

## WYKŁAD METODY AB-INTIO (DFT)

### SPIS TREŚCI

1. Wielociałowa funkcja falowa	2
1.1. Wielociałowa funkcja falowa	2
1.2. Katastrofa van Vlecka	2
1.3. Gęstość elektronowa	2
1.4. Hamiltonian pełny	2
2. Przybliżenia	3
2.1. Przybliżenie adiabatyczne	3
2.2. Przybliżenie Borna-Oppenheimera	3
3. Przybliżenie pola średniego i metoda Hartree-Focka	4
3.1. Przybliżenie pola średniego	4
3.2. Równania Hartree-Focka	4
4. Twierdzenia Hohenberga-Kohna	5
5. Metoda Kohna-Shama	7
5.1. Założenia	7
5.2. Funkcjonał gęstości energii Kohna-Shama	7
5.3. Równanie Kohna-Shama	7
5.4. Hartree-Fock vs Kohn-Sham	7
6. Funkcjonały gęstości elektronowej	8
6.1. Energia wymienna i korelacyjna	8
6.2. LDA	8
6.3. GGA	8
6.4. GW	8
6.5. LDA+U/GW+U	8
7. Metoda pseudopotencjałów	9
8. Metody obliczania struktury pasmowej / Rozwiązywania równań Kohna-Shama	10
8.1. PW	10
8.2. OPW	10
8.3. APW	10
8.4. LCAO	10
8.5. Porównanie metod	11
9. Dynamika molekularna w ujęciu Ab-Initio	12
9.1. Twierdzenie Hellmana-Feynmanna	12
9.2. Obliczanie sił działających na molekuly i relaksacja kryształu	12
9.3. Dynamika ab-initio vs klasyczna	12
9.4. Dynamika ab-initio Car-Parinello	12
9.5. Dynamika ab-initio BO	12
9.6. Obliczanie relacji dyspersyjnych dla fononów	12
10. Informacje praktyczne	13

## 1. WIELOCIAŁOWA FUNKCJA FAŁOWA

## 1.1. Wielociałowa funkcja falowa.

Zakładamy, że jeżeli zamienimy i-tą cząstkę z j-tą cząstką to możemy jedynie zmienić fazę funkcji falowej układu (wartości oczekiwane się nie zmieniają):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = e^{i\theta} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Dodatkowo permutacja cząstek w funkcji falowej nie powinna wpływać na wartości oczekiwane (w końcu cząstki są nierozróżnialne!)

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \text{const} \implies e^{2i\theta} = 1 \implies e^{i\theta} = \pm 1$$

Rozróżniamy cząstki, które mają „+” (bozony) i „-” (fermiony). Funkcja falowa zatem musi spełniać warunki symetryczności/antysymetryczności -> permanent/wyznacznik Slatera.

Dla fermionów wyznacznik Slatera:

$$\psi_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{i_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{i_1}(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_{i_1}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{i_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{i_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{i_2}(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_{i_2}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_{i_{N-1}}(\mathbf{r}_1) & \phi_{i_{N-1}}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{i_{N-1}}(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_{i_{N-1}}(\mathbf{r}_N) \\ \phi_{i_N}(\mathbf{r}_1) & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_{N-1}) & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

## 1.2. Katastrofa van Vlecka.

Ilość możliwych kombinacji orbitali w orbitalach Slatera rośnie wykładniczo z liczbą cząstek, a by uzyskać sensowne rozkłady funkcji falowej w bazie wyznaczników Slatera potrzebujemy ich b. dużo -> pamięć potrzebna na zmagazynowanie tego jest większa niż ilość at. we Wszechświecie...

Sensowniej jest posługiwać się gęstością elektronową, dwucząstkowymi macierzami gęstości, funkcjami koralecji, a więc tworami, które łatwiej użyć do obliczania fizycznych wartości makroskopowych.

Potrzebne są metody do efektywnego obliczania tych wielkości bez rozpatrywania całej funkcji falowej.

## 1.3. Gęstość elektronowa.

Gęstość elektronowa niesie tyle samo informacji o energii stanu co funkcja falowa

$$(1.1) \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma_2, \dots, \sigma_N} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2 d^3r_2 \dots d^3r_N$$

## 1.4. Hamiltonian pełny.

Hamiltonian układu w problemach ciała stałego:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\nabla_{\mathbf{r}_i}) + \hat{T}_{jon}(\nabla_{\mathbf{R}_i}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{jon-jon}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

Rozkłada się na energię kinetyczną elektronów, jonów (najczęściej jąder/rdzeni atomowych), jednocząstkową energię potencjalną działającą na cząstki (np. grawitacja) oraz operatory dwucząstkowe przedstawiające wzajemne oddziaływania cząstek na siebie.

W bazie położenia hamiltonian ciała stałego można rozpisać:

$$(1.2) \quad \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\mathbf{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{jon}} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_{jon}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_{jon}} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

Nie ma zewnętrznego potencjału, układ jest samozwiązany.

## 2. PRZYBLIŻENIA

2.1. **Przybliżenie adiabatyczne.** Time-dependent adiabatic couplings

Dlaczego oraz kiedy można odseparować składniki wolno i szybko zmienne?

2.2. **Przybliżenie Borna-Oppenheimera.** Polega na zaniedbaniu Time-dependent adiabatic couplings, czyli w uproszczeniu na zaniedbaniu wolnozmiennych składników przy rozwiązywaniu r. Schroedingera.

Jeżeli rozseparujemy funkcję falową układu jąder i elektronów w postaci iloczynu:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) \chi(\mathbf{R}_j)$$

To położenia jąder/ionów w przybliżeniu BO mogą być potraktowane jako parametry układu.

Możemy wtedy rozwiązać równanie na funkcje elektronowe  $\Phi$  traktując położenia ciężkich jąder/rzdzieni atomowych jako parametry. Jest to tzw. elektronowe równanie Schroedingera:

$$\hat{H}_e^{BO} \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) = E_e \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j)$$

$$\hat{H}_{el}^{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-jon} + \hat{V}_{e-e}$$

Czyli przybliżamy, że  $\langle T_{jon} \rangle, \langle V_{jon-jon} \rangle \approx \text{const}$ , więc można w ogóle przenieść poziom energii stanu podstawowego tak by była to najniższa wartość własna hamiltonianu elektronowego.

Wyprowadzenie: [https://en.wikipedia.org/wiki/Born-Oppenheimer\\_approximation](https://en.wikipedia.org/wiki/Born-Oppenheimer_approximation).

### 3. PRZYBLIŻENIE POLA ŚREDNIEGO I METODA HARTREE-FOCKA

#### 3.1. Przybliżenie pola średniego.

Energię potencjalną oddziaływania elektronów między sobą zastępujemy samouzgodnionym polem średnim

$$V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \mapsto U_{scf}(\mathbf{r}_i) = \sum_j^{N_e} e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi_j|^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d^3 r'$$

W efekcie otrzymujemy tylko operatory jednocząstkowe i równania stają się rozwiązywalne numerycznie.

#### 3.2. Równania Hartree-Focka.

Przybliżenie średniego pola dla funkcji falowej w postaci wyznacznika Slatera oraz z uwzględnieniem korelacji elektronowych (człon wymienny).

Na orbitale jednoelektronowe otrzymujemy równania:

$$(3.1) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_e} e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'}_{E_{Hartree}} - \underbrace{\sum_{j=1}^{N_e} e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{\psi_i(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'}_{E_{Exchange}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Obliczanie metodą self-consistent field SCF.

Potem można wstawić do w. Slatera i stąd policzyć gęstość elektronową.

Przybliżenie Hartree -> bez członu wymiennego.

Hartree-Focka-Bogoliubowa

## 4. TWIERDZENIA HOHENBERGA-KOHN

**Twierdzenie 1. Hohenberga-Kohna**

Istnieje jednoznaczne odwzorowanie pomiędzy potencjał zewnętrznym  $\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r})$  a gęstością cząstek  $n_0(\mathbf{r})$  w niezdegenerowanym stanie podstawowym i tym samym całkowita energia układu jest wtedy jednoznacznym funkcjonałem gęstości  $n_0(\mathbf{r})$ .

*Dowód. (1. twierdzenia H-K)*

Załóżmy, że istnieją dwa potencjały  $\hat{V}_{ext}^{(1)}$  i  $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ , którym odpowiada pojedyncza gęstość cząstek w stanie podstawowym  $n_0(\mathbf{r})$ .

Stan  $|\Psi^{(1)}\rangle$  odpowiadający  $n_0(\mathbf{r})$  jest stanem podstawowym z  $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ , toteż z zasady wariacyjnej wynika:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$$

I analogicznie stan  $|\Psi^{(2)}\rangle$  odpowiadający  $n_0(\mathbf{r})$  jest stanem podstawowym z  $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ , toteż z zasady wariacyjnej wynika:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

Hamiltoniany  $\hat{H}^{(1)}$  i  $\hat{H}^{(2)}$  różnią się tylko zewnętrznym potencjałem:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle &< \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r \\ \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle &< \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned}$$

Dodając stronami:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

lub

$$0 < \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) + V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r = 0$$

Co jest wewnętrznie sprzeczne!

Stąd wniosek, że początkowe założenie jest nieprawdziwe, więc musi istnieć tylko jeden  $\hat{V}_{ext}$  odpowiadający dokładnie jednej  $n_0(\mathbf{r})$ .  $\square$

**Twierdzenie 2. Hohenberga-Kohna**

The functional that delivers the ground state energy of the system, gives the lowest energy if and only if the input density is the true ground state density.

**Uwaga**

Gęstość  $\rho$  minimalizująca całkowitą energię jest dokładną gęstością stanu podstawowego. A więc, dla próbnej gęstości (nieujemnej i całkującej się do  $N$ ) zachodzi  $E[\tilde{\rho}] \leq E[\rho_0] = E_0$ .

*Dowód. 2. twd. Hohenberga-Kohna*

W niezdegenerowanym stanie podstawowym wartość oczekiwana dowolnego operatora jest funkcjonałem gęstości cząstek minimalizującej energię stanu podstawowego.  $n(\mathbf{r})$  determines  $v_{ext}(\mathbf{r})$ ,  $N$  and  $v_{ext}(\mathbf{r})$  determine  $\hat{H}$  and therefore  $\Psi$ . This ultimately means  $\Psi$  is a functional of  $n(\mathbf{r})$ , and so the expectation value of  $\hat{F}$  is also a functional of  $n(\mathbf{r})$ , i.e.  $F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle$ .

A density that is the ground-state of some external potential is known as  $v$ -representable. Following from this, a  $v$ -representable energy functional  $E_v[n(\mathbf{r})]$  can be defined in which the external potential  $v(\mathbf{r})$  is unrelated to another density  $n'(\mathbf{r})$ ,

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int n'(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})]$$

and the variational principle asserts,

$$\langle \psi' | \hat{F} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle,$$

where  $\psi$  is the wavefunction associated with the correct groundstate  $n(\mathbf{r})$ . This leads to,

$$\int n'(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})] \leq \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})],$$

and so the variational principle of the second Hohenberg-Kohn theorem is obtained,

$$E_v[n'(\mathbf{r})] > E_v[n(\mathbf{r})].$$

Although the Hohenberg-Kohn theorems are extremely powerful, they do not offer a way of computing the ground-state density of a system in practice. About one year after the seminal DFT paper by Hohenberg and Kohn, Kohn and Sham [9] devised a simple method for carrying-out DFT calculations, that retains the exact nature of DFT. This method is described next.  $\square$

## 5. METODA KOHNA-SHAMA

5.1. **Założenia.** Założenia w metodzie Kohna-Shama:

- (1) Zastępujemy układ oddziałujących cząstek w zewnętrznym potencjale  $v_{ext}(\mathbf{r})$  układem pomocniczym składającym się z quasicząstek nieoddziałujących w pewnym efektywnym potencjale  $v_{eff}(\mathbf{r})$ .
- (2) Zakładamy, że istnieje takie  $v_{eff}(\mathbf{r})$ , które dokładnie odwzorowuje energię stanu podstawowego układu oddziałującego.
- (3) Układ nieoddziałujących cząstek jest opisany za pomocą orbitali Kohna-Shama (pseudofunkcji falowych)  $\phi_i(\mathbf{r})$  (są to rozw. równania Kohna-Shama).

Przy powyższych założeniach gęstość stanu podstawowego ukł. oddziałującego jest zadana przez

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})$$

5.2. **Funkcjonał gęstości energii Kohna-Shama.** Dla hamiltonianu układu wielu ciał:

Na mocy twierdzeń Hohenberga-Kohna można utworzyć funkcyjonał gęstości:

$$E_{HK}[n] = T[n] + \int_{\mathbb{R}^3} v_{ext}(\mathbf{r}) d^3r + \int_{\mathbb{R}^3} v_{int}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r$$

Przy założeniach metody Kohna-Shama można ten potencjał przedstawić w postaci:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + \int_{\mathbb{R}^3} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + E_H[n] + E_{Ion-Ion}[n] + E_{XC}[n]$$

$T_S[n] = \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \phi_i|^2 d^3r$  - funkcyjonał energii kinetycznej

$E_H[n] = \int_{\mathbb{R}^3} \cdot d^3r$  - funkcyjonał energii Hartree [UZUPELNIĆ]

$E_{II}[n] = \text{const}$  - funkcyjonał energii oddziaływania jon-jon

$E_{XC}[n] = T[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - T_S[n] - E_H[n]$  - funkcyjonał energii korelacyjno-wymiennej, w ogólności analityczna postać nie jest znana (gdyby była, to metoda KS byłaby metodą dokładną).

5.3. **Równanie Kohna-Shama.**

5.4. **Hartree-Fock vs Kohn-Sham.**

## 6. FUNKCJONAŁY GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ

6.1. **Energia wymienna i korelacyjna.**6.2. **LDA.**6.3. **GGA.**6.4. **GW.**

Uwzględnienie ekranowania – metoda GW • Ciało stałe – układ wieloelektronowy

Człon wymiennie-korelacyjny

Oddziaływanie kulombowskie

Funkcja Greena/propagator:

$$G() =$$

6.5. **LDA+U/GW+U.**



## 7. METODA PSEUDOPOTENCJAŁÓW

## 8. METODY OBLICZANIA STRUKTURY PASMOWEJ / ROZWIĄZYWANIA RÓWNAŃ KOHNA-SHAMA

8.1. **PW.**8.2. **OPW.**8.3. **APW.**8.4. **LCAO.**

Szukamy rozwiązania w postaci funkcji Blocha.

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) \Phi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r})$$

Funkcja LCAO:

$$\Phi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} R_{\mu l}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Razem funkcję falową rozwijamy w bazie:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mu} \sum_j c_{n\mu}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \underbrace{R_{\mu l}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) Y_{lm}(\theta, \phi)}_{\text{orbitale atomowe}}$$

Funkcje radialne spełniają równanie:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell-1)}{r^2} + V_{\mu\ell}(r) \right] R_{\mu\ell}(r) = (\varepsilon_{\ell} + \delta\varepsilon_{\ell}) R_{\mu\ell}(r)$$

Dla każdego orbitalu musimy określić zasięg bazy, co można zrobić wprowadzając przesunięcie energii  $\delta\varepsilon_{\ell}$ .

Otrzymana baza nie jest ortonormalna, nie mniej jednak możemy rozwiązać metodą Ritza:

$$(8.1) \quad \sum_{\nu} H_{\mu\nu} c_{n\nu}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \sum_{\mu} S_{\mu\nu} c_{n\nu}(\mathbf{k})$$

$\nu$  indeksuje składowe wektorów własnych.

Konstrukcja bazy LCAO:

- Minimalny rozmiar bazy – „single- $\zeta$ ” (**SZ**) – jedna funkcja radialna na jedną zapełnioną powłokę ze względu na moment pędu
- Możliwości zwiększenia rozmiaru bazy – zwiększenie ilości funkcji radialnych „multiple- $\zeta$ ” (**DZ, DZP**) lub dodanie orbitali o różnym  $\ell$  („polarization”)

### 8.5. Porównanie metod.

PW:

APW:

- połączenie metod PW i LCAO
- 

OPW:

LCAO:

- Używają pseudopotencjałów
- Bazą funkcji falowej jest zbiór orbitali atomowych

- Opis „zlokalizowany” – w duchu chemii kwantowej
- Wysoka wydajność
- Problemy ze zbieżnością
- Główne cechy bazy: wielkość, zakres orbitali, kształt
- Numeryczne orbitale atomowe (NAO) to rozwiązania numeryczne zagadnienia K-S dla izolowanego (pseudo-) atomu

## 9. DYNAMIKA MOLEKULARNA W UJĘCIU AB-INITIO

## 9.1. Twierdzenie Hellmana-Feynmana.

**Twierdzenie 3.** *Twierdzenie Feynmana-Hellmanna: pochodna energii całkowitej po pewnym parametrze jest równa wartości średniej pochodnej hamiltonianu po tym samym parametrze:*

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \Psi \rangle$$

Dowód. ???

□

## 9.2. Obliczanie sił działających na molekuły i relaksacja kryształu.

Na mocy twd. 3 możemy napisać, że i-ta składowa siły jest równa:

$$(9.1a) \quad F_i = -\frac{\partial E}{\partial X_i} = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial X_i} \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$(9.1b) \quad \mathbf{F} = -\nabla E = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r$$

Relaksacja kryształu polega na znalezieniu minimum sił. Jest potrzebna do wyznaczenia struktury pasmowej.

## 9.3. Dynamika ab-initio vs klasyczna.

## Klasyczna

- Stały potencjał
- Brak elektronowych stopni swobody
- Brak opisu reakcji chemicznych
- Zakres do ok. 100 Å
- Skala czasowa – do ok. 10 ns

## Ab-initio

- Potencjał samozgodny
- Elektronowe stopnie swobody
- Opis powstawania i zrywania wiązań chemicznych (reakcji chemicznych)
- Zakres do ok. 20 Å
- Skala czasowa – do ok. 100 ps

## 9.4. Dynamika ab-initio Car-Parinello.

## 9.5. Dynamika ab-initio BO.

## 9.6. Obliczanie relacji dyspersyjnych dla fononów.

Teoria odpowiedzi liniowej – fonony

## 10. INFORMACJE PRAKTYCZNE

Mamy przejebane...