



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

TONI YLENIUS
VAN DER WAALS -VUOROVAIKUTUS ELEKTRONIRAKEN-
NETEORIASSA: LASKUMENETELMIEN VERTAILU

Diplomityö

Tarkastaja: professori Tapio Rantala
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa 6.6.2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

TONI YLENIUS : Van der Waals -vuorovaikutus elektronirakenneteoriassa: laskumenetelmien vertailu

Diplomityö, 35 sivua, 5 liitesivua

Joulukuu 2012

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Tapio Rantala

Avainsanat: CI, PIMC, GPAW, DFT, van der Waals, vdW-DFT, C_6

Van der Waals -vuorovaikutus on suhteellisen heikko elektronien monen kappaleen dynamiikasta aiheutuva atomien, molekyylien ja pintojen välinen attraktio. Vuorovaikutus on merkittävä erityisesti silloin, kun vuorovaikuttavien kappaleiden välillä ei ole kemiallista sidosta.

Diplomityön tarkoituksena on selvittää, kuinka hyvin Langreth–Lundqvist-funktio-naali mallintaa van der Waals -vuorovaikutuksen. Tutkimuksessa käytetään GPAW-ohjelmistoon toteutettua Langreth–Lundqvist-funktio-naalia (vdW-DFT). Funktio-naalin toimivuutta verrataan Gaussian-ohjelmiston konfiguraatiovuorovaikutuslas-kuihin ja tutkimusryhmän polkuintegraali–Monte Carlo -ohjelmiston tuloksiin. Me-netelmien vertailu tehdään sovittamalla laskettuihin vetymolekyylin dissosiaatiopo-tentiaalikäyriin potenssifunktioita ja vertaamalla sovitettujen parametrien arvoja.

Sovitettujen potenssifunktioiden eksponentti vastaa van der Waals -eksponenttia. Saaduista Langreth–Lundqvist-funktio-naalin eksponentin arvoista nähdään, että las- ketusta potentiaalikäyrästä löytyy van der Waals -vuorovaikutukselle ominainen $1/R^6$ -termi. Menetelmiä vertailemalla voidaan kuitenkin todeta, että funktio-naali ei mallinna vetymolekyylin kaikkia vuorovaikutuksia samalla tavalla, kuin konfigu- raatiovuorovaikutus tai polkuintegraali–Monte Carlo.

Lisäksi sovitussfunktioista saadaan C_6 van der Waals -kerroin, jonka Langreth–Lundqvist-funktio-naalille saadut arvot poikkeavat kirjallisuudessa julkais- tuista arvoista. Tämän voidaan todeta olevan puute funktio-naalissa, koska konfigu- raatiovuorovaikutuslaskun tuloksista saadut parametrin arvot ovat lähellä kirjalli- suusarvoja.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

TONI YLENIUS : Van der Waals interaction in electronic structure theory: comparison of computational approaches

Master of Science Thesis, 35 pages, 5 Appendix pages

December 2012

Major: Physics

Examiner: Professor Tapio Rantala

Keywords: CI, PIMC, GPAW, DFT, van der Waals, vdW-DFT, C_6

Van der Waals interaction is relatively weak interaction induced by many body dynamics. The interaction can be found between atoms, molecules and surfaces, and its effect is significant when there is no bonding between the interacting bodies.

The objective of the Master of Science Thesis is to evaluate the Langretg Lundqvist van der Waals functional. The functional implemented in GPAW is used in this research. We compare the results of the functional to CI calculations performed with Gaussian and to PIMC calculation performed with software written in the research group. The comparison of the computational methods is done by fitting power functions in obtained dissociation potential curves of the hydrogen molecule, and by comparing the values of the fitting parameters.

The exponent of the power functions is the so called van der Waals -exponent. According to the value of the aquired exponent, it appears that the potential curve obtained with the Langreth Lundqvist functional depicts $1/R_6$ as expected. However the functional does not seem to describe all the interaction of the hydrogen molecule in the same way as CI and PIMC.

In addition, the van der Waals C_6 constant can be obtained from the fitting functions. However, it appears that the parameter values of Langreth Lundqvist functional calculations differ from values published in scientific articles. We reason this as a defect in the functional, because the parameter values of the CI calculations are close to the published ones.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksella professori Tapio Rantalan elektronirakenneteorian tutkimusryhmässä vuosina 2011 ja 2012.

Diplomityö viimeistelee diplomi-insinöörin tutkintoni, ja työtä edeltää kandidaatin-työ sekä useat kursseihin liittyvät harjoitustyöt ja raportit. Luonnontieteiden opiskelu on opettanut arvostamaan tieteellistä työtä, jonka tunnusmerkkejä ovat muun muassa täsmällisyys, ristiriidattomuus, avoimuus ja kriittisyys. Olen kokemuksen kautta havainnut, että nykypäivänä asioiden selkeä esittäminen on tärkeää myös muualla kuin tieteellisessä työssä.

Kiitän professori Tapio Rantalaa korvaamattomasta avusta ja mahdollisuudesta työskennellä vaativan tutkimuksen parissa kolmena vuotena. Lisäksi diplomityöhön liittyen haluan kiittää työtovereitani ketään erikseen nimeämättä. Diplomityön rahoituksesta kiitos Fysiikan laitokselle ja Tampereen teknillisen yliopiston tukisäätiölle.

Diplomityön laskennallinen osuus on suoritettu CSC:n, eli Tieteen tietotekniikan keskuksen, ja TTY:n Linux-laskentapalvelimilla.

Tampereella perjantaina 30.11.2012

Toni Ylenius

`toni.ylenius@iki.fi`

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	1
2. VAN DER WAALS -ILMIÖ	3
2.1 Sähköinen vuorovaikutus ja kemiallinen sidos	3
2.2 Dipoli-dipoli-vuorovaikutus	4
2.3 Van der Waals -vuorovaikutus	4
2.4 Potentiaalienergiäkäyrä ja Born–Oppenheimer-approksimaatio	5
3. AALTOFUNKTIO- JA MATRIISIFORMALISMI	6
3.1 Schrödingerin aaltoyhtälö	6
3.2 Vetymolekyyli	7
3.3 Staattinen ja dynaaminen korrelaatio	8
3.4 Vaihtovuorovaikutus ja Slaterin determinantti	8
3.5 Matriisiformalismi	8
3.6 Hartree–Fock-yksielektronikuva ja itseytyvät menetelmät	9
3.7 Konfiguraatiovuorovaikutus	10
4. TIHEYSFUNKTIONAALIFORMALISMI	12
4.1 Tiheysfunktionaaliteoria	12
4.2 Kohn–Sham-yhtälöt	12
4.3 Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalit	14
4.4 Van der Waals -funktionaali	14
4.5 PAW	15
5. KVANTTISTATISTIIKKA JA POLKUINTEGRAALIFORMALISMI	16
5.1 Odotusarvo ja tiheysmatriisi	16
5.2 Polkuintegraali	17
5.3 Metropolis Monte Carlo	19
5.4 Polkuintegraali–Monte Carlo	19
5.5 Otoskeskiarvo ja virhearvio	20
6. MENETELMÄT JA OHJELMISTOT	21
6.1 Gaussian	21
6.2 GPAW	21
6.3 PIMC	21
6.4 Van der Waals ja sovitukset	22
6.5 Vertailupotentiaalienergiäkäyrä	23
7. H ₂ VAN DER WAALS -EKSPONENTTI JA C ₆ -PARAMETRI	24
7.1 Konfiguraatiovuorovaikutuslasku	24
7.2 Langreth–Lundqvist-potentiaalikäyrät	25
7.3 Polkuintegraaliformalismien tulokset	27
7.4 Heliummolekyylin potentiaalikäyrä	27

8. MENETELMIEN VERTAILU	29
8.1 Potentiaalienergiakäyrät	29
8.2 Van der Waals -eksponentti	30
8.3 C_6 -kerroin	31
9. YHTEENVETO	32
LÄHTEET	33
LIITE 1: GAUSSIAN SYÖTETIEDOSTO	36
LIITE 2: GPAW SYÖTETIEDOSTO	37
LIITE 3: PIMC SYÖTETIEDOSTO	39
LIITE 4: GPAW:N UUDET VDW-OMINAISUUDET	40

TERMIT JA SYMBOLIT

α	”Van der Waals -eksponentti”
\hat{A}	Esimerkkioperaattori
a_0	Bohrin säde $\approx 5.2918 \cdot 10^{-11}$ m [1, s. 288]
$\beta = 1/(kT)$	Merkintä statistisessa fysiikassa
C_0 ja C_6	Van der Waals -vuorovaikutukset parametreja
c	Tilan indeksi CI:n summauksessa
DFT	Tiheysfunktionaaliteoria (engl. Density Functional Theory)
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys $\approx 8.8542 \cdot 10^{-12}$ F/m [2, s. 71]
E	Systeemin kokonaisenergia
E_C	Korrelaatioenergia
E_{XC}	Vaihto- ja korrelaatioenergia
E_{HF}	Hartree–Fock-energia
e	Alkeisvaraus $\approx 1.60218 \cdot 10^{-19}$ C [2, s. 71]
f	Jokin funktio
\hat{H}	Hamiltonin operaattori
HF	Hartree–Fock
$\hbar = h/(2\pi)$	Redusoitu Planckin vakio $\approx 1.0545 \cdot 10^{-34}$ J s [2, s. 71]
I, J	Ytimien indeksejä
i, j	Elektronien indeksejä
κ	Korrelaatiopituus
K	Kineettinen energia
\hat{K}	Kineettisen energian operaattori
k	Boltzmannin vakio $\approx 1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/K [2, s. 71]
L	Monte Carlo -askeleiden lukumäärä
LDA	Local-Density Approximation
M	Trotterin luku
m	Hiukkasen massa
m_e	Elektronin massa $\approx 9.1094 \cdot 10^{-31}$ kg [2, s. 71]
m_p	Protonin massa $\approx 1.6726 \cdot 10^{-27}$ kg [2, s. 71]
∇	Gradienttioperaattori $= \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right]$
∇^2	Laplacen operaattori
N	Ytimien lukumäärä
\mathcal{N}	Hiukkasten lukumäärä
\mathbf{n}	Elektronien lukumäärä
n	Tilan indeksi
PES	Potentiaalienergiapinta (engl. Potential Energy Surface)

PIMC	Polkuintegraali–Monte Carlo (engl. Path-Integral Monte Carlo)
R	Ytimien välinen etäisyys
R_a ja R_b	Sovitusparametreja
PAW	Projector-Augmented Wave
$\hat{\rho}$	Tiheysoperaattori
ρ	Tiheys
$\rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}'; \beta)$	Lämpötilan β tiheysmatriisi
r	Etäisyys
\mathbf{r}	Elektronin paikkakoordinaatti
\mathbf{r}_i	Elektronin tai hiukkasen indeksillä i paikka
\mathbf{R}	Ytimen paikkakoordinaatti
\mathcal{R}	\mathcal{N} :n hiukkasen paikkakoordinaatit
s	Polkuintegraalin polku
SCF	Itseytyvä menetelmä (engl. Self-Consistent Field)
SEM	Keskiarvon keskivirhe (engl. Standard Error of Mean)
svn	Lyhenne Subversion-versionhallinnasta
τ	Imaginäärinen aika-askel
T	Lämpötila Kelvineinä
t	Aika
U	Coulombin sähköinen potentiaali
V	Potentiaalienergia
V_{ext}	Systeemin ulkoinen potentiaali
V_{XC}	Vaihto- ja korrelaatiopotentiaali
\hat{V}	Potentiaalienergian operaattori
ϕ	Spinorbitaali
x, y, z	Paikkakoordinaatit
XC	Vaihto- ja korrelaatio (engl. Exchange-Correlation)
Ψ	Paikasta ja ajasta riippuva aaltofunktio
ψ	Ajasta riippumattoman aaltofunktio
Z	Ytimen järjestysluku
$\langle \cdot \rangle$	Odotusarvo

1. JOHDANTO

Materiaalitutkimus on tärkeä tieteenala ja se on mahdollistanut monet nykypäivän tekniset sovellukset. Materiaalifysiikassa ainetta tarkastellaan ytimien ja elektronien muodostamana kokonaisuutena, jossa elektronirakenne määrää lähes kaikki aineen ominaisuudet. Elektronirakenteen ymmärtämisen pohjana on moderni fysiikka, jonka avulla voidaan selittää monia silmälle näkymättömiä ilmiöitä.

Nykypäivän fysiikan tutkimus voidaan jakaa kokeelliseen, teoreettiseen ja laskennalliseen fysiikkaan. Tietokoneiden kehitys on mahdollistanut yhä laskennallisesti vaativampien ongelmien ratkaisun. Näistä kolmesta osa-alueesta laskennallinen fysiikka onkin kehittynyt lähivuosisikymmeninä tietokoneiden kehityksen myötä. Tietokoneilla tehdyt simulaatiot antavat uudenlaisen mahdollisuuden kokeilla teorioiden toimivuutta, selittää mittaustuloksia ja toisaalta kehittää uusia teorioita.

Tämä diplomityö keskittyy elektronirakenteen laskennalliseen mallintamiseen. Tarkoituksena on selvittää, kuinka hyvin Langreth–Lundqvist-funktionaali mallintaa van der Waals -vuorovaikutuksen. Tutkimuksessa käytetään GPAW-ohjelmistoon toteutettua Langreth–Lundqvist-funktionaalia. Funktionaalin toimivuutta verrataan Gaussian-ohjelmiston konfiguraatiovuorovaikutuslaskuihin ja tutkimusryhmän polkuintegraali–Monte Carlo -ohjelmiston laskuihin. Lisäksi vertailussa käytetään kahden The Journal of Chemical Physics -lehdessä julkaistua tutkimusta.

Menetelmän kykyä kuvata van der Waals -vuorovaikutus tutkitaan tarkastelemalla vetymolekyylin kahden vetyatomin välillä olevia vuorovaikutuksia ja tunnistamalla van der Waals -vuorovaikutus potentiaalikäyrästä. Kahden atomin väliseen vuorovaikutukseen liittyvät havainnot kuvaavat laskennallisen menetelmän kykyä mallintaa van der Waals -ilmiöitä myös suuremmissa systeemeissä. Vertailun vuoksi vastaava potentiaalikäyrän tutkimus tehdään myös heliummolekyylille, jossa van der Waals -vuorovaikutus on suhteellisesti merkittävämpi kuin vetymolekyylissä.

Ensiksi luvussa 2 esitellään van der Waals -ilmiö ja siihen liittyvät fysikaaliset käsitteet. Kolmessa seuraavassa luvussa käsitellään järjestyksessä aaltofunktioformalismi ja konfiguraatiovuorovaikutusmenetelmä (luku 3), tiheysfunktionaaliteoria ja Langreth–Lundqvist-funktionaali (luku 4), sekä kvanttistatistinen lähestymistapa polkuintegraali–Monte Carlo -menetelmällä (luku 5). Luvussa 6 käsitellään käytetyt ohjelmistot ja laskennallinen lähestymistapa. Seuraavaksi luvussa 7 esitetään lasketut dissosiaatiopotentiaalikäyrät ja saadut sovitusten parametrit. Luvussa 8

tarkastellaan tulosten perusteella van der Waals -ilmiön ilmenemistä laskennallisilla menetelmillä. Viimeisenä luvussa 9 on yhteenveto. Ylimääräisinä liitteinä on huomioita GPAW-ohjelmiston kehittymisestä van der Waals -funktionaaliin liittyen ja käytettyjen ohjelmistojen syötetiedostoja.

Teoreettisessa ja laskennallisessa atomifysiikassa käytetään atomiyksiköitä, ja niin myös tässä diplomityössä. Atomyksiköiden avulla yhtälöt voidaan esittää yksinkertaisemmin. Atomyksiköillä laskettaessa valitaan redusoitu Planckin vakio \hbar , elektronin massa m_e , alkeisvaraus e ja Coulombin lain vakio $4\pi\epsilon_0$ yksiköiksi, eli $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Vakio ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys. Tällöin pituuden yksikkö on Bohrin säde

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 5.2918 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (1.1)$$

ja energian yksikkö on Hartree

$$Ha = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \approx 27.212 \text{ eV}. \quad (1.2)$$

2. VAN DER WAALS -ILMIÖ

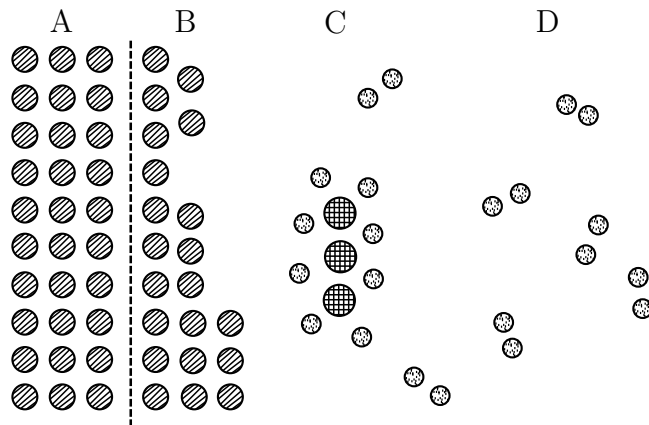
2.1 Sähköinen vuorovaikutus ja kemiallinen sidos

Suurin osa aineen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista ovat riippuvaisia sen elektronirakenteesta. Aineen elektronirakenteeseen vaikuttaa voimakkaimmin Coulombin sähköinen vuorovaikutus. Kahden varatun hiukkasen Coulombin vuorovaikutuksen potentiaalienergia atomiyksiköissä on

$$U(R) = \frac{q_1 q_2}{R}, \quad (2.1)$$

missä R on hiukkasten välinen etäisyys, q_1 ja q_2 ovat hiukkasten varaukset alkeisvarauksina, eli esimerkiksi ytimien järjestysluvut.

Systeemin elektronirakennetta voidaan osaltaan kuvata kemiallisilla sidoksilla, joilla on selkeä jaottelu. Kaksi tärkeää ja vahvaa atomien välistä kemiallista sidostyyppiä ovat kovalenttinen- ja ionisidos [3, s. 364]. Muita tärkeitä sidoksia ovat metallisidos ja molekyylien väliset dipoli-dipoli-sidokset sekä dispersiovoimat [4, s. 766–767].



Kuva 2.1: Aineen A, pinnan B, molekyylin C ja kaasun D välillä vaikuttavat erilaiset vuorovaikutukset.

Kuvassa 2.1 on kaavamainen piirros aineesta, sen pinnasta ja pinnan lähellä olevasta kaasusta. Kuvan aineen A sisäiset sidokset ovat ioni-, kovalenttisia- ja metallisidoksia riippuen aineen alkuaineista. Aineen pinnalla B vuorovaikutukset ovat monimutkaisia.

Dispersiivoimia kutsutaan Londonin dispersiivoimiksi tai van der Waals -voimiksi. Usein kuitenkin van der Waals -vuorovaikutuksella tarkoitetaan sekä pysyvien dipolien välistä dipoli-dipoli-vuorovaikutusta että Londonin dispersiivoimia [4, s. 767]. Van der Waals -vuorovaikutus vaikuttaa kuvassa 2.1 aineen pinnan B, molekyylin C sekä kaasun molekyylien välisiin potentiaaleihin.

2.2 Dipoli-dipoli-vuorovaikutus

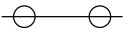
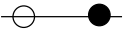
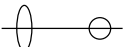

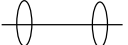
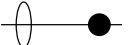
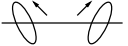

Dipoli-dipoli-vuorovaikutus on suhteellisen heikko ja esiintyy sähköisten dipolien välillä. Molekyylit joilla on dipolimomentti vetävät toisiaan puoleensa järjestäytyen elektrostaattisesti niin, että positiivisesti ja negatiivisesti varautuneet päät ovat lähemmäs. Dipolien välinen sähköinen potentiaali U on verrannollinen $1/R^3$:n, missä R on dipolien välinen etäisyys [3, s. 376].

2.3 Van der Waals -vuorovaikutus

Van der Waals -vuorovaikutus syntyy niin sanotusta dynaamisesta dipoli-dipoli-korrelaatiosta, joka on atomien elektronien keskinäistä korrelaatiota. Van der Waals -vuorovaikutus on ainoa vuorovaikutus, joka sitoo jalokaasuja. Vuorovaikutus esiintyy kaikkien atomien ja molekyylien välillä, mutta käytännössä se on niin heikko, että se havaitaan vain polaarittomien molekyylien välillä [3, s. 378].

Vuorovaikutuksen potentiaalin voidaan osoittaa olevan verrannollinen termiin $1/R^6$, missä R on atomien välinen etäisyys [1, s. 417]. Eksponentti voidaan myös johtaa tarkastelemalla dipolin synnyttämän dipolin dipoliin aiheuttamaa voimaa [3, s. 377]. Tässä mallissa atomin dynaaminen dipoli indusoi dipolin toiseen atomiin ja tästä aiheutuu dipolien välinen vuorovaikutus.

Kuvassa 2.2 on esitelty vuorovaikutusenergioiden eksponentteja. Van der Waals

	Varaus-varaus $\propto \frac{1}{R}$		Varaus-polaariton $\propto \frac{1}{R^4}$
	Varaus-dipoli $\propto \frac{1}{R^2}$		Dispersioenergia $\propto \frac{1}{R^6}$
	Dipoli-dipoli $\propto \frac{1}{R^3}$		Dipoli-polaariton $\propto \frac{1}{R^6}$
	Keesom-energia $\propto \frac{1}{R^6}$		Debye-energia $\propto \frac{1}{R^6}$

Kuva 2.2: Varauksien ja dipolien vuorovaikutusenergioiden eksponentteja [5, s. 36].

-vuorovaikutukseen liittyy kahden pysyvän dipolin Keesom-energia, yllä kuvattun

indusoidun dipolin ja pysyvän dipolin Debye-energia, ja hetkellisesti syntyneiden dipolien dispersioenergia.

2.4 Potentiaalienergiäkäyrä ja Born–Oppenheimer-approksimaatio

Vuorovaikutusta voidaan kuvata potentiaalienergiapinnan (PES) avulla. Potentiaalienergiapinta on systeemin koordinaattien – eli geometrian – funktio. Kahden atomin tapauksessa potentiaalienergiapinnan geometria voidaan rajoittaa yhteen koordinaattiin, eli atomien väliseen etäisyyteen. Tällöin potentiaalienergiapintaa kutsutaan potentiaalienergiäkäyräksi.

Potentiaalienergiapinnan paikalliset minimiit kuvaavat tasapainogeometrioita ja vastaavasti potentiaalienergiäkäyrän paikalliset minimiit kuvaavat tasapainoetäisyyksiä.

Born–Oppenheimer-approksimaatiossa elektronien ja ytimien liikettä tarkastellaan erikseen. Tällöin elektroneja tarkasteltaessa kaikki hiukkaset sisältävän systeemin tilojen ratkaisu yksinkertaistuu elektronien tilojen ratkaisuun ytimien staattisessa sähköisessä potentiaalissa [1, s. 249].

Born–Oppenheimer-approksimaation avulla saadaan muodostettua kaksiatomisen systeemin potentiaalienergiäkäyrä, kun systeemin kokonaisenergia ratkaistaan eri ytimien välisillä etäisyyksillä

3. AALTOFUNKTIO- JA MATRIISIFORMALISMI

3.1 Schrödingerin aaltoyhtälö

Yleisesti kvanttisysteemiä voidaan kuvata Schrödingerin aaltoyhtälön avulla. Schrödingerin yhtälö määrää kaikki systeemin ominaisuudet. Ytimistä ja elektroneista koostuvan kvanttisysteemin Schrödingerin aaltoyhtälö kirjoitetaan atomiyksiköissä

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

missä \hat{H} on Hamiltonin operaattori, Ψ on aaltoyhtälön toteuttava aaltofunktio, \mathbf{R} on N :n ytimen paikat, \mathbf{r} on \mathbf{n} :n elektronin paikat ja t on aika [1, s. 23].

Epärelativistisen kvanttisysteemin yleinen Hamiltonin-operaattori on

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(- \sum_I^N \frac{\nabla_I^2}{m_I} - \sum_i^n \nabla_i^2 \right) + \left(\sum_I^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) + V_{\text{ext}}, \quad (3.2)$$

missä m_I on ytimen massa atomiyksiköissä, \mathbf{n} on elektronien lukumäärä, N on ytimien lukumäärä, Z on ytimen järjestysluku, r indeksissä merkittyjen hiukkasten välinen etäisyys, i, j, I ja J ovat indeksejä ja termi V_{ext} on ulkoinen potentiaali. Kolmas ytimien keskinäisen potentiaalienergian sisältävä termi voidaan jättää laskennassa huomiotta, ja lisätä lopuksi termiä vastaava potentiaalienergia tulokseen.

Silloin kun ulkoinen potentiaali V_{ext} ei riipu ajasta aiheuttaa aikariippuvuus Schrödingerin yhtälön (3.1) stationäärisen tilan ratkaisuun Ψ vain vaihetekijän [1, s. 24]

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})e^{iEt}, \quad (3.3)$$

missä ψ on ajasta riippumaton aaltofunktio ja energia E on Schrödingerin yhtälön ratkaisun ominaisarvo. Tällöin ψ toteuttaa ajasta riippumattoman Schrödingerin aaltoyhtälön [6, s. 4]

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Aaltoyhtälön toteuttavaa ominaisfunktiota kutsutaan myös ominaistilaksi.

Aaltofunktiolle käytetään usein Diracin braket-merkintää, jolloin integraalia merkitään

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.5)$$

missä \hat{A} on operaattori ja $\psi^*(\mathbf{r}) = \langle \psi |$ on aaltofunktion $\psi(\mathbf{r}) = |\psi\rangle$ kompleksikonjugaatti.

3.2 Vetymolekyylä

Vetyatomi on yksinkertainen protonista ja elektronista koostuva systeemi. Se on yksi harvoista kvanttisysteemeistä, jonka tilat voidaan ratkaista analyttisesti. Vetymolekyylä koostuu kahdesta toisiinsa kovalenttisesti sitoutuneesta vetyatomista.

Vetymolekyylin Hamiltonin operaattori on

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2m_p} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \\ & - \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right), \end{aligned} \quad (3.6)$$

missä m_p on protonin massa, ∇_A sekä ∇_B ovat gradientteja protonien koordinaattien suhteen, ∇_1 sekä ∇_2 ovat gradientteja elektronien koordinaattien suhteen, r_{A1} , r_{B2} , r_{B1} sekä r_{A2} ovat elektronien ja protonien välisiä etäisyyksiä, r_{12} on elektronien välinen etäisyys ja R on protonien välinen etäisyys. Gradientin toinen potenssi tunnetaan myös Laplacen operaattorina, joka on karteesisissa koordinaateissa

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.7)$$

Vetymolekyylin Schrödingerin yhtälö ei ole analyttisesti ratkaistavissa Hamiltonin operaattorissa esiintyvän elektronikorrelaation vuoksi. Aaltoyhtälön ratkaisua voidaan yksinkertaistaa Born–Oppenheimer-approksimaatiolla, ja tällöin Hamiltonin operaattori (3.6) yksinkertaistuu muotoon

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \\ & - \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Approksimaatiosta huolimatta myös kyseisellä operaattorilla Schrödingerin aaltoyhtälön analyttinen ratkaisu on mahdotonta operaattorin monimutkaisuuden vuoksi.

3.3 Staattinen ja dynaaminen korrelaatio

Elektronien välisen korrelaation vuoksi monielektronisten kvanttisysteemien operaattorit ovat monimutkaisia. Korrelaation aiheuttaa elektronien välinen hylkivä Coulombin vuorovaikutus.

Elektronien korrelaatiot voidaan jakaa kahteen tyyppiin. Korrelaation sanotaan olevan staattista, kun elektronit ovat etäällä toisistaan esimerkiksi eri atomeissa. Tätä korrelaatiotyyppiä kutsutaan myös A–B-korrelaatioksi. Dynaamista korrelaatiota esiintyy elektronien välillä, kun ne ovat lähekkäin ja ne vuorovaikuttavat Coulombin vuorovaikutuksen kautta toistensa dynamiikkaan.

Van der Waals -vuorovaikutus on dynaaminen korrelaatiovuorovaikutus, jossa elektronit ovat etäällä toisistaan.

3.4 Vaihtovuorovaikutus ja Slaterin determinantti

Toinen elektroneihin liittyvä korrelaatioilmiö on vaihtovuorovaikutus, joka seuraa Paulin kielto säännöstä [1, s. 227]. Vaihtovuorovaikutus otetaan huomioon antisymmetrisoimalla koko systeemin aaltofunktio elektronien vaihdon suhteen. Se voidaan tehdä käyttäen Slaterin determinanttia

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) & \phi_b(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_a(\mathbf{r}_2) & \phi_b(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_a(\mathbf{r}_n) & \phi_b(\mathbf{r}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}, \quad (3.9)$$

missä ϕ_u :t ovat ortonormaaleja spinorbitaaleja, joiden indeksit a, b, \dots, n määrittelevät myös spinin sisältävän tilan [1, s. 289].

3.5 Matriisiformalismi

Schrödingerin yhtälön ratkaisumenetelmät voidaan jakaa karkeasti kahteen eri luokkaan. Ensimmäisen lähtökohtana on differentiaaliyhtälön diskretisointi erotuosa-määriksi, ja toisen differentiaaliyhtälön kirjoittaminen matriisiyhtälöksi kantafunktioiden avulla.

Aaltofunktio voidaan esittää Hamiltonin operaattorin ominaistilojen summana, koska ominaistilat muodostavat täydellisen joukon [7, s. 96]

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i \varphi_i, \quad (3.10)$$

missä C_i on ominaisfunktion φ_i liittyvä kerroin. Olettamalla, että ominaistilat ovat

ortonormeerattuja ja sijoittamalla edellinen yhtälö Schrödingerin yhtälöön (3.4) saadaan

$$\begin{aligned}
\sum_i C_{in} \hat{H} \varphi_i &= E_n \sum_i C_{in} \varphi_i \\
\int \varphi_m^* \sum_i C_{in} \hat{H} \varphi_i &= \int \varphi_m^* E_n \sum_i C_{in} \varphi_i \\
\sum_i C_{in} \int \varphi_m^* \hat{H} \varphi_i &= E_n \sum_i C_{in} \int \varphi_m^* \varphi_i \\
\sum_i C_{in} \int \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_i \rangle &= E_n \sum_i C_{in} \langle \varphi_m | \varphi_i \rangle.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Tämä voidaan kirjoittaa matriisiyhtälöksi

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}, \tag{3.12}$$

missä

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle & \cdots \\ \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \tag{3.13}$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle & \cdots \\ \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{3.14}$$

ja

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots \\ C_{21} & C_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \tag{3.15}$$

Matriisiyhtälö voidaan ratkaista esimerkiksi ominaisarvohajotelman avulla.

3.6 Hartree–Fock-yksielektronikuva ja itseytyvät menetelmät

Tässä tutkimuksessa käsitellään *ab initio* -laskumenetelmiä, joissa laskentamallit rakennetaan peruseriaatteista. Niiden vastakohta on semiempiiriset laskumenetelmät, joissa käytetään kokeellisia eli empiirisiä, mittaustuloksia yhtälöiden parametrien sovittamiseen. *Ab initio* -menetelmät ovat kuitenkin laskennallisesti vaativampia kuin empiiriset menetelmät.

Yksihiukkas-spin-orbitaalit, jotka antavat parhaan n -elektroni-Slaterin determinantin ψ saadaan variaatiolaskennalla, missä minimoidaan Rayleigh-suhde [1, s. 289]

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}. \tag{3.16}$$

Tällöin saadaan Hartree–Fock-yhtälöt[1, s. 528–531]

$$f_1\psi_n(\mathbf{r}_1) = E_n\psi_n(\mathbf{r}_1), \quad (3.17)$$

missä Fock–operaattori

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(\mathbf{r}_1)K_u(\mathbf{r}_1)\} \quad (3.18)$$

ja u käy miehitettyjen spinorbitaalien yli. Operaattorit J_u ja K_u ovat muotoa

$$J_u(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_1) = \left\{ \int \phi_u^*(\mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_a(\mathbf{r}_1) \quad (3.19)$$

ja

$$K_u(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_1) = \left\{ \int \phi_u^*(\mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_u(\mathbf{r}_1) \quad (3.20)$$

Silloin kun systeemissä on parillinen määrä elektroneja voidaan ratkaisujoukkoa rajoittaa siten, että kaksi elektronia miehittää saman avaruudellisen orbitaaliosan ja tätä kutsutaan RHF-menetelmäksi (engl. restricted Hartree–Fock). Toisaalta jos kaikille spinorbitaaleille lasketaan omat avaruudelliset orbitaaliosat kutsutaan tätä UHF-menetelmäksi (engl. unrestricted Hartree–Fock).

Hartree–Fock-menetelmä ei ota huomioon korrelaatiovuorovaikutuksia. On muita tarkkoja menetelmiä, jotka ottavat korrelaatiovuorovaikutukset huomioon. Korrelaatioenergia määritellään

$$E_C = E - E_{\text{HF}}, \quad (3.21)$$

missä E on tarkan menetelmän energia.

3.7 Konfiguraatiovuorovaikutus

Konfiguraatiovuorovaikutus, lyhennettynä CI, ottaa huomioon myös elektroni–elektronikorrelaation.

Menetelmässä keskimääräistettyyn elektroni–elektroni-vuorovaikutukseen perustuvaa Hartree–Fock-menetelmän aaltofunktiota pyritään korjaamaan ottamalla mukaan yksinkertaisesti, kaksinkertaisesti ja moninkertaisesti virittyneet determinantit. Eri tavoin viritetyt konfiguraatiot muodostavat täydellisen kantajoukon, jonka avulla voidaan muodostaa korreloitunut aaltofunktio.

$$\psi = \sum_c C_c \psi_c, \quad (3.22)$$

missä c on valitut konfiguraatiot. Aaltofunktio ψ_0 on Hartree–Fock-aaltofunktio ja ψ_c on konfiguraatiota c vastaava Slaterin determinantti.

Jos summaan (3.22) sisältyy kaikki systeemin aaltofunktioiden permutaatiot, eli aaltofunktiojoukko on täydellinen, niin menetelmää kutsutaan Full CI:ksi. Tällöin menetelmällä saatu aaltofunktio on tarkka.

4. TIHEYSFUNKTIONAALIFORMALISMI

4.1 Tiheysfunktionaaliteoria

Aaltofunktioformalismen menetelmille vaihtoehtoinen menetelmä on tiheysfunktionaaliteoria eli DFT (engl. Density Functional Theory). DFT-menetelmän perustana on elektronien todennäköisyystiheys. DFT-menetelmällä on kaksi etua Hartree–Fock-pohjaisiin menetelmiin verrattuna. Ensiksi DFT ottaa huomioon elektronien korrelaatioilmiöt, ja toiseksi se ei ole laskennallisesti kovin vaativa. DFT:tä voidaan käyttää satojen atomien kvanttisysteemien ratkaisuun.

DFT-menetelmän perustana on oivallus, että elektronisysteemin energia voidaan kirjoittaa elektronien todennäköisyystiheyden avulla [1, s. 316]. Tällöin elektronisysteemin ratkaisu muuttuu yhden vuorovaikuttamattoman elektronin systeemiksi, johon vaikuttaa efektiivinen potentiaali. Merkitään elektronien energiaa E elektronitiheyden funktionaalina $E[\rho]$, missä elektronitiheys ρ on paikkakoordinaatista \mathbf{r} riippuva suure $\rho(\mathbf{r})$.

4.2 Kohn–Sham-yhtälöt

Hohenberg ja Kohn todistivat vuonna 1964, että perustilan energia ja muut ominaisuudet ovat yksikäsitteisesti määrättävissä elektronitiheydestä [8]. Kohn ja Sham todistivat, että tarkka perustilan energia n -elektronin systeemille on

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (4.1)$$

missä spatiaaliset yksielektroniorbitaalit ψ_i , $i = 1, 2, \dots, n$ ovat Kohn–Sham-orbitaaleja, r_{I1} on etäisyys ytimestä I pisteeseen \mathbf{r}_1 sekä r_{12} on pisteiden \mathbf{r}_1 ja \mathbf{r}_2 välinen etäisyys. Hohenberg–Kohn-teoreeman mukaan energia E ja siten E_{XC} ovat elektronitiheyden funktionaaleja. Jälkimmäiselle ei kuitenkaan tiedetä tarkkaa analyttistä muotoa ja se täytyy approksimoida [1, s. 317].

Yhtälön ensimmäinen termi on vuorovaikuttamattomien elektronien kineettinen energia. Toinen termi on elektronin ja ytimen välisen vuorovaikutuksen energia. Kolmas termi vastaa kokonaisvarauksen sisäistä Coulombin vuorovaikutusta, ja vii-

meinen termi on vaihto- ja korrelaatioenergia, joka on myös tiheyden funktionaali. Vaihto- ja korrelaatioenergia ottaa huomioon elektronien vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutukset.

Tarkka perustilan elektronitiheys ρ pisteessä \mathbf{r} määritellään

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.2)$$

missä summa lasketaan kaikkien miehitettyjen Kohn–Sham-orbitaalien yli. Kohn–Sham-orbitaalit saadaan ratkaisemalla Kohn–Sham-yhtälöt, jotka voidaan johtaa variaatiomenetelmällä yhtälöstä (4.1) yhtälön (4.2) avulla [1, s. 318]. Kohn–Sham-yhtälöt fysielektroniorbitaaleille ovat muotoa

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (4.3)$$

missä ε_i on Kohn–Sham-orbitaalin ψ_i energia, ja vaihto- ja korrelaatiopotentiali V_{XC} on vaihto- ja korrelaatioenergian funktionaaliderivaatta

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}_1)]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}. \quad (4.4)$$

Kohn–Sham-orbitaalit ovat vuorovaikuttamattomien elektronien aaltofunktiota [9, s. 4].

Kohn–Sham-yhtälöt ratkaistaan itsestään. Alkuarvaukseksi valitaan tietty elektronitodennäköisyystiheys. Käyttämällä jotakin approksimaatiota funktionaaliselle riippuvuudelle E_{XC} tiheydestä lasketaan V_{XC} paikan \mathbf{r} funktiona. Tämän jälkeen Kohn–Sham-yhtälöistä ratkaistaan Kohn–Sham-orbitaalit. Saatujen orbitaalien avulla lasketaan uusi tiheys yhtälöstä (4.2). Edellä kuvattua prosessia toistetaan, kunnes systeemi suppenee ennalta valittujen raja-arvojen sisään. Lopuksi elektroninen energia ratkaistaan yhtälöstä (4.1).

Kohn–Sham-orbitaalit voidaan ratkaista numeerisesti tai ne voidaan ilmaista kantafunktiojoukon avulla. Jälkimmäisessä tapauksessa Kohn–Sham-yhtälöiden ratkaisu muuttuu kantafunktiojoukon kertoimien etsimiseksi. DFT-menetelmän laskennallinen vaativuus skaalautuu kantafunktioiden lukumäärän kolmanteen potenssiin ja DFT on menetelmänä tehokkaampi kuin HF, joka skaalautuu kantafunktioiden lukumäärän neljänteen potenssiin [1, s. 318]. DFT-menetelmä on kuitenkin liian laskennallisesti vaativa hyvin suurien systeemien ratkaisuun.

4.3 Vaihto- ja korrelaatiofunktioaalit

DFT-menetelmän suurin virhe aiheutuu vaihto- ja korrelaatioenergian approksimaatiosta [1, s. 319]. Vaihto- ja korrelaatioenergian funktioaalille E_{XC} on kehitelty useita eri approksimaatiota, joista yksinkertaisin on LDA (engl. Local Density Approximation).

LDA:ssa vaihto- ja korrelaatioenergiaa approksimoidaan yhtälöllä

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (4.5)$$

missä $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ on homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja korrelaatioenergia elektronia kohti. LDA siis käyttää homogeenisen elektronikaasun vaihto- ja korrelaatioenergiaa paikallisesti jokaisessa pisteessä riippumatta systeemistä. LDA on kuitenkin yllättävän tarkka kuvaamaan joitakin ominaisuuksia, kuten molekyylin rakennetta [1, s. 319].

Tiheyden epätasaisuus voidaan ottaa huomioon esimerkiksi lisäämällä varaustiheyden gradientti. GGA-funktioaalit (engl. Generalized Gradient Approximation) hyödyntävät sitä ja ovat muotoa

$$E_{XC}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (4.6)$$

missä $\nabla\rho(\mathbf{r})$ on kokonaisvaraustiheyden gradientti ja f jokin funktio [6, s. 14].

4.4 Van der Waals -funktioaali

LDA- ja GGA-funktioaalit eivät mallinna van der Waals -vuorovaikutusta. Vuorovaikutuksen kuvaamiseksi tarvitaan vaihto- ja korrelaatioenergian tiheysfunktioaali, joka sisällyttää vuorovaikutuksen, mutta toisaalta on riittävän yksinkertainen ettei laskennallinen vaativuus suurene.

Tutkimuksessa käytetään niin kutsuttua Langreth–Lundqvist-funktioaalia [10, 11, 12]. Funktioaalia käytettäessä vaihto- ja korrelaatioenergia on muotoa

$$E_{XC}[\rho] = E_X^{ZY} + E_C^0 + E_C^{nl}, \quad (4.7)$$

missä E_X^{ZY} on revPBE GGA-funktioaali [11, s. 3], E_C^0 korrelaatiofunktioaali, jota approksimoidaan LDA-funktioaalilla [11, s. 1], ja E_C^{nl} sisältää pitkän kantaman korrelaatiovuorovaikutukset [11, s. 1]. Yksinkertaisin muoto pitkän kantaman korrelaatioenergielle on

$$E_C^{nl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (4.8)$$

missä $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ on jokin funktio [12, s. 1]. Funktionaalin yleinen muoto on esitelty Dionin artikkelissa [12, s. 1].

4.5 PAW

Ydinten lähellä elektronin kineettinen energia on suuri ja aaltofunktio värähtelee paljon [13, s. 33]. Tämän mallintaminen vaatii tiheän integrointiverkon, mutta vain muutaman kantafunktion. Toisaalta sitovien elektronien aaltofunktio on tasainen, mutta korreloitunut. Tämän mallintamiseen tarvitaan enemmän kantafunktioita.

PAW (engl. Projector Augmented-Wave) DFT-menetelmä on yksi ratkaisu edellä kuvattuun ongelmaan. Menetelmä perustuu muunnokseen, jossa aaltofunktio muunnetaan numeerisesti edullisempaan muotoon [13, s. 35]. Numeerisesti edullinen aaltofunktio esitetään kantafunktioiden avulla. Fysikaaliset ominaisuudet voidaan laskea numeerisesti edullisesta aaltofunktiosta käänteismuunnoksen avulla.

PAW-menetelmässä käytetään frozen-core-approksimaatiota, jossa kuorielektro-
nien ei sallita virittyvän korkeaenergisemmille orbitaaleille.

5. KVANTTISTATISTIIKKA JA POLKUINTEGRAALIFORMALISMI

5.1 Odotusarvo ja tiheysmatriisi

Kun systeemi on vuorovaikutuksessa ympäristönsä kanssa, silloin se ei ole missään yksittäisessä ominaistilassa ψ_i , jolle Schrödingerin yhtälö (3.4) pätee, vaan niin sanotussa sekatilassa (engl. mixed state).

Tällöin systeemiin liittyvän suureen odotusarvo lasketaan systeemin tilojen jakauksen avulla. Termisessä tasapainossa tilan n miehitystodennäköisyys on $\exp(-E_n/(kT))$, missä k on Boltzmannin vakio ja T on lämpötila. Operaattorin \hat{A} odotusarvo voidaan määritellä

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle e^{-\beta E_n}, \quad (5.1)$$

missä $\beta = 1/(kT)$ ja

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (5.2)$$

on partitiofunktio. Operaattorimerkinnöin yhtälöt voidaan kirjoittaa yksinkertaisemmin

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}) \quad (5.3)$$

ja

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}). \quad (5.4)$$

Edellisten yhtälöiden operaattori $\exp(-\beta \hat{H})$ on tiheysoperaattori

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta \hat{H}}, \quad (5.5)$$

ja esimerkiksi $\langle \phi_n | \hat{\rho}(\beta) | \phi_n \rangle = e^{-\beta E_n}$, jotka molemmat muodot esiintyvät edellisissä yhtälöissä.

Määritellään koordinaattikannassa tiheysmatriisi

$$\begin{aligned} \rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}'; \beta) &= \langle \mathcal{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathcal{R}' \rangle \\ &= \sum_n \psi_n^*(\mathcal{R}) \psi_n(\mathcal{R}') e^{-\beta E_n}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

missä $\mathcal{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ on systeemin hiukkasten paikat ja \mathcal{N} on hiukkasten lukumäärä [14, s. 283]. Kun koordinaattikanta on kolmiulotteinen niin tiheysmatriisi on $6\mathcal{N} + 1$ muuttujan funktio. Koordinaattiesityksessä odotusarvo on (vertaa yhtälö (3.5)) [15, s. 7]

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \mathcal{R} | \hat{A} | \mathcal{R} \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathcal{R} d\mathcal{R}' \rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}'; \beta) \langle \mathcal{R} | \hat{A} | \mathcal{R}' \rangle \quad (5.7)$$

ja partitiofunktio

$$Z = \int d\mathcal{R} \rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}; \beta). \quad (5.8)$$

5.2 Polkuintegraali

Polkuintegraaliformalismia käyttäen kvanttifysikaalisille ilmiöille voidaan löytää intuitiivinen kuvaus klassisen mekaniikan laajennuksena.

Seuraava yksinkertainen tiheysmatriisien ominaisuus on polkuintegraalimenetelmien perusta. Kahden tiheysmatriisin tulo on tiheysmatriisi

$$\hat{\rho}(\beta_1 + \beta_2) = \hat{\rho}(\beta_1) \hat{\rho}(\beta_2). \quad (5.9)$$

Tulos voidaan saada rinnastamalla tiheysoperaattori Greenin funktioon [15, s. 4]. Tällöin koordinaattiesityksessä [15, s. 4]

$$\begin{aligned} \rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}'; \beta_1 + \beta_2) &= \langle \mathcal{R} | \hat{\rho}(\beta_1 + \beta_2) | \mathcal{R}' \rangle \\ &= \langle \mathcal{R} | \hat{\rho}(\beta_1) \hat{\rho}(\beta_2) | \mathcal{R}' \rangle \\ &= \int d\mathcal{R}'' \rho(\mathcal{R}, \mathcal{R}''; \beta_1) \rho(\mathcal{R}'', \mathcal{R}'; \beta_2). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Tämä on kahden tiheysoperaattorin konvoluutio [14, s. 283].

Kun tulo-ominaisuutta (5.9) käytetään M kertaa, saadaan lämpötilan T tiheysmatriisi lämpötilan TM tiheysmatriisien avulla. Siis operaattorimerkinnöin

$$e^{-\beta \hat{H}} = \left(e^{-\tau \hat{H}} \right)^M, \quad (5.11)$$

missä $\tau = \beta/M = 1/(kTM)$ on aika-askel. Tällöin vastaavasti kuin yhtälössä (5.10) saadaan diskreetti polkuintegraali koordinaattikannassa

$$\begin{aligned} \rho(\mathcal{R}_0, \mathcal{R}_M; \beta) &= \int \cdots \int d\mathcal{R}_1 d\mathcal{R}_2 \cdots d\mathcal{R}_{M-1} \rho(\mathcal{R}_0, \mathcal{R}_1; \tau) \rho(\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2; \tau) \cdots \rho(\mathcal{R}_{M-1}, \mathcal{R}_M; \tau) \\ &= \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{M-1} d\mathcal{R}_i \right) \prod_{i=1}^M \rho(\mathcal{R}_{i-1}, \mathcal{R}_i; \tau). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Vakiota M kutsutaan Trotterin luvuksi.

Systeemin \mathcal{N} :lle hiukkaselle Hamilton on $\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$ ja yhtälössä (5.12) esiintyvä tiheysmatriisi voidaan esittää [15, s. 10]

$$\begin{aligned}\rho(\mathcal{R}_{i-1}, \mathcal{R}_i; \tau) &= \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau(\hat{K} + \hat{V})} | \mathcal{R}_i \rangle \\ &= \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} e^{-\tau\hat{V}} e^{-\frac{\tau^2}{2}[\hat{K}, \hat{V}]} | \mathcal{R}_i \rangle \\ &\approx \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} e^{-\tau\hat{V}} | \mathcal{R}_i \rangle.\end{aligned}\quad (5.13)$$

Approksimaatiossa käytetään niin sanottua primitiiviapproksimaatiota, joka on operaattorimerkinnöin $e^{-\tau(\hat{K} + \hat{V})} \approx e^{-\tau\hat{K}} e^{-\tau\hat{V}}$. Kun M lähestyy ääretöntä, niin primitiiviapproksimaatio on tarkka Trotterin ekspansion perusteella [16, s. 545]

$$e^{-\beta(\hat{K} + \hat{V})} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left[e^{-\tau\hat{K}} e^{-\tau\hat{V}} \right]^M. \quad (5.14)$$

Yhtälöstä (5.13) saadaan [15, s. 11]

$$\begin{aligned}\rho(\mathcal{R}_{i-1}, \mathcal{R}_i; \tau) &\approx \int d\mathcal{R} \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} | \mathcal{R} \rangle \langle \mathcal{R} | e^{-\tau\hat{V}} | \mathcal{R}_i \rangle \\ &= \int d\mathcal{R} \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} | \mathcal{R} \rangle e^{-\tau V(\mathcal{R})} \langle \mathcal{R} | \mathcal{R}_i \rangle \\ &= \langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} | \mathcal{R}_i \rangle e^{-\tau V(\mathcal{R}_i)},\end{aligned}\quad (5.15)$$

missä ensimmäinen termi on vapaan hiukkasen tiheysmatriisi [15, s. 8]

$$\langle \mathcal{R}_{i-1} | e^{-\tau\hat{K}} | \mathcal{R}_i \rangle = (4\pi\lambda\tau)^{d\mathcal{N}/2} \exp \left[-\frac{(\mathcal{R}_{i-1} - \mathcal{R}_i)^2}{4\lambda\tau} \right], \quad (5.16)$$

missä $d = 3$ paikka-avaruuden ulottuvuuksien lukumäärä, $\lambda = \hbar^2/(2m)$ on diffuusiokerroin. Edellinen yhtälö pätevä vain, jos ehto $2\tau\lambda \ll L^2$ pätee, missä L on laskentakopin sivun pituus [15, s. 9]. Toisin sanoen τ :n liittyvän termisen aallonpituuden tulee olla laskentakopin sivua pienempi [14, s. 284].

Yhdistämällä yhtälöt (5.15) sekä (5.16) yhtälöön (5.12) saadaan

$$\begin{aligned}\rho(\mathcal{R}_0, \mathcal{R}_M; \beta) &\approx \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{M-1} d\mathcal{R}_i \right) \prod_{i=1}^M (4\pi\lambda\tau)^{-3\mathcal{N}/2} \exp \left[-\frac{(\mathcal{R}_{i-1} - \mathcal{R}_i)^2}{4\lambda\tau} - \tau V(\mathcal{R}_i) \right] \\ &= \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{M-1} d\mathcal{R}_i \right) (4\pi\lambda\tau)^{-3\mathcal{N}M/2} \exp \left\{ -\sum_{i=1}^M \left[\frac{(\mathcal{R}_{i-1} - \mathcal{R}_i)^2}{4\lambda\tau} + \tau V(\mathcal{R}_i) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (5.17)$$

Polkuintegraalin polku on jono konfiguraatioita $s = \{\mathcal{R}_0, \mathcal{R}_1, \dots, \mathcal{R}_M\}$ [14, s. 285].

5.3 Metropolis Monte Carlo

Moniulotteisen polkuintegraalin ratkaisemiseen ei yleensä voida käyttää perinteisiä integrointimenetelmiä. Kanonista kvanttistatistiikkaa noudattavien hiukkasten tiheysmatriisi saadaan käyttäen Metropolis Monte Carlo -menetelmää.

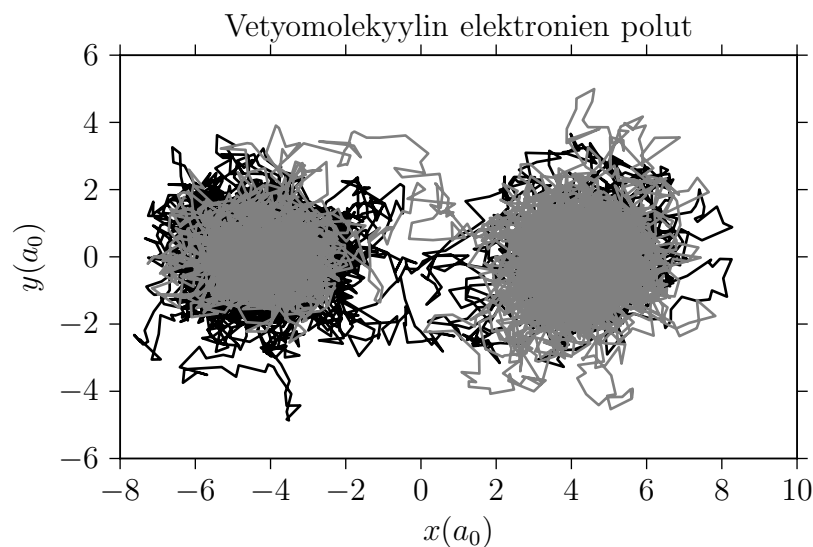
Metropolis Monte Carlossa toistetaan algoritmia, joka luo jonon polkuja $\{s_i\}$. Jokaisella askeleella aloitetaan polusta s_i ja jollakin algoritmilla arvotaan seuraava polku s_{i+1} . Jos siirto on edullinen, eli kokonaisenergia laskee niin siirto hyväksytään, muuten se hyväksytään todennäköisyydellä, joka riippuu siirron kokonaisenergian muutoksen suuruudesta. Jos siirtoa ei hyväksytä, niin uusi konfiguraatio on sama kuin edellinen.

Kattava selvitys algoritmin periaatteista löytyy Markku Leinon väitöskirjasta [17, s. 38–40].

5.4 Polkuintegraali–Monte Carlo

Polkuintegraalin (5.17) ratkaisu toteutettuna Metropolis Monte Carlo:lla on polkuintegraali–Monte Carlo -menetelmä eli PIMC. Menetelmän etuina on, että se sisällyttää luvussa 2 esitellyt korrelaatiovuorovaikutukset ja sillä on mahdollista simuloida äärellisen lämpötilan systeemejä [17, s. 33]. Molemmat ominaisuudet ovat poikkeuksellisia moneen yleisesti käytössä olevaan kvanttifysiikan tai -kemian laskumenetelmään verrattuna.

Kuvassa 5.1 on esitetty vety molekyylin elektronien polut erään Monte Carlo -simulaation päätteeksi.



Kuva 5.1: Vety molekyylin elektronien polut, kun vetyatomien välinen etäisyys $R = 8.5 a_0$ ja Trotterin luku $M = 8421$.

5.5 Otoskeskiarvo ja virhearvio

Polkuintegraali–Monte Carlo -menetelmän suureen odotusarvo saadaan keskiarvona Monte Carlo -askeleiden suureen odotusarvosta

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \langle \hat{A}_i \rangle, \quad (5.18)$$

missä L on Monte Carlo -askeleiden lukumäärä ja $\langle \hat{A}_i \rangle$ on suureen odotusarvo yhdellä Monte Carlo -askeleella.

Monte Carlo -menetelmän stokastisen luonteen vuoksi saadun tuloksen virhettä voidaan helposti arvioida. Keskiarvon keskivirhettä (engl. standard error of mean, SEM) käytetään usein tilastollisena virherajana

$$SEM = \sqrt{\frac{s^2}{L}}, \quad (5.19)$$

missä s^2 on näytteiden varianssi [15, s. 27]. Näytteiden ollessa korreloituneita tulee korrelaatio ottaa huomioon keskiarvon keskivirheessä seuraavasti

$$SEM = \sqrt{\frac{s^2 \kappa}{L}}, \quad (5.20)$$

missä κ on korrelaatiopituus. Korrelaatioajan yhtälö löytyy esimerkiksi Ilkka Kylänpään väitöskirjasta [15, s. 27].

Mitä enemmän Monte Carlo -askeleita suoritetaan sitä parempi stokastinen tarkkuus saavutetaan. Korrelaatiota voidaan vähentää jättämällä peräkkäisten tallennettavien arvojen väliin muutamia Monte Carlo -askeleita.

6. MENETELMÄT JA OHJELMISTOT

6.1 Gaussian

Konfiguraatiovuorovaikutuslaskut on tehty Gaussian-ohjelmiston versiolla G09RevA.01 [18]. Gaussian on laajasti käytetty kaupallinen ohjelmisto, jolla on pitkä historia. Ensimmäinen versio on julkaistu jo vuonna 1970. Ohjelmiston etuna on hyvin optimoidut laskurutiinit ja kantajoukot. Esimerkkisyöte tutkimuksessa käytetystä Gaussian-ohjelmiston syötteestä on liitteessä 1. Lisätietoa Gaussianin parametreista löytyy Gaussianin Internet-sivuilta [19].

Konfiguraatiovuorovaikutusohjelman toteuttaminen ei ole käytännössä monimutkaista. Tutkimukseen liittyvä vetymolekyylin potentiaalikäyrä laskettiin myös itse kirjoitetulla ohjelmalla, mutta sillä ei saavutettu vastaavaa numeerista tarkkuutta kuin Gaussian-ohjelmistolla.

6.2 GPAW

GPAW on reaaliavaruuden hilaa käyttävä PAW-ohjelmisto [20]. Se on kirjoitettu C- sekä Python-ohjelmointikielillä, ja sitä käytetään ASE-ohjelmiston (engl. Atomic Simulation Environment) osana. Ohjelmistoja käytetään niiden Python-rajapinna kautta. Liitteessä 2 on esimerkki tutkimuksessa käytetystä Python-tiedostosta.

Tutkimuksessa käytettiin GPAW-ohjelmiston svn-versiota r8149, joka on ohjelmiston version 0.9 kehitysversio, ja ASE-ohjelmiston svn-versiota r2185. Funktionaaleista käytettiin revPBE ja vdW-DFT, eli Langreth–Lundqvist-[12], funktionaaleja.

Tiheysfunktionaaliteorialaskut voidaan vastaavasti kuin Hartree–Fock-laskut tehdä rajoittamatta spinorbitaaleja (engl. spin-unrestricted), jolloin menetelmää kutsutaan spin-polaroiduksi. Toisaalta parilliset elektronit voidaan rajoittaa samaan spinorbitaaliin, jolloin menetelmä ei ole spin-polaroitu.

6.3 PIMC

Polkuintegraali–Monte Carlo -laskuihin käytettiin tutkimusryhmässä kehitettyä PIMC-ohjelmistoa. Sen ovat kirjottaneet Markku Leino ja Ilkka Kylänpää. Ohjelmiston esimerkkisyöte on esitelty liitteessä 3.

Ohjelmiston luonteen vuoksi tutkimuksessa käytettyä tarkkaa versiota ei voida

määritellä. Käytetyssä ohjelmistossa on käänösvaiheessa valittu seuraavat ominaisuudet: potentiaalin neliöinti (engl. Matrix Squaring) [15, s. 32–46] ja terminen energiaestimaattori [15, s. 22–23]. Energiaestimaattorina käytettiin myös niin kutsuttua viriaalia energiaestimaattoria [15, s. 23–25], mutta termisen estimaattorin todettiin tässä tapauksessa tuottavan tarkempia tuloksia.

PIMC-laskut ovat laskennallisesti kaikista vaativimpia, ja tutkimuksen tulosten tarkkuudella yhden energia-arvon laskeminen vei viikon yhdeltä prosessoriytimeltä.

6.4 Van der Waals ja sovitus

Van der Waals -vuorovaikutusta tutkittiin potentiaalienergiakäyrän avulla. Tutkittavan vetymolekyylin potentiaalienergiakäyrä on dissosiaatiopotentiaalikäyrä, joka on atomien irrottamiseen tarvittava energiamäärä E atomien etäisyyden R funktiona.

Molekyylin potentiaalienergiakäyrät laskettiin kolmella edellä kuvatulla ohjelmistolla. Saatujen potentiaalikäyrien muotoa kuvaava eksponentti α selvitettiin käyttämällä seuraavia potenssifunktiota

$$V_1(R) = -\frac{C_\alpha}{R^\alpha} + C_0, \quad (6.1)$$

$$V_2(R) = -\frac{C_\alpha}{R^\alpha} \text{ ja} \quad (6.2)$$

$$V_3(R) = -\frac{C_6}{R^6} + C_0, \quad (6.3)$$

missä C_α , α , C_6 ja C_0 ovat sovitettavia vakioita. Sovitefunktiot sovitettiin liukuvalla välillä $[R_a, R_b]$, missä R_a :a muutettiin ja R_b on suurin laskettu etäisyys. Tuloksena saatiin jokaiselle etäisyydelle R_a kolme parametria, jotka kuvaavat potentiaalin muotoa välillä $[R_a, R_b - 1]$.

Ennen sovituksia potentiaalienergiakäyrien arvot suurilla etäisyyksillä siirrettiin nolnaan. Siirtäminen tehtiin vähentämällä potentiaalikäyrästä muutaman kauimmaisen energia-arvon keskiarvo. Tämän vuoksi ensimmäisen sovitefunktion (6.1) C_0 parametri on lähes nolla. Käytännössä kuitenkin havaittiin, että ensimmäisen funktion sovittaminen toimi toista funktiota (6.2) paremmin. Tästä voidaan päätellä, että siirtämisestä huolimatta kaukana olevat potentiaalikäyrän arvot poikkesivat nollasta.

Kolmannella sovitefunktiolla (6.3) tutkittiin C_6 -parametria, jolle on löydettävissä artikkeleissa julkaistuja arvoja. Taulukkoon 6.1 on listattu Pauling ja Beachin variaationaalilla tarkastelulla ja Tkatchenkon tiheysfunktionaaliteorialla saadut vetymolekyylin C_6 -parametrin arvot [21, 22].

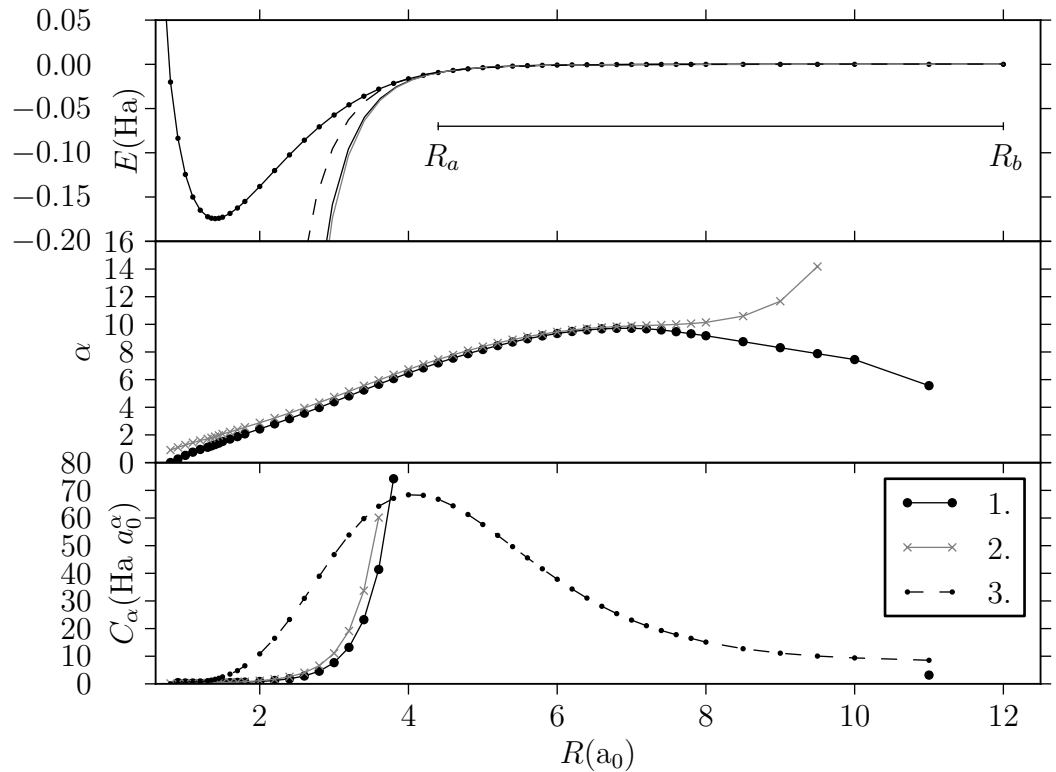
Taulukko 6.1: Julkaistuja vetymolekyylin C_6 -parametrin arvoja

C_6 (Ha a_0^6)	Julkaisu
6.49903	Pauling ja Beach [21, s. 688]
6.5	Tkatchenko [22, s. 3]

6.5 Vertailupotentiaalienergiäkäyrä

Vetymolekyylin variaatiomenetelmällä laskettu vertailupotentiaalienergiäkäyrä on julkaistu kahdessa Koloksen artikkelissa vuosina 1985 [23] ja 1992 [24]. Ensimmäisestä artikkelista on otettu energia-arvot etäisyyksillä $2.0 a_0 - 3.0 a_0$ ja $7.4 a_0 - 12.0 a_0$. Toisesta artikkelista on otettu tarkennetut energia-arvot etäisyyksillä $3.2 a_0 - 7.2 a_0$.

Kuvassa 6.1 on vertailupotentiaalikäyrä ja kaikilla kolmella sovitefunktiolla saadut soviteparametrien arvot. Kuvan keskimmäisestä kuvaajasta nähdään, että toisen sovitefunktion (6.2) sovitus on huonompi kuin ensimmäisen sovitefunktion (6.1), kun vetyatomien etäisyys on suuri.



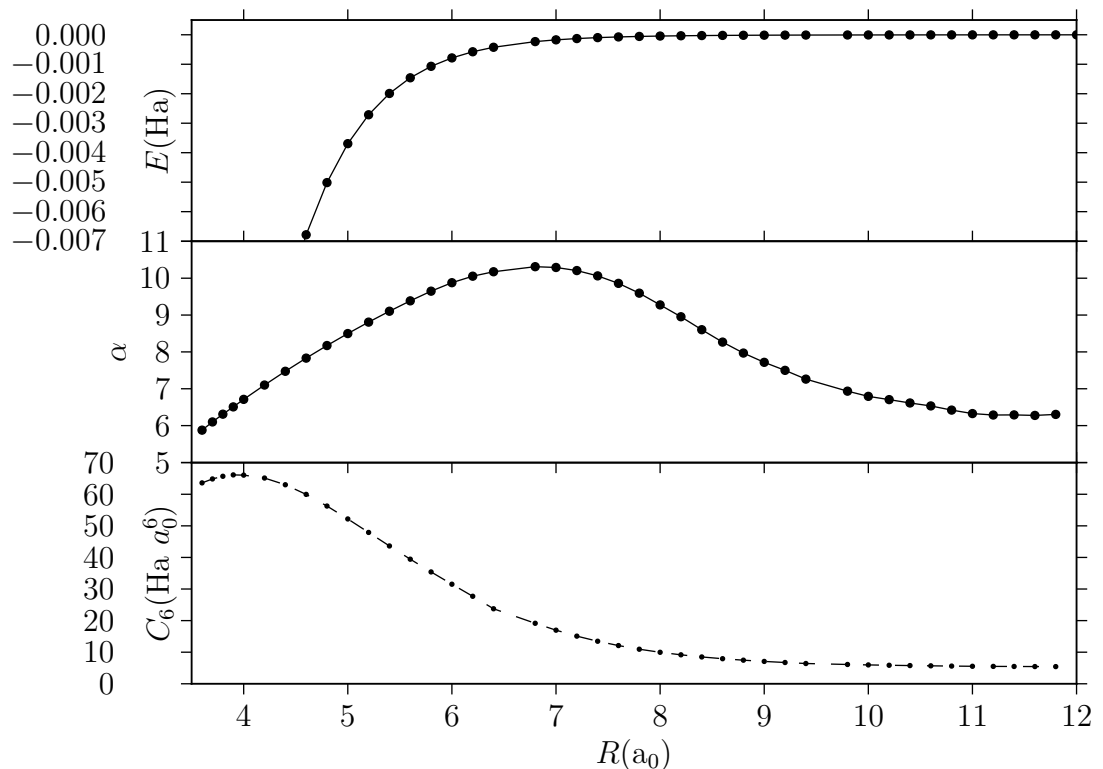
Kuva 6.1: Ylhäällä on vertailupotentiaalikäyrä ja $[R_a, R_b]$ välille sovitetut sovitefunktiot sovitefunktion 1. (6.1) ja 2. (6.2) α -parametri R :n funktiona. Alhaalla on kahden edellisen funktion, sekä funktion 3. (6.3) C_α parametri R :n funktiona. Funktion 3. tapauksessa parametri on C_6 .

7. H₂ VAN DER WAALS -EKSPONENTTI JA C₆-PARAMETRI

7.1 Konfiguraatiovuorovaikutuslasku

Gaussian-ohjelmistosta käytettiin CISD-menetelmää ja määriteltiin se Full CI-laskuksi. Oletuksena CISD-menetelmällä konfiguraatiovuorovaikutuksen yhtälöön (3.22) otetaan ensimmäisen ja toisen kerran virittyneet tilat. Periaatteessa käytettävän kannan on oltava täydellinen, jotta sillä voidaan mallintaa spinorbitaalit oikein. Kantana käytettiin cc-pV6Z-kantaa, jolla vetymolekyylin potentiaali saadaan kolmen desimaalin tarkkuudella [25, s. 7412]. Lisäksi tarkkuuden lisäämiseksi numeeristen integraalien katkaisurajoja laajennettiin.

Kuvassa 7.1 on Gaussian-ohjelmistolla laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä



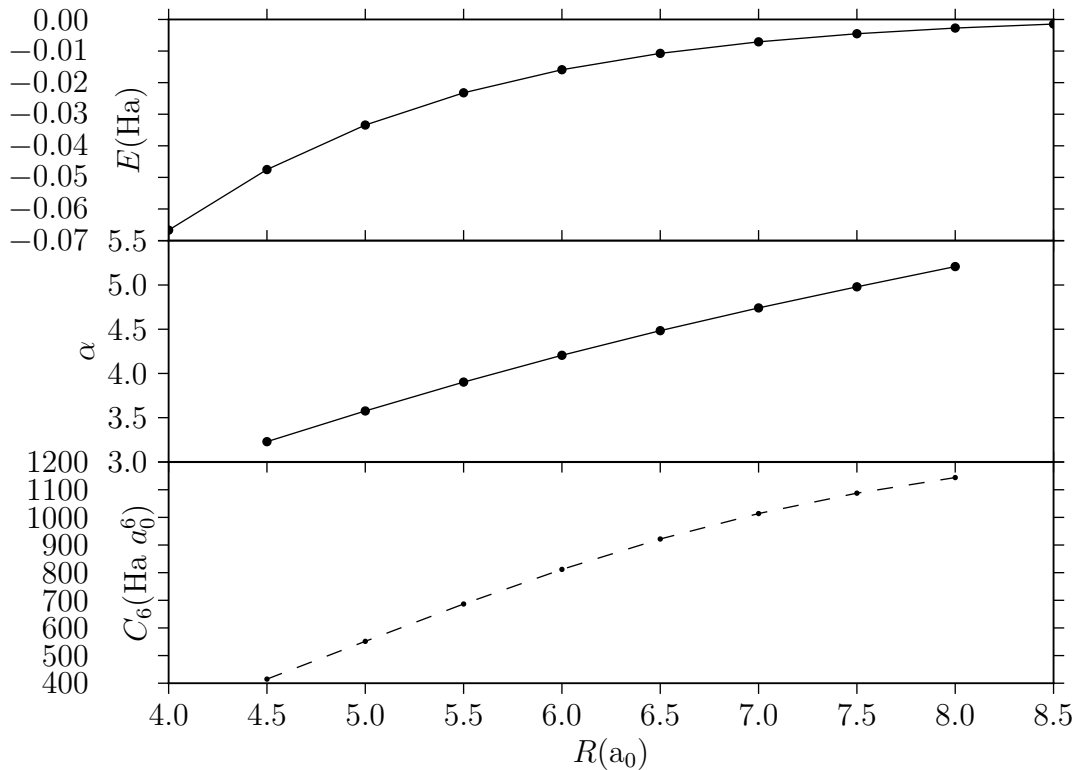
Kuva 7.1: Gaussian-ohjelmistolla laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.

ja siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.

7.2 Langreth–Lundqvist-potentiaalikäyrät

GPAW-laskuissa havaittiin, että käytetyn laskentakopin tulee olla suuri ettei potentiaalikäyrän muoto vääristy. Tästä huolimatta potentiaalikäyriin syntyi sahalaita, koska vetyatomit osuivat eri etäisyyksillä R eri kohtiin laskentaverkkoa ja tulokset vaihtelivat tämän mukaisesti.

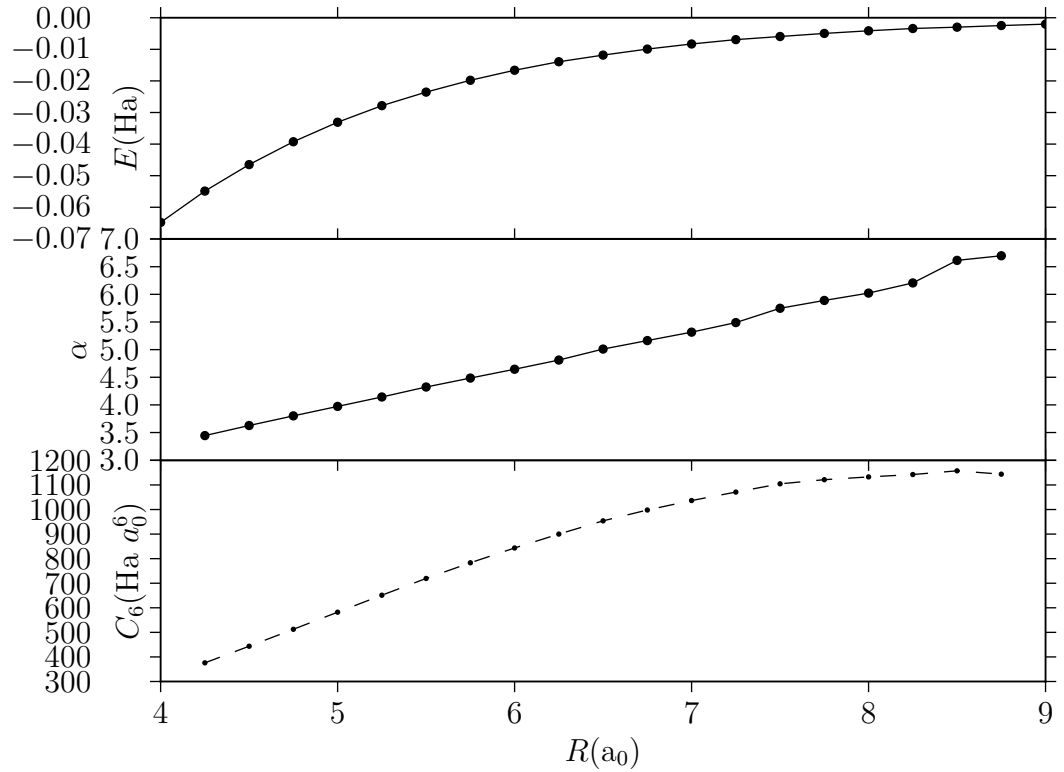
Kuvassa 7.2 on revPBE-funktionaalilla laskettu potentiaalienergiakäyrä ja siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.



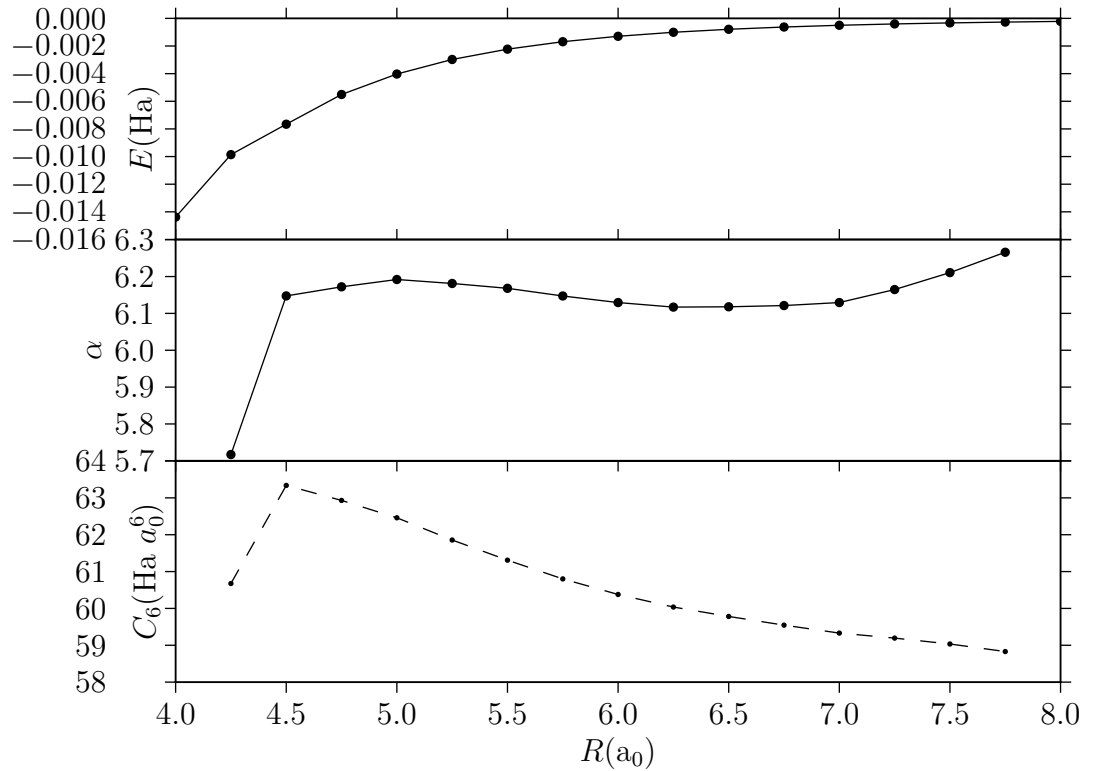
Kuva 7.2: *revPBE-funktionaalilla laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.*

Kuvassa 7.3 on van der Waals -funktionaalilla laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä ilman spin-polarointia (spin rajoitettu, engl. restricted) ja siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.

Kuvassa 7.4 on van der Waals -funktionaalilla laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä spin-polaroitu kanssa (spin-rajoittamaton engl. unrestricted) ja siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.



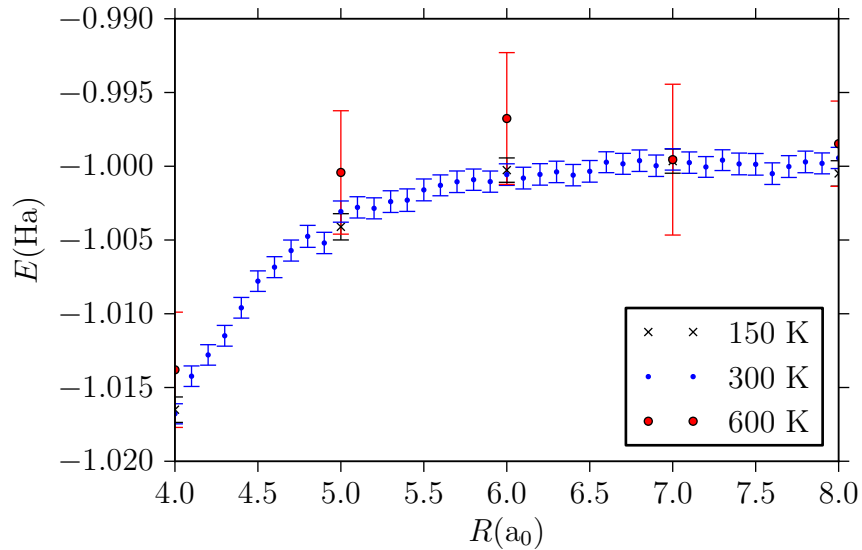
Kuva 7.3: *vdW-funktionaalilla laskettu spin-polaroimaton vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.*



Kuva 7.4: *vdW-funktionaalilla laskettu spin-polaroitu vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.*

7.3 Polkuintegraaliformalismien tulokset

PIMC-simuloinneissa Trotterin luvuksi valittiin $M = 65536$. Vertailun vuoksi vety-molekyylin potentiaalikäyrä laskettiin 150 K, 300K ja 600 K lämpötiloissa. Kuvassa 7.5 on osa kolmessa lämpötilassa lasketuista potentiaalienergikäyristä. Kuvasta nähdään, että 160K ja 300 K potentiaalikäyrien energia-ero on pieni. 600 K potentiaalikäyrän energia-arvot ovat selvästi suurempia.

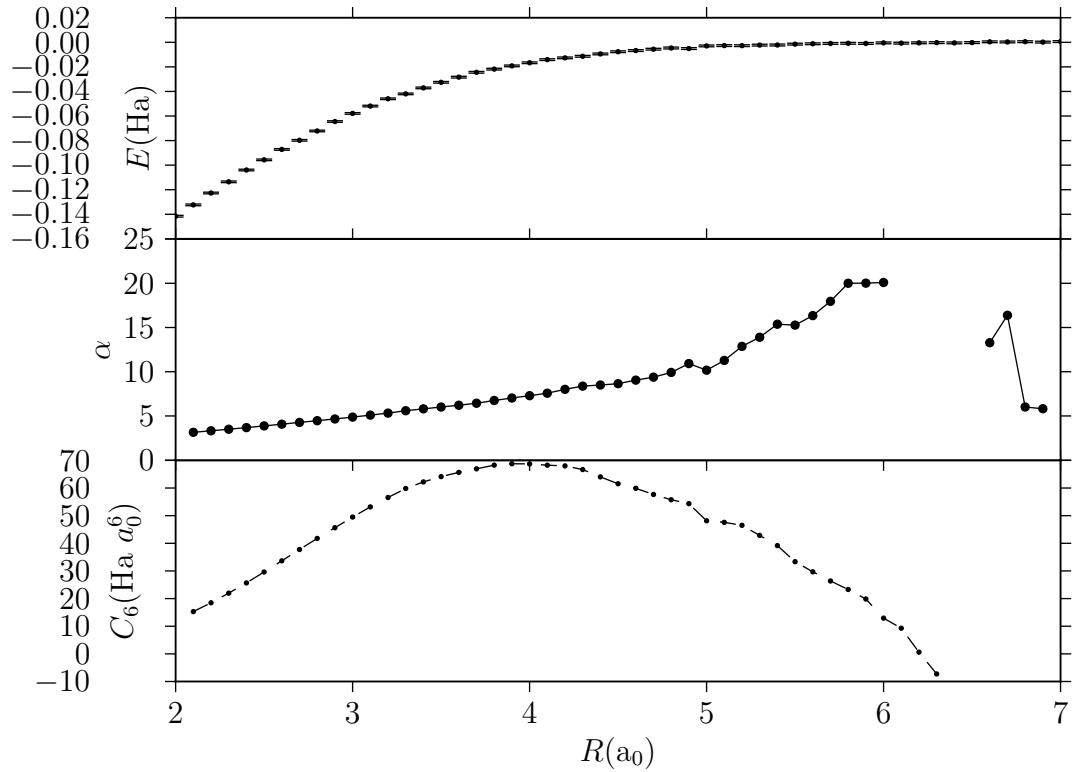


Kuva 7.5: Osa kolmessa lämpötilassa PIMC-menetelmällä lasketuista potentiaalikäyristä.

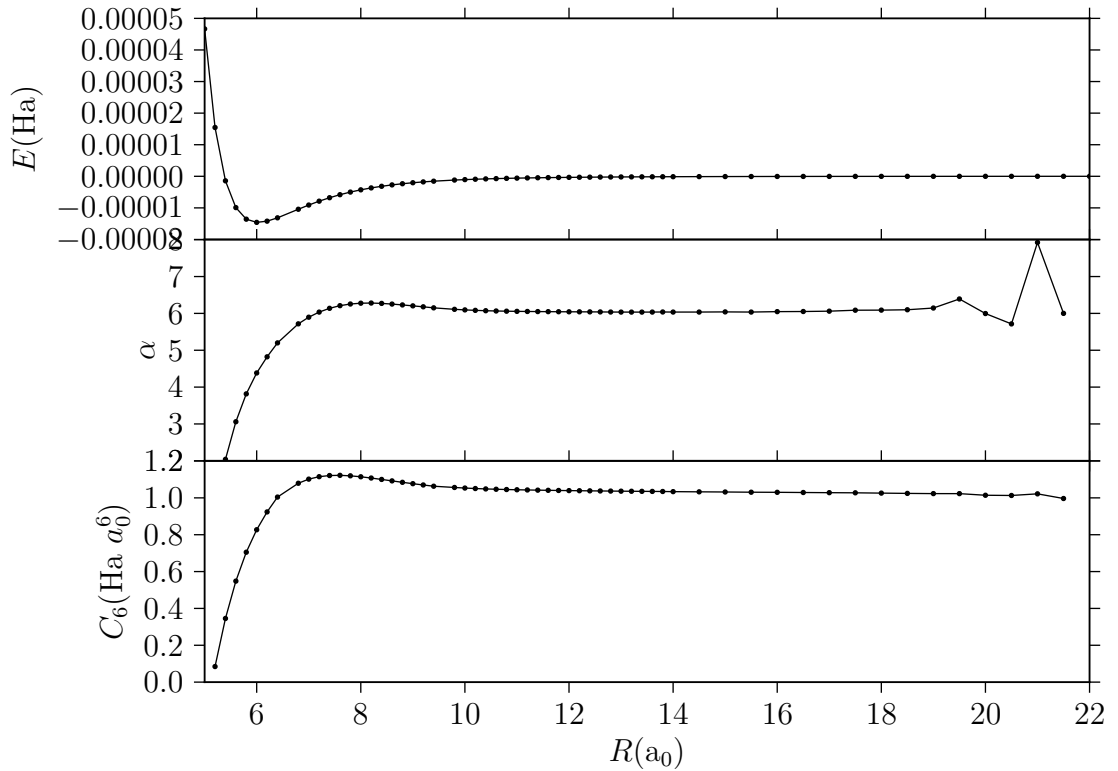
Suuremman lämpötilan simuloinnit konvergoituvat nopeammin tasapainotilaan, joten potentiaalikäyräsimuloinnin lämpötilaksi valittiin 300K astetta. Kuvassa 7.6 on saatu vety-molekyylin potentiaalikäyrä sekä siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.

7.4 Heliummolekyylin potentiaalikäyrä

Van der Waals -funktionaalin tutkimista varten laskettiin myös heliummolekyylin potentiaalikäyrä. Se tehtiin Gaussianin CI-menetelmänä ja kantana käytettiin cc-pV5Z-kantaa. Kuvassa 7.7 on laskettu heliummolekyylin potentiaalikäyrä ja siihen sovitettujen funktioiden (6.1) ja (6.3) kaksi parametria R :n funktiona.



Kuva 7.6: PIMC-menetelmällä laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.

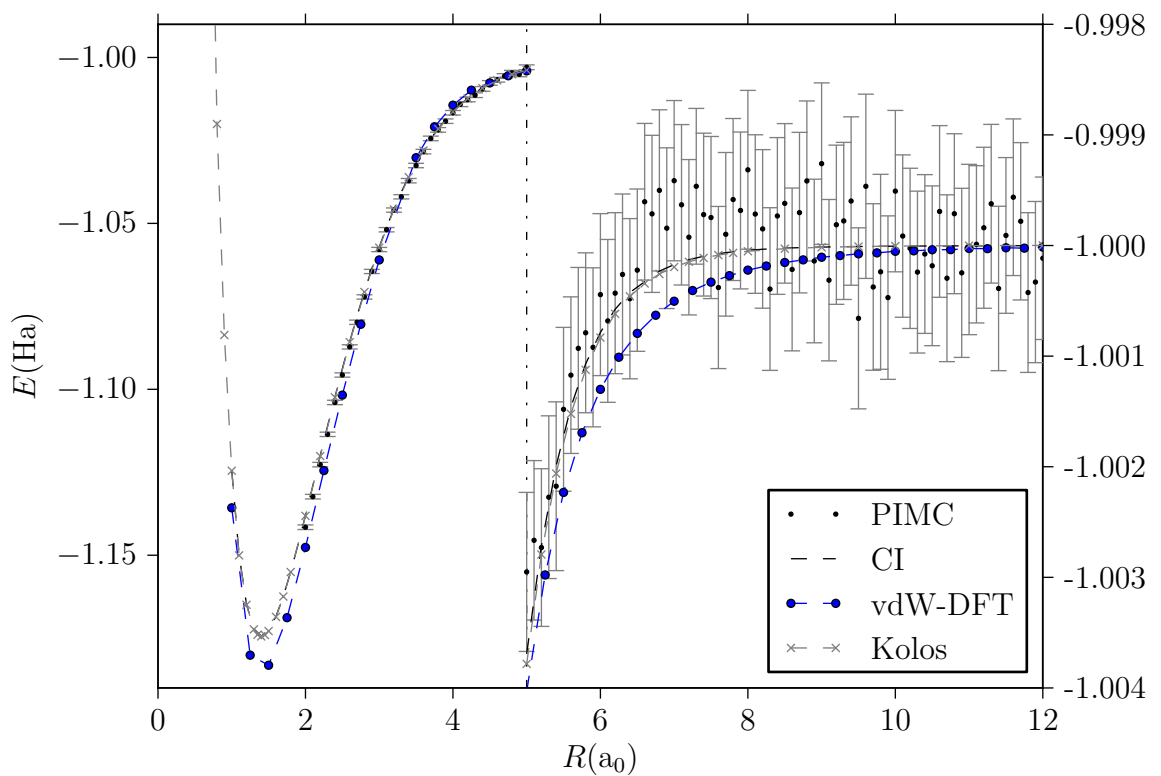


Kuva 7.7: Gaussianin CI-menetelmällä laskettu vetymolekyylin potentiaalikäyrä, sovitefunktion (6.1) α ja sovitefunktion (6.3) C_6 -parametri.

8. MENETELMIEN VERTAILU

8.1 Potentiaalienergiäkäyrät

Kuvassa 8.1 on esitetty kolmen käytetyn menetelmän vetymolekyylin potentiaalienergiäkäyrät sekä vertailupotentiaalikäyrä. GPAW:lla lasketuista potentiaalikäyristä on esitetty spin-polaroinnilla laskettu (kuva 7.4). Spin-polaroitu lasku on teoreettisesti polaroimatonta laskua oikeampi, kun vetymolekyylin atomit ovat etäällä toisistaan. Kuvasta nähdään, että vertailupotentiaalikäyrä ja CI-laskulla saatu potentiaa-

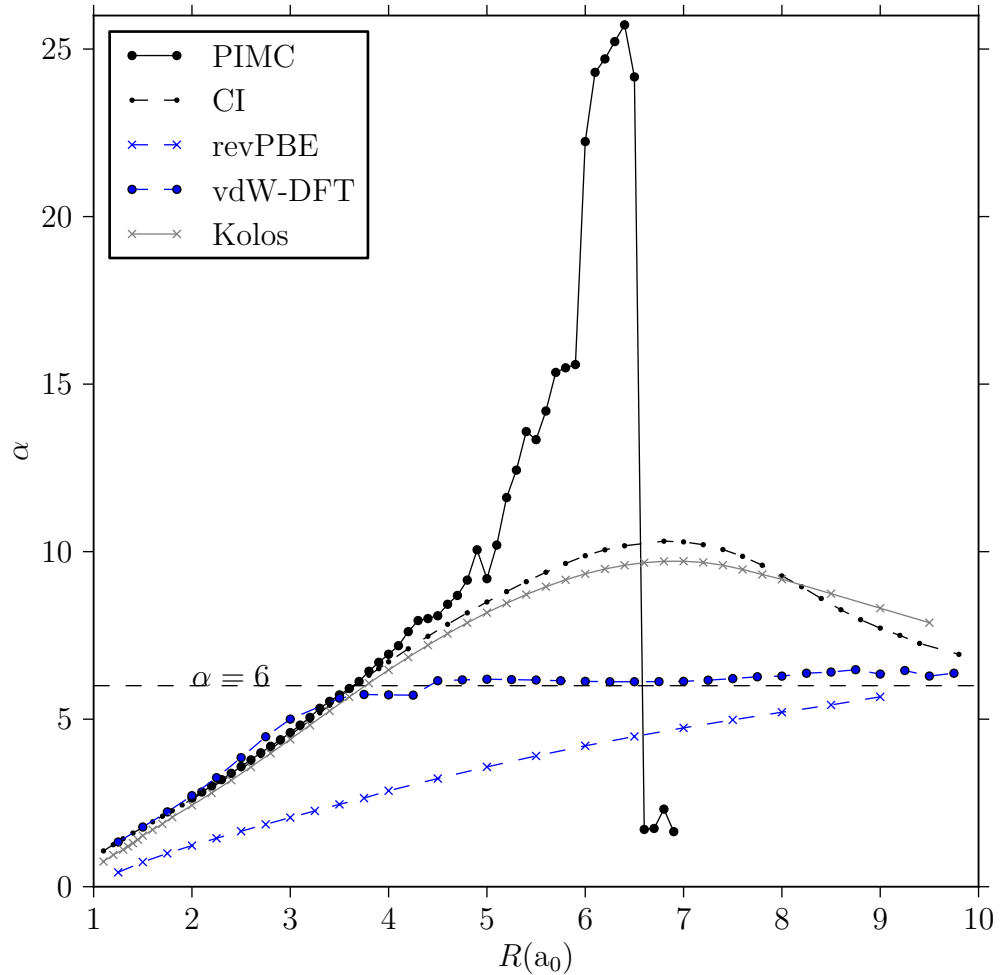


Kuva 8.1: Käytettyjen menetelmien potentiaalienergiäkäyrät ja vertailupotentiaalikäyrä.

likäyrä ovat hyvin samankaltaisia. GPAW:n potentiaalikäyrä yliarvio sidosenergiaa hieman. PIMC-laskun potentiaalikäyrä on virherajojen sisällä vertailupotentiaalikäyrän mukainen.

8.2 Van der Waals -eksponentti

Kuvassa 8.2 on esitetty kuvan 8.1 potentiaalikäyrien ja revPBE-funktionaalin potentiaalikäyrän α -parametrit etäisyyden R funktiona.



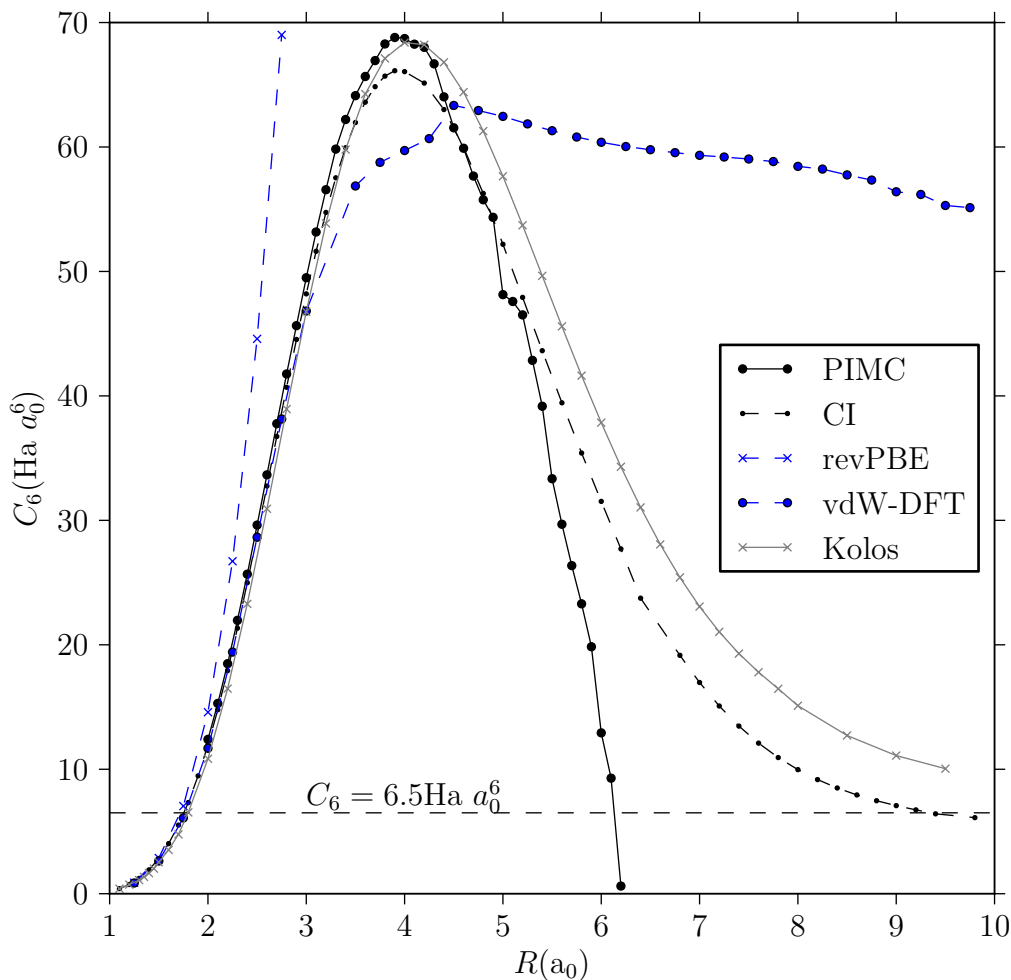
Kuva 8.2: Gaussian CI:n, Koloksen vertailupotentiaalikäyrän, GPAW spinpolaroidun ja PIMC laskujen α -parametrit.

Kuvasta nähdään, että vertailupotentiaalikäyrän, CI-laskun potentiaalikäyrän ja PIMC-laskun potentiaalikäyrän parametrit ovat yhtä suuria pienillä etäisyyksillä. Suurilla etäisyyksillä PIMC-menetelmän statistinen virhe vääristää parametrin arvoja. Voidaan kuitenkin olettaa, että tarpeeksi pitkillä PIMC-simuloinneilla α -parametrin arvot lähestyvät CI-laskun parametrin arvoja.

GPAW-laskun α -parametri asettuu arvoon kuusi. Tämä on teorian ennustama arvo ja tähän verraten van der Waals -funktioaali kuvaa hyvin teorian ennustaman käytöksen. Toisaalta nähdään, että funktioaali ei kuvaa vetymolekyylin kokonaisvuorovaikutusta yhtä hyvin kuin muut menetelmät.

8.3 C_6 -kerroin

Kuvassa 8.2 on esitetty kuvan 8.1 potentiaalikäyrien ja revPBE-funktionaalin potentiaalikäyrän C_6 -parametrit etäisyyden R funktiona.



Kuva 8.3: Gaussian CI:n, Koloksen vertailupotentiaalikäyrän, GPAW spinpolaroidun ja PIMC laskujen C_6 -parametrit.

Vastaavasti kuin α -parametrin kuvassa 8.2 vertailupotentiaalikäyrän ja CI-laskun parametrit ovat lähes vastaavat. Samoin PIMC-laskun parametrin arvo ei vastaa CI-laskun arvoja suurilla vetyatomien välisillä etäisyyksillä.

Sekä CI vertailupotentiaalikäyrän C_6 -parametrin arvo lähestyy taulukossa 6.1 listattuja julkaistuja arvoja, kun atomien välinen etäisyys suurenee. Muista menetelmistä poiketen GPAW-laskun C_6 -parametrin asettuu vakioarvoon 60. Käytös on vastaava kuin α -parametrilla.

9. YHTEENVETO

Langreth–Lundqvist van der Waals -funktionaalilla toteutetun GPAW-laskun vetymolekyylin potentiaalikäyrästä on selvästi nähtävissä $1/R^6$ verrannollisuus. Siis voidaan sanoa, että funktionaali kuvaa hyvin teorian ennustaman käytöksen. Toisaalta funktionaali ei mallinna vetymolekyylin kaikkia vuorovaikutuksia samalla tavalla, kuin konfiguraatiovuorovaikutus tai polkuintegraali–Monte Carlo, koska funktionaalilla saatu potentiaalikäyrä on erilainen kuin CI- ja PIMC-menetelmien potentiaalikäyrät (kuva 8.1).

Tulosten poikkeama johtuu siitä, että CI- ja PIMC-menetelmät mallintavat vetymolekyylin kovalenttisen sidoksen paremmin. Tästä seuraa myös se, että kovalenttinen sidos on nähtävissä näiden menetelmien sovitettujen parametrien vaihtelevana käytöksenä etäisyyksillä $2a_0 - 6a_0$ kuvissa 8.2 ja 8.3. Vetymolekyyli on siis van der Waals mallinnuskohteena haastava, koska van der Waals vuorovaikutus on kovalenttiseen sidokseen verrattuna hyvin heikko. Esimerkiksi heliummolekyylillä ei ole kovalenttista sidosta ja heliummolekyylin potentiaalikäyrästä sekä sovitettujen parametrien arvoista kuvassa 7.7 nähdään selvä $1/R^6$ verrannollisuus ilman sovitettujen parametrien vaihtelua.

PIMC-menetelmällä ei saatu kovin tarkkoja tuloksia, mutta kuvista 8.2 ja 8.3 voidaan nähdä, että menetelmä mallintaa vetymolekyylin vuorovaikutukset vastaavasti kuin konfiguraatiovuorovaikutus. Voidaan siis olettaa, että PIMC-menetelmällä saavutetaan CI-menetelmää vastaavat tulokset.

Toisella sovitusfunktioilla saadaan vetymolekyylin C_6 -parametrin arvoksi GPAW-laskun potentiaalienergiäkäyrästä 60 Ha a_0^6 , joka poikkeaa huomattavasti kirjallisuudessa julkaistusta arvoista (taulukko 6.1). CI-menetelmällä C_6 -parametrin arvo lähestyy julkaistuja arvoja suurilla etäisyyksillä ja GPAW-tulosten poikkeama voidaan nähdä GPAW:n vdW-DFT-funktionaalin puutteeksi.

On kuitenkin huomattava, että GPAW-ohjelmisto on kehittynyt tämän tutkimuksen aikana ja ohjelmistossa on tarjolla muutama uusi van der Waals -funktionaali, joiden tutkiminen on mielekästä jos ne poikkeavat periaatteiltaan Langreth–Lundqvist-funktionaalista. GPAW:n van der Waals mallintamiseen liittyvät muutokset on lisätty liitteessä 4.

LÄHTEET

- [1] Peter Atkins ja Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, neljäs painos, 2008.
- [2] Riitta Happonen, toim. *MAOL taulukot*. Kustannusosakeyhtiö Otava, kolmas painos, 2001.
- [3] Paul A. Tipler ja Ralph A. Llewellyn, toim. *Modern Physics*. Quebecor Printing, viides painos, 2008.
- [4] Steven S. Zumdahl. *Chemical Principles*. Houghton Mifflin Company, viides painos, 2005.
- [5] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, kolmas painos, 2011.
- [6] Tommi Kortelainen. Kaliumkloridin optisen absorptio laskennallinen mallintaminen. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Elokuu 2007.
- [7] Stephen Gasiorowicz. *Quantum Physics*. John Wiley & Sons, Inc, kolmas painos, 2003.
- [8] P. Hohenberg ja W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [9] Hannu-Pekka Komsa. *First-Principles Study of Nitrogen in GaAsN - Defects and Interfaces*. Väitöskirja, Tampere University of Technology, 2008.
- [10] Henrik Rydberg, Bengt I. Lundqvist, David C. Langreth, ja Maxime Dion. Tractable nonlocal correlation density functionals for flat surfaces and slabs. *Phys. Rev. B*, 62:6997–7006, Sep 2000.
- [11] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, ja B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for layered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 91:126402, Sep 2003.
- [12] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, ja B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004.
- [13] Peter E. Blöchl, Clemens J. Först, ja Johannes Schimpl. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials*, 26:33–41, Jan 2003.

- [14] David M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. *Reviews of Modern Physics*, 67(2):279–355, April 1995.
- [15] Ilkka Kylänpää. *First-principles Finite Temperature Electronic Structure of Some Small Molecules*. Väitöskirja, Tampere University of Tehnology, 2011.
- [16] H. F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 10:545–551, 1959.
- [17] Markku Leino. *Finite-Temperature Quantum Statistics of a Few Confined Electrons and Atoms — Path-Integral Approach*. Väitöskirja, Tampere University of Technology, November 2007.
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, ja D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [19] Gaussian Inc. Gaussian 09 user's reference. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm, viitattu 12.9.2012.
- [20] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, ja K. W. Jacobsen. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Phys. Rev. B*, 71:035109, Jan 2005.
- [21] Linus Pauling ja J. Y. Beach. The van der waals interaction of hydrogen atoms. *Phys. Rev.*, 47:686–692, May 1935.
- [22] Alexandre Tkatchenko ja Matthias Scheffler. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.*, 102:073005, Feb 2009.

- [23] Włodzimierz Kolos, Krzysztof Szalewicz, ja Hendrik J. Monkhorst. New born–oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 84(6):3278–3283, 1986.
- [24] Włodzimierz Kolos ja Jacek Rychlewski. Improved theoretical dissociation energy and ionization potential for the ground state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 98(5):3960–3967, 1993.
- [25] Kirk A. Peterson, David E. Woon, ja Jr. Thom H. Dunning. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. iv. the classical barrier height of the $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10):7410–7415, 1994.
- [26] Kyuho Lee, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, ja David C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, Aug 2010.
- [27] Jiří Klimeš, David R Bowler, ja Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, 2010.
- [28] Valentino R. Cooper. Van der waals density functional: An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B*, 81:161104, Apr 2010.

LIITE 1: GAUSSIAN SYÖTETIEDOSTO

Syötetiedoston ensimmäisessä tyhjään riviin päättyvässä osiossa määritellään laskun parametrit. Tässä tapauksessa FULL CI -laskulle määritellään yksiköiksi atomiyksiköt ja integraalien tarkkuutta lisätään hieman. Toinen osio on kommentti, ja kolmannessa osiossa määritellään molekyyli. Molekyylin määrittelyn alussa on kaksi lukua: kokonaisvaraus ja spin-multiplisiteetti.

Lisätietoja Gaussianin parametreistä löytyy Gaussianin kotisivuilta [19].

```
# SP CISD(FULL, MaxCyc=200, Conver=8)/cc-pV6Z UNITS(AU)
```

```
# INTEGRAL(ECPAcc=21, Acc2E=21)
```

```
H2 R = 1.4 a0 CI lasku
```

```
O 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

LIITE 2: GPAW SYÖTETIEDOSTO

Alla on suomeksi kommentoitu esimerkki python-tiedostosta, joka laskee argumenttina annetun potentiaalienergiakäyrän pisteen energian.

```
# coding=iso8859-1

import ase
from ase.parallel import paropen
import gpaw
import numpy as np
from gpaw.xc.vdw import FFTVDWFunctional
import sys

# Parametreja, joita käytetään kohta
a0 = 52.9177e-2 # Å
h = 0.13 # Å
precision = 1e-6 # eV # oletus 5e-4
vacuum = 7 # Å

# Ladataan vdW-funktionaali
vdw = FFTVDWFunctional(Nr = 2048)

# Ladataan H2-molekyyli
atoms = ase.Atoms(
    symbols = 'H2',
    positions = [(0.0, 0.0, 0.0), (2.0, 0.0, 0.0)],
    magmoms= [1.0, -1.0]) # Å

# Ladataan GPAW molekyylille. Tässä lasketaan spin-polaroitu tapaus.
calc = gpaw.GPAW(h = h, xc = vdw,
    convergence = {'energy' : precision}, spinpol=True)
atoms.set_calculator(calc)

for ind,arg in enumerate(sys.argv):
    if ind == 0:
        continue
    if ind == 1:
        R = float(arg)
        outfile = paropen('EH2-%05.2f_eV.dat' % R, 'w')
```

```
# Lasketaan uusi laskentakopin koko vacuum-arvoa käyttäen.
# Poimittu gpaw/cluster.py tiedostosta
cell = [ 0, 0, 0 ]
for dim in range(3):
    if dim == 0:
        Ltry = 2 * vacuum + R * a0
    else:
        Ltry = 2 * vacuum
    N = np.max([4, np.ceil(Ltry / h / 4.0) * 4])
    cell[dim] = N * h
atoms.set_cell(cell)
atoms.set_positions([(0.0, 0.0, 0.0), (R * a0, 0.0, 0.0)])
atoms.center()

# Lasketaan energia ja tallennetaan arvo
E = atoms.get_potential_energy();
outfile.write('%.16e\n' % E)

outfile.close()
```

LIITE 3: PIMC SYÖTETIEDOSTO

Alla on syötetiedosto, johon on oikealle puolelle kirjoitettu ylimääräiset selitteet. Selitteet eivät ole osa syötetiedostoa.

```
'H2 - B0'          # Otsikko
2 4                # Hiukkasten tyyppien lkm; hiukkasten kokonaislkm.
2 -1.0 1.0 1 65536 7 0 # per rivi: lkm, Z, m(au.), spin, Trotter, level,
2 1.0 1.0E100 1 1 1 0 # (0 = boltzmannon, 1 = fermion)
2                 # Kuinka montaa hiukkasta alusta laskien liikutetaan
100               # Otosväli
0.03 0            # Lämpötila, (0 = tau, 1 = T)
10000 100000     # Blokkeja, iteraatiota/blokki
100 33            # Paripot. dimensio (a0/100), neliöintien lukumäärä
300 300 300      # Lx, Ly, Lz : Laatikon koko
NumOfImages 0    # Kineettisten kuvien määrä
0 0.0            # 1 = siirtoliikutus käytössä, näiden %-osuus
```

LIITE 4: GPAW:N UUDET VDW-OMINAISUUDET

Tämänhetkinen GPAW:n kehitysversio on r9730. Tutkimuksessa käytetyn r8149 version jälkeen van der Waals:n liittyviä muutoksia versiohallinnan lokin perusteella on tehty seuraavasti

- r9244 Rn van der Waals radius
- r9222 van der Waals -laskujen optimointia
- r9211 van der Waals -laskujen korjaus NEB
- r9143, r8792, r8784, r8703, r8701, r8700, r8699, r8695 BEEF-vdW
- r8788 van der Waals -dokumentaation kehitys
- r8685 optPBE-vdW, optB88-vdW, C09-vdW
- r8684, r8683 C09-vdW
- r8682, r8681 optB88-vdW
- r8679, r8680 optPBE-vdW
- r8646 dokumentaation korjaus
- r8618, r8585 ASE vdW-päivitys

Tutkimuksessa käytetty funktionaali on ohjelmistossa nimellä vdW-DF. Yllä olevassa muutoslistassa on mainittu uudet van der Waals -funktionaalit, joihin liittyvät artikkeliviitteet on listattu alla

- vdW-DF2 [26],
- optPBE-vdW [27],
- optP88-vdW [27] ja
- optC09-vdW [28].