

Density-Functional Theory: Calcoli di stato fondamentale

Sommario

- Impareremo a:
 - Calcolare la costante di equilibrio e la struttura a bande di un solido (LiF).
 - Calcolare la geometria dello stato fondamentale di molecole (CO).
 - Calcolare la geometria e la struttura a bande della superficie (111) del Si.
- Per fare questo dobbiamo:
 - Conoscere la teoria
 - ★ approssimazioni teoriche.
 - Capire la sua implementazione
 - ★ approssimazioni numeriche.
 - Saper girare i codici di calcolo
 - ★ file di input, output, post-processing dei risultati

Il problema many-body

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{e^2}{2} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

- Obiettivo: descrizione dello stato fondamentale e delle proprietà (parametro reticolare, compressibilità, energie di coesione e assorbimento, diagramma di fase, stabilità) di un sistema interagente di ioni ed elettroni.

Il problema many-body

- STEP 1: Approssimazione di Born-Oppenheimer

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)$$



$$M\ddot{\mathbf{R}} = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R})$$

Ancora un complesso
problema a molti corpi!

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{e^2}{2} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Teorema di Hohenberg e Kohn (1964)

$$\left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

TEOREMA 1: Dato un qualsiasi sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno $V_{ext}(r)$, la densità di stato fondamentale è univocamente determinata. (In altre parole il potenziale esterno è un funzionale unico della densità).

TEOREMA 2: E' possibile esprimere l'energia totale del sistema come funzionale della densità. (1) La densità di stato fondamentale minimizza questo funzionale. (2) La dipendenza del funzionale energia dalla densità è universale.

$$E[n] = T[n] + E_H[n] + E_{int}[n] + \int v_{ext}(r) n(r) d^3r$$

Schema di Kohn e Sham

Vogliamo minimizzare il funzionale energia per conoscere l'energia totale del sistema.

Riscrivendo il funzionale come:

$$E[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int v_{ext}(r)n(r)d^3r$$

$T_0[n]$: funzionale energia cinetica di un sistema **non** interagente.

Il funzionale energia è minimo per la densità che soddisfa **self-consistentemente** le equazioni:

DEFINIZIONE

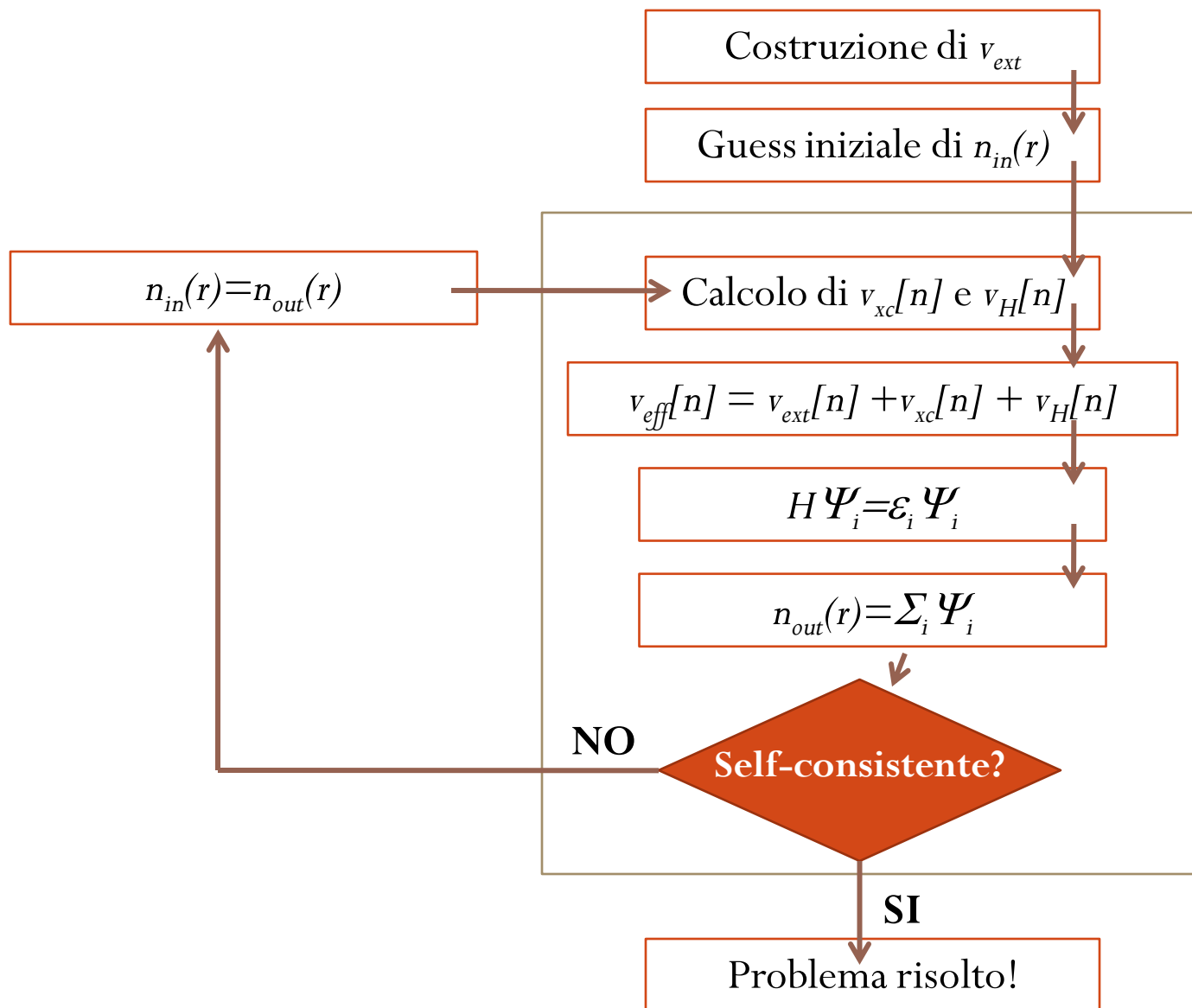
$$v_{xc}[n](r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$$

$$n(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}[n](r)\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r)$$

Self-consistenza



DFT in pratica

Fino ad ora l'unica approssimazione è stata disaccoppiare il moto degli elettroni da quello dei nuclei. Ora introdurremo ulteriori approssimazioni che concettualmente sono divise in due categorie:

APPROSSIMAZIONI TEORICHE:

- Forma di v_{xc}
- Interpretazione delle ϵ_i come energie di eccitazione.

APPROSSIMAZIONI NUMERICHE:

- Uso di una base finita
- Discretizzazione del calcolo di integrali
- Se si sceglie una base di onde piane
 - Uso di pseudopotenziali (nella descrizione degli elettroni di core)
 - Interazione tra repliche fittizie del sistema (per sistemi finiti quali atomi e molecole)

Le approssimazioni teoriche vanno prese in considerazione quando si analizzano i risultati, quelle numeriche vanno tenute sotto controllo in modo da assicurarsi che esse non influenzino il risultato.

LDA(local-density approximation)

$E_{xc}[n(r)]$ non è nota, è necessario approssimarla.

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{HEG}(n(r))$$

$\epsilon_{xc}^{HEG}(n)$ Energia di scambio e correlazione per unità di volume di un gas elettronico omogeneo di densità n .

Plane-waves

SISTEMI FINITI

a dimensione della cella di simulazione (condizioni periodiche al contorno)

$$q_m = G_m = m \frac{2\pi}{a}$$

$$\phi_q(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{iqr}$$

SISTEMI PERIODICI INFINITI

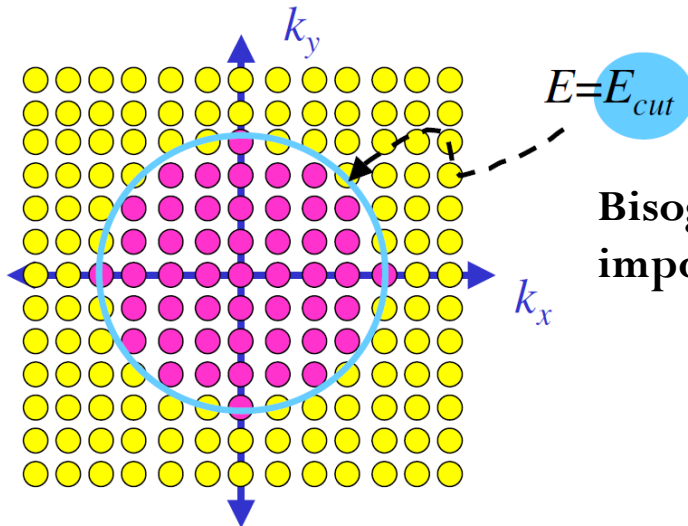
a vettore primitivo reticolo diretto
 b vettore primitivo reticolo reciproco

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r)$$

$$u_{nk}(r + ma) = u_{nk}(r)$$

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_G e^{i(k+G)r} u_{nk}(G)$$

$k \in BZ; G = mb$



Bisognerebbe sommare su infiniti vettori G ma imponiamo cutoff.

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} \leq E_{cut}$$

BZ sampling

SISTEMI PERIODICI INFINITI

a vettore primitivo reticolo diretto

b vettore primitivo reticolo reciproco

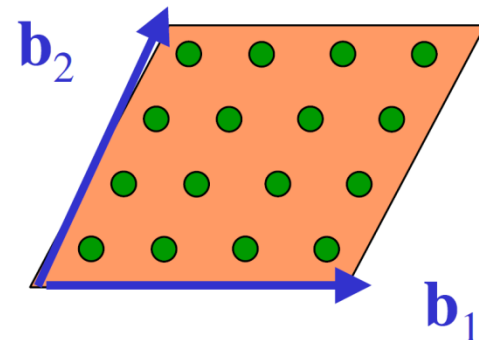
$$\Psi_{nk}(r) = e^{ikr} u_{nk}(r)$$

$$u_{nk}(r + ma) = u_{nk}(r)$$

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_G e^{i(k+G)r} u_{nk}(G)$$

$k \in BZ; G = mb$

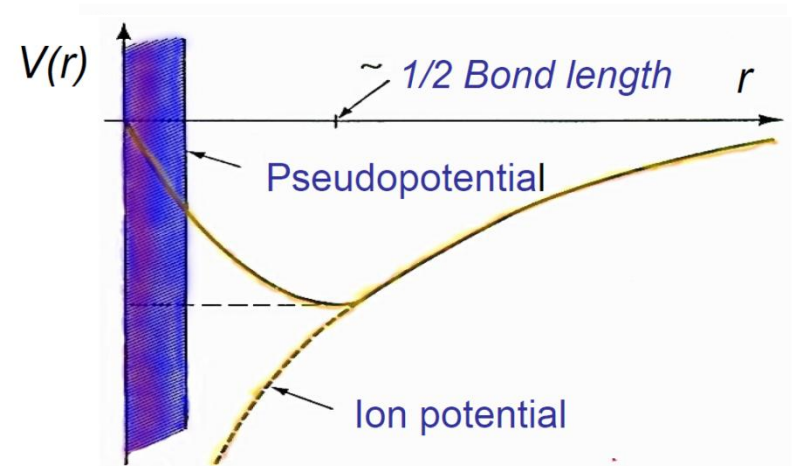
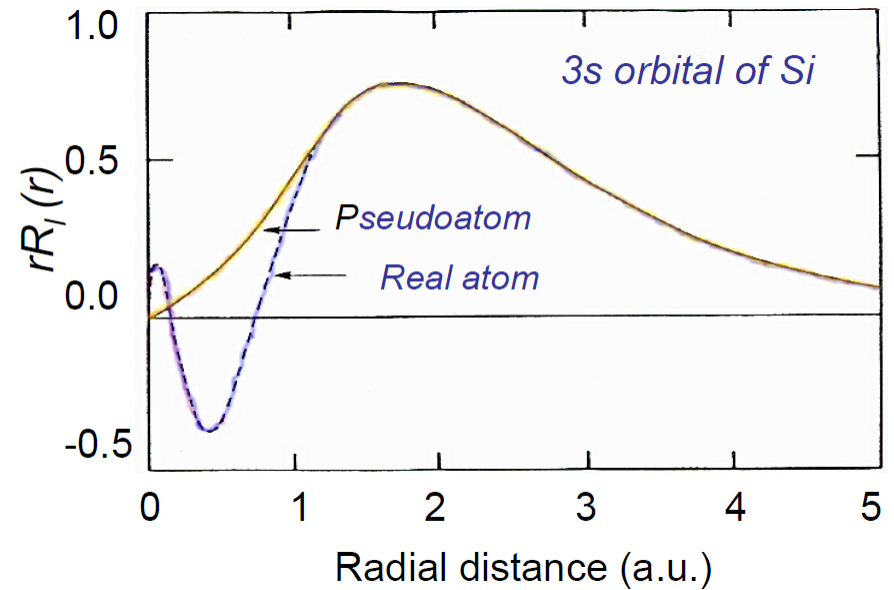
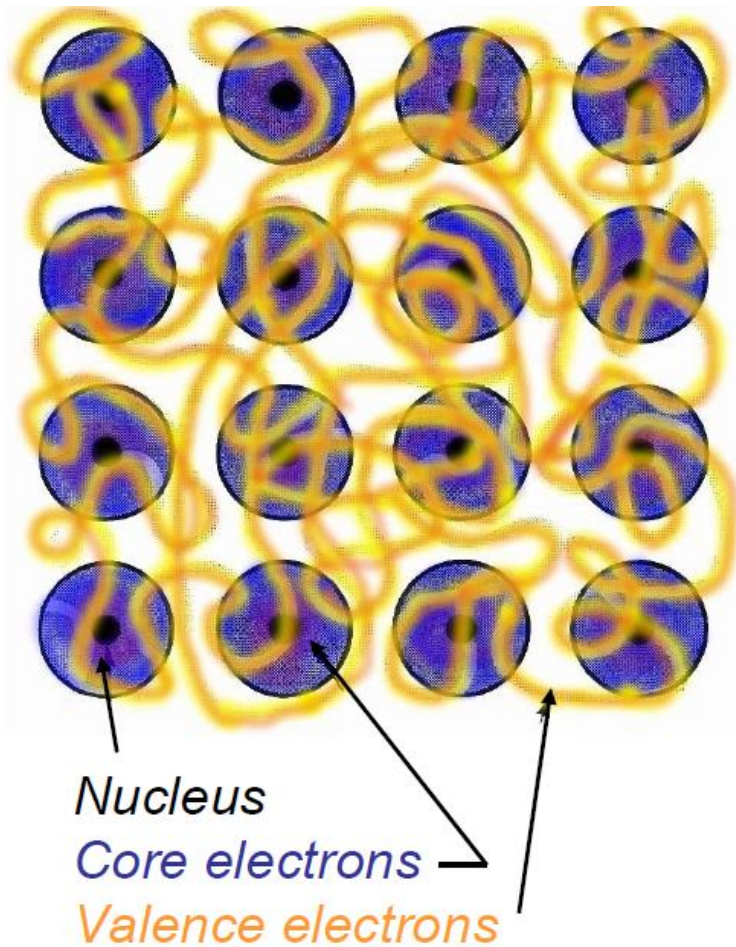
- Il numero di punti k nella prima zona di Brillouin dovrebbe, in linea di principio, essere infinito;
- In pratica si campiona la BZ con un numero discreto di punti definita attraverso una griglia .



Nb: sampling finito equivale ad imporre condizioni periodiche al contorno!

$$\phi(r + nL) = \phi(r) \rightarrow q_m = m \frac{2\pi}{L}$$

Pseudopotenziali



Quantum Espresso (QE)

- quantum ESPRESSO è un acronimo di Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization
- QE è il risultato di un'iniziativa di IOM-DEMOCRITOS (CNR) in collaborazione con altre istituzioni quali l'ICTP, CINECA Bologna, EPF Lausanne, Princeton University, Paris VI, IJS Ljubljana...
- QE è distribuito sotto la GNU (Gnu's Not Unix) General Public License (GPL), questo significa che:
 - Il sorgente del codice è disponibile
 - Puoi fare qualsiasi cosa con il sorgente ma il lavoro che ne deriva deve essere distribuito sotto licenza GPL.
- Web site: <http://www.quantum-espresso.org>

Quantum Espresso (QE)

- quantum ESPRESSO è un acronimo di Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization
- QE è il risultato di un'iniziativa di IOM-DEMOCRITOS (CNR) in collaborazione con altre istituzioni quali l'ICTP, CINECA Bologna, EPF Lausanne, Princeton University, Paris VI, IJS Ljubljana...
- QE è distribuito sotto la GNU (Gnu's Not Unix) General Public License (GPL), questo significa che:
 - Il sorgente del codice è disponibile
 - Puoi fare qualsiasi cosa con il sorgente ma il lavoro che ne deriva deve essere distribuito sotto licenza GPL.
- Web site: <http://www.quantum-espresso.org>