

Ionizačné energie prvkov H - Ne pomocou DFT

Michaela Rifliková

17. mája 2012

Obsah

1	DFT - minimalistický úvod	2
1.1	Čo je to DFT?	2
1.2	Hohenberg-Kohn teorémy	2
1.3	Kohn-Sham ansatz	4
2	Aplikácia DFT na výpočet ionizačných energií	6
2.1	Riešenie Kohn-Sham rovníc pre atómy	6
2.2	Spôsoby výpočtu ionizačných energií	7
2.3	Výsledky	7
	Záver	7
	Literatúra	9

1 DFT - minimalistický úvod

V tejto časti podávame stručný popis základov DFT. Cieľom je objasnenie hlavnej myšlienky a nie vyčerpávajúca botanika všetkých existujúcich odnoží a vylepšení DFT.

1.1 Čo je to DFT?

Základným kameňom Density Functional Theory (=teórie hustotového funkcionálu) je, že celá informácia o mnohočasticovom¹ interagujúcom systéme je uložená v $n_0(\mathbf{r})$, hustote základného stavu a že každá fyzikálna veličina systému je popísateľná ako funkcionál tejto hustoty $F[n_0]$. Namiesto s mnohočasticovou vlnovou funkciou $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ teda pracujeme s objektom neporovnateľne jednoduchším.

Teoretický základ položili Hohenberg a Kohn svojimi dvoma existenčnými teorémami. Tie dokazujú úlohu n_0 ako základnej premennej teórie a možnosť zostrojenia univerzálneho funkcionálu energie $E[n]$, ktorý je minimalizovaný práve n_0 .

Nanešťastie, teorémy nehovoria nič o tvare funkcionálov pre konkrétne elektrónové systémy. Tie je vo všeobecnosti veľmi ťažké zostrojiť a presné riešenia nie sú známe pre systémy pozostávajúce z viac ako jedného elektrónu. Tento problém rieši Kohn-Shamov ansatz, ktorý nám dáva metódu na zostrojenie užitočného približného funkcionálu základného stavu pre reálne (mnohoelektrónové) systémy.

1.2 Hohenberg-Kohn teorémy

Uvažujme elektrónový problém s hamiltoniánom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1)$$

Prvý člen je kinetická energia elektrónov² a posledný člen je Coulombova interakcia medzi elektrónmi. Prostredný člen je vonakjší potenciál, za ktorý v najjednoduchšom prípade považujeme Coulombovu interakciu medzi jadrami a elektrónmi. Interakciu jadier s jadrami zatiaľ neuvažujeme a pridáme ju neskôr.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \longleftrightarrow & n_0(\mathbf{r}) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) \end{array}$$

Tradičné riešenie Schrödingerovej rovnice predstavuje trojicu dvojítých šípok na diagrame. Hohenberg-Kohnove teorémy³ dopĺňajú schému prerušovanou šípkou. Poďme sa teda pozrieť, o čom hovoria.

¹Teória je platná pre ľubovoľné častice, ale my odteraz budeme hovoriť len o elektrónoch.

²Kinetickú energiu iónov neuvažujeme vďaka Born-Oppenheimerovmu priblíženiu

³Ďalej už len HK teorémy.

Teoréma 1: Vonkajší potenciál $V_{ext}(\mathbf{r})$ je až na aditívnu konštantu určený len pomocou hustoty elektrónov v základnom stave $n_0(\mathbf{r})$.

Dôkaz 1: Sledujme schému a predpokladajme, že máme dva vonkajšie potenciály V_{ext}^1 a V_{ext}^2 líšiace sa viac ako len o konštantu, ale vedúce na rovnakú n_0 . Tieto potenciály vedú na dva rôzne hamiltoniány $\hat{H}^1$, $\hat{H}^2$ a tým pádom na rôzne Ψ_0^1 , Ψ_0^2 . Tie však podľa predpokladu majú dávať rovnakú n_0 . Energia E^1 je vlastnou hodnotou $\hat{H}^1$, ale nie $\hat{H}^2$, a preto

$$E^1 = \langle \Psi_0^1 | \hat{H}^1 | \Psi_0^1 \rangle < \langle \Psi_0^2 | \hat{H}^1 | \Psi_0^2 \rangle = E^2 + \langle \Psi_0^2 | \hat{H}^1 - \hat{H}^2 | \Psi_0^2 \rangle.$$

Toto však môžeme prepísať ako

$$E^1 < E^2 + \int d\mathbf{r} (V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^2(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}).$$

Nič nám však nebráni zopakovať postup pre energiu E^2 . Sčítaním posledných rovníc tak pridáme k sporu

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2.$$

Dochádzame teda k záveru, že dva rôzne potenciály nemôžu dávať tú istú hustotu elektrónov v základnom stave.

Dôsledky 1: Hamiltonián je plne určený (až na triviálny konštantný posun v energii) vďaka $n_0(\mathbf{r})$. Tým pádom sú v princípe určené aj všetky vlnové funkcie pre základný aj excitované stavy. Prečo znalosť $n_0(\mathbf{r})$ presne určuje hamiltonián môžeme lepšie pochopiť z argumentu, ktorý podal E. Bright Wilson v roku 1965. Ak poznáme $n_0(\mathbf{r})$, tak

- vieme presnú polohu jadier (tie sa nachádzajú v singularitách $n_0(\mathbf{r})$),
- vieme náboj jadier (integrovaním hustoty okolo jadra alebo presnejšie cez „nuclear cusp condition“ od Kata (1957) a Steinera (1963))

Teoréma 2: Pre ľubovoľný $V_{ext}(\mathbf{r})$ môžeme pomocou $n(\mathbf{r})$ definovať univerzálny funkcionál celkovej energie $E[n]$. Globálne minimum $E[n]$ bude energiou základného stavu a hustota $n_0(\mathbf{r})$ bude minimalizovať tento funkcionál.

Dôkaz 2: Podľa Teorémy 1 vieme, že všetky vlastnosti systému sú opísateľné cez $n_0(\mathbf{r})$. Preto aj celkovú energiu môžeme napísať ako

$$E_{HK}[n] = \underbrace{T[n] + E_{int}[n]}_{F_{HK}[n]} + \int d\mathbf{r} (V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + E_{II}), \quad (2)$$

kde $F_{HK}[n]$ je univerzálny funkcionál od $n(\mathbf{r})$ rovnaký pre všetky elektrónové systémy (nezávisí od $V_{ext}(\mathbf{r})$) a E_{II} je interakcia jadier. Druhá časť teorémy je len variačným princípom pre energiu a hovorí, že keď vezmeme hustotu inú ako základného stavu, dostaneme energiu väčšiu ako E_0 .

Dôsledky 2: Ak variáciu funkcionálu so zachovaním počtu častíc nahradíme ľubovoľnou s použitím Lagrangeovho multiplikátora μ^4 , dostaneme

$$\delta \left(E_{HK}[n] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \right) = 0, \quad (3)$$

čo vedie na Lagrange-Eulerove rovnice

$$\mu = \frac{\delta E_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (4)$$

Z rovnice (4) teraz vidíme, v čom je problém. Keby sme vedeli presný tvar $F_{HK}[n]$, tak vieme vyrátať $n(\mathbf{r})$. To však nevieme a musíme hľadať rôzne aproximácie (viac ďalej).

1.3 Kohn-Sham ansatz

Hlavná myšlienka ansatzu spočíva v riešení náhradného problému s neinteragujúcimi elektrónmi, ale interagujúcou elektrónovou hustotou za predpokladu, že základné stavy oboch systémov sú totožné. Tento prístup povedie na jedno-elektrónové rovnice a všetky ťažkosti spojené s „mnohoelektrónovosťou“ skryjeme do neklasického člena, tzv. výmenného (=exchange) funkcionálu. Presnosť riešenia je potom určená presnosťou aproximácie práve tohto funkcionálu. Najznámejšie takéto aproximácie sú rôzne typy LDA (= Local Density Approximation) a GGA (= Generalized-Gradient Approximation) funkcionálov. V LDA sú členy závisiace od hustoty, v GGA aj od jej gradientu – odtiaľ názvy metód.

Uvažujme Kohn-Sham ansatz pre základný stav⁵. Dva základné predpoklady sú

1. presná $n_0(\mathbf{r})$ interagujúceho systému sa dá reprezentovať pomocou náhradnej hustoty neinteragujúceho systému,
2. náhradný neinteragujúci hamiltonián má efektívny *lokálny* potenciál $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})^6$ a vonkajší potenciál od spinu nezávisí.

Majme teda náhradný hamiltonián⁷

$$\hat{H}_{new}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Systém sa skladá z $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ elektrónov v N^σ orbitáloch $\Psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ s najnižšími vlastnými hodnotami ε_i^σ hamiltoniánu (5).

Elektrónová hustota náhradného systému je

$$n_{new}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\Psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2, \quad (6)$$

⁴Má význam chemického potenciálu.

⁵Snahou v súčasnosti je hľadanie spôsobov, ako *počítať* vlastnosti excitovaných stavov (nie len vedieť o ich existencii z HK teorém).

⁶Pôsobiaci na elektrón so spinom σ na mieste $\mathbf{r}$.

⁷Odtiaľ Hartreeho jednotky.

kinetická energia je daná

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \Psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \Psi_i^{\sigma} \rangle \quad (7)$$

a (klasická) Coulombova interakčná energia elektrónovej hustoty, ktorá interaguje sama so sebou (Hartreeho energia)

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (8)$$

Namiesto (2) teraz máme Kohn-Shamov funkcionál energie základného stavu⁸

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n_{new}(\mathbf{r}) + E_{II}. \quad (9)$$

Porovnaním s (2) vidíme, že

$$E_{xc}[n] = E_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) = (T[n] - T_S[n]) + (E_{int}[n] - E_{Hartree}[n]), \quad (10)$$

kde $n = n(\mathbf{r}, \sigma)$. Výmenný funkcionál je teda rozdielom kinetických a interakčných členov pre reálny a fiktívny systém.

Chceme variovať (9) podľa $n = n_{new}$, ale to závisí od Ψ_i^{σ} . Použitím pravidla funkcionálnej derivácie zloženej funkcie získavame variačné rovnice

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} + \left(\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right) \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})}, \quad (11)$$

pri väzbe na ortonormovanosť Kohn-Sham orbitálov

$$\langle \Psi_i^{\sigma} | \Psi_j^{\sigma} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma}.$$

Dokopy teda máme variačnú podmienku s Lagrangeovými multiplikátormi ε_{ij}

$$\delta \Omega[\Psi_i^{\sigma}] = \delta(E_{KS}[n] - \sum_{i,j}^{N^{\sigma}} \varepsilon_{ij} \langle \Psi_i^{\sigma} | \Psi_j^{\sigma} \rangle) = 0. \quad (12)$$

Využitím (6) a (7) dostávame

$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} = \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}).$$

⁸HK teorémy nám zaručujú, že aj T_S bude funkcionálom n .

Dosadením týchto funkcionálnych derivácií do (12) dostávame Kohn-Sham (jednoelektrónové) SchR rovnice

$$H_{KS}\Psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i,j}^{N\sigma} \varepsilon_{ij}^\sigma \Psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (13)$$

s hamiltoniánom

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (14)$$

kde

$$V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Keďže podľa (6) hustota závisí od orbitálov a efektívny potenciál závisí od hustoty, dostávame dokopy self-konzistenté rovnice pre hustotu, ktoré sa riešia nasledovným iteratívnym spôsobom

1. zadaj skúšobnú elektrónovú hustotu n_{new} ,
2. vypočítaj efektívny potenciál V_{KS}^σ podľa (15),
3. rieš rovnice (13) (= vypočítaj vl. hodnoty a vl. funkcie hamiltoniánu (14)),
4. vypočítaj hustotu podľa vzťahu (6),
5. celý proces opakuj, kým nie je zhoda medzi zadanou a vypočítanou elektrónovou hustotou.

2 Aplikácia DFT na výpočet ionizačných energií

V tejto časti najprv krátko opíšeme, ako sa ionizačné energie počítajú. V tretej podčasti uvedieme vlastné výsledky, získané pomocou voľne dostupného programu *Atom* 5.70, ktorý napísal J. L. Martins a je možné ho stiahnuť na webovej adrese [7].

2.1 Riešenie Kohn-Sham rovníc pre atómy

Podľa kapitoly 10.2 v [1] a kapitoly 6.2.2 v [2] sa Kohn-Sham rovnice pre atómy (=najjednoduchšie uzavreté systémy) riešia v priblížení, keď sa elektrónová hustota sféricky vystreduje. Orbitál sa potom dá napísať ako súčin radiálnej a uhlovej funkcie a nezávisí od spinu. Toto je pravda pre atómy vzácnych plynov, ktoré majú každý orbitál plne obsadený.

Pre „otvorené systémy“ je to samozrejme zložitejšie a podľa kapitoly 10.3 v [1] sa používa efektívny potenciál s cylindrickou symetriou. Rôzne aproximácie vznikajú podľa toho, čo si pri riešení uľahčíme. Buď si môžeme odpustiť spinovú závislosť vlnových funkcií, alebo predpoklad sféricity elektrónovej hustoty.

2.2 Spôsoby výpočtu ionizačných energií

Existujú minimálne dva spôsoby, ako počítať ionizačné energie (=IE).

1. $\varepsilon_{\text{„HO“}} = -IE$

Podľa článku [4] by v *presnej* DFT teórii bola ionizačná energia rovná mínus vlastnej hodnote najvyššieho obsadeného Kohn-Sham orbitálu. V článku [6] je vysvetlené, prečo sa táto hodnota pre rôzne aproximatívne E_{xc} blíži skôr ku hodnote $\frac{IE+EA}{2}$ (=polovica súčtu elektrónovej afinity a ionizačnej energie)⁹.

2. $IE = E(X^+) - E(X)$

Využijeme definíciu ionizačnej energie, ako rozdielu celkovej energie iónu s jedným odobratým elektrónom a neutrálneho atómu.

2.3 Výsledky

Pre ionizačnú energiu poznáme nasledovný (dávno experimentálne overený) trend¹⁰:

1. IE stúpa v rámci periódy

So zväčšujúcim sa Z rastie sila interakcie medzi jadrom a elektrónmi.

2. IE klesá v rámci skupiny

Najvrchnejší elektrón je tienený spodnými v zaplnených šupkách a je stále ďalej od jadra.

Výpočet sme robili pre dve rôzne spinovo polarizované aproximácie (CA¹¹ a PB¹²) a výsledky sme porovali s experimentálnymi dátami z [9]. Na Obr.1 vidíme, že ionizačná energia vypočítaná pomocou najvyššieho orbitálu je naozaj posunutá oproti experimentálnym hodnotám a okrem toho aj dosť nepresná. Základný trend krivky je zachovaný, ale je zjavné, že sa nejedná, len o vertikálny posun. Naproti tomu, na Obr.2 vidíme, že oba použité funkcionály dávajú veľmi presné výsledky a vypočítané krivky takmer nie je možné odlíšiť od tej experimentálnej.

Záver

Myslíme si, že tento referát splnil svoju úlohu a sprostredkoval¹³ autorke prvé, ale určite nie povrchné zoznámenie s metódou DFT, čo jej v budúcnosti uľahčí ďalšie štúdium tejto vcelku rozsiahlej oblasti. Autorka ďakuje doc. RNDr. Romanovi Martoňákovi za odporúčenie a požičanie literatúry, nainštalovanie a rozbehovanie programu *Atom 5.70* a za ochotu poradiť.

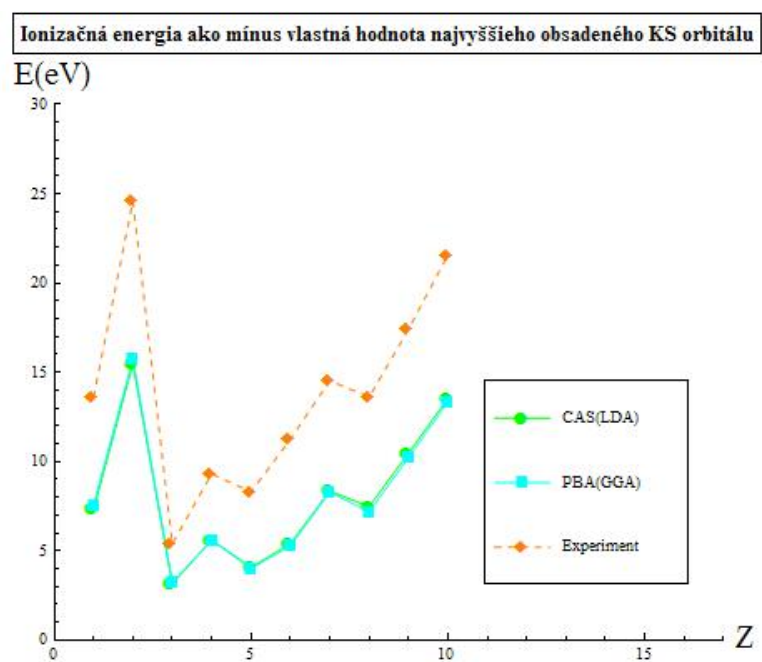
⁹Aj v našich výsledkoch bude vidieť, že hodnoty sú výrazne nižšie ako experimentálne. Pritom, podľa [6] pomocou DFT je možné dosiahnuť presnosť 0.1 – 0.2eV oproti experimentu.

¹⁰Obrázok si môžeme pozrieť napr. v [8].

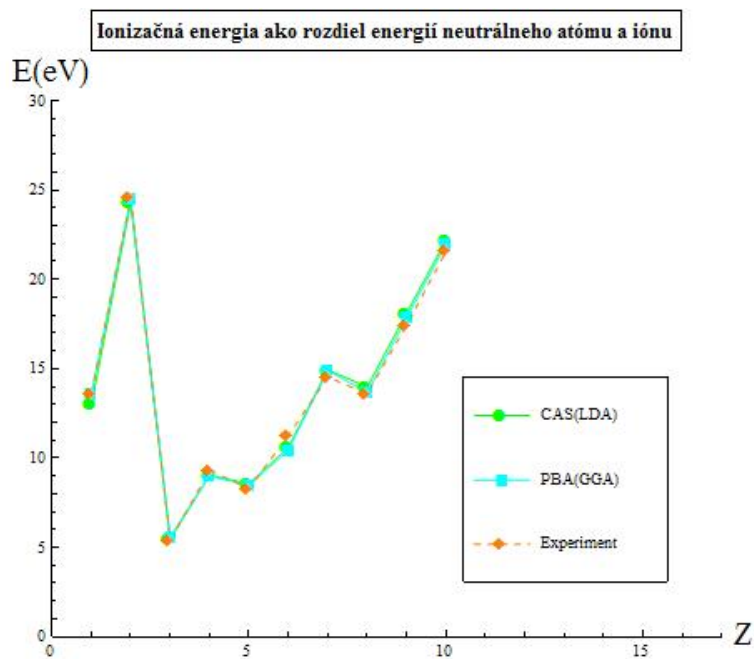
¹¹LDA funkcionál autorov Ceperley a Alder parametrizovaný Perdewom a Zungerom.

¹²Zjednodušený GGA funkcionál autorov Perdew, Burke a Ernzerhof.

¹³Okrem iného pocvičil trpezlivosť pri hľadaní chýb.



Obr. 1: Porovnanie s experimentom pre metódu s orbitálom



Obr. 2: Porovnanie s experimentom pre metódu s iónom

Literatúra

- [1] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, (Cambridge University Press, 2005).
- [2] F. Nogueira, A. Castro and M.A.L. Marques, *A Tutorial on the Density Functional Theory*. Lecture Notes in Physics 620, pp.218-256, (Springer Verlag, 2003).
- [3] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, 1989).
- [4] R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz, Jr., Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982) (PPLB).
- [5] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. B **56**, 16021 (1997).
- [6] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **122**, 184107 (2005).
- [7] <http://bohr.inesc.pt/~jlm/pseudo.html/>.
- [8] <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch7/html/>.
- [9] <http://www.astro.lsa.umich.edu/~cowley/ionen.htm>.