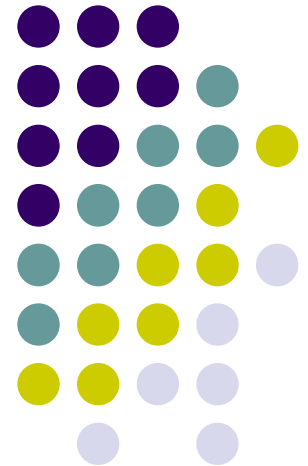


Zastosowanie metod typu 'ab-initio' do badania właściwości materiałów



**WYKŁAD – Metoda funkcjonału
gęstości – uzupełnienia**





DFT – zagadnienia zaawansowane

- Siły – twierdzenie Feynmana-Hellmana
- Uwzględnienie ekranowania – metoda GW
- Uwzględnienie korelacji – metoda LDA+U
- Teoria odpowiedzi liniowej – fonony
- Dynamika molekularna



Siły – twierdzenie Feynmana-Hellmanna

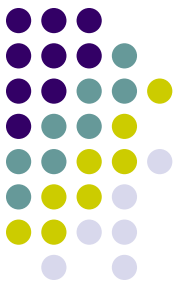
- Twierdzenie Feynmana-Hellmanna: pochodna energii całkowitej po pewnym parametrze jest równa wartości średniej pochodnej hamiltonianu po tym samym parametrze:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \psi^*(\lambda) \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \psi(\lambda) d\tau$$

- Pozwala to wyliczyć siły działające na molekułę bądź atom w sieci krystalicznej

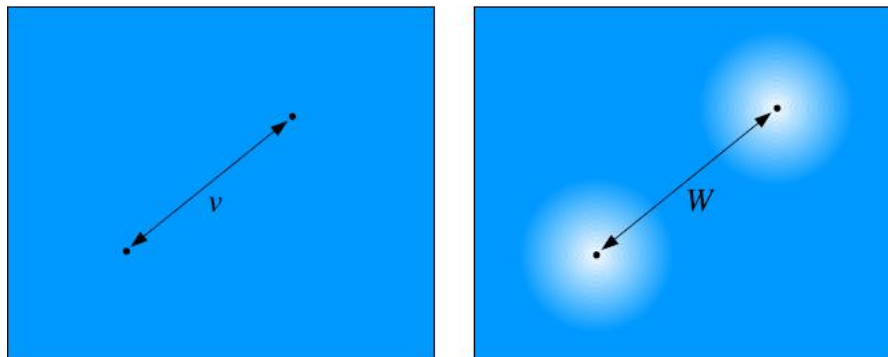
$$F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\gamma} | \psi \rangle$$

- Optymalizacja – siły równe zero



Uwzględnienie ekranowania – metoda GW

- Ciało stałe – układ wieloelektronowy
- Człon wymiennie-korelacyjny
- Oddziaływanie kulombowskie



- Funkcja Greena – propagator

$$\begin{aligned} G^e(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= -\frac{i}{\hbar} \left\langle \Psi_0^N(t) \left| \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{U}(t, t') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') \right| \Psi_0^N(t') \right\rangle \theta(t - t') \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left\langle \Psi_0^N \left| \hat{\psi}(\mathbf{r}t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'t') \right| \Psi_0^N \right\rangle \theta(t - t'), \\ \hat{U}(t, t') &= \exp[-i\hat{H}(t - t')/\hbar] \end{aligned}$$



Uwzględnienie ekranowania – metoda GW

- Wielociałowy rachunek zaburzeń – równanie Dysona

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \Sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'''; \omega) G(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d^3 r'' d^3 r'''$$

- Zagadnienie K-S – przybliżenie jednocząstkowe

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

- Nie uwzględnia ekranowania:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H + V_{ext} \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_i) \Psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = E_i \Psi_i(\mathbf{r})$$

- Ile wynosi poprawka jaką należy dodać do członu V_{xc} ?



Uwzględnienie ekranowania – metoda GW

- Poprawka

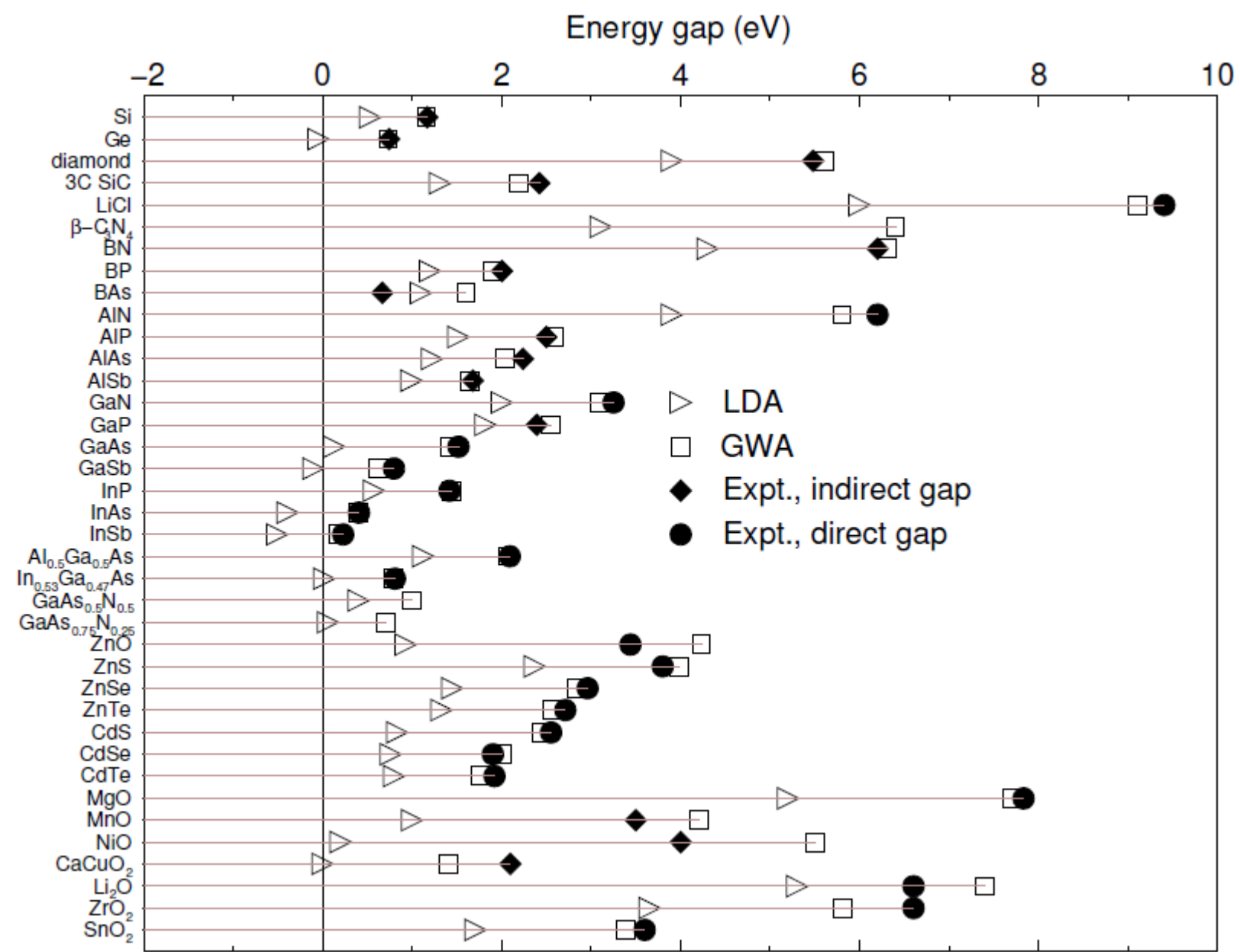
$$E_i = \varepsilon_i + \langle \Phi_i | \Sigma(E_i) - V_{xc} | \Phi_i \rangle \approx \varepsilon_i + Z_i \langle \Phi_i | \Sigma(\varepsilon_i) - V_{xc} | \Phi_i \rangle$$

$$Z_i = \left[1 - \left. \frac{\partial \Sigma_i(E)}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_i} \right]^{-1}, \quad \Sigma_i(E) \equiv \langle \Phi_i | \Sigma(E) | \Phi_i \rangle$$

- Jak zatem przybliżyć wartość $\Sigma(E)$?

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{i}{2\pi} \int e^{iE'\delta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E + E') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E') dE'$$

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}''$$





Uwzględnienie korelacji – metoda LDA+U

- Człon wymiennie-korelacyjny V_{xc} nie uwzględnia między innymi korelacji pomiędzy elektronami w ramach pojedynczej powłoki
- Przykład – otwarte powłoki d w związkach żelaza
- Można to uwzględnić dodając do hamiltonianu K-S człon typu „hubbardowskiego”
- Model Hubbarda

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} -t_{ij} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + \sum_i U \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$$

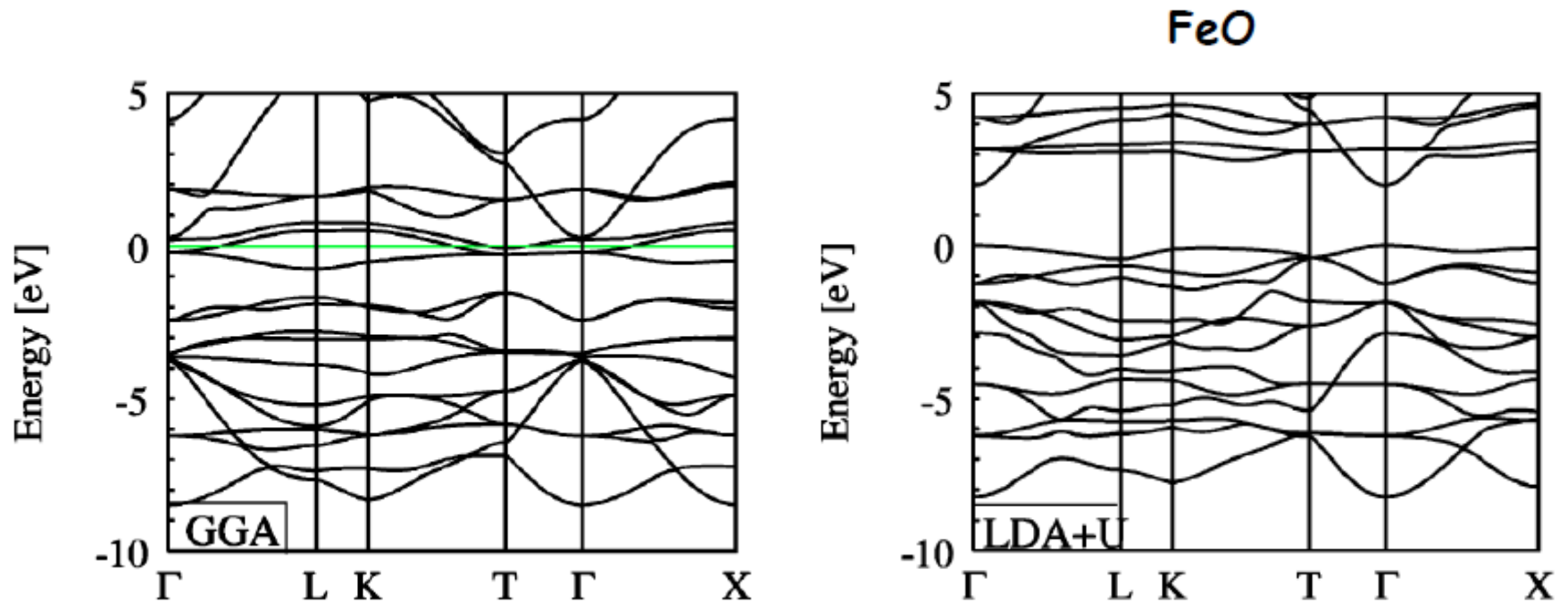
- LDA+U – jeden parametr

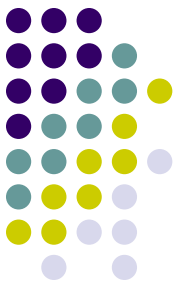
$$E_{LDA+U} = E_{LDA}[\rho] + E_U\left[\left\{n_{mm'}^{I\sigma}\right\}\right] = E_{LDA}[\rho] + \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr\left[\mathbf{n}^{I\sigma} \left(1 - \mathbf{n}^{I\sigma}\right)\right]$$

- U – zwykle w granicach 0-5 eV



Uwzględnienie korelacji – metoda LDA+U





Teoria odpowiedzi liniowej – fonony

- Fonony – wzbudzenie elementarne sieci krystalicznej
- Dynamika sieci krystalicznej – dotąd pomijana

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{R})$$

- Widmo fononów można otrzymać z zależności

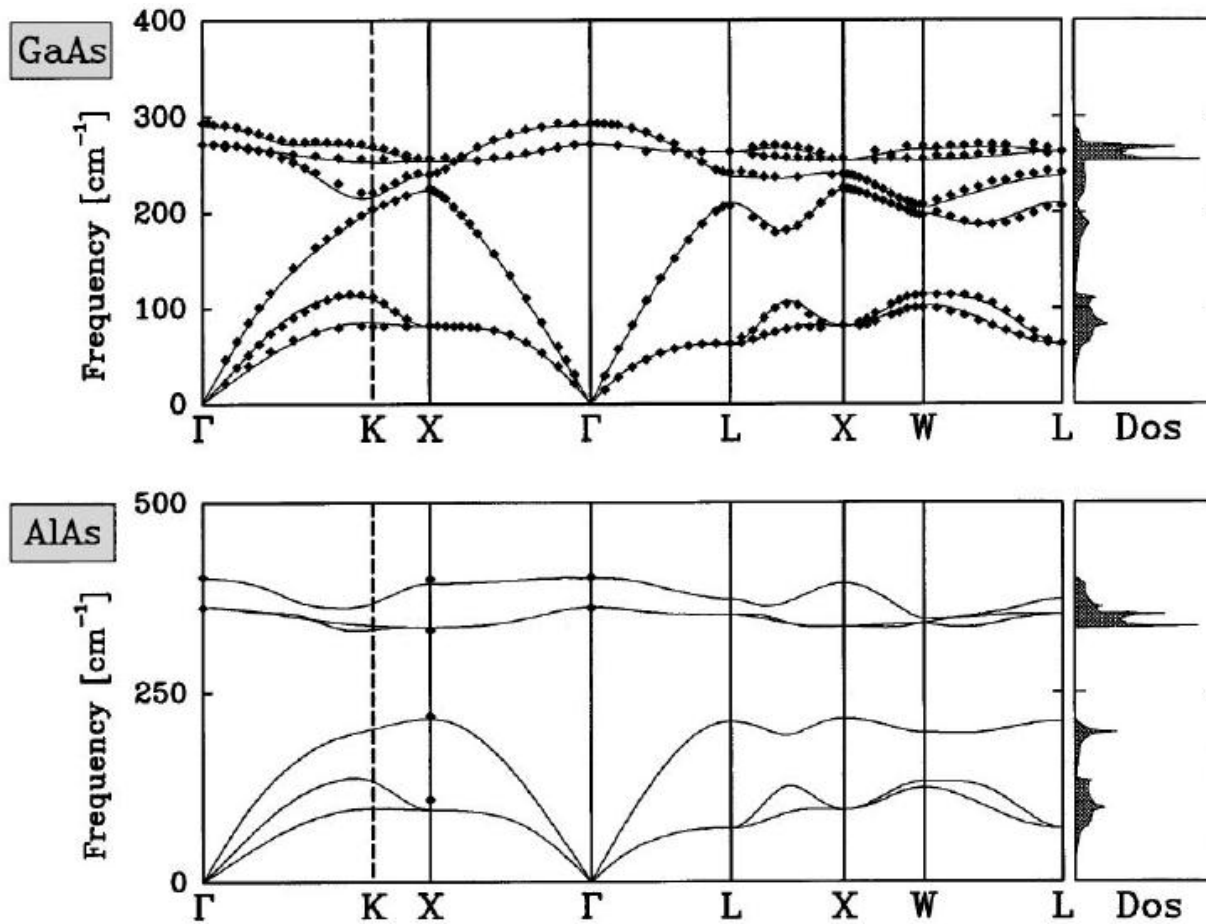
$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0.$$

- Pochodne energii całkowitej po dowolnych parametrach można obliczyć korzystając z tw. Feynmana-Hellmanna

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} &\equiv - \frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} \\ &+ \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \end{aligned}$$

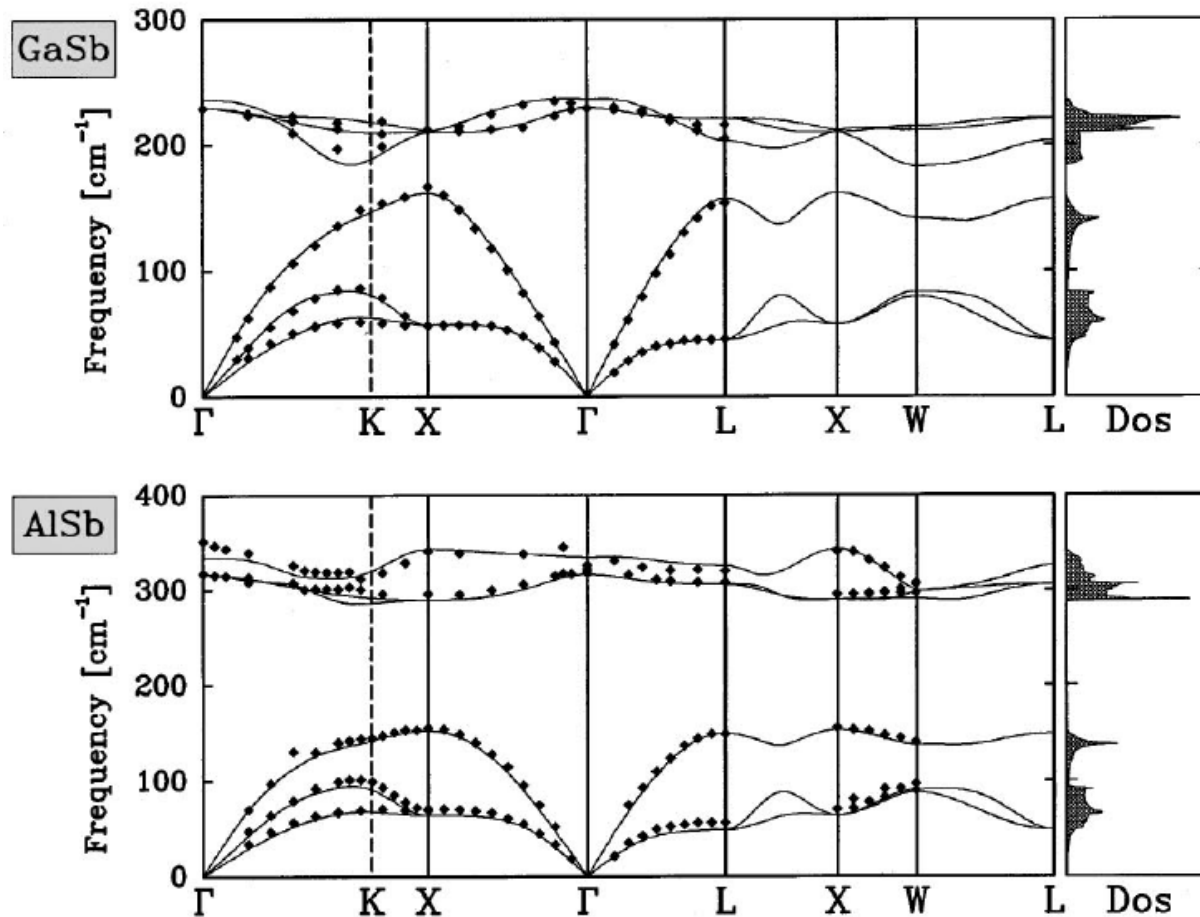


Teoria odpowiedzi liniowej – fonony





Teoria odpowiedzi liniowej – fonony





Dynamika molekularna

- Numeryczne rozwiązywanie i komputerowa symulacja przestrzeni fazowej dla modelu układu molekuł, poprzez całkowanie równań ruchu Newtona lub kompleksowo z uwzględnieniem licznych oddziaływań w celu uzyskania informacji o właściwościach zależnych od czasu.
- Oddziaływania między elementami układu są opisywane przez pewną funkcję oraz zespół parametrów dla tej funkcji.
- Równania do rozwiązania

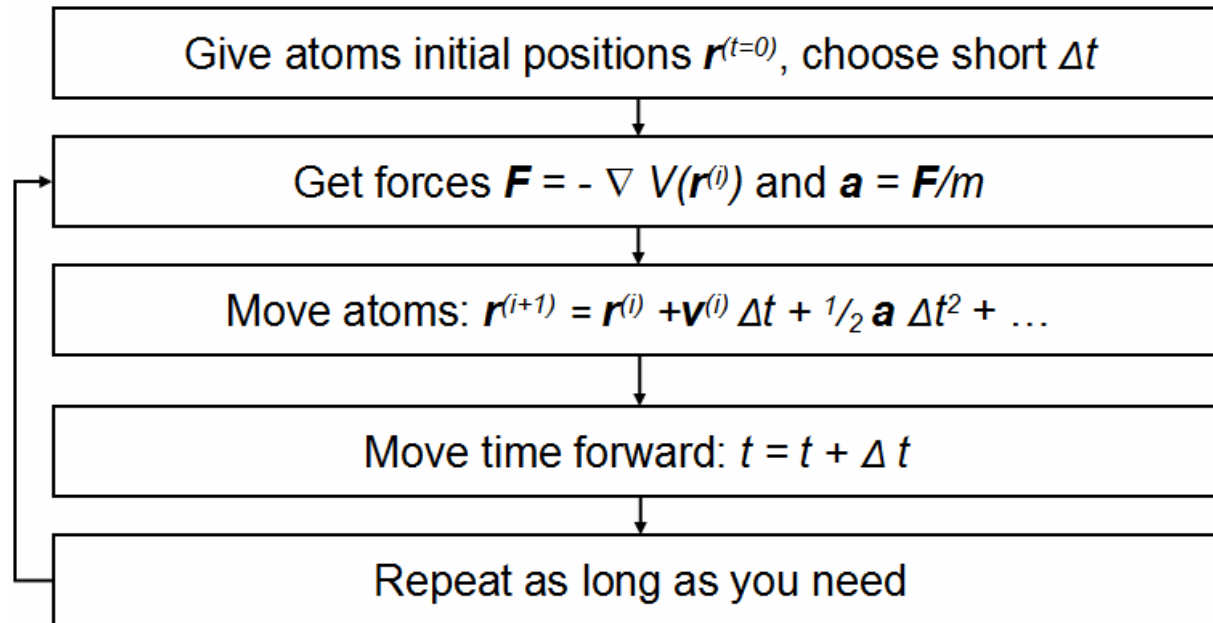
$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{xi}}{m} \quad \left(\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} v \right)$$

$$\begin{cases} \frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} \\ v = \frac{dx}{dt} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{F}{m} \\ v = \frac{\Delta x}{\Delta t} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta v = \frac{F \Delta t}{m} \\ \Delta x = v \Delta t \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t) \Delta t}{m} \\ x(t + \Delta t) = x(t) + v \Delta t \end{cases}$$



Dynamika molekularna

- Ogólny algorytm



- Różne modele układu
- Różne zespoły statystyczne



Dynamika molekularna – klasyczna vs. *ab-initio*

klasyczna

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

ab-initio

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



Dynamika molekularna *ab-initio* – Car-Parinello

- Korzysta z DFT i energii całkowitej K-S
- Równania ruchu są otrzymywane z lagranżjanu

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\sum_I^{\text{nuclei}} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \mu \sum_i^{\text{orbitals}} \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t)|^2 \right) - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$$

- Równania ruchu

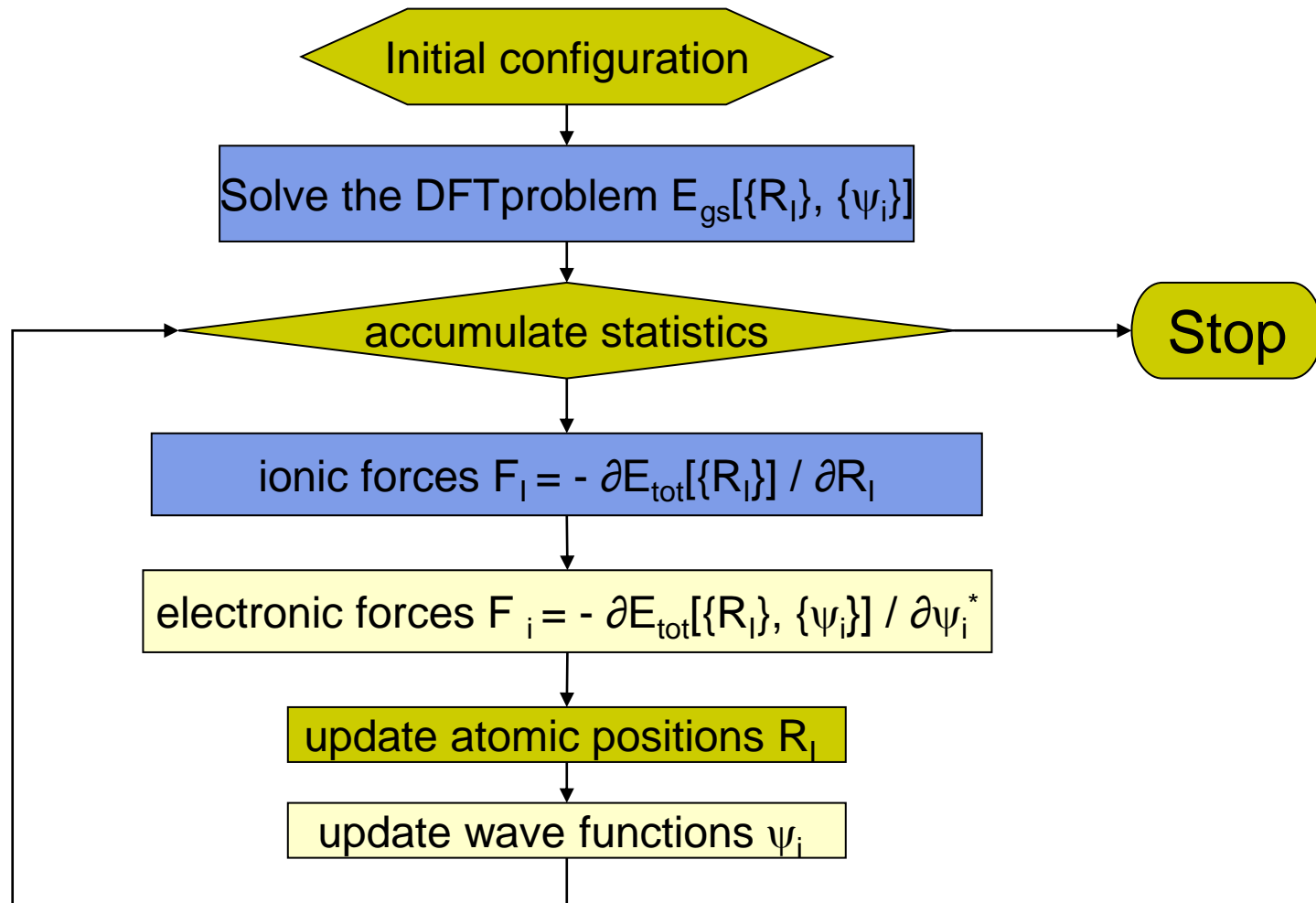
$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_J\}]$$
$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t)$$

- Zastosowania – głównie modelowanie reakcji chemicznych.
- Kody – większość pakietów pseudopotencjałowych; *cpmd*



Dynamika molekularna *ab-initio* – Car-Parinello

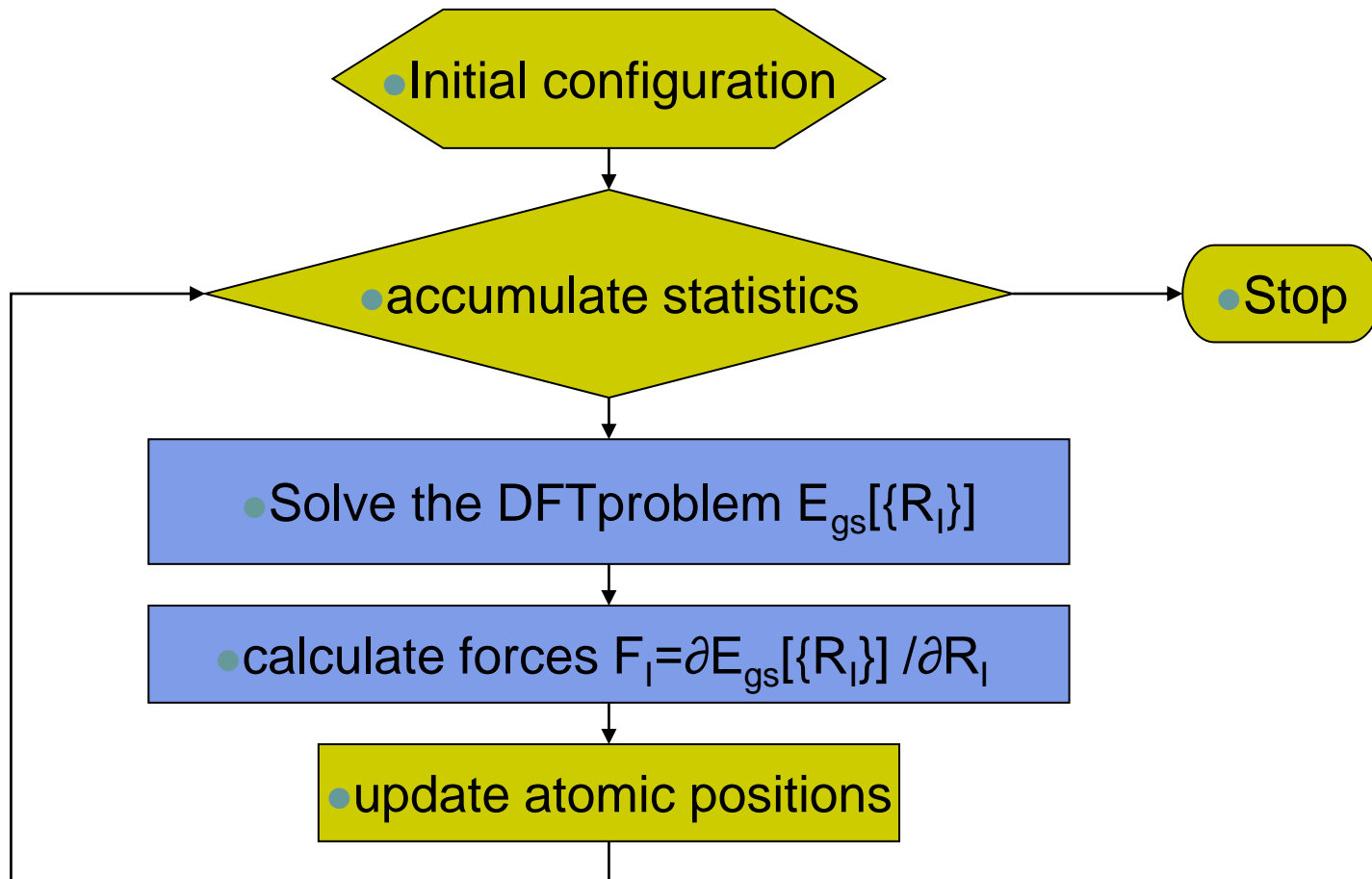
Algorytm





Dynamika molekularna *ab-initio* – BO

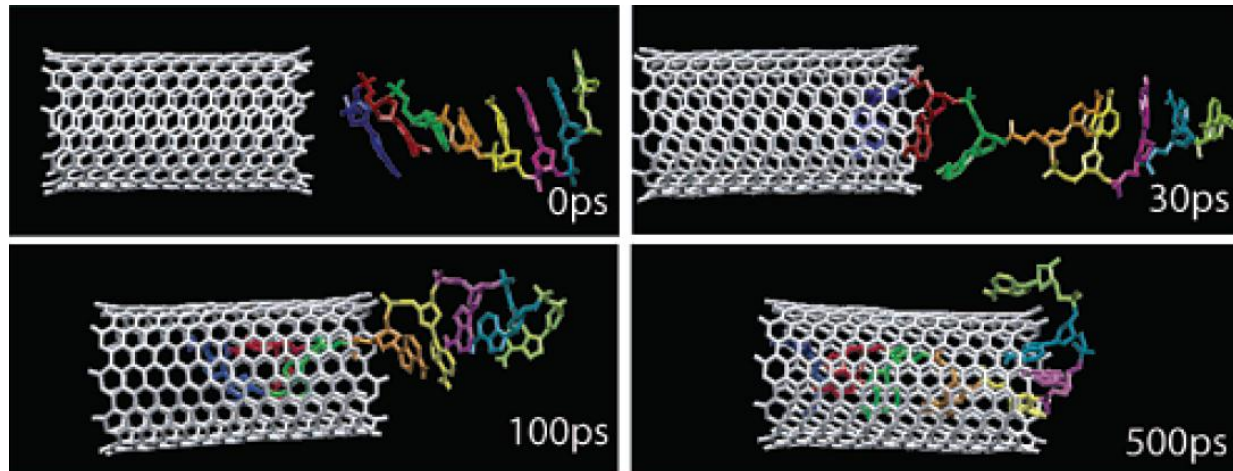
- Algorytm





Dynamika molekularna *ab-initio* – Car-Parinello

- Przykład – wnikanie fragmentu DNA do nanorurki



- Przykład – rozciąganie nanorurki

