

Määrittelydokumentti: elektronirakenteen
optimointi atomiorbitaalittomaan
tiheysfunktionaaliteorian avulla

Markus KAUKONEN

4. kesäkuuta 2014

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

1 Johdanto

Tarkoituksena on ratkaista pienen 2-dimensionaalisen alueen elektronien Schrödingerin yhtälö. Ratkaisussa käytetään tiheysfunktionaaliteoriaa, jossa kokonaisenergia riippuu vain elektronitiheyksistä. Tässä työssä käytetään sellaista tiheysfunktionaaliteorian 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 maukaisiin 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.

2.1 Monte Carlo algoritmi energian minimoiseksi

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. Oetaan 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. Integraalit lasketaan summaamalla gridi-pisteiden ylitse. Mahdollisesti osa elektronitiheyden laskemisesta tehdään ratkaisemalla Poissonin yhtälö:

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

missä

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

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

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

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).

5 Ohjelman tavoitteena olevat aika- ja tilavuudet

Ohjelman testisysteemistä olisi tarkoitus rakentaa sellainen että raskaimmatkin laskut kestäisivät luokkaa 1 CPUh. Tarkoitus on tehdä laskenta 2d-systeemeissä 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.
- March, N. (1957). The thomas-fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*, 6(21):1–101.