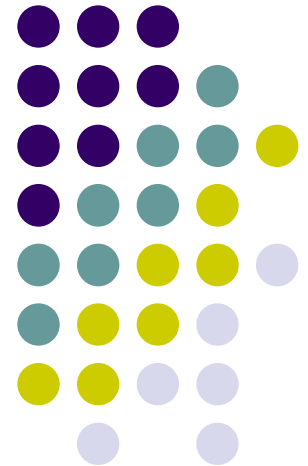


Zastosowanie metod typu 'ab-initio' do badania właściwości materiałów



**WYKŁAD – Metody oparte na
pseudopotencjałach, baza
zlokalizowana, kod Siesta**





Metody typu „localized atomic orbitals”

- 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, kształt
- Numeryczne orbitale atomowe (NAO)
 - Rozwiązania numeryczne zagadnienia K-S dla izolowanego (pseudo-) atomu



Metoda liniowych kombinacji orbitali atomowych (LCAO)

- Stosowana głównie w przypadkach silnej lokalizacji elektronów zewnętrznych (słabe przekrywanie funkcji na sąsiednich atomach)
- Funkcja Blocha przedstawiona jako kombinacja funkcji LCAO:

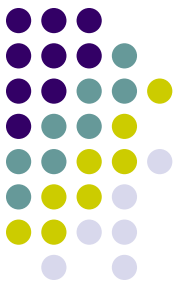
$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} c_{n\mu}(\mathbf{k}) \Phi_{k\mu}(\mathbf{r})$$

$$\Phi_{k\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j),$$

← Funkcja LCAO

- Orbitale atomowe

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) = R_{\mu l}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

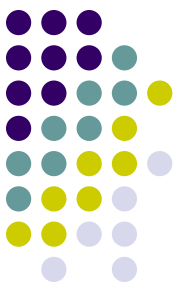


Konstrukcja bazy LCAO

- Podstawą bazy LCAO są funkcje atomowe

$$\phi_{Ilmn}(\mathbf{r}) = \phi_{Il n}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad \begin{aligned} \mathbf{r}_I &= \mathbf{r} - \mathbf{R}_I \\ r &= |\mathbf{r}| \\ \hat{\mathbf{r}} &= \mathbf{r}/r \end{aligned}$$

- Cechy
 - Rozmiar: liczba orbitali dla danego *atomu*
 - Kształt: kształt części radialnej
 - Zasięg: rozciągłość w przestrzeni
- Minimalny rozmiar bazy – „single- ζ ” (SZ) – jedna funkcja radialna na jedną zapełnioną powłokę ze względu na moment pędu
- Możliwości zwiększenia rozmiaru bazy – zwiększenie ilości funkcji radialnych („multiple- ζ ”) lub dodanie orbitali o różnym ℓ („polarization”)



Konstrukcja bazy LCAO – przykład

Atom	Valence configuration	SZ	DZ	P
		# orbitals symmetry	# orbitals symmetry	# orbitals symmetry
Si	$3s^2 3p^2$	1 s	2 s	1 d_{xy}
		1 p_x	2 p_x	1 d_{yz}
		1 p_y	2 p_y	1 d_{zx}
		1 p_z	2 p_z	1 $d_{x^2-y^2}$
				1 $d_{3z^2-r^2}$
	Total	4	8	(DZ+P) 13

Atom	Valence configuration			
		# orbitals symmetry	# orbitals symmetry	# orbitals symmetry
Fe	$4s^2 3d^6$	1 s	2 s	1 p_x
		1 d_{xy}	2 d_{xy}	1 p_y
		1 d_{yz}	2 d_{yz}	1 p_z
		1 d_{zx}	2 d_{zx}	
		1 $d_{x^2-y^2}$	2 $d_{x^2-y^2}$	
		1 $d_{3z^2-r^2}$	2 $d_{3z^2-r^2}$	
	Total	6	12	(DZ+P) 15



Konstrukcja bazy LCAO – przykład

Single- ζ (minimal or SZ)

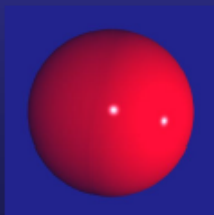
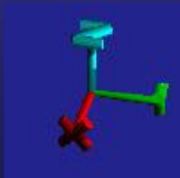
One single radial function per angular momentum shell occupied in the free-atom

Examples of minimal basis-set:

Si atomic configuration: $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{core}} \quad \underbrace{3s^2 3p^2}_{\text{valence}}$

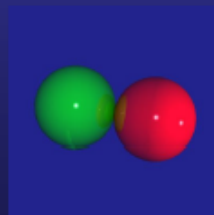
$l = 0$ (s)

$m = 0$

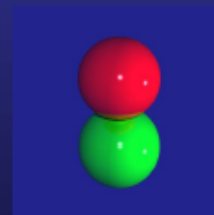


$l = 1$ (p)

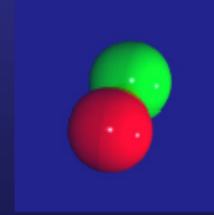
$m = -1$



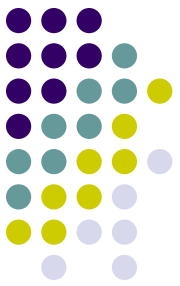
$m = 0$



$m = +1$



4 atomic orbitals per Si atom



Konstrukcja bazy LCAO – przykład

Single- ζ (minimal or SZ)

One single radial function per angular momentum shell occupied in the free-atom

Examples of minimal basis-set:

Fe atomic configuration: $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{\text{core}} \underbrace{4s^2 3d^6}_{\text{valence}}$

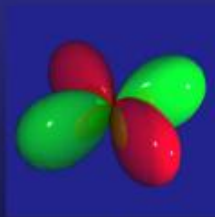
$l = 0$ (s)

$m = 0$



$l = 2$ (d)

$m = -2$



$m = -1$



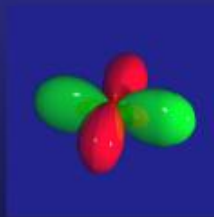
$m = 0$



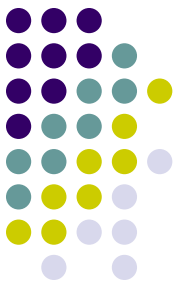
$m = +1$



$m = +2$



6 atomic orbitals per Fe atom

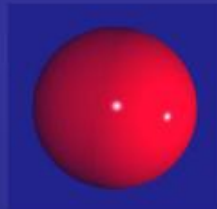


Konstrukcja bazy LCAO – przykład

Si atomic configuration: $\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6}_{\text{core}} \underbrace{3s^2 3p^2}_{\text{valence}}$

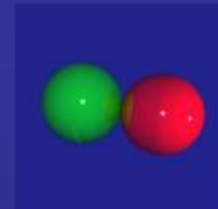
$l = 0$ (s)

$m = 0$



$l = 1$ (p)

$m = -1$



$m = 0$



$m = +1$



Polarize: add $l = 2$ (d) shell

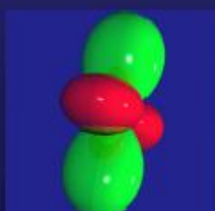
$m = -2$

$m = -1$

$m = 0$

$m = +1$

$m = +2$



New orbitals directed in different directions with respect the original basis



Konstrukcja bazy LCAO

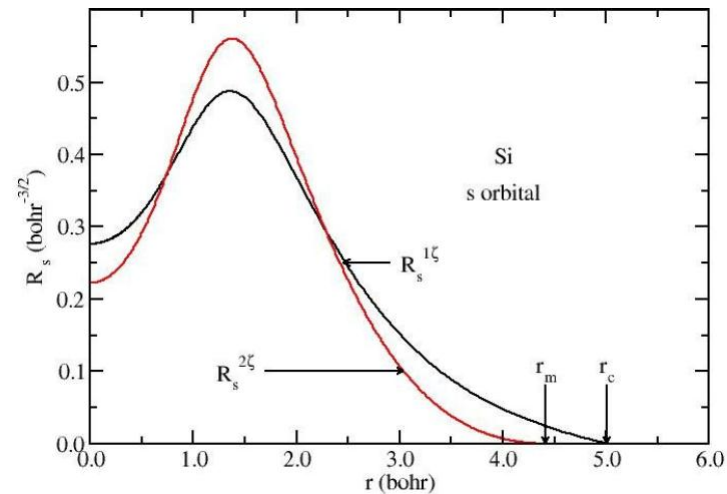
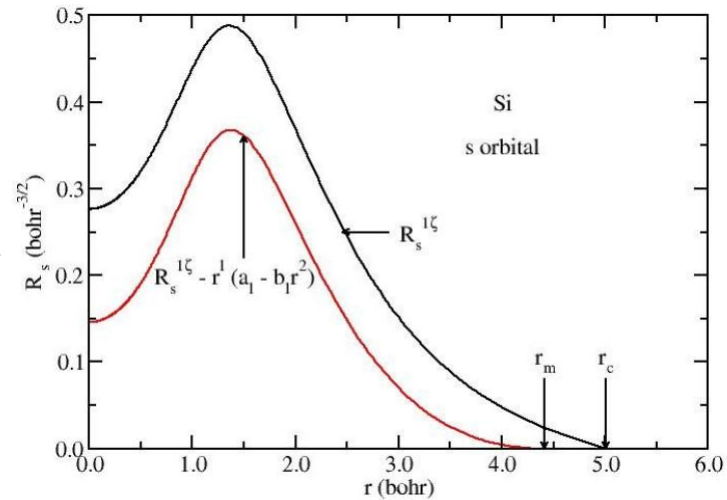
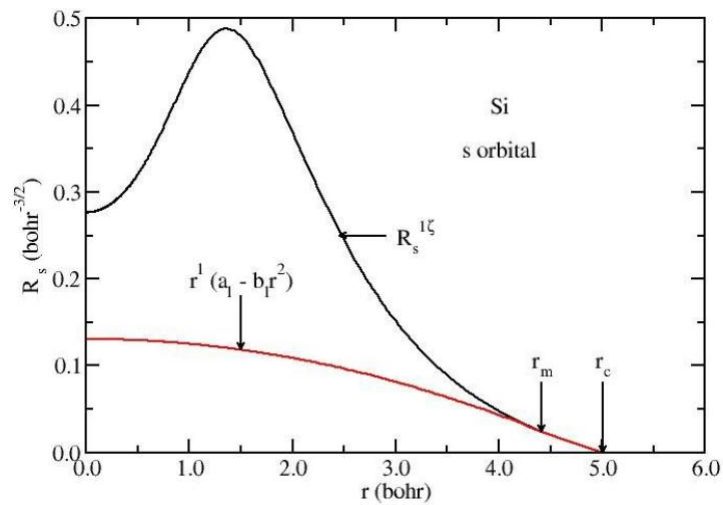
- Konstrukcja części „multiple- ζ ”
 - „split-valence”

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{if } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{if } r \geq r_l^s \end{cases}$$

- stany wzbudzone
- „chemical-hardness”
- Konstrukcja części polaryzacyjnej
 - „perturbative polazarization” – rozwiązanie części radialnej dla małego zaburzenia (np. pole elektryczne)
 - rozwiązanie części radialnej dla wyższego momentu pędu



Konstrukcja bazy LCAO

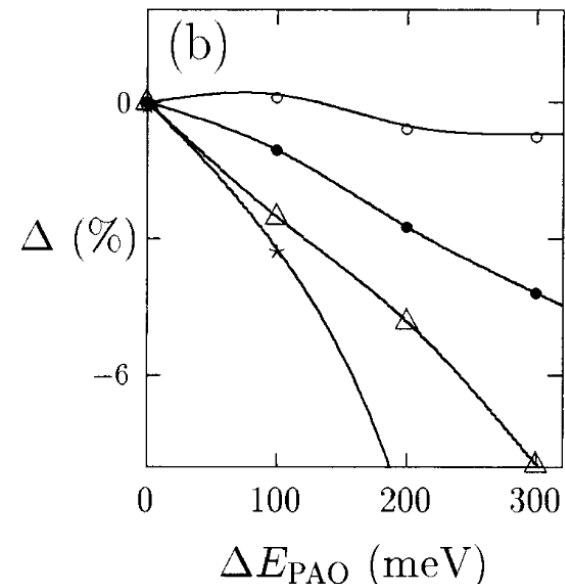
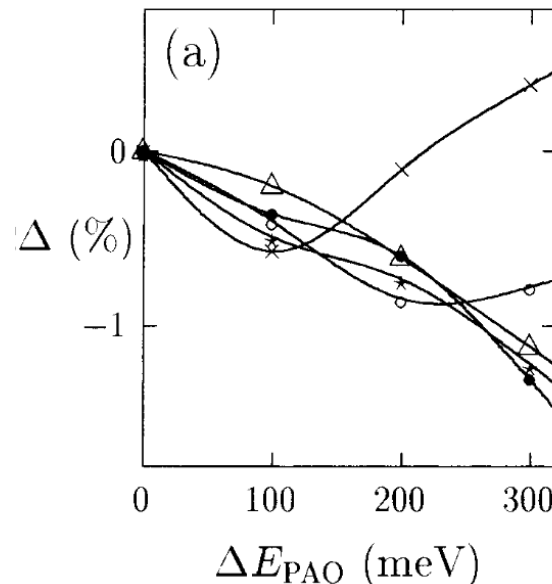




Konstrukcja bazy LCAO – zasięg

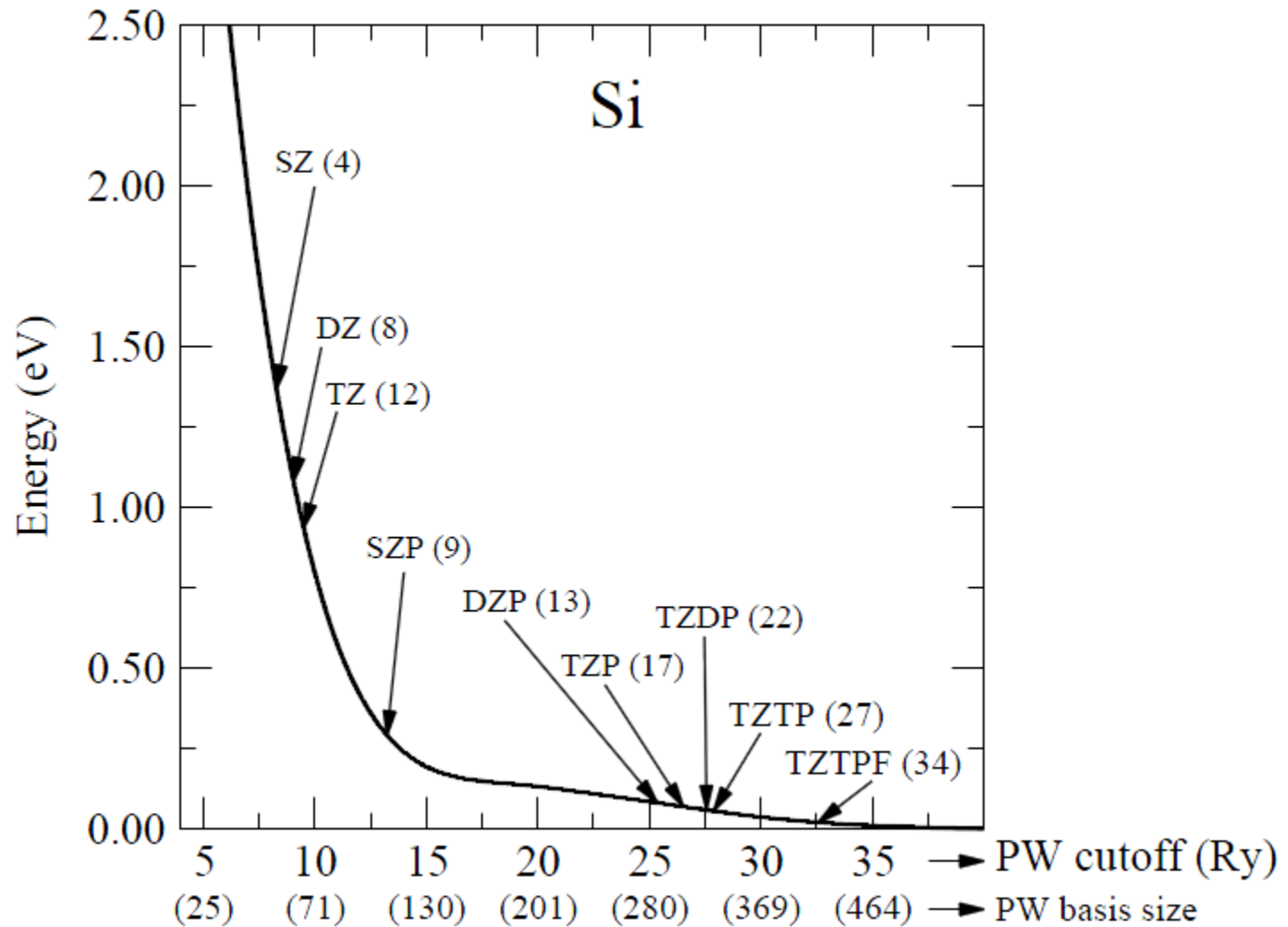
- W przypadku bazy zlokalizowanej zasadnicze znaczenie ma zasięg
- Jak zdefiniować zasięg dla każdej składowej bazy?
- Definicja globalna – „energy shift”

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r)$$



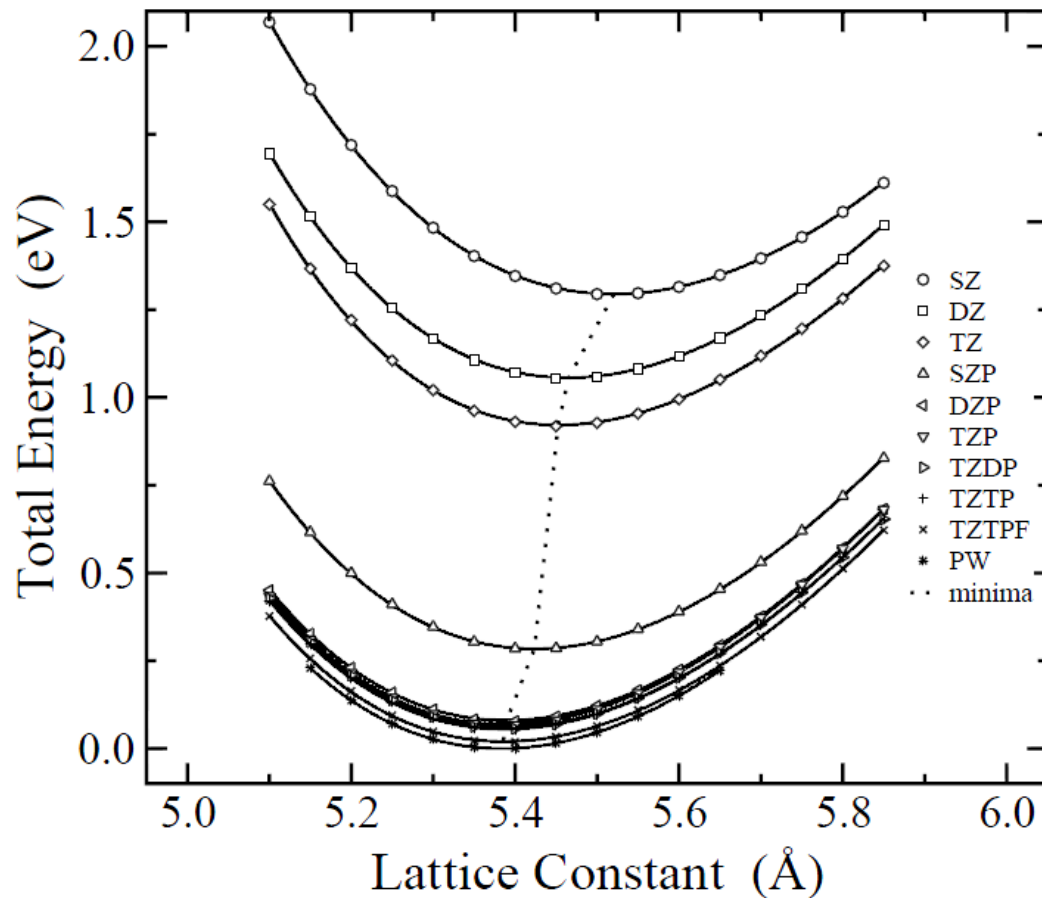


Konstrukcja bazy LCAO – zbieżność

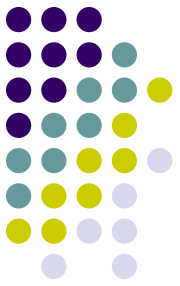




Konstrukcja bazy LCAO – zbieżność



Basis	a (Å)	B (GPa)	E_c (eV)
SZ	5.521	88.7	4.722
DZ	5.465	96.0	4.841
TZ	5.453	98.4	4.908
SZP	5.424	97.8	5.227
DZP	5.389	96.6	5.329
TZP	5.387	97.5	5.335
TZDP	5.389	96.0	5.340
TZTP	5.387	96.0	5.342
TZTPF	5.385	95.4	5.359
PW	5.384	95.9	5.369
LAPW	5.41	96	5.28
Expt.	5.43	98.8	4.63



Siesta– podstawowe informacje

- Realizuje metodę K-S, używa pseudopotencjału
- Baza funkcji – orbitale atomowe
 - Podstawowe parametry – definicja bazy
 - Sposób postępowania:
 - Obliczenia wstępne – baza SZ,DZ
 - Obliczenia dokładne – baza DZP
- Kod darmowy, ale:
 - Licencja akademicka
 - Licencja personalna



Siesta – możliwości

- Struktura elektronowa, gęstość stanów
- Gęstości – elektronowa i spinowa,
- Energia całkowita, siły (F-H), optymalizacja struktury
- Widmo fononów
- Układy spinowo spolaryzowane (ferro, antyferro, niekolinearny)
- Oddziaływanie spin-orbita
- LDA, GGA, LDA+U
- Moduł dynamiki molekularnej
- Nie uwzględnia symetrii układu (komórki elementarnej)
- Wizualizacja – XCrysDen

- Kod Transiesta – transport (transmisja, charakterystyki I-V)



Transiesta

- Kod korzystający z formalizmu nierównowagowych funkcji Greena do opisu transportu elektronowego
- Definiuje się trzy obszary – obszar elektrod i obszar centralny („device”)
- Można otrzymać transmisję oraz charakterystyki I-V w granicy liniowej

