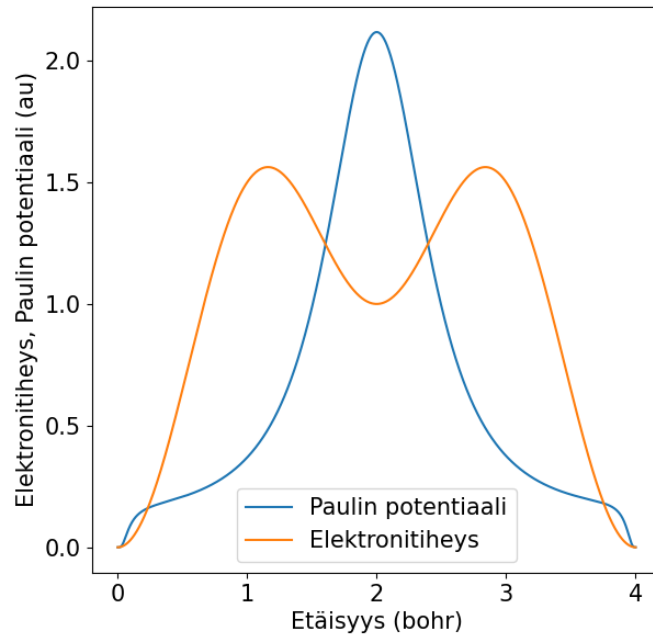
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad (118)$$

missä a on potentiaalikuopan leveys. Edellisten osioiden perusteella voimme välittömästi rakentaa Paulin potentiaalin laskemiseen tarvittavat funktiot. Jos merkataan yhtälön (112) oikeaa puolta $f(x)$, saadaan

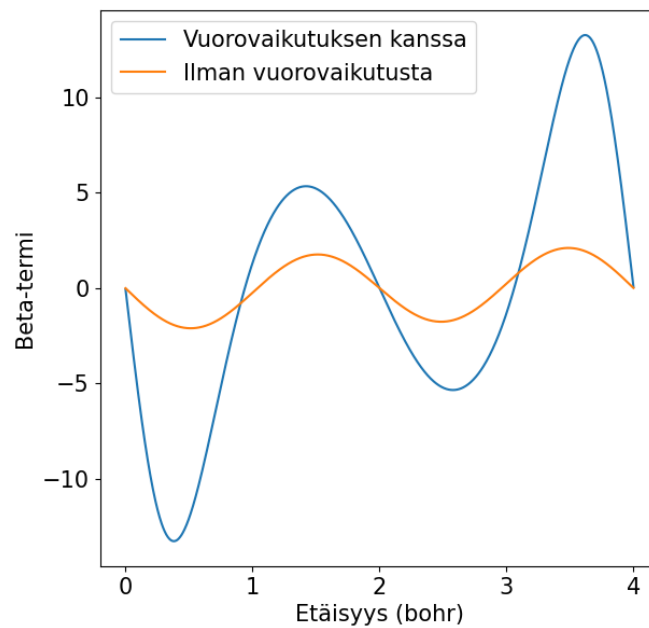
$$f(x) = - \sum_n e^{\beta E_n} \frac{8\pi n}{a^2} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) [E_n - \mu], \quad (119)$$

missä E_n ovat aaltofunktioita (118) vastaavia energian arvoja. Nyt on mahdollista ratkaista sekä elektronitiheys että Paulin potentiaali, jotka löytyvät kuvasta 1 (kuvassa neljän elektronin esimerkkitapaus). Tulos on erittäin intuitiivinen: Paulin potentiaali on suurin juuri kahden elektronikeskittymän välissä, jolloin se "työntää" nämä keskittymät kauemmas toisistaan. Käyttämällä analyttisestä ratkaisusta saatua Paulin potentiaalia on mahdollista ratkaista ongelma uudestaan aiemmin mainitussa orbitaalittomassa muodossa, jolloin saatu ratkaisu on täsmälleen sama kuin analyttinen ratkaisu.

Ongelma voidaan ratkaista myös vuorovaikutuksella lisäämällä edelliseen ongelmaan Hartree-potentiaali ja vaihtokorrelaatiofunktio. Termi $-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial n(x)}{\partial x}$ on tällöin orbitaalittomassa ratkaisussa likimääräistettävä, sillä se riippuu orbitaalienergioista. Kuvassa 2 on esitetty kyseinen termi sekä vuorovaikuttavassa että vuorovaikuttamattomassa systeemissä.



Kuva 1. Paulin potentiaali ja elektronitiheys potentiaali-kuopassa yhtälön (112) avulla laskettuna. Kaksi ensimmäistä tasoa ovat täytettyjä, kumpikin kahdella elektronilla.



Kuva 2. $-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial n(x)}{\partial x}$ vuorovaikuttamattomassa ja vuorovaikuttavassa systeemissä. Vuorovaikutus tapahtui Hartree-potentiaalin ja LDA:n vaihtopotentiaalin kautta.

2.5 Paulin potentiaali jaksollisessa systeemissä

Erityisen kuuluisa yksiulotteinen jaksollinen potentiaali on nk. Kronigin ja Penneyn malli [35], jota usein käytetäänkin materiaalfysiikan kursseilla esimerkkinä.

Kronigin ja Penneyn mallille on olemassa analyttinen ratkaisu, mutta on silti suotavaa kirjoittaa sen ratkaisemiseen tietokoneohjelma, johon voidaan myös lisätä vuorovaikutukset. Ohjelma voitaisiin kirjoittaa useilla eri tavoilla; yksi vaihtoehto on valita Blochin teoreemaa kunnioittava kantafunktiojoukko (esimerkiksi vapaan elektronin ratkaisut), ilmaista potentiaali tässä kannassa ja diagonalisoida täten saatu Hamiltonin matriisi; toinen vaihtoehto on upottaa Kronigin ja Penneyn potentiaali äärettömään potentiaalikuoppaan, jolloin Blochin teoreema ei tarkasti toteudu. Ensimmäiset energiavyöt ratkeavat kuitenkin oikein riittävällä tarkkuudella [36]. Ohjelmoinnin helppouden vuoksi käytän tässä tutkielmassa upotusta äärettömään potentiaalikuoppaan. Tällä on lisäksi myös se hyvä puoli, että äärettömän potentiaalikuopan reunalla Paulin potentiaali menee nolllaksi, jolloin oikean reunaehdon löytämisestä ei tarvitse huolehtia.

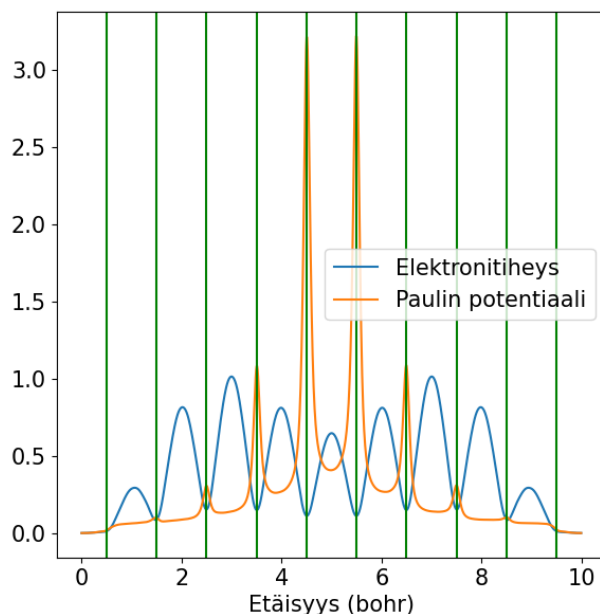
Kuvassa 3 nähdään tulokset. Ne ovat jälleen odotettua muotoa: Paulin potentiaalilla on korkeat piikit elektronitiheyden käyrän huippujen välissä.

2.6 Sovellutus berylliumiin

Menetelmä on nyt siis lyhykäisyydessään seuraava: ratkaistaan yhtälöstä (112) v_p , ja käytetään sitä yhtälön (115) ratkaisemiseen. Kyseessä on siis pari kytkettyjä differentiaaliyhtälöitä.

Ongelmana on saada β - ja γ -derivaatat. Yhtälöt voitaisiin laskea useassa β -pisteessä ja saada derivaatat sitä kautta. Toinen vaihtoehto, joka myös tuo lisätietoa orbitaaleista, on ratkaista derivaatat tarkasti yhtälöryhmästä. Tämän teki Levämäki et al. berylliumille [5].

Berylliumilla on vain kaksi s-orbitaalia, joten γ -termit ovat määritelmänsä pe-



Kuva 3. Paulin potentiaali ja elektronitiheys. Vihreät pystyviivat ovat Kronigin ja Penneyn mallin potentiaalipiikkejä, joiden leveydeksi valittiin $b = 1/6$ ja kahden piikin väliseksi etäisyydeksi $a = 1$. Kaksi alinta energiatasoa on täytetty.

rusteella nolliä. Tällöin ratkaistavaksi yhtälöryhmäksi jää

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_p(r) + v_{ks}(r) \right] n^{1/2}(r) = \mu n^{1/2}(r) \quad (120)$$

$$\frac{1}{2}n(r)v_p'(r) + n'(r)v_p(r) = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial n(r)}{\partial \beta} \right) + \mu n'(r). \quad (121)$$

Tämän voimme muokata heti muotoon ($\phi(r) = n^{1/2}(r)$)

$$+[v_{ks}(r) + v_p(r)]\phi(r) = \mu\phi(r) \quad (122)$$

$$v_p'(r) = \frac{2}{n(r)} \left[(\mu - v_p(r))n'(r) - \frac{\partial n'(r)}{\partial \beta} \right]. \quad (123)$$

Tietokoneella integroitavaan muotoon nämä yhtälöt saadaan tekemällä muunnos

$P(\beta, r) = \phi(r)$, $Q(\beta, r) = P'(\beta, r)$. Tällöin yhtälöistä tulee

$$P'(\beta, r) = Q(\beta, r) \quad (124)$$

$$Q'(\beta, r) = 2[v_{ks}(r) + v_p(\beta, r) - \mu]P(\beta, r) \quad (125)$$

$$v_p'(\beta, r) = 4 \frac{[\mu - v_p(\beta, r)]P(\beta, r)Q(\beta, r) - \frac{\partial P}{\partial \beta}(\beta, r)Q(\beta, r) - P(\beta, r)\frac{\partial Q}{\partial \beta}(\beta, r)}{P^2(\beta, r)}. \quad (126)$$

Nyt täytyy enää päättää, miten β -termit ratkaistaan. Kaikkein tarkin tulos saadaan, jos β -derivaatat ratkaistaan tarkasti yhtälöryhmästä:

$$\lambda_{1s}e^{\beta_1 b_1} a_1(r) + \lambda_{2s}e^{\beta_1 b_2} a_2(r) = n(\beta_1, r) \quad (127)$$

$$\lambda_{1s}e^{\beta_2 b_1} a_1(r) + \lambda_{2s}e^{\beta_2 b_2} a_2(r) = n(\beta_2, r), \quad (128)$$

missä β_1 ja β_2 voidaan valita vapaasti läheltä nollaa. Tämä valinta perustuu painokertoimien valintaan $w_k = e^{\beta \epsilon_k - \gamma l_k (l_k + 1)}$, jonka avulla saatiin tiheyden määritelmä (105). Oikeaa ratkaisua lähestyttäessä termit $a_k(r)$ lähestyvät orbitaaleja, ja b_k -termit lähestyvät orbitaalienergioita. Nämä yhtälöt voidaan ratkaista tietokoneella, ja tulos on kuvajassa 4. Taulukossa 2 on verrattu ohjelmalla saatuja energian arvoja Kohnin ja Shamin menetelmällä saatuihin. Jos orbitaaleja olisi enemmän, yhtälöiden ratkaisu olisi erittäin vaikeaa, koska jokainen orbitaalienergia on tuntematon parametri.

2.7 β -termin arviointi

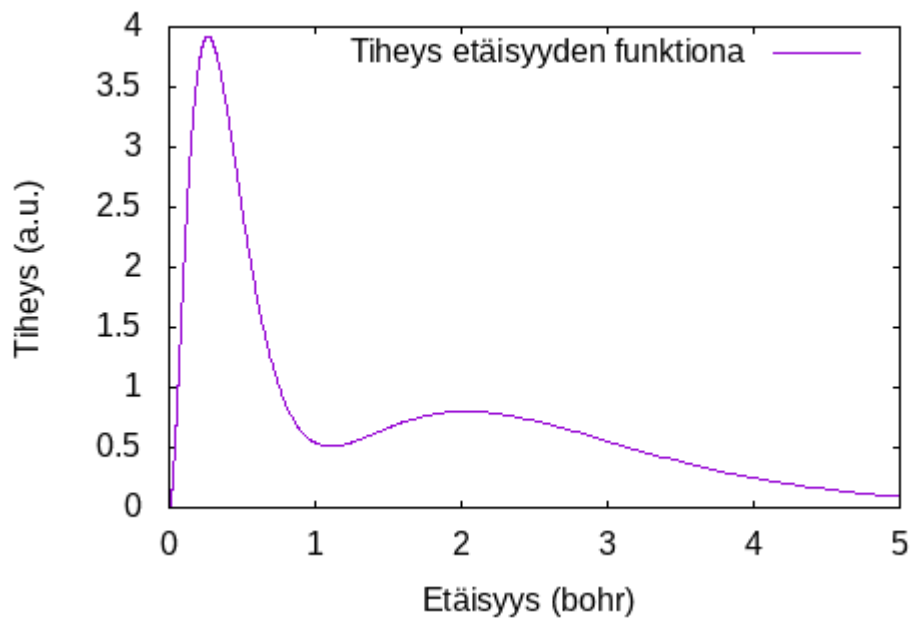
Tässä osiossa tarkastellaan muutamia tapoja löytää likimääräisiä muotoja β -termille.

2.7.1 WKB-likimääräistys

Menetelmän käytännöllinen soveltaminen realistisiin systeemeihin vaatii tavan laskea β - ja γ -termit ilman tietoa orbitaaleista. Ikävä kyllä näiden likimääräistäminen vaatii jonkinlaista lauseketta sekä energialle että orbitaaleille, ja jos hyviä

Taulukko 2. Energiakomponenttien arvot viriaaliteoreeman ja Kohnin ja Shamin yhtälöiden avulla laskettuna.

	Viriaaliteoreema [Hartree]	Kohn-Sham [Hartree][16]
E_{tot}	-14,447266	-14,447209
E_{kin}	14,309219	14,309424
E_{coul}	7,115165	7,115257
E_{nuc}	-33,356817	-33,357034
E_{xc}	-2,514832	-2,514856



Kuva 4. Tiheys etäisyyden funktiona Nagyn menetelmällä laskettuna.

likimääräistyksiä näihin tiedettäisiin, ei olisi mitään syytä edes tehdä tiheysfunktio-naalilaskuja!

Koitetaan tässä kuitenkin löytää tällainen likimääräistys käyttämällä muokattua Thomasin ja Fermi teorian, jolloin tiheydelle löytyy analyttinen lauseke [29]. Käsitellään ensin yksiulotteinen tapaus, kuten edellä käsitelty potentiaaliukuoppa. Ensin (yleistetty) tiheys kirjoitetaan orbitaalien avulla

$$n(x) = 2 \sum_{p=0}^M e^{\beta E_p} |\phi_p(x)|^2 \quad (129)$$

ja orbitaaleihin käytetään nk. WKB-likimääräistystä [30, 31, 32]. Tällöin saadaan tulos

$$|\phi_p(x)|^2 \approx 2 \left(\sin \int x dx' \sqrt{2(E_p - V(x'))} \right)^2 \frac{N_p}{\sqrt{2(E_p - V(x))}}, \quad (130)$$

missä N_p on normalisointitekijä. Ensimmäinen suluissa oleva termi oskilloi hyvin nopeasti; keskiarvoistetaan se ykköseksi ja keskitytään jälkimmäiseen osaan. WKB-menetelmässä systeemiin pakotetaan kvantisointiehto

$$2 \int_a^b (2(E_p - V(x)))^{\frac{1}{2}} dx = (p + 1/2)2\pi, \quad (131)$$

missä integraali on klassisesti sallitun alueen yli.

Kvantisointiehtoa derivoimalla kvanttiluvun p suhteen voidaan löytää normalisointitekijä

$$N_p = \frac{2}{2\pi} \frac{dE_p}{dp}. \quad (132)$$

Nyt saadaan sijoittamalla (132) yhtälöön (130), derivoimalla β :n suhteen, asettamalla $\beta = 0$ ja muuttamalla p -summa integraaliksi energian yli käyttämällä Eulerin ja Maclaurinin kaavaa:

$$\frac{\partial n(x, \beta)}{\partial \beta} = \int_{\epsilon_0}^{\mu} \frac{2/\pi E}{\sqrt{2(E - V(x))}} dE + \epsilon_0 |\psi_0(x)|^2 \quad (133)$$

$$= \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \left(\sqrt{\mu - V(x)}(2V(x) + \mu) - \sqrt{\epsilon_0 - V(x)}(2V(x) + \epsilon_0) \right) + \epsilon_0 |\psi_0(x)|^2 \quad (134)$$

Yhtälöä (134) on verrattu tarkkaan arvoon kuvaajassa 5. Nyt voidaan välittömästi yleistää edellinen tulos pallosymmetrisiin systeemeihin. Tällöin lähtökohtana on kolmiulotteinen tiheys

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{p=0}^N \sum_{l=0}^{l_{max}} |\phi_{pl}(\mathbf{r})|^2 \frac{2l+1}{4\pi} \quad (135)$$

missä on käytetty palloharmonisten funktioiden summaussääntöä. Nyt saadaan edellistä vastaavalla tavalla

$$n(r) = \frac{2}{4\pi} \sum_{p=0}^N \sum_{l=0}^{l_{max}} \frac{dE_{nl}}{dp} 2 \frac{d\alpha}{dl} \frac{2}{2\pi \sqrt{2(E_{pl} - V(r) - \alpha)}} \quad (136)$$

missä on esitelty notaatio

$$\alpha = \frac{l(l+1)}{2r^2}. \quad (137)$$

Nyt integrointi suoritetaan sekä α :n että energioiden yli. α -integrointi suoritetaan välillä $[0, E - V]$, jolloin

$$\frac{\partial n(r)}{\partial \beta} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{2}{15} \left((\epsilon_f - V(r))^{3/2} (2V(r) + 3\epsilon_f) - (\epsilon_0 - V(r))^{3/2} (2V(r) + 3\epsilon_0) \right) + \epsilon_0 |\phi_0|^2 \quad (138)$$

Jos alin orbitaali likimääräistetään Slaterin funktiolla

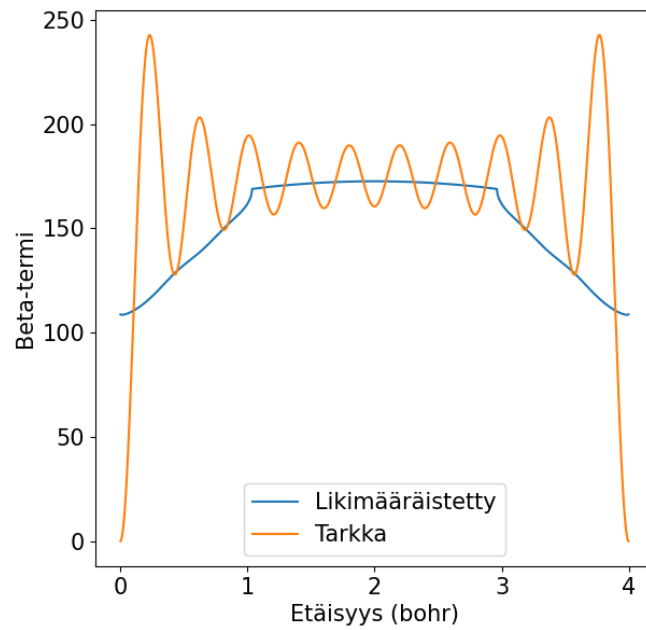
$$\phi_0(r) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi|r|} \quad (139)$$

missä ξ on Slaterin sääntöjen perusteella noin $\xi \approx 3,5$, niin saadaan laskettua β -termi, jota on verrattu oikeaan tulokseen kuvaajassa 6.

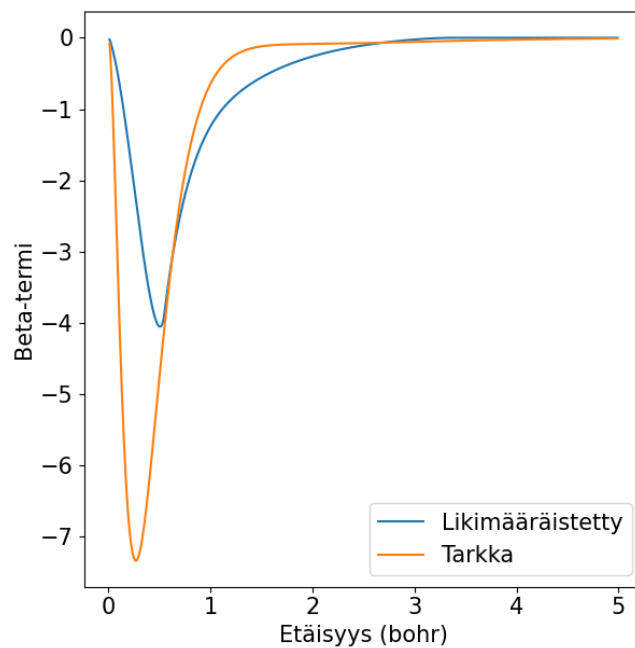
2.7.2 Jatkuva likimääräistys ja energiafunktionaalin muoto

Toinen tapa lähestyä β -termin likimääräistystä on unohtaa orbitaalienergiat. Koska $\sum_{i=1}^N \epsilon_i n_i(x)$ on jatkuva funktio, sen esittäminen kahden jatkuvan funktion tulona on mahdollista:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i n_i(x) = g(x) n(x). \quad (140)$$



Kuva 5. β -termin likimääräistys (134) ja tarkka arvo, 10 orbitaalia täytettynä, yksiulotteinen potentiaalikuoppa. Kuten saattaa odottaa, korjatusta Thomasin ja Fermi teoriasta saadaan eräänlainen todellisen β -termin keskimääräistys.



Kuva 6. β -termin likimääräistys (138) ja tarkka arvo, beryllium-atomi.

Sijoittamalla tämä Paulin potentiaalin kaavaan ja osittaisintegroimalla saadaan

$$v_p(x) = \mu - 2g(x)n(x) + \frac{2}{n(x)^2} \int_{\infty}^x g(x')n'(x')n(x')dx' \quad (141)$$

olettaen, että tiheys on äärettömydessä nolla. Lakaistaan tiheyden edessä oleva termi epälokaaliin muuttujaan $\alpha(x, x')$:

$$v_p(x) = \mu - 2g(x)n(x) + \int_{\infty}^x 2\alpha(x, x')n(x')dx'. \quad (142)$$

Helposti nähdään, että epälokaali integraali voidaan kirjoittaa muodossa

$$\int_{\infty}^x 2\alpha(x, x')n(x')dx = - \int_0^{\infty} \theta(x' - x)2\alpha(x, x')n(x')dx'. \quad (143)$$

Nyt voidaan laskea energiafunktionalille yleinen muoto, joka saadaan funktionaaliderivaatan määritelmää käyttämällä. Tätä varten on ensin tehtävä yksi likimääräistys.

Oletus 1. *Funktio $g(x)$ ei ole variationaalinen, t.s. se ei riipu varioitavasta tiheydestä $n(x)$.*

Tätä oletusta voidaan motivoida kuvan 2 perusteella, jonka mukaan β -termin muoto näyttää lähinnä riippuvan systeemin ulkoisesta potentiaalista. Voidaan siis liikaa tarkkuutta menettämättä olettaa, että myös $g(x)$:n voi ratkaista vuorovaikuttamattomalle systeemille a priori.

$$T_p[n] = \mu' \int_0^{\infty} n(x)dx - 2 \int_0^{\infty} g(x)n(x)dx + T_{p,nl}[n]. \quad (144)$$

missä viimeinen termi kuvastaa energiatermin epälokaalia osaa, joka sisältänee Heavisiden funktion $\theta(x)$. Tässä on merkkitty kemiallista potentiaalia pilkulla, sillä tämä termi ei välttämättä ole sama kuin elektronien lukumäärän vakioimiseen käytetty Lagrangen kerroin; alkuperäisessä Paulin potentiaalissa μ on arvattava ja iteroitava kunnes ratkaisun μ ja arvattu μ ovat samoja. Energian minimoinnissa μ' asetetaan jollain perusteella lasketuksi vakioksi, ja elektronimäärän vakiointiin käytetään uutta Lagrangen kerrointa μ .

Epälokaalin osan löytäminen on kuitenkin ikävä kyllä vaikea ongelma. Potentiaalista ei voi suoraan saada millään menetelmällä energiafunktionaalia, vaan halutun potentiaalin tuottava energiafunktionaali on käytännössä löydettävä kokeilemalla. Koska epälokaali osa potentiaalista sisältää termit $2/n(x)^2$ ja $n'(x')$, voisi tuntua luonnolliselta kokeilla esimerkiksi seuraavanlaista muotoa funktionaalille:

$$T_{p,nl}[n] = \int_V \int_V \lambda(x_1, x_2) \frac{n(x_1) \frac{dn(x_1)}{dx_1}}{n(x_2)} dx_1 dx_2, \quad (145)$$

missä $\lambda = 2\theta(x_1 - x_2)g(x_1)$. Tämä funktionaali tosiaan palauttaa epälokaalin osan potentiaalista, mutta ikävä kyllä myös muitakin termejä. Nimittäin ($\eta = (x_1, x_2)$, integraalit kummankin alueen yli, pilkku merkitsee derivaattaa)

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{T_{p,nl}[n + \epsilon\phi] - T_{p,nl}[n]}{\epsilon} \quad (146)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[\int \lambda(\eta) \frac{(n(x_1) + \epsilon\phi(x_1))'(n(x_1) + \epsilon\phi(x_1))}{(n(x_2) + \epsilon\phi(x_2))} dx_1 dx_2 - T_{p,nl}[n] \right] \quad (147)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[\int \lambda(\eta) \left(\frac{n(x_1)n'(x_1) + n(x_1)\epsilon\phi'(x_1) + n'(x_1)\epsilon\phi(x_1)}{n(x_2) + \epsilon\phi(x_2)} \right) dx_1 dx_2 - T_{p,nl}[n] \right] \quad (148)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[\int \lambda(\eta) \left(\frac{-n(x_1)n'(x_1)\epsilon\phi(x_2) + n(x_2)(n(x_1)\epsilon\phi'(x_1) + n'(x_1)\epsilon\phi(x_1))}{n(x_2)(n(x_2) + \epsilon\phi(x_2))} \right) dx_1 dx_2 \right]. \quad (149)$$

On helppo nähdä, että ensimmäinen näistä termeistä vastaa haluttua potentiaalia. Lisäksi voidaan huomioida, että kaksi viimeistä termiä kumoaisivat toisensa jos funktiota $\lambda(\eta)$ ei olisi mukana lausekkeessa (olettaen että tiheys on alueen rajoilla nolla; tulos nähdään suoraan integroimalla). Yksi vaihtoehto on asettaa $\lambda = 1$ likimääräistykseenä; tämä kuitenkin johtaa numeeristen testien perusteella epävakaiseen energiafunktionaaliin. Näiden huomioiden perusteella voidaan kuitenkin esittää seuraava arvio.

Oletus 2. *Yksiulotteiselle systeemille Paulin kineettinen energia on muotoa (144).*

Epälokaalille osalle voidaan saada jonkinlainen likimääräistys yhtälöstä (149).

Edellä on keskitytty lähinnä yksiulotteisiin systeemeihin, joissa ei ole γ -termiä; γ -termiä voi kuitenkin käsitellä hyvin samankaltaisesti, joten sen kohtelu on analogista β -termiin. Lisäksi β -termin likimääräistäminen on huomattavasti vaikeampaa, koska se vaatii tietoa orbitaalienergioista.

2.8 Yleiskatsaus menetelmän ongelmista

Edellisessä kappaleessa esitetyillä laskuilla on muutamia perustavanlaatuisia ongelmia, jotka käytännössä estävät menetelmän soveltamisen berylliumia suurempiin systeemeihin — tai ainakin tekevät sen hyvin vaikeaksi ja turhauttavaksi.

Ensimmäinen ilmiselvä ongelma on β -derivaattojen laskukaava, (127)–(128). Laskemme "orbitaalitonta tiheysfunktionaaliteoriaa", mutta tosiasiasahan β -termejä laskiessa tulee laskettua myös orbitaalitiheydet ja -energiat. Ikävä kyllä tämä menetelmä pitää sisällään saman ongelman kuin Kohnin ja Shamin yhtälöiden ratkaiseminenkin: yhtälöiden (127)–(128) skaalautuvuus on $\mathcal{O}(N^3)$. Menetelmää voitaisiin silti soveltaa suurempiin systeemeihin ottamalla huomioon γ -termit seuraavasti:

$$P'(\beta, \gamma, r) = Q(\beta, \gamma, r) \quad (150)$$

$$Q'(\beta, \gamma, r) = 2[v_{ks}(r) + v_p(\beta, \gamma, r) - \mu]P(\beta, \gamma, r) \quad (151)$$

$$v'_p(\beta, \gamma, r) = 4 \frac{[\mu - v_p(\beta, \gamma, r)]P(\beta, \gamma, r)Q(\beta, \gamma, r) - \frac{\partial P}{\partial \beta}(\beta, \gamma, r)Q(\beta, r)}{P^2(\beta, \gamma, r)} - \frac{P(\beta, \gamma, r)\frac{\partial Q}{\partial \beta}(\beta, \gamma, r)}{P^2(\beta, \gamma, r)} - 2 \left[\frac{\frac{\partial P(\beta, \gamma, r)}{\partial \gamma} Q(\beta, \gamma, r)}{r^2 P^2(\beta, \gamma, r)} + \frac{\frac{\partial Q}{\partial \gamma}}{r^2 P(\beta, \gamma, r)} \right]. \quad (152)$$

Yhtälöt on johdettu samalla tavalla kuin yhtälöt (124)–(126), mutta γ -termit on jätetty mukaan laskuihin. Lisäksi esim. $\frac{\partial \rho'}{\partial \gamma} = \frac{\partial(\phi \cdot \phi)'}{\partial \gamma}$, mihin on sovellettu ketjusääntöä, jotta yhtälö saataisiin muotoon (152).

Tämä suoraviivainen yleistys kuitenkin skaalautuu $\mathcal{O}(N^3)$, koska tällöin β -termien laskukaavaan täytyy lisätä myös γ , ja jokaista orbitaalia kohtaan tulee yksi lisätermi.

Esimerkiksi atomille $1s^2 2s^2 2p^6$ saadaan muotoa

$$n(\beta_1, \gamma_1, r) = 2 \left(e^{\beta_1 b_1} a_1(r) + e^{\beta_1 b_2} a_2(r) \right) \quad (153)$$

$$+ 6 \left(e^{\beta_1 b_3} e^{-2\gamma_1} a_3(r) \right) \quad (154)$$

olevia yhtälöitä, joita on nyt yhtä monta kuin orbitaalejakin, eli kolme. Yhtälöryhmille skaalautuvuus on tunnetusti $\mathcal{O}(N^3)$ yhtälöiden määrän mukaan, ja tästä muodostuu menetelmän keho suorituskyky. Ongelmaa vaikeuttaa vielä se, että yhtälöt (150)–(152) ovat kytkettyjä differentiaaliyhtälöitä, jotka on vaikeampi ratkaista. Siten itse asiassa tämä orbitaaliton menetelmä tällaisenaan on paljon hitaampi kuin Kohnin ja Shammin menetelmä, koska Kohnin ja Shammin menetelmässä jokaiselle orbitaalille on täysin erillinen, kytkemätön differentiaaliyhtälö.

Näiden ongelmien lisäksi on vielä yksi käytännön ongelma: yhtälöt eivät itse asiassa ratkea ollenkaan berylliumia suuremmalle systeemille. Tämä johtuu erityisesti yhtälön (152) muodosta. Käytännön testit osoittavat, että sen integroiminen vaatii melkoisen hienostuneita algoritmeja; esimerkiksi perinteinen neljännen asteen Runge-Kutta -menetelmä, joka on yksi yleisimpiä numeerisen integroinnin työkaluja, ei toimi ollenkaan.

Integroitusongelma ei ole kuitenkaan vain viriaaliteoreemiin perustuvilla menetelmille oleellinen. Kohnin ja Shammin yhtälöitä muistuttavien orbitaalittomien yhtälöiden integrointi yksinkertaisesti on vaikeaa. Kohnin ja Shammin yhtälöitä ratkaisevissa koodeissa käytetyt numeeriset menetelmät eivät tuota hyviä tuloksia orbitaalittomissa laskuissa [33]. Tästä syystä esimerkiksi Princetonin PROFESS-koodi käyttää suoraa energiafunktionaalin minimointia differentiaaliyhtälön ratkaisun sijaan [21].

Laskennalliset ongelmat liittyvät siis sekä yhtälöiden numeerisiin ominaisuuksiin että β - ja γ -termien laskentaan. Kumpikin näistä ongelmista on korjattava, jotta menetelmästä saadaan toimiva.

Menetelmässä on myös joitain muita puutteita. Esimerkiksi relativistista kor-

jausta ei tunneta. Menetelmä vaatii myös pallosymmetrisyyden, mutta suurin osaes yksittäisistä atomeista ei ole suoraan pallosymmetrisiä. Näihin ongelmiin paneudutaan seuraavassa kahdessa kappaleessa.

3 Viriaalteoreeman yleistäminen

Tähän mennessä on puhuttu pallosymmetrisistä systeemeistä. Kineettiselle energialle saadaan kaava (jota ei voi käyttää variointiin, sillä se antaa oikeita tuloksia vain oikealle tiheydelle), ja tämän jälkeen variaatiolaskua varten (esim. KS-yhtälöiden ratkaisu) tarvitaan Eulerin yhtälöä. Tällä tavalla saadaan variaatioon kykenevä lauseke Paulin potentiaalille, tosin sillä hinnalla, että integrointi mutkistuu huomattavasti; tämä on tosiasiaassa menetelmän vahvuus, sillä viriaalteoreemia ei aiemmin voitu käyttää oikean tiheyden etsimiseen.

Tässä kappaleessa tutkitaan viriaalteoreeman mahdollisia yleistyksiä esimerkiksi muihin kuin pallosymmetrisiin systeemeihin. Tähän toimeen on hyvä ryhtyä lähtemällä yleisimmästä mahdollisista tilanteesta. Tämän jälkeen keskitytään jaksollisiin systeemeihin, jotka ovat materiaalfysiikassa luonnollisesti kaikkein mielenkiintoisimpia.

3.1 Viriaalteoreema monen kappaleen systeemissä

Olkoon S systeemi, jossa on vuorovaikuttavia elektroneja, ja olkoon $|\Psi\rangle$ systeemin S tila. Silloin Hamiltonin operaattori on

$$\hat{H} = \hat{U} + \hat{T} + \hat{V}, \quad (155)$$

missä

$$\hat{U} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_i, r_j) \quad (156)$$

on elektronien välinen vuorovaikutus,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \quad (157)$$

on kineettinen energia ja \hat{V} lokaali ulkoinen potentiaali. Vastaava Schrödingerin yhtälö on

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \left[\hat{U} + \hat{T} + \hat{V} \right] |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (158)$$

Oletetaan yksinkertaisuuden vuoksi $|\Psi\rangle$ reaalisiksi, vaikka vastaava tarkastelu toimiikin myös kompleksisille tiloille. Koska E , \hat{U} ja \hat{V} ovat multiplikatiivista muotoa, voidaan järjestellä yhtälö (158) uudelleen

$$\hat{V} + \hat{U} - E = -\frac{\hat{T}|\Psi\rangle}{|\Psi\rangle}. \quad (159)$$

Mukaillaan nyt Holasin ja Marchin artikkelia käyttämällä seuraavaa notaatiota [34]:

$$f_{/i\alpha} = \frac{\partial f}{\partial r_{i\alpha}}. \quad (160)$$

Tässä siis i merkitsee elektronia numero i ja α on euklidisen avaruuden koordinaatti, eli joko x, y tai z.

Derivoidaan yhtälö (159) $r_{1\alpha}$ suhteen tulon derivointisäännöllä ja operoidaan samalla \hat{T} :llä tilaan:

$$v_{/i\alpha}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=2}^N u_{/1\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2}(\Psi)^{-1} \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \Psi_{/1\alpha/i\beta/i\beta} - \frac{1}{2}(\Psi)^{-2} \Psi_{/1\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \Psi_{/i\beta/i\beta}. \quad (161)$$

Kerrotaan kumpikin puoli termillä Ψ^2 :

$$\left[v(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=2}^N u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) \right]_{/1\alpha} \Psi^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{1}{2} \Psi \Psi_{/1\alpha/i\beta/i\beta} - \frac{1}{2} \Psi_{/1\alpha} \Psi_{/i\beta/i\beta} \right) \quad (162)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{1}{4} (\Psi \Psi)_{/1\alpha/i\beta/i\beta} - (\Psi_{/1\alpha} \Psi_{/i\beta/i\beta}) \right). \quad (163)$$

Viimeinen vaihe saadaan kolminkertaisen tulon derivoinnin perusteella. Esimerkiksi:

$$(\Psi_{/1\alpha}\Psi_{/i\beta})_{/i\beta} = \Psi_{/1\alpha/i\beta}\Psi_{/i\beta} + \Psi_{/1\alpha}\Psi_{/i\beta/i\beta} \quad (164)$$

ja

$$\frac{1}{4}(\Psi\Psi)_{/1\alpha/i\beta/i\beta} = \frac{1}{4}(\Psi_{/1\alpha}\Psi + \Psi\Psi_{/1\alpha})_{/i\beta/i\beta} = \frac{1}{2}(\Psi_{/1\alpha/i\beta}\Psi + \Psi_{/1\alpha}\Psi_{/i\beta})_{/i\beta}. \quad (165)$$

Nyt kerrotaan kumpikin puoli N :llä, summataan spinitilojen s_i yli ja integroidaan $d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N$

$$v_{/1\alpha}(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=2}^N N \sum_{s_i} \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N u_{/1\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) \Psi^2 \quad (166)$$

$$= \frac{1}{4} \nabla_1^2 n_{/1\alpha} - 2 \sum_{\beta=1}^3 \left[\sum_{s_i} N \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \frac{1}{2} \left(\Psi_{/1\alpha} \Psi_{/i\beta} \right) \right]_{/1\beta} \quad (167)$$

$$+ \sum_{j=2}^N \sum_{\beta=1}^3 N \sum_{s_i} \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \left(\frac{1}{4} (\Psi^2)_{/1\alpha/j\beta} - (\Psi_{/1\alpha} \Psi_{/j\beta}) \right)_{/j\beta}. \quad (168)$$

Viimeinen termi katoaa, kun integroidaan $d\mathbf{r}_{j\beta}$ yli, sillä Ψ on Schrödingerin yhtälön ratkaisu ja katoaa lähestyttäessä ääretöntä. Toinen termi suurissa hakasulkeissa on nk. kineettisen energian tensori $t_{\alpha\beta}$. Tästä saadaan heti viriaaliteoreema tarkastelemalla tapausta, jossa \hat{U} on lokaalin Hartree-potentiaalin ja vaihtokorrelaation summa. Tällöin saadaan tämä yleisempi tarkastelu redusoitua Kohnin ja Shamien vuorovaikuttamattomiin systeemiin, ja yhtälöistä (166)-(168) saadaan viriaaliteoreema

$$\nabla v_{ks} = \left(\frac{1}{4} \nabla \nabla^2 n(\mathbf{r}) - 2 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_\beta} t_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \right) / n(\mathbf{r}). \quad (169)$$

Tämä on yleinen viriaaliteoreema vuorovaikuttamattomalle kineettiselle energialle $T_s[n]$. Selvästi tällä yleisimmällä yhtälön muodolla on yhteys yksinkertaisempiin muotoihin. Esimerkiksi yksiulotteisessa tapauksessa kineettisen energian tensori on vain funktio ja Laplacen operaattori ja gradientti ovat vain derivaattoja. Saadaan välitön tulos

$$\frac{\partial t(x)}{\partial x} = \frac{1}{8} \frac{\partial^3}{\partial x^3} n(x) - \frac{1}{2} n(x) \frac{\partial}{\partial x} v_s(x). \quad (170)$$

Ensimmäisen termin merkkiä lukuunottamatta tämä tulos on sama kuin Youngin ja Marchin viriaalteoreema; merkillä ei kuitenkaan ole väliä, sillä tiheyden kolmas derivaatta integroituu reunaehtoien takia nolllaksi.

Kolmiulotteisessa tapauksessa nähdään kuitenkin, ettei tämä viriaalteoreeman muoto ole välttämättä laskennallisesti kovinkaan kätevä. Todelliselle kolmiulotteiselle systeemille kineettisen energian tensori $t_{\alpha\beta}$ olisi 3x3 matriisi. Lisäksi tämäkään viriaalteoreema ei kelpaa variointiin, mikä nähdään suoraan teoreemaa johtaessa: Ψ oletetaan toteuttavan Schrödingerin yhtälö. Variationaalinen menetelmä on mahdollista johtaa, mutta se on niin monimutkaista muotoa, että sen ratkaiseminen tietokoneella on käytännössä mahdoton tehtävä. Yleinen muoto on silti hyödyllinen, sillä se yhdistää kaikki työssä mainitut viriaalteoreemat ja havainnollistaa viriaalteoreemien rakennetta.

3.2 Hahmotelma käytännöllisestä yleistyksestä kolmiulotteiseen tapaukseen

Nagyn menetelmä sallii pallosymmetristen systeemien laskemisen. Vaikka kaikkien atomienkaan elektronitiheys ei ole aivan pallosymmetrinen, se on kuitenkin kohtalaisen lähellä pallosymmetristä; voidaan olettaa, että pallosymmetrisellä potentiaalilla ratkaistun yhtälön orbitaalit Nagyn menetelmässä ovat ainakin kohtalaisen lähellä todellisia orbitaaleja, joista pallosymmetria puuttuu. Täten voidaan harkita menetelmiä, joissa jokin osa ongelmasta ratkaistaan pallosymmetrisellä potentiaalilla. Merkittävä luokka tällaisia menetelmiä ovat nk. *muffinimuottimenetelmät*. Näistä moderni versio on EMTO-menetelmä (Exact Muffin-Tin Orbital), jonka käytännöllisen version kehitti Levente Vitos [37]. Käytän tässä työssä kuitenkin esimerkin vuoksi yksinkertaisempaa APW-menetelmää (Augmented Plane Wave), jonka kehitti J.C. Slater [38]; yleistys EMTO:n kaltaiseen laskentaan onnistuu, mutta on monimutkaisempaa muotoa. Lisäksi tässä kappaleessa käytetään loppuosassa linea-

risoitua APW-menetelmää, jonka perusteoksen kirjoittivat Singh ja Nordström [39].

Muffinimuottimenetelmä perustuu siihen, että potentiaali likimääräistetään atomin ympäristössä pallosymmetriseksi, ja atomien välinen tila oletetaan vakio potentiaaliksi. Vakio potentiaalia lisäksi vielä muokataan siten, että se on 0, joka vastaa energian nollakohdan valintaa; tällöin ratkaisu vakio potentiaalialueella on yksinkertainen tasoaalto. Pallosymmetrisen alueen ja vakio potentiaalialueen ratkaisut täsmätään rajoilla, jotta aaltofunktiosta tulee jatkuva.

APW:ssa aaltofunktio kirjoitetaan muodossa

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M c_i X^i(\mathbf{r}). \quad (171)$$

Pallon sisällä potentiaali on pallosymmetrinen, ja on täten pallosymmetrisen KS-yhtälön ratkaisu. Koska pallon reunalla ratkaisun on täsmättävä tasoaaltoratkaisuun, lisätään ratkaisuun tuntemattomat kertoimet A_{lm} :

$$X_{palllo}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) R_l(r), \quad (172)$$

missä R_l on pallosymmetrisen KS-yhtälön ratkaisu kvanttiluvulle l ja Y_{lm} ovat palloharmonisia funktioita. Hattumerkintä $\hat{\mathbf{r}}$ merkitsee vektorin kulmaosaa; ilman hattua ja tummennusta kyseessä on radiaaliosa.

Vakio potentiaalialueella aaltofunktio on muotoa

$$X(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (173)$$

Jos jonkin pallon keskipistettä kuvaa vektori \mathbf{r}_v ja vektoria pisteestä \mathbf{r}_v tutkittavaan pisteeseen \mathbf{r} kuvaa vektori \mathbf{r}_p , niin $\mathbf{r} = \mathbf{r}_v + \mathbf{r}_p$, ja tasoaalto voidaan kirjoittaa muotoon

$$X(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_v} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p}. \quad (174)$$

\mathbf{r}_p on pallon keskipisteestä lähtevä vektori; tällöin sitä vastaavalle tasoaallolle on olemassa tunnettu sarjakehitelmä

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l J_l(kr_p) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_p), \quad (175)$$

missä J_l on pallomainen Besselin funktio. Sijoittamalla tämä sarjakehitelmä yhtälöön (174) ja vertailemalla yhtälöön (172) pallon rajalla $r = S$, saadaan kertoimien A_{lm} arvoksi

$$A_{lm} = \frac{4\pi e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_v} i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) J_l(kS)}{R_l(S)}. \quad (176)$$

Täten APW-menetelmän kantafunktiojoukko muodostuu muotoa (174) ja (172) olevista yhtälöistä, ja kertoimiksi A_{lm} valitaan (176). Huomionarvoista on, että aaltofunktio valitaan jatkuvaksi pallojen rajalla, mutta aaltofunktion derivaattaa ei. Lisäksi APW-menetelmässä koko systeemin aaltofunktio on muotoa (171); kertoimet c_i on vielä löydettävä. Nämä löydetään minimoimalla energia, jonka lauseke on

$$E \int_{I+II} \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\Omega = \int_{I+II} \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r})d\Omega \quad (177)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{pinta} (\phi_{II}(\mathbf{r}) - \phi_I(\mathbf{r})) \left(\frac{\partial}{\partial r} \phi_I^*(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial r} \phi_{II}(\mathbf{r}) \right) \quad (178)$$

$$- (\phi_{II}(\mathbf{r}) + \phi_I(\mathbf{r}))^* \left(\frac{\partial}{\partial r} \phi_I(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial r} \phi_{II}(\mathbf{r}) \right) dS. \quad (179)$$

Yhtälössä I merkitsee pallon sisäistä aluetta, II merkitsee pallojen välistä aluetta, Ω merkitsee kokoaluetta ja S pallon pintaa. Viimeiset kaksi riviä liittyvät derivaataan: koska derivaatta ei ole välttämättä jatkuva pallojen pinnalla, saadaan lisäys energiaan. Tämän energian minimoinnilla saadaan kertoimet c_i . Tunnetusti yhtälö voidaan ratkaista asettamalla sekulaarinen determinantti nolaksi, eli

$$\sum_{j=1}^M (H^{ij} + S^{ij} - E\Delta^{ij})c_j = 0, \quad (180)$$

missä

$$S^{ij} = \frac{1}{2} \int_{pinta} -(X_{II}^i(\mathbf{r}) + X_I^i(\mathbf{r}))^* \left(\frac{\partial}{\partial r} X_I^j(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial r} X_{II}^j(\mathbf{r}) \right) dS \quad (181)$$

$$\Delta^{ij} = \int_{I+II} (X^i)^* X^j d\Omega. \quad (182)$$

Tässä sekulaarisessa determinantissa esiintyy seuraava termi:

$$H_I^{ij} - E\Delta_I^{ij} = (E' - E)\Delta_I^{ij}, \quad (183)$$

missä E' on Hamiltonin matriisin $H^{ij} = \int (X^i)^* H(X^j) d\Omega$ kerrottuna S :llä. E' vastaa pallosymmetrisen KS-yhtälön energiaa, ts.

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_l(r) \right) X_i = E' X_i. \quad (184)$$

Yhtälöitä voidaan yksinkertaistaa valitsemalla $E' = E$, jolloin tämä termi katoaa; toisaalta sekulaarinen determinantti riippuu nyt sekulaarisen determinantin ratkaisusta. Toisin sanoen sekulaarisen determinantin nollakohdat on löydettävä iteroimalla ratkaisuja yhä uudelleen. Tämä kuitenkin tuo lisätarkkuutta laskuihin.

Yhteys Nagyn orbitaalittomaan menetelmään on nyt seuraava: Nagyn menetelmässä saadaan KS-yhtälöitä vastaavat orbitaalit ratkaistua. Toisin sanoen yhtälössä (172) voidaan käyttää Nagyn orbitaalittoman menetelmän tuottamia funktioita. Menetelmän hyödyllisyys riippuu täysin siitä, onko näiden laskeminen lopulta nopeampaa kuin KS-yhtälöiden ratkaiseminen.

Saattaa olla, että menetelmä soveltuu paremmin linearisoidun APW-menetelmän kanssa käytettäväksi. Tällöin erona on se, että sekulaarisessa determinantissa termit eivät riipu energiasta, vaan energiat E^l valitaan jo etukäteen. Tämän jälkeen pallo sisällä ratkaisusta otetaan energiaderivaatta; täten ratkaisua alkuarvauksen E^l lähellä olevilla energioilla voidaan arvioida likimääräisesti käyttämällä energiaderivaattaa. Tämä vähentää tarvittavaa laskentatehoa merkittävästi.

Toinen vaihtoehto kolmiulotteiseen yleistykseen on ottaa vinkkiä yksiulotteisen systeemin energiafunktionaalin muodosta ja käyttää sitä kolmiulotteisen funktionaalin kehittämiseen. Todennäköisesti β -termi on oleellinen myös kolmessa ulottuvuudessa.

4 Käytännöllinen laskenta

Tässä kappaleessa käydään läpi eri tapoja ratkaista orbitaalittoman tiheysfunktionaaliteorian laskuja Nagyn menetelmällä. Tätä varten on rakennettu tietokoneoh-

jelma TEKO, jonka tekniset tiedot löytyvät liitteestä A. Lisäksi laskuja on tehty Henrik Levämäen ohjelmalla, jota on muokattu tätä tutkielmaa varten [5].

4.1 Optimointimenetelmät

Kuten osiossa 2.8 todettiin, eräs ongelmista — varmasti ongelmista vakavin — on käytetty numeerinen menetelmä. Ensinnäkin yhtälöt ratkaistaan Kohnin ja Shamin yhtälöiden kaltaisesta yhtälöstä

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\mathbf{r}) + v_p(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \mu \phi_i, \quad (185)$$

mikä on kokemuksen perusteella hyvin vaikea ratkaista. Levämäen koodi käyttää numeerista ruudukkoa potentiaalin ja tiheyksien laskemiseen, ja sen suppenemaan saaminen oli vaikea tehtävä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää Hartree-Roothaan-Fock -tyyppisiä yhtälöitä, jolloin tehdään kantafunktiokehitelmä

$$\phi_i = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r}), \quad (186)$$

missä c_i ovat kertoimia ja $\chi_i(\mathbf{r})$ kantafunktioita, jolloin yhtälö (185) saa muodon

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ks}(\mathbf{r}) + v_p(\mathbf{r}) \right) \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r}) = \mu \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\mathbf{r}). \quad (187)$$

Kertomalla vasemmalta puolelta termillä χ_j , saadaan

$$\sum_i c_i \left[\chi_j(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\nabla^2 \chi_i(\mathbf{r}) + \chi_j(\mathbf{r})v_{ks}(\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{r}) + \chi_j(\mathbf{r})v_p\chi_i(\mathbf{r}) - \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r})\mu \right] = 0 \quad (188)$$

Integroimalla \mathbf{r} :n yli saadaan Hamiltonin matriisin komponentit:

$$H_{ji} = \int \chi_j(\mathbf{r}) \left[v_{ks}(\mathbf{r}) + v_p(\mathbf{r}) + -\frac{1}{2}\nabla^2 \right] \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (189)$$

Nyt yhtälö (187) voidaan periaatteessa ratkaista: arvataan ensin kertoimet c_i , diagonalisoidaan matriisi yhtälön ratkaisemiseksi ja käytetään ratkaisua uusien kertoimien

määrittämiseen. Kertoimia käytetään puolestaan tiheyden määrittämisen; ratkaisua iteroidaan suppenemiseen asti.

Orbitaalittomissa laskuissa tutkimukset ovat osoittaneet [33], että parempia tuloksia antaa suora energian minimointi Eulerin yhtälöstä

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{ks}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (190)$$

Energian minimointia varten tarvitaan kuitenkin lauseke kineettiselle energialle $T[n] = T_p[n] + T_{vw}[n]$. Ei ole mahdollista käyttää suoraan viriaaliteoreeman tarjoamaa kaavaa kineettiselle energialle, sillä se toimii vain oikealle tiheydelle; toisin sanoen energiaa minimoitaessa voisi käydä niin, että väärällä tiheydellä tulee alhaisin energia. Toisaalta jos Paulin potentiaalin voisi kääntää Paulin kineettiseksi energiaksi, tätä energiaa voisi käyttää variointiin. Eräs muoto tällaisesta funktionaalista esitetin kappaleessa 2.

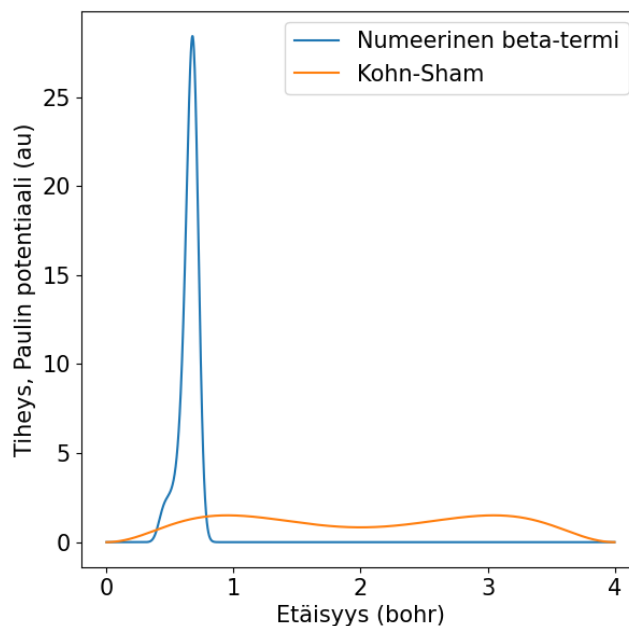
TEKO-ohjelmassa on sekä Roothan-tyyppinen ratkaisija että energian minimointi. Näistä kahdesta energian minimointi on selvästi vakaampi. Ikävä kyllä kummallakaan menetelmällä ei pitkäjänteisestä yrittämisestä huolimatta saa vakaasti suppenemaan Nagyn esittämään potentiaaliin perustuvia laskuja.

4.2 Paulin potentiaalin laskenta

Kineettinen energia voidaan määrittää suoraan viriaaliteoreemasta, kunhan tiheys tiedetään. Sen integroiminen ei siis ole itsessään mitenkään ongelmallista. Paulin potentiaalille esitetty differentiaaliyhtälö (101) voidaan ratkaista kahdella tavalla: joko numeerisesti käyttämällä perinteisiä differentiaaliyhtälön ratkaisemiseen soveltuvia menetelmiä, tai ratkaisemalla yhtälö suoraan. Suora ratkaisu on

$$v_p(r) = \frac{2}{n(r)^2} \int_{\infty}^r f(r_1)n(r_1)dr_1, \quad (191)$$

$$f(r) = -\tilde{g}' + \mu n(r)' + \frac{\tilde{q}}{r^2} - \frac{\tilde{q}}{r^3}. \quad (192)$$



Kuva 7. Oikea tiheys ja numeerisella β -termillä laskettu tiheys. Iterointimenetelmäs-
tä riippumatta numeerinen ratkaisu menee pahasti väärin.

Käytännön testit osoittavat, että yhtälön (191) käyttäminen ratkaisuun onnis-
tuu, mutta on hieman vaikeaa. Erityisesti ytimen lähellä esiintyy epätarkkuuksia, ja
integrointimenetelmän täytyy olla melko korkea astetta. Toisaalta ratkaisu (191)
on sikäli helpompi, että integroinnin alkuehdoista ei tarvitse huolehtia, sillä ne si-
sältyvät ratkaisuun jo valmiiksi.

Kuten aiemmassa kappaleessa mainittiin, β -termin laskeminen on vaikea tehtä-
vä, koska se vaatii joko tietoa orbitaalienergioista tai jonkin likimääräistyksen. Vaih-
toehtona on ratkaista elektronitiheys useassa β -pisteessä ja laskea derivaatta numee-
risesti. Testit kuitenkin osoittavat tämän menetelmän hyvin epävakaaaksi; Paulin po-
tentiaali lähtee kasvamaan holtittomasti tai muuten tulee lasketuksi väärin; kuvassa
7 näkyy yksi esimerkki.

Differentiaaliyhtälö (101) (tai vastaavasti (112)) on sellaista muotoa, että nu-
meerisessa laskennassa täytyy käyttää implisiittistä ratkaisumenetelmää. Numeeris-
ta ratkaisua varten on tarpeen löytää myös alkuehto. Paulin potentiaalin voidaan

olettaa olevan erittäin suuri ytimen lähellä erityisesti suurilla atomeilla, sillä kineettinen energia on vastuussa siitä, etteivät elektronit "tipu ytimeen"; suurilla atomeilla ytimen vuorovaikutus on erittäin vahva. Tässä seurataan viitteen [41] todistusta.

Kohnin ja Shamin yhtälöiden potentiaalitermi $w = v_J(r) + v_{xc}(r)$ voidaan kirjoittaa sarjamuodossa

$$w = A + Br + Cr^2 + \dots, \quad (193)$$

jolloin Kohnin ja Shamin yhtälöiden ratkaisu voidaan kirjoittaa muodossa

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l (c_{nlm}^{(0)} + c_{nlm}^{(1)} r + c_{nlm}^{(2)} r^2 \dots) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (194)$$

Yhteys kertomien c_{nlm} välillä voidaan kirjoittaa seuraavasti

$$c_{nlm}^{(1)} = \frac{-Z}{l+1} c_{nlm}^{(0)} \quad (195)$$

$$c_{nlm}^{(2)} = \frac{1}{2l+3} \left(\frac{Z^2}{l+1} - \epsilon_n + A \right) c_{nlm}^{(0)} \quad (196)$$

$$c_{nlm}^{(3)} = \frac{Z}{3(l+1)(l+2)} \left[(3l+4)c_{nlm}^{(2)} - \left(\frac{Z}{l+1} + (l+1)B \right) \right]. \quad (197)$$

Tällöin elektronitiheys saadaan muotoon

$$n(r) = n(0) \left[(1 - Zr)^2 + \frac{1}{3} (Z^3 + w'(0)) r^3 \right] + \zeta \left(r^2 - \frac{5}{3} Zr^3 \right) + \xi (r^2 - Zr^3) + \mathcal{O}(r^4), \quad (198)$$

missä $w'(0) = B$, $\xi = \frac{1}{4\pi} \sum_n \sum_{m=-l}^l (c_{nlm}^{(0)})^2$ ja $\zeta = \frac{1}{2\pi} \sum_n c_{n00}^{(0)} c_{n00}^{(2)}$.

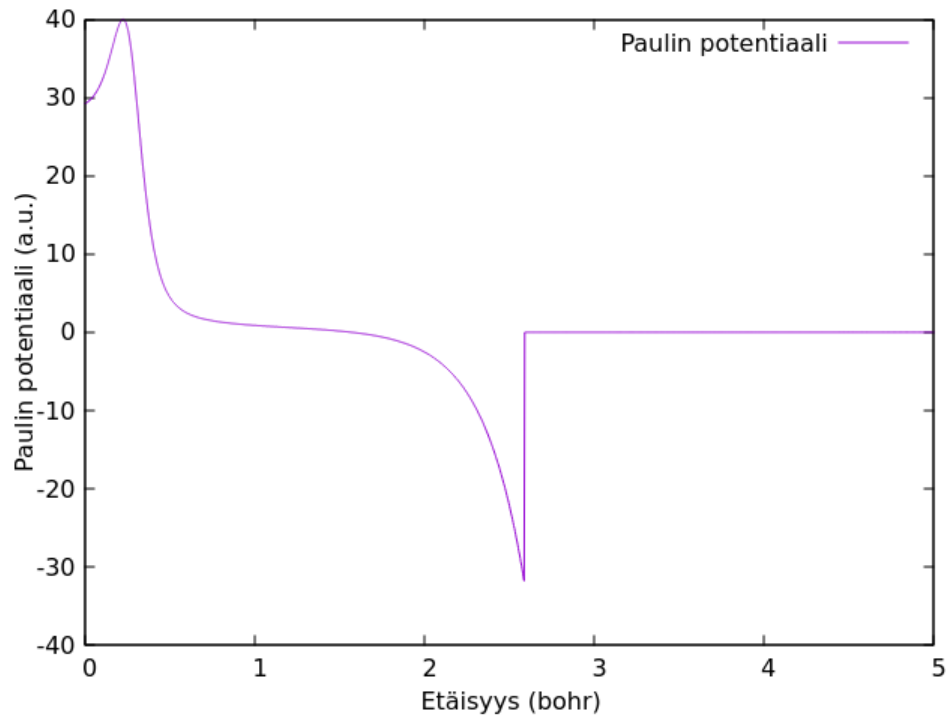
Orbitaalittoman tiheysfunktioaaliteorian KS-yhtälöstä seuraa

$$v_p(r) = \mu - v_{ks}(r) + \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 n(\mathbf{r})^{1/2}}{n(\mathbf{r})^{1/2}} - \frac{1}{8} \left(\frac{\nabla n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right)^2. \quad (199)$$

Tätä relaatiota hyödyntämällä saadaan pienen laskun jälkeen

$$v_p(0) = \mu - \frac{5}{2} Z^2 - w(0) + \frac{3}{4} \frac{n''(0)}{n(0)}. \quad (200)$$

Tätä tulosta voidaan nyt käyttää integroinnin alkuarvona.



Kuva 8. Paulin potentiaali etäisyyden funktiona.

Ongelmaksi kuitenkin muodostuu, että tämäkään menetelmä ei tuota hyviä ratkaisuja, nimittäin funktion häntään ilmestyy epäfysikaalinen kohta (kuva 8). Tämä kohta ei poistu, vaikka laskemiseen käyttäisi tarkalleen oikeaa tiheyttä ja miljoonia ruudukkopisteitä, eikä myöskään muuttamalla ruudukon skaalausta.

5 Yhteenveto

Nagyn kaava Paulin potentiaalille on yksi mahdollinen tapa kehittää kineettisen energian funktionaaleja. Tässä tutkielmassa on

- Esitetty Nagyn lauseke Paulin potentiaalille ja sen yhteys muihin lähestymistapoihin,
- Kehitetty teoriaa likimääräistämällä erityisesti β -termiä,
- Esitetty eräs mahdollinen muoto kineettisen energian lausekkeelle yksiulotteisissa ja pallosymmetrisissä systeemeissä,
- Kirjoitettu edellisiä kohtia testaava tietokoneohjelma,
- Luotu hahmotelma vastaavan menetelmän yleistämisestä kolmiulotteisiin systeemeihin.

Menetelmän ongelmat eivät niinkään ole luonteeltaan teoreettisia vaan numeerisia. β -termin laskeminen järkevästi on erittäin vaikeaa — sekä likimääräistysten että numeerisen lähestymistavan käyttäminen johtaa epävakaisiin tuloksiin. On vaikea nähdä, miten menetelmä voisi sellaisenaan soveltua kolmiulotteisiin systeemeihin, kun jo yksiulotteisissakin systeemeissä esiintyy melkoisen vakavia numeerisia ongelmia. On selvää, että menetelmän edelleen kehittämiseksi on tärkeää löytää likimääräistyksiä nimenomaan epälokaalille osalle funktionaalia; kenties menetelmän suurin saavutus on siis tarjota erilainen tapa kirjoittaa Paulin energia osiin.

Kehitetyllä ohjelmalla oli siis mahdollista saada suppenemaan laskuja esim. Thomas-Fermi-von Weizsäcker —tyyppisille funktionaaleille, mutta Nagyn potentiaaliin perustuvat funktionaalit eivät käytännössä supenneet ollenkaan. Jos näiden laskujen suppenemaan saaminen on mahdollista ollenkaan, sitä varten tulisi epäilemättä kehittää täysin uudenlaisia numeerisia menetelmiä, joita ei ole käytetty ennen tiheysfunktionaaliteorialaskuissa.

Yhtälöt (144) ja (149) voivat kenties toimia tienviittoina tulevien energiafunktionaalien kehittämiseen, sillä ne ovat muodollisesti tarkkoja, ja täten ovat hyviä kohteita likimääräisyyksille.

Viitteet

- [1] R. Parr ja W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [2] D. S. Sholl ja J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (John Wiley & Sons, 2009).
- [3] A. Nagy, Chem. Phys. Let. **460**, 343 (2008).
- [4] A. Nagy, J. Chem. Phys **135**, 044106 (2011).
- [5] H. Levämäki, A. Nagy, K. Kokko ja L. Vitos, Phys. Rev. A **92**, 062502 (2015).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke ja M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, (1996).
- [7] P. Hohenberg ja W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn ja L. Sham, Phys. Rev. A **140**, A1133 (1965).
- [9] A. Nagy ja N. March, Phys. Rev. A **40**, A554 (1989).
- [10] L. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc **23**, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [12] M. Naqvi, Nuclear Physics **10**, 256 (1959).
- [13] P. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc **23**, 376 (1930).
- [14] P. Gombas, in *Encyclopedia of Physics*, edited by S. Flgge (Springer, 1956), Vol. XXXVI.
- [15] H. Lieb, Rev. Mod. Phys **53**, 603 (1981).
- [16] <https://www.nist.gov/pml/data/atomic-total-energies-and-eigenvalues-html>, accessed 28 June 2019.
- [17] C. Weizsäcker, Z. Phys. **96**, 431 (1935).
- [18] Z. Romanowski ja S. Krukowski, Acta Physica Polonica A **115**, 653 (2008).
- [19] D. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP **5**, 64 (1957).
- [20] W. Yang, Phys. Rev. A **34**, 4575 (1986).
- [21] G. S. Ho, V. L. Ligneres ja E. Carter, Comput. Phys. Comm. **179**, 839 (2008).
- [22] C. H. Hodges, Can. J. Phys **51**, 1428 (1973).
- [23] M. T. L.-W. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13196 (1992).
- [24] J. Lindhard, Kgl. Danske videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd. **28**, 8 (1954).

- [25] Y. Wang, N. Govind ja E. Carter, Phys. Rev. B **60**, 16350 (1999).
- [26] N. March ja W. H. Young, Nucl. Phys. **12**, 237 (1959).
- [27] P. Politzer *et al.*, J. Chem. Phys **95**, 6699 (1991).
- [28] J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Politzer ja P. Sjöberg, Int. J. Quantum Chem. **24**, 645 (1990).
- [29] G. Dente ja M. Tilton, MRS Proceedings **1370**, Mrss11 (2011).
- [30] G. Wentzel, Z. Physik **38**, 518 (1926).
- [31] H. Kramers, Z. Physik **39**, 828 (1926).
- [32] L. Brillouin, C. R. Acad. Sci. **183**, 24 (1926).
- [33] V. Karasiev ja S. Trickey, Comp. Phys. Comm. **183**, 2519 (2012).
- [34] A. Holas ja N. March, Phys. Rev. A **51**, 2040 (1995).
- [35] R. de L. Kronig ja W. G. Penney, Proc. Roy. Soc **A130**, 499 (1931).
- [36] R. L. Pavelich ja F. Marsiglio, Am. J. Phys. **83**, 773 (2015).
- [37] L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers* (Springer-Verlag London, 2007).
- [38] J. Slater, Phys. Rev. **92**, 603 (1953).
- [39] D. J. Singh ja L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method* (Springer-Verlag London, 2006).
- [40] J. Lehtomäki, I. Makkonen, M. Caro ja O. Lopez-Acevedo, J. Chem. Phys. **141**, 234102 (2014).
- [41] H. Levämäki, A. Nagy, K. Kokko ja L. Vitos, Phys. Rev. A **90**, 062515 (2014).
- [42] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **73**, 393 (1980).

A Käytetyt tietokoneohjelmat

Käytettyjä ohjelmia ovat Levämäen artikkeliin perustuva muokattu koodi [5] ja pääosin itse kirjoitettu TEKO-ohjelma. Numeeriset menetelmät ovat lähinnä yleisesti käytettyjä ja mistä tahansa perusteoksesta löytyviä tekniikoita. Pääosa ohjelmasta löytyy osoitteesta <https://gitlab.utu.fi/jejohuh/dfo>.

A.1 Yleiskatsaus

Levämäen koodi käyttää nk. ammuttamenetelmää ("shooting method") ominaisarvo-ongelman ratkaisemiseen.

Yhtälö (185) ratkaistaan arvaamalla ensin jokin parametrin μ arvo, integroimalla nk. klassiseen kääntöpisteeseen (classical turning point) asti ytimeistä lähtien, ja tekemällä sitten vastaava integrointi "äärettömän kaukaa" kohti klassista kääntöpistettä. Jos ratkaisu ja sen derivaatta ovat kääntöpisteessä jatkuvia, oikea μ on löydetty; jos ei, on muutettava μ :ta. Käytännössä parametria μ muokataan nk. haarukointimenetelmän mukaan, jota voi käyttää myös funktion nollakohdan etsimiseen: haetaan kaksi μ :n ääriarvoa μ_1 ja μ_2 , joissa toisessa $v_{p,u}(x_{ctp}) > v_{p,s}(x_{ctp})$ (tässä $v_{p,u}(x_{ctp})$ on arvo kääntöpisteessä ytimeistä integroituna ja $v_{p,s}(x_{ctp})$ kaukaa integroituna) ja toisessa $v_{p,u}(x_{ctp}) < v_{p,s}(x_{ctp})$. Näiden ääriarvojen löydyttyä seuraava arvaus on $\mu = (\mu_1 + \mu_2)/2$; joko välillä $[\mu_1, \mu]$ tai välillä $[\mu, \mu_2]$ päästään taas alkutilanteeseen, jolloin väli puolitetaan taas, jne.

Vaihtokorrelaatiofunktionaalina käytetään sekä TEKO-ohjelmassa että Levämäen ohjelmassa LDA-funktionaalia. Hartree-potentiaali lasketaan Poissonin yhtälöstä sen sijaan, että se laskettaisiin muodosta

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (201)$$

Poissonin yhtälö pallosymmetrisille tiheyksille on

$$\frac{d^2}{dr^2} V(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} V(r) = -4\pi n(r) \quad (202)$$

ja tämä ratkaistaan Adamsin menetelmän ja RK-menetelmän yhdistelmällä.

μ -parametrin optimoinnin lisäksi optimoidaan myös nk. γ -parametri. Tämä vaikuttaa integroinnin alkuehtoihin, ja optimointi katsotaan onnistuneeksi, kun orbitaalit ja koko tiheys täsmäävät klassisessa kääntöpisteessä (orbitaalien laskennassa esiintyy virhettä; tästä syystä se on erikseen optimoitava sopimaan koko tiheyden ratkaisuun).

Tähän koodiin muokattiin mukaan myös energian minimoiva algoritmi, jossa ratkaistaan Eulerin yhtälöä yhtälön (185) sijaan; tämä menetelmä oli kuitenkin toivottoman hidask. Kunnollisten energiaminimointialgoritmien (kuten konjugaattigradianttimenetelmä) käyttäminen on mahdotonta, koska energialauseketta Paulin potentiaalille ei tunneta.

A.2 TEKO-tietokoneohjelma

TEKO-ohjelma ratkaisee oleellisesti kaiken samalla tavalla kuin Levämäen ohjelma, mutta se sisältää myös toisia tapoja laskea Paulin potentiaalin (ilman β -ruudukkoa ja käyttäen suoraan Paulin potentiaalin ratkaisua (191)). Ohjelmat löytyvät osoitteista <https://gitlab.utu.fi/jejohuh/teko> ja <https://gitlab.utu.fi/jejohuh/dfo>, ja ne on kirjoitettu Pythonin ja Fortranin yhdistelmällä.

A.2.1 Iterointi

Iterointi suoritettiin käyttäen kahta perinteistä menetelmää: ns. lineaarista sekoitusta ja DIIS-menetelmää ("direct inversion in iterative subspace"). Lineaarilla sekoituksella jokaisella laskentakierroksella ratkaistaan tiheys, ja uudelle kierrokselle otetaan arvaukseksi

$$n(\mathbf{r}) = \alpha n_i(\mathbf{r}) + (1 - \alpha)n_{i-1}(\mathbf{r}), \quad (203)$$

eli jokin sekoitus kahden edellisen kierroksen tiheyksiä. DIIS-menetelmä taas perustuu eräänlaisen virhefunktion minimointiin [42]. Ajatuksena on käyttää uutena arvauksena jotain K edellisen tiheyden lineaarikombinaatiota

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^K c_j n_{i-j}(\mathbf{r}) \quad (204)$$

missä kertoimet c_j valitaan minimoimaan virhefunktio

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^K c_j (n_{j+1}(\mathbf{r}) - n_j(\mathbf{r})) \quad (205)$$

siten, että minimointi kunnioittaa rajoitusta

$$\sum_{i=1}^K c_i = 1. \quad (206)$$

Tämä rajoitus otetaan huomioon Lagrangen kertoimella, jolloin saadaan tietokoneella ratkaistavissa oleva yhtälöryhmä.

Toimivimmaksi menetelmäksi osottautui lineaarisen sekoituksen ja DIIS:n yhdistelmä, jossa välillä otetaan DIIS-askel, jonka jälkeen tehdään muutama iteraatio lineaarisesti.

A.3 Energian minimointi

Energian minimointi ohjelmassa suoritetaan epälineaarilla konjugaatti-gradienttimenetelmällä

Algoritmin kuvaus funktion $f(x_1, \dots, x_n) = f(x)$ minimointiin on seuraava:

1. Lasketaan jyrkimmän laskun suunta, $\Delta x_n = -\nabla_x f(x)$.
2. Lasketaan $\beta_n = \frac{\Delta x_n^T (\Delta x_n - \Delta x_{n-1})}{\Delta x_{n-1}^T \Delta x_{n-1}}$.
3. Lasketaan suunta, josta minimiä etsitään: $s_n = \Delta x_n + \beta_n s_{n-1}$.
4. Suoritetaan viivaminimointi (etsitään suunnasa s_n minimi)
5. Päivitetään paikka $x_{n+1} = x_n + \alpha_n s_n$.

TEKO-koodissa koordinaatit x_i ovat siis kantafunktioiden kertoimia.

A.4 Numeeriset menetelmät

Kaikki käytetty koodi on käytännössä reaaliavaruuden ruudukkolaskentaa ("real-space grid"). Potentiaalit lasketaan siis reaaliavaruudessa ja tämän jälkeen Hamiltonin operaattori lasketaan kantafunktiojoukolle numeerisesti.

Differentiaaliyhtälöt ratkaistiin Runge-Kutta –menetelmän (RK) ja Adamsin menetelmän sekoituksella. Adamsin menetelmä vaatii neljä alkupistettä, jotka lasketaan RK-menetelmällä; loput pisteet lasketaan Adamsin implisiittisellä menetelmällä. Implisiittisessä menetelmässä seuraavan pisteen arviointiin käytetään Adams-Bashfort –menetelmää, ja korjausaskeleeseen käytetään Adams-Moulton –menetelmää.

A.4.1 RK-menetelmät

RK-menetelmä perustuu Taylorin sarjakehitelmään. Olkoon

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t) \quad (207)$$

tutkittava differentiaaliyhtälö. Otetaan Taylorin sarjakehitelmä pisteen $y(t_n)$ ympärillä.

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + h \left. \frac{dy}{dt} \right|_{t_n} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{d^2y}{dt^2} \right|_{t_n} + \mathcal{O}(h^3). \quad (208)$$

Nyt $\left. \frac{dy}{dt} \right|_{t_n} = f(y, t_n)$ ja $\left. \frac{d^2y}{dt^2} \right|_{t_n} = \left. \frac{df(y, t)}{dt} \right|_{t_n}$. Siten

$$\left. \frac{d^2y}{dt^2} \right|_{t_n} = \left. \frac{df(y, t)}{dt} \right|_{t_n} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt}. \quad (209)$$

RK-menetelmät perustuvat tämänkaltaisten yhtälöiden arviomiseen eri pisteissä. Esimerkiksi toisen asteen menetelmässä käytetään ensimmäisen derivaatan sijassa painotettua keskiarvoa $\frac{d\hat{y}}{dt} = c_0 \frac{dy(t)}{dt} + c_1 \frac{dy(t+ah)}{dt}$, missä a on tuntematon parametri ja h askelleveys, ja yhtälöksi saadaan

$$y(t_{n+1}) = h \left(c_0 \frac{dy(t_n)}{dt} + c_1 \frac{dy(t_n + ah)}{dt} \right) \quad (210)$$

ja kehittämällä $f(y(t_n + ah), t_n + ah)$ sarjaksi ja vertaamalla yhtälöön (208) saadaan määritettyä kertoimet a , c_0 ja c_1 ; tämä on toisen asteen RK-menetelmä.

Vastaavasti on mahdollista johtaa yhä korkeampien asteiden RK-menetelmiä. Tässä opinnäytetyössä käytettiin kuitenkin vain neljännen asteen menetelmää.

A.4.2 Adamsin menetelmät

Olkoon differentiaaliyhtälö vastaava kuin edellisessä osiossa. Adamsin menetelmät perustuvat analyysin peruslauseen nojalla tehtyyn huomioon:

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + \int_{t_n}^{t_{n+1}} \frac{dy}{dt} dt = y(t_n) + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(y, t) dt. \quad (211)$$

Tuntemattomaan integraalitermiin sovitetaan vaikkapa Lagrangen polynomi

$$L(x) = \sum_{j=0}^k y_j l_j(x) = \sum_{j=0}^k \prod_{0 \leq m \leq k, m \neq j} y_j \frac{x - x_m}{x_j - x_m}. \quad (212)$$

Tällä tavoin voidaan interpoloida $f(y, t)$:

$$P(t) = f(t_n, y_n) \frac{t - t_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} + f(t_{n-1}, y_{n-1}) \frac{t - t_n}{t_{n-1} - t_n}. \quad (213)$$

Tämän jälkeen integrointi voidaan suorittaa; menetelmän aste riippuu yksinomaan interpoloivan polynomin asteesta.

Vastaavanlaisella tavalla johdetaan myös implisiittinen Adams-Moulton –menetelmä. Näitä menetelmiä kutsutaan lineaarisiksi moniaskelmenetelmiksi sen takia, että ne käyttävät useita edellisiä askeleita interpolointipolynomin muodostamiseen, ja tätä interpolointipolynomia puolestaan käytetään seuraavan pisteen määrittämiseen.

A.4.3 Numeerinen integrointi

Numeeriseen integrointiin on käytetty Newton-Cotes –tyyppisiä menetelmiä, erityisesti seitsemännen asteen menetelmää. Newton-Cotes –menetelmät perustuvat integroitavan alueen likimääräistämiseen geometrisesti; esimerkiksi ensimmäisen asteen menetelmä on

$$\int_a^b f(x) dx \approx (b - a) f\left(\frac{a + b}{2}\right), \quad (214)$$

missä integrointialuetta on arvioitu suorakulmiolla, jonka kannan leveys on $b - a$. Vastaavia korkeamman asteen menetelmiä voidaan johtaa parantamalla interpolointipolynomin laatua.

A.4.4 β -termien ratkaiseminen

β -termit ratkaistaan yhtälöryhmän (127)-(128) kaltaisista yhtälöistä tai likimääräistämällä. Tämä vaatii yhtälöryhmän ratkaisemisen jokaisessa ruudukon pisteessä.

Yhtälöryhmä ratkaisemiseen on useita keinoja; koodissa käytetään LAPACK-kirjaston dgesv-alirutiinia, joka käyttää LU-hajotelmaa yhtälöryhmien ratkaisemiseen. Tämä on yksi tehokkaimpia menetelmiä yhtälöryhmän ratkaisemiseen; skaalautuvuus on noin luokkaa $\mathcal{O}(n^{2.8})$ parhaimmassa tapauksessa, noin $\mathcal{O}(n^3)$ muutoin.

Näiden lukuisien yhtälöryhmien ratkaiseminen jokaisessa ruudukon pisteessä on selvästi suurin aikasyöppö koko menetelmässä. Oleellista on tutkia ongelman nopeuttamista kaikin mahdollisin keinoin, esimerkiksi käyttämällä karkeampaa ruudukkoa ja interpoloimalla.

Lisäksi kappaleessa 3 mainittuja likimääräistyksiä koitettiin.