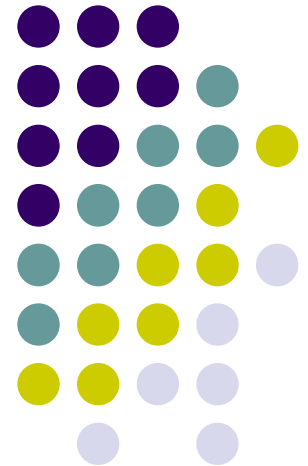


Zastosowanie metod typu 'ab-initio' do badania właściwości materiałów



Metody oparte na
pseudopotencjałach, kod
Quantum Espresso





Metody typu „planewave and grid”

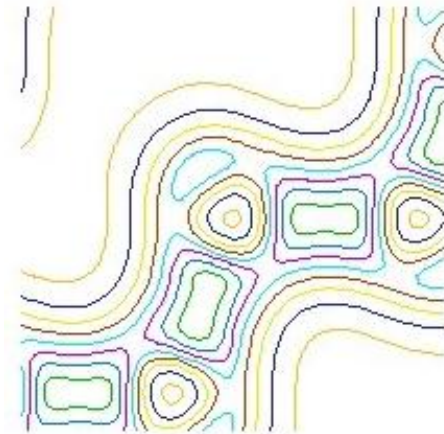
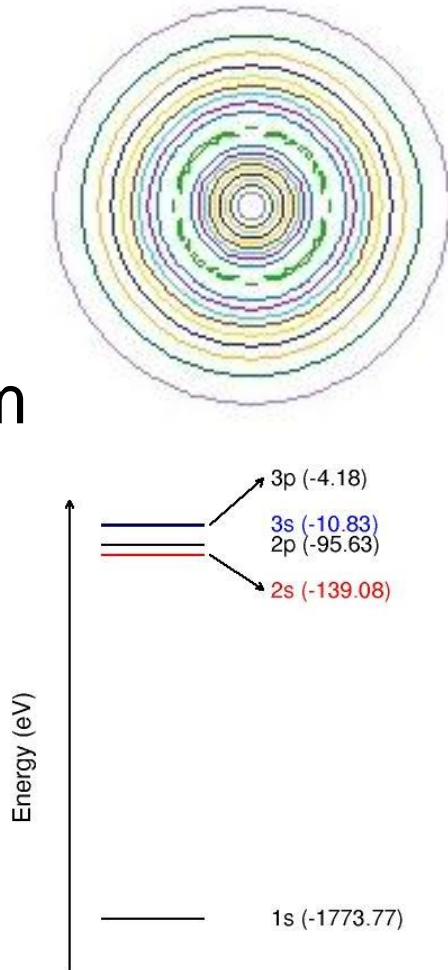
- Używają pseudopotencjałów
- Bazą funkcji falowej są fale płaskie
 - Naturalny wybór dla przybliżenia niemal swobodnych elektronów
 - W takiej sytuacji pseudopotencjał jest dobrym wyborem – potrzeba małej liczby fal płaskich



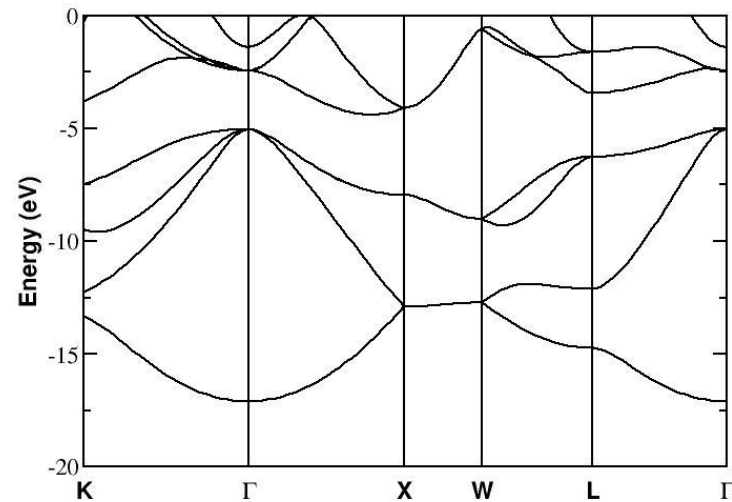
Pseudopotencjały – motywacja

Si

atom



kryształ



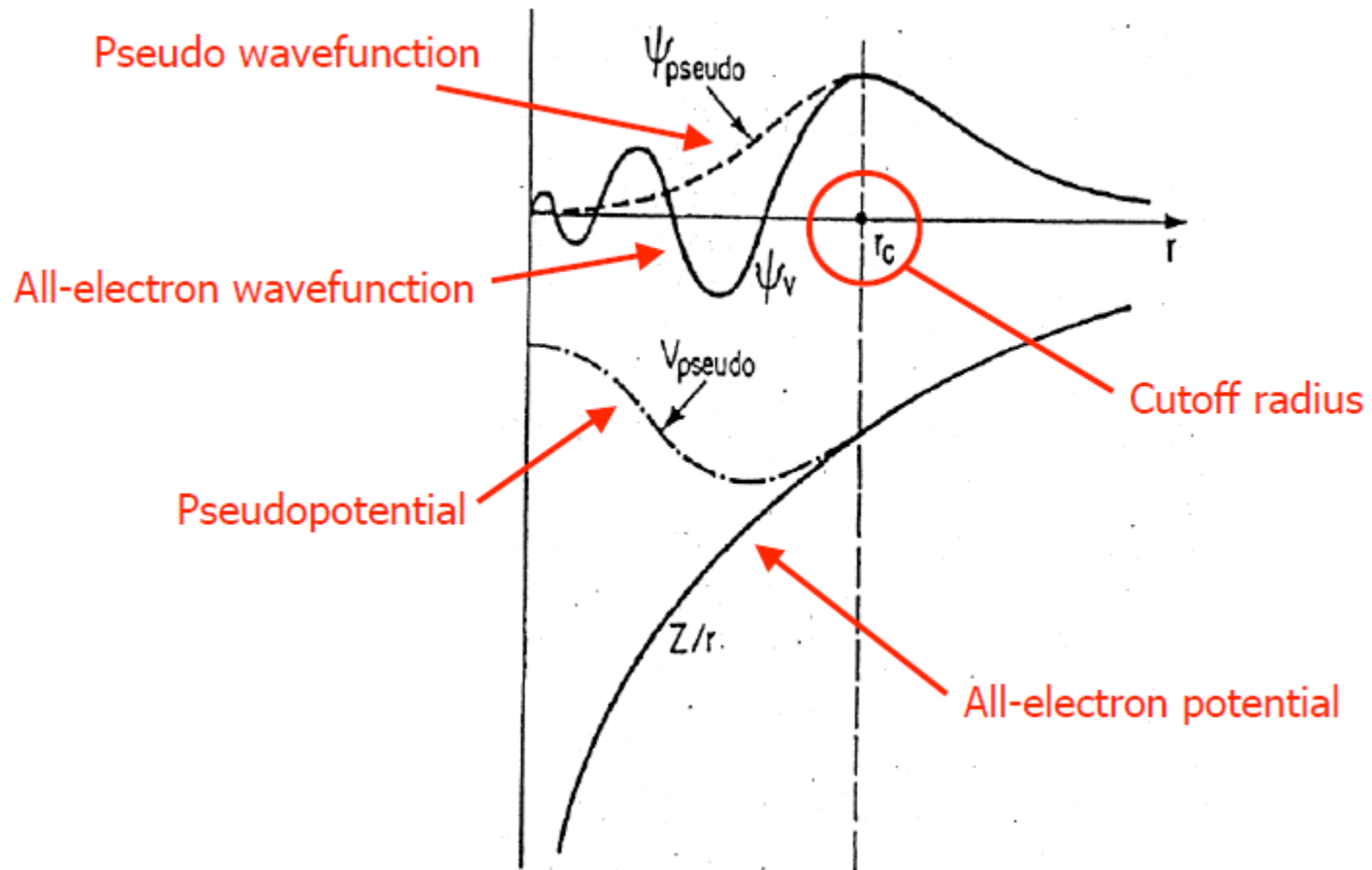


Pseudopotencjały – motywacja

- Wnioski
 - Najniżej leżące stany nie biorą udziału w tworzeniu wiązania
 - Funkcje falowe w pobliżu rdzeni silnie oscylują, potrzeba ogromnej (nawet do 10^5 !) ilości fal płaskich
- Główna idea
 - Zamienić funkcję wieloelektronową (AE) na pseudo-funkcję (pseudo), która nie ma węzłów, ale daje taką samą gęstość elektronową jak funkcja pierwotna
 - Zamienić potencjał rzeczywisty na pseudopotencjał w taki sposób, aby gęstość elektronowa pozostała niezmienną
 - Zarówno pseudo-funkcja jak i pseudopotencjał muszą przechodzić w odpowiadające wielkości wieloelektronowe powyżej pewnego promienia obcięcia r_{cut}



Pseudopotencjały – motywacja





Pseudopotencjały – terminologia

- Istnieje kilka podejść do konstrukcji pseudopotencjałów

Local PSP

$$\hat{V}_{\text{ps}} = V_{\text{ps}}(r) \quad (\text{local in } r, \theta, \phi)$$

Semilocal PSP

$$\hat{V}_{\text{ps}} = \sum_l V_{\text{ps}}^{(l)}(r) \hat{P}_l \quad (\text{local in } r, \text{ nonlocal in } \theta, \phi)$$

Nonlocal separable PSP (e.g., Kleinman-Bylander)

$$\hat{V}_{\text{ps}} = V_{\text{ps}}^{\text{loc}}(r) + \sum_{lm} D_l |\beta_{lm}\rangle \langle \beta_{lm}|$$

General nonlocal separable PSP

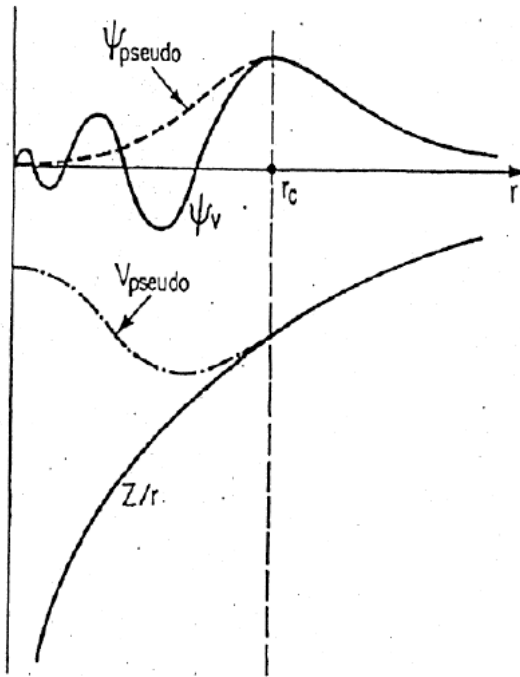
$$\hat{V}_{\text{ps}} = V_{\text{ps}}^{\text{loc}}(r) + \sum_{\tau\tau'} \sum_{lm} D_{\tau\tau'l} |\beta_{\tau lm}\rangle \langle \beta_{\tau' l}|$$



Pseudopotencjały – terminologia

Local PSP

$$\hat{V}_{ps} = V_{ps}(r) \quad (\text{local in } r, \theta, \phi)$$



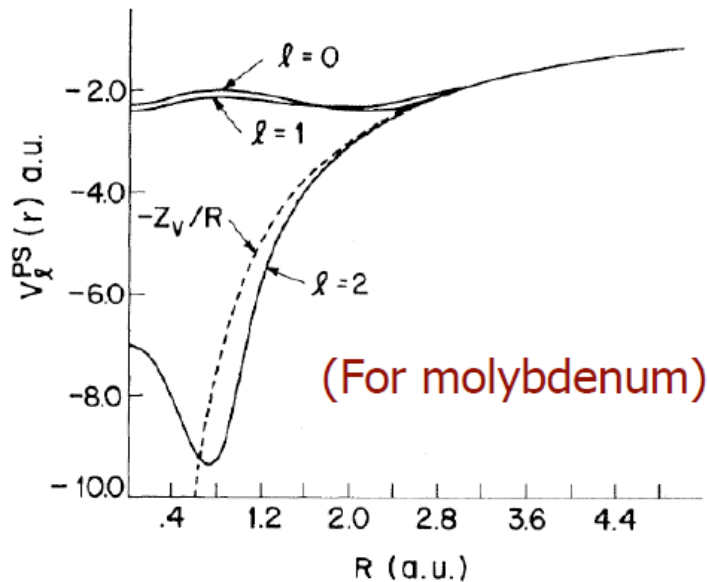
s, *p*, and *d* electrons
all feel the same potential



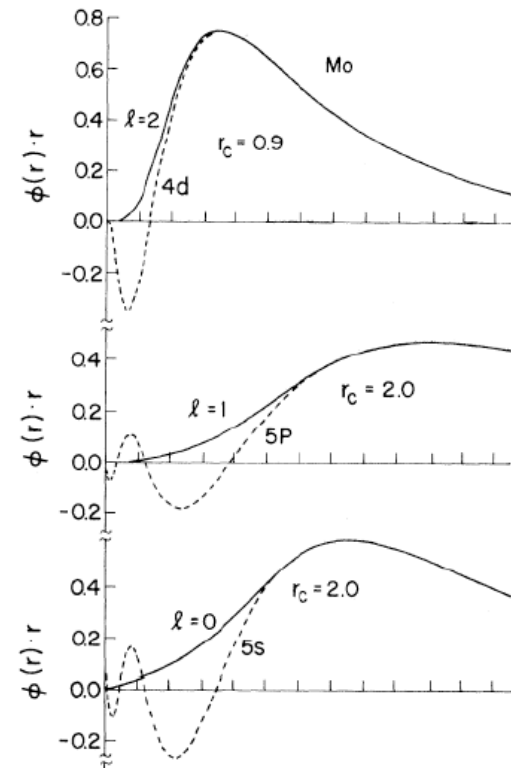
Pseudopotencjały – terminologia

Semilocal PSP

$$\hat{V}_{\text{ps}} = \sum_l V_{\text{ps}}^{(l)}(r) \hat{P}_l \quad (\text{local in } r, \text{ nonlocal in } \theta, \phi)$$



s, *p*, and *d* electrons
feel different potentials





Pseudopotencjały – krótka historia

- Pierwsze pseudopotencjały – 1959, bazowały na podejściu opartym o metodę OPW
- Pseudopotencjały empiryczne – ok. 1970
- Pseudopotencjały modelowe, głównie lokalne
- Pseudopotencjały generowane dla DFT – po 1979, głównie semilocal
- Pseudopotencjały separowalne (Kleinman & Bylander) – 1982
- Pseudopotencjały „gładkie” (Vanderbilt, Troullier & Martins) - lata '90 XX-go wieku
- Pseudopotencjały typu PAW (Blochl) - 1994



Pseudopotencjały – generacja

- Jak otrzymać pseudopotencjał? – zadanie jest następujące:

Given:
$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{ae}}(r) - \epsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{\text{ae}}(r) = 0$$

Same for
 $r > r_c$

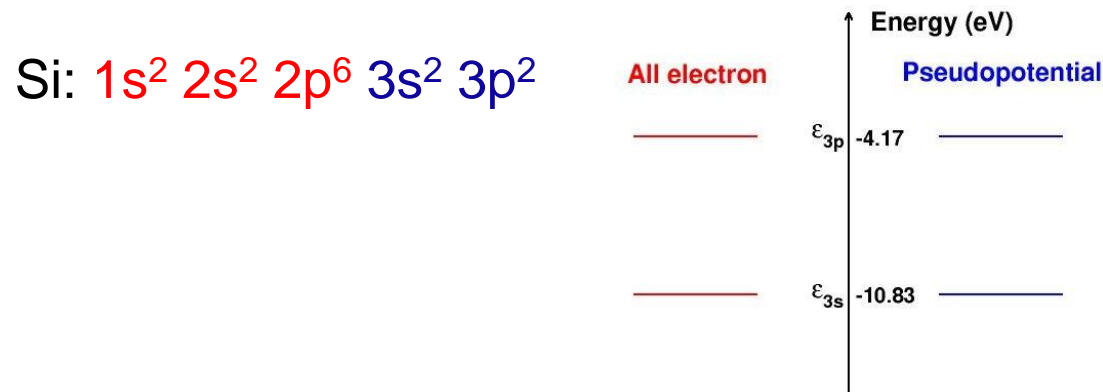
Invent:
$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{ps}}(r) - \epsilon_{nl} \right] \psi_{nl}^{\text{ps}}(r) = 0$$

- Jakie są dokładnie wymagania stawiane temu zadaniu ?



Pseudopotencjały – generacja – wymagania

- Dla pewnej („referencyjnej”) konfiguracji, wartości własne funkcji AE i pseudo muszą się zgadzać:



- Funkcje falowe muszą być równe powyżej r_{cut}
- Pochodna logarytmiczna obu funkcji musi być równa dla r_{cut} :

$$D_l(\epsilon, r) \equiv r \frac{\psi'_l(\epsilon, r)}{\psi_l(\epsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln [\psi_l(\epsilon, r)]$$

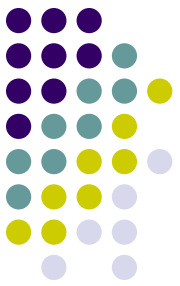
- Całkowity ładunek wewnątrz sfery r_{cut} musi być poprawny

$$Q_l = \int_0^{R_c} dr r^2 |\psi_l(r)|^2$$



Pseudopotencjały – generacja

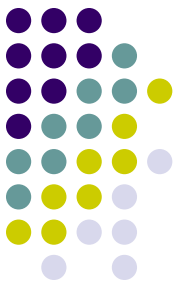
- W przypadku DFT używa się programów opartych o rozwiązanie zagadnienia K-S dla swobodnego atomu
- Algorytm jest następujący:
 - Wybór konfiguracji referencyjnej
 - Rozwiązanie problemu K-S dla atomu swobodnego dla pełnego potencjału – otrzymuje się funkcje falowe AE
 - Konstrukcja dla każdego ℓ (wg. jednego z algorytmów) pseudo-funkcji z funkcji AE mającej odpowiednie właściwości („pseudization”)
 - Odwrócenie równania Schroedingera w celu otrzymania V_{ps}
 - „Unscreening”: $V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_{Hxc}^{ps}(r)$
 - Eksport i testy (np. „transferability”)



Pseudopotencjały – generacja – testowanie

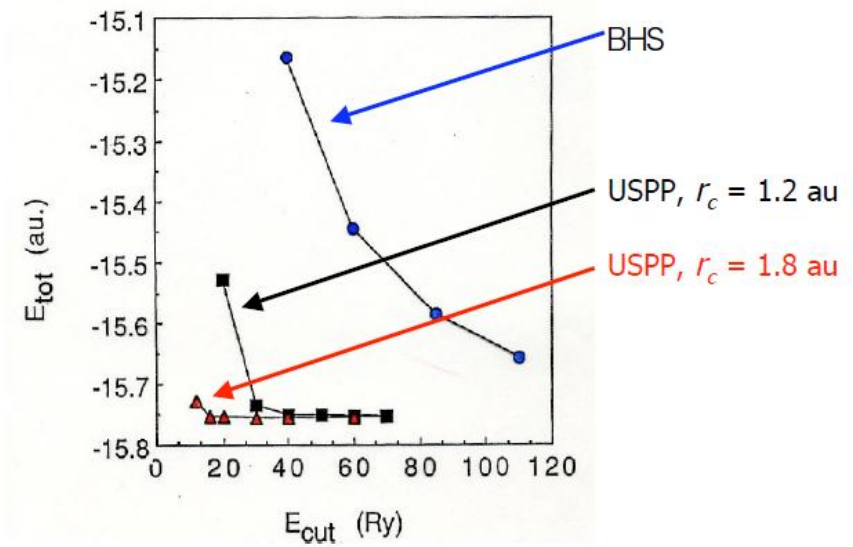
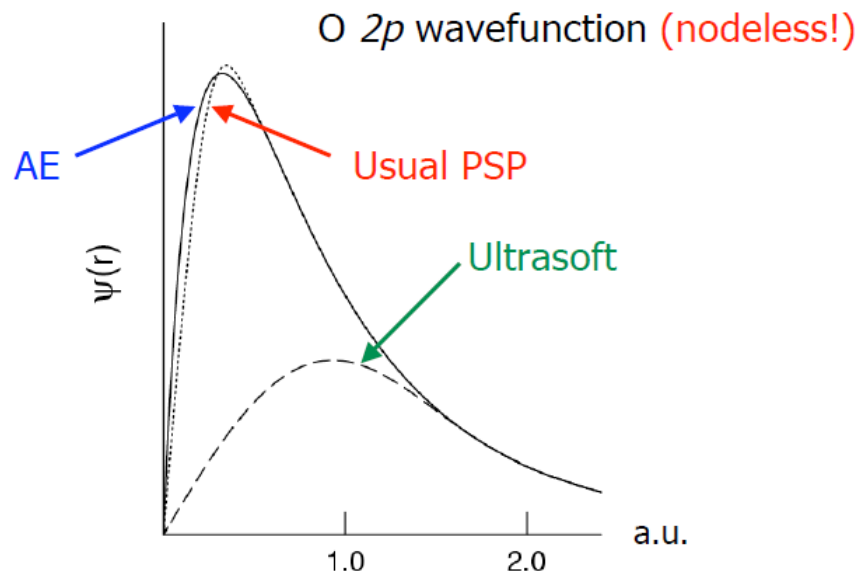
- Główny sprawdzian – energie dla różnych (wzbudzonych) konfiguracji – porównanie obliczeń z wygenerowanym pseudopotencjałem oraz AE
- Np. dla Si – konfiguracje [core] s^2p^2 , [core] s^1p^3 , [core] s^2p^1
- Jeżeli porównanie wypadło dobrze (tj. energie nie różnią się) to znaczy, że jest wysokie prawdopodobieństwo, że pseudopotencjał będzie „przechodni”
- Przykład, dla tlenu:

State		AE	HSC
s^1p^5	s	-1.7662	-1.7649
	p	-0.6981	-0.6982
	ΔE_{tot}	1.0658	1.0651
s^0p^6	s	-1.7987	-1.7957
	p	-0.7262	-0.7261
	ΔE_{tot}	2.1361	2.1331
s^2p^3	s	-2.8738	-2.8737
	p	-1.7909	-1.7904
	ΔE_{tot}	1.2066	1.2065



Pseudopotencjały

- W chwili obecnej najczęściej używane są potencjały typu „ultrasoft”
- Wymagają mniejszej ilości funkcji bazy oraz dają szybszą zbieżność rozwiązania iteracyjnego problemu K-S





Quantum Espresso – podstawowe informacje

- Realizuje metodę K-S, używa pseudopotencjału
- Baza funkcji – układ fal płaskich
- Podstawowy parametr – obcięcie bazy:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

- Darmowy – program typu opensource



Quantum Espresso – możliwości

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