

Määrittelydokumentti: elektronirakenteen
optimointi atomiorbitaalittomaan
tiheysfunktionaaliteorian avulla

Markus KAUKONEN

18. kesäkuuta 2014

email: markus.kaukonen@iki.fi, opiskelijanumero: 010974524

1 Johdanto

Tarkoituksena on ratkaista pienen 2-dimensionaalisen alueen elektronien Schrödingerin yhtälö. Ratkaisussa käytetään tiheysfunktioaaliteoriaa, jossa kokonaisenergia riippuu vain elektronitiheyksistä. Tässä työssä käytetään sellaista tiheysfunktioaaliteorian versiota jossa aaltofunktioita ei käytetä lainkaan vaan pitäydään ainoastaan elektronitiheydessä [Ke et al. (2013)]. Menetelmän tarkkuutta on saatu dramaattisesti parannettua aivan viime aikoina jakamalla elektronitiheys elektronin kulmaliikemäärän maukasiin komponentteihin (eli s , p ja d elektronit erikseen).

2 Työssä käytettäviä algoritmeja ja tietorakenteita

Energian minimointiin ja elektronitiheyden muuttamiseen käytetään sekä steepest descent että Monte Carlo algoritmeja ja niiden tehokkuutta vertaillaan. Lisäksi Poissonin yhtälö (yhtälö 4) ratkaistaan erikseen muuttamalla yhtälö diskreetiksi ongelmaksi gridissä, eli toiselle derivaatan arvot lasketaan gridin naapuripisteiden avulla.

Keskeinen tietorakenne tässä työssä on gridi objekti. Siihen kuuluu laskenta gridin määrittely, laskentagridin reunaehdot ja erilaiset laskutoimitukset laskentagridissä. Käytännössä gridi esittää pientä avaruudellista tilavuutta joka on jaettu pieniin osatilavuuksiin ja halututtujen muuttujien arvot lasketaan gridin joka pisteessä. Tällaisia gridi-objekteja ovat esim. elektronitiheys ja Hartree potentiaali (yhtälö 5).

2.1 Monte Carlo algoritmi energian minimoiseksi

Tässä työssä Monte Carlo algoritmi on tehty seuraavalla tavalla.

- a. Lasketaan systeemin kokonaisenergia.
- b. Arvotaan pieni tiheyden muutos jokaiselle gridin sisäpisteelle. Arvonta suoritetaan siten että elektronien kokonaismäärä säilyy.
- c. Lasketaan systeemin kokonaisenergia uudella elektronitiheydellä.
- d. Jos energia on alentunut hyväksytään uusi elektronitiheys ja siirrytään arpomaan uusi elektronitiheys (kohta b).
- e. Jos energia on noussut uusi elektronitiheys hyväksytään todennäköisyydellä joka on otettu Boltzmannin jakaumasta (hyväksymisprofilia voi muuttaa muuttamalla systeemin lämpötilaa).
- f. Lopetetaan jos konvergoi, muuten palataan kohtaan b ja arvotaan uusi elektronitiheys.

2.2 Steepest Descent algoritmi energian minimoiseksi

Tässä työssä Steepest Descent algoritmi on tehty seuraavalla tavalla.

- Lasketaan systeemin kokonaisenergia.
- Lasketaan tiheyden gradientti jokaisessa gridin sisäpisteessä.
- Muutetaan tiheyttä gradientin suunnassa kunnes löydetään minimi tässä suunnassa. Minimointi gradientin suunnassa tehdään siten että ensin etsitään minim karkeasti siirtymällä kiinteitä askeleita gradientin suuntaan. Tämän jälkeen minimi haarukoidaan tarkasti (Golden section telescoping [Kiusalaas (2013)])

3 Ratkaistava ongelma. Valittujen algoritmien perustelu.

Minimoidaan systeemin kokonaisenergiaa joka riippuu elektronitiheydestä ρ seuraavasti:

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \sum_i \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (1)$$

Yhtälön kaksi ensimmäistä termiä ovat elektronien kineettinen energia ja vaihtokorrelaatio energia. Ne ovat edelleen tiedeyhteisön aktiivisen kehityksen kohteena. Tässä työssä käytetään mahdollisimman yksinkertaisia versioita. Oteetaan ns. Thomas-Fermi approksimaation kineettiselle energialle eli

$$T_s[\rho(\vec{r})] = C \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (2)$$

jossa vakio $C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ [March (1957)]. Samoin käytetään mahdollisimman yksinkertaista vaihto-korrelaation energia funktionaalia:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})^{4/3} \quad (3)$$

. Yhtälöt ovat siinä muodossa että on käytetty atomiyksiköitä (atomic units). Yksinkertaisuuden vuoksi tässä työssä ei käytetä periodisia reunaehtoja, vaan avaruus loppuu gridin reunaan. Reunaehdoksi on valittu se että elektronitiheys menee nollaan gridin reunalla. Integraalit lasketaan summaamalla gridipisteiden ylitse. Mahdollisesti osa elektronitiheyden laskemisesta tehdään ratkaisemalla Poissonin yhtälö:

$$\nabla^2 V_h = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (4)$$

missä

$$V_h(\rho, \vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (5)$$

Jotta elektronien lukumäärä pysyy vakiona, energiaan E täytyy modifioida lisätermillä:

$$E = E - \mu \left(\int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) - N_e \right), \quad (6)$$

jossa μ on systeemin kemiallinen potentiaali ja N_e elektronien lukumäärä.

4 Ohjelman saamat syötteet ja miten niitä käytetään

Ohjelmalle annetaan syötteenä käytetyn gridin gridipisteiden määrä x-, y- ja z-suunnissa. Lisäksi annetaan gridin pituudet atomiyksiköissä x-, y- ja z-suunnissa. Lopulta annetaan atomiytimien paikat ja ytimen protonien määrä (eli mistä alkuaineesta on kysymys). Esimerkki syötetiedosto on näytetty alla:

16	# laskenta	gridipisteiden lkm x suunnassa
16	# laskenta	gridipisteiden lkm y suunnassa
0	# laskenta	gridipisteiden lkm z suunnassa (0==2d)
2.0	# elektronien kokonaismaara	(> 0)
2	# atomiydinten lukumaara	
3 3 0 1.0	# ytimen 1 paikka	gridissa (x,y,z), varaus (> 0)
8 2 0 1.0	# ytimen 2 paikka	gridissa (x,y,z), varaus (> 0)

5 Ohjelman tavoitteena olevat aika- ja tilavaativuudet

Ohjelman testisysteemistä olisi tarkoitus rakentaa sellainen että raskaimmatkin laskut kestäisivät luokkaa 1 CPUh. Tarkoitus on tehdä laskenta 2d-systeemissä ja vain testata että ohjelma toimii myös kolmessa ulottuvuudessa.

Viitteet

- Ke, Y., Libisch, F., Xia, J., Wang, L.-W., and Carter, E. A. (2013). Angular-momentum-dependent orbital-free density functional theory. *Physical review letters*, 111(6):066402.
- Kiusalaas, J. (2013). *Numerical Methods in Engineering with Python 3*. Cambridge University Press.
- March, N. (1957). The thomas-fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*, 6(21):1–101.