

# Metody obliczeniowe ab initio w fizyce struktur atomowych

D. Szeliga   A. Cichoń   M. Kielian

Kraków, 2016

# Plan

- 1 Metoda ab initio.
- 2 Korzyści metody naukowej i obszary zastosowań.
- 3 Co nas interesuje ?
- 4 Równanie Schrödingera dla izolowanego układu atomów.
- 5 Zaburzenia adiabatyczne: twierdzenie Hellmanna-Fenmana.
- 6 Przybliżenie Borna-Oppenheimera.
- 7 Równania Kohna-Shama.
- 8 Przykłady.

W kwantowej teorii struktury atomów i cząsteczek chemicznych metoda polegająca na rozwiązywaniu równania Schrödingera przy użyciu metod analizy numerycznej oraz uniwersalnych stałych fizycznych, jak masa i elektryczne ładunki cząstek oraz stała Plancka.

Obliczenia numeryczne prowadzą zwykle do obliczenia przybliżonej funkcji falowej i energii układu, to na ogół wyniki można ulepszyć za pomocą znanych algorytmów zmierzających do uzyskania rozwiązania dokładnego.

Uważa się, że przybliżenia wykorzystywane w tej metodzie są lepiej uzasadnione teoretycznie niż w metodach półempirycznych lub w niektórych wersjach teorii funkcjonału gęstości, gdzie są używane parametry empiryczne opracowane na podstawie, np. geometrii cząsteczek, ciepła tworzenia, potencjałów jonizacji.

## Korzyści:

- Badanie własności układów w warunkach eksperymentalnie niedostępnych.
- Analiza parametrów i charakterystyk niedostępnych eksperymentalnie.
- Przewidywanie własności układów (projektowanie).

## Dziedziny zastosowań:

- Inżynieria materiałowa - fizyka materiałowa.
- Nanotechnologie i bionanotechnologie.
- Mineralogia, w tym mineralogia Układu Słonecznego.

# Co nas interesuje?

Własności strukturalne w funkcji temperatury:

- Geometrie równowagowe.
- Strukturalne przejścia fazowe (problem stabilności).
- Fluktuacje (odchylenie standardowe).

*Odpowiedź na zaburzenia zewnętrzne (mechaniczne, elektromagnetyczne; niezależne lub zależne od czasu). Precyzyjne, teoretyczne (bez parametrów dopasowania do eksperymentu) dane ilościowe !*

# Równanie Schrödingera dla izolowanego układu atomów

Jako punkt wyjścia opisu fizyki struktur atomowych przyjmuje się nierelatywistyczny hamiltonian izolowanego układu atomów:

$$\hat{H} = \hat{T}^e + \hat{T}^Z + \hat{U}^{ee} + \hat{U}^{eZ} + \hat{U}^{ZZ}$$

gdzie:

$$\hat{T}^e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \quad \hat{T}^Z = -\sum_i \frac{\hbar}{2M_i} \nabla_i^2, \quad \hat{U}^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|},$$
$$\hat{U}^{eZ} = \sum_{i,k} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_k|}, \quad \hat{U}^{ZZ} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{Z_i Z_k e^2}{|R_i - R_k|},$$

$$\hat{H}\Psi_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_s\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

gdzie  $s(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  jest wielociałowa funkcja falowa układu zależna od elektronowych (w tym spinowych) ( $\mathbf{r}$ ) i jonowych ( $\mathbf{R}$ ) stopni swobody,  $E_s$  opisuje energie całkowita tego układu, a  $s$  indeksuje rozwiązania równania.



Twierdzenie Hellmanna-Feynmana mówi, że jeśli energia  $E$  jest wartością oczekiwaną pewnego hamiltonianu  $H$ , zależnego od parametru  $\lambda$ , to pochodna tej energii po parametrze jest równoważna pochodnej hamiltonianu  $H$  po tym parametrze:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \rangle$$

Stąd siła  $F_i$  działająca na atom:

$$F_i = -\frac{\partial E^{tot}(\mathbf{R})}{\partial R_i} = -\langle \psi(\mathbf{R}) | \frac{\partial H^{BO}(\mathbf{R})}{\partial R_i} | \psi(\mathbf{R}) \rangle,$$

i ostatecznie:

$$F_i = -\int n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial V^{ej}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial R_i} d\mathbf{r} - \frac{\partial V^{jj}(\mathbf{R})}{\partial R_i},$$

gdzie  $n$ ,  $V_{ej}$ ,  $V_{jj}$  to odpowiednio: gęstość elektronowa, energia oddziaływania elektron-jon i energia oddziaływania jon-jon.

# Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Pierwszym przybliżeniem jakie się stosuje jest przybliżenie Borna-Oppenheimera (adiabatyczne) wykorzystujące fakt dużej różnicy między masą jądra atomowego a masą elektronu (od 3 do 5 rzędów wielkości). W ramach tego przybliżenia równanie Schrödingera (2) separuje się na dwa równania, które mogą być rozwiązywane niezależnie (choć sprzężone są poprzez jonowe stopnie swobody). Są to:

$$\hat{H}^e \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}),$$

równanie dla układu elektronowego, w którym jonowe stopnie swobody ( $\mathbf{R}$ ) pełnią rolę parametrów, oraz równanie dla układu jonów:

$$\hat{H}^{BO} \phi(\mathbf{R}) = E^{tot} \phi(\mathbf{R}),$$

W powyższych równaniach hamiltonianem układu elektronowego jest:

$$\hat{H}^e = \hat{T}^e + \hat{V}^{ee} + \hat{V}^{ej}$$

natomiast hamiltonianem układu jonów:

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}^j + \hat{V}^{jj} + E(\mathbf{R}),$$

Pomocniczy układ cząstek nieoddziałujących (taka sama gęstość stanu podstawowego jak w układzie prawdziwym).

Równania jednocząstkowe (Kohna-Shama):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V^{SCF}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r})$$

Potencjał efektywny (samouzgodniony) ('Self Consistent Field'):

$$V^{SCF}(\mathbf{r}) = V^{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})$$

gdzie  $V_{xc}$  to potencjał korelacji-wymiany:

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

Gęstość elektronowa:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2$$

**Energia i potencjał korelacji-wymiany**

Przybliżenie lokalnej gęstości LDA:

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n)|_{n=n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$v_{xc}[n](r) = \left( \epsilon_{xc}(n) + n \frac{d\epsilon_{xc}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)}$$

Przybliżenie uogólnionych gradientów (GGA)...

# Cykl obliczeń samouzgodnionych

- Zadać wyjściową (próbną) gęstość elektronową.
- Oblicz potencjał  $V^{SCF}$  [n] i skonstruuj Hamiltonian Kohna-Shama.
- Rozwiąż równania Kohna-Shama.
- Jeśli energia całkowita ustabilizowała się zakończ cykl.
- Jeśli energia całkowita nie jest ustabilizowana oblicz nową gęstość elektronową i idź do 2.

Układ jednostek Hartree:  $m_e = \hbar = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$

Równanie Kohna-Shama:

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V^{SCF}(\bar{r}) \right] \varphi(\bar{r}) = \varepsilon \varphi(\bar{r})$$

Rozwiązanie:

$$\{\varphi_i(\bar{r}), \varepsilon_i\}$$

Gęstość elektronowa:

$$n(\bar{r}) = 2 \sum_i \lambda_i |\varphi_i(\bar{r})|^2,$$

Liczby obsadzeń:

$$\{\lambda_i = 1, \text{ dla } i = 1, \dots, N/2; \lambda_i = 0, \text{ dla } i > N\}$$

$N$  liczba elektronów w atomie (uwzględniamy dwukrotną degenerację stanów ze względu na spin)



Atomy o zamkniętych powłokach: spełnione

Atomy o otwartych powłokach: przybliżenie

Równanie Kohna-Shama we współrzędnych sferycznych:

$$\left[ -\frac{1}{2r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \right) + V^{SCF}(r) \right] \varphi = \varepsilon \varphi,$$

$\hat{L}$  - operator momentu pędu

Separacja zmiennych:

$$\varphi = Y_{lm}(\hat{r})R(r)$$

$Y_{lm}(\hat{r})$  - harmoniki sferyczne

$R(r)$  - funkcja radialna, rozwiązanie zagadnienia własnego:

$$\left[ -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{SCF}(r) \right] R(r) = \varepsilon R(r)$$

$l$  - orbitalna (określa wartość momentu pędu)

$m$  - magnetyczna (określa wartość rzutu momentu pędu na wybraną oś)

Podstawienie:  $R(r) = u(r)/r$

Nowe równanie radialne:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{SCF}(r) \right] u(r) = \varepsilon u(r)$$

Formalnie: równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się w jednym wymiarze w potencjale efektywnym:

$$l(l+1)/r^2 + V^{SCF}(r)$$

Z warunku unormowania funkcji  $\varphi(r)$  wynika fakt unormowania funkcji  $u(r)$ .

Rozwiązania równania radialnego:  $\{u_{nl}, \varepsilon_{nl}\}$  oraz  $\{R_{nl}, \varepsilon_{nl}\}$ )

Liczby kwantowe:

$n$  - **główna** (określa energię własną Kohna-Shama)

$l$  - **orbitalna** (występuje w efektywnym hamiltonianie)

Poziomy Kohna-Shama zdegenerowane ze względu na liczbę kwantową  $m$

Zakresy zmienności liczb kwantowych:

$n = 1, 2, \dots$  ;  $l = 0, \dots, (n - 1)$  ;  $-l \leq m \leq l$ .

Liczby kwantowe  $l$  nazywane zwyczajowo, kolejno  $s, p, d, f, \dots$

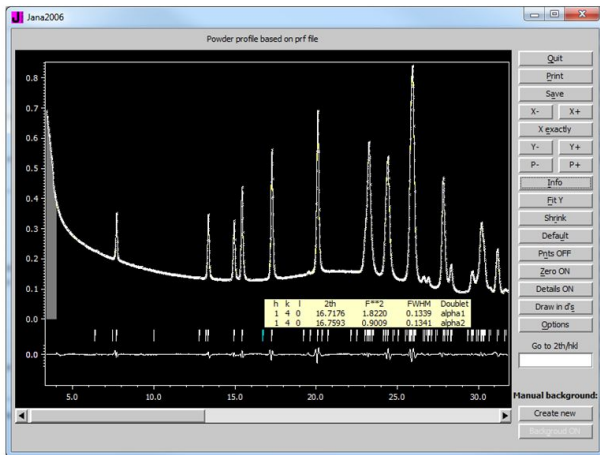
- dyskretyzacja na siatce radialnej (zwykle kilkaset punktów, siatka logarytmiczna)
- algorytm rekurencyjny, z warunkami brzegowymi  $u(0) = 0$  i  $R(\infty) = 0$  (metoda strzałów)
- kryterium odnalezienia funkcji i wartości własnej:

$$\left. \frac{d \ln(u_-)}{dr} \right|_{r=r_m} = \left. \frac{d \ln(u_+)}{dr} \right|_{r=r_m},$$

gdzie  $(u_-)$  - rozwiązanie lewostronne,  $(u_+)$  - rozwiązanie prawostronne,  $r_m$  punkt dopasowania (ang. *matching point*):  
(gładkie zszycie funkcji  $u_-$  i  $u_+$  w punkcie  $r_m$ )

- cykl obliczeń samouzgodnionych

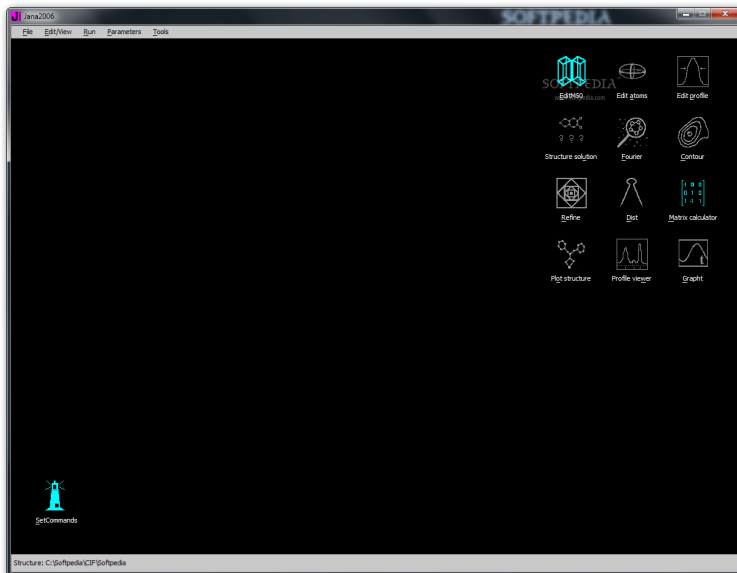
## Profile viewer



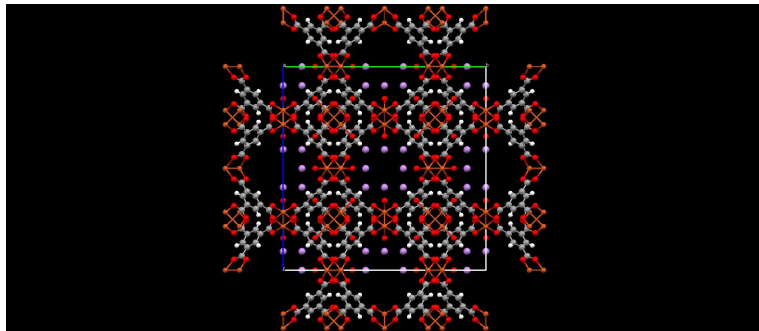
Workshop Jana2006



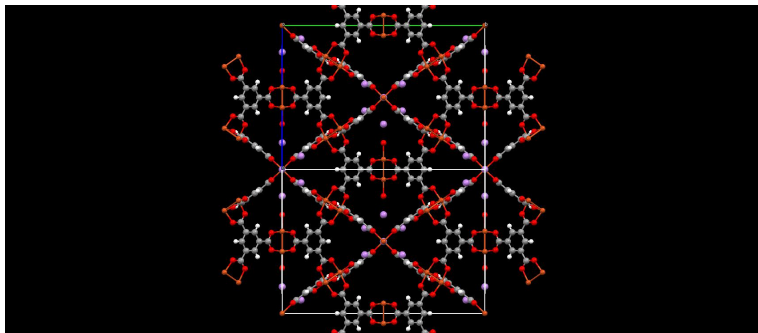
# Przykład: dla programu Jana2006



# Przykład: dla programu Jana2006- wizualizacja obliczonych danych

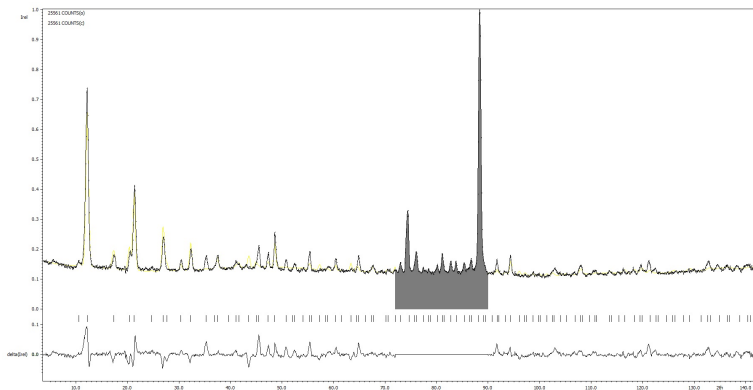


# Przykład: dla programu Jana2006- wizualizacja obliczonych danych

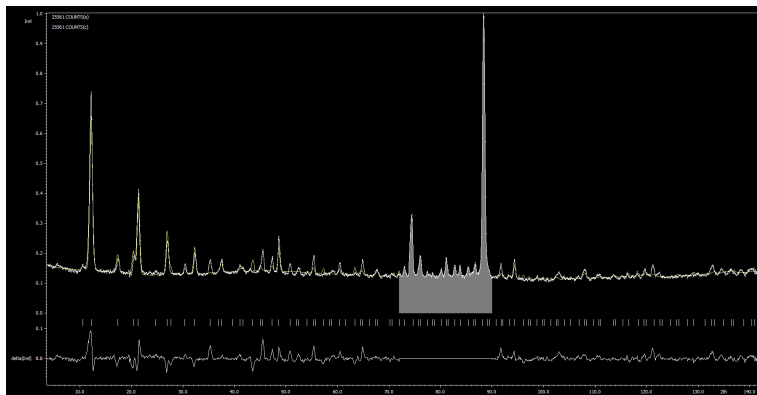




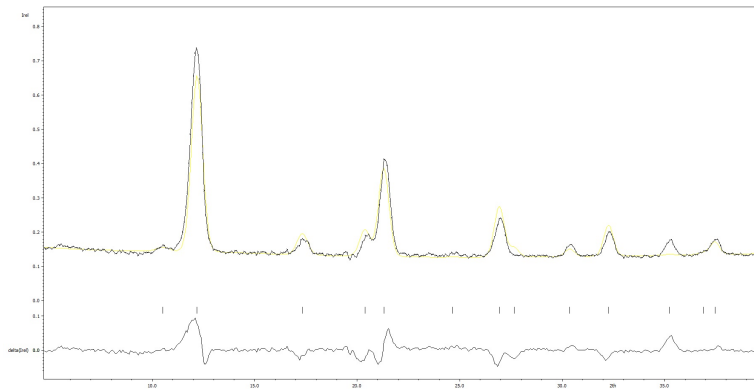
# Przykład: dla programu Jana2006



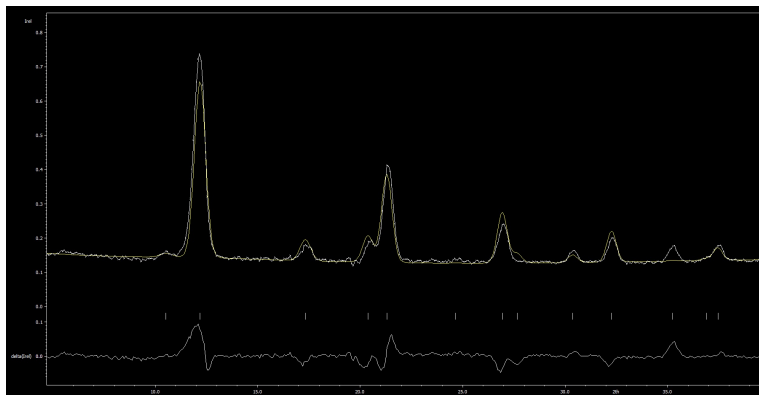
# Przykład: dla programu Jana2006



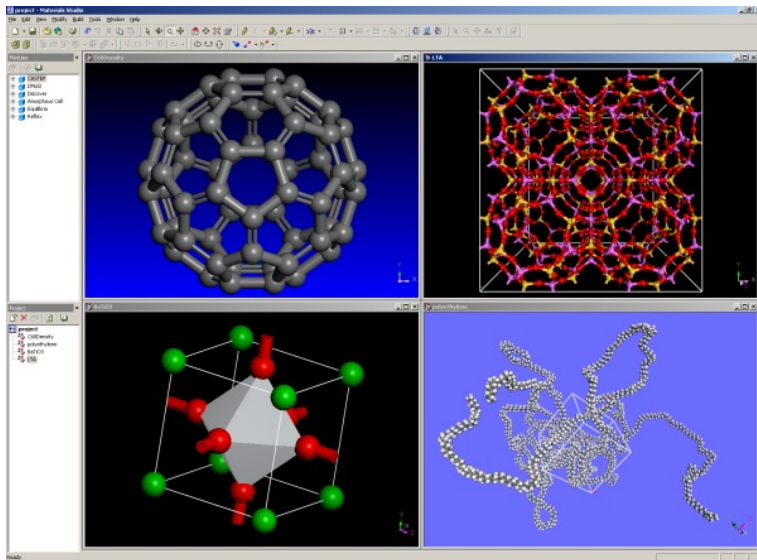
# Przykład: dla programu Jana2006



# Przykład: dla programu Jana2006



# Przykład: dla programu Material Studio



# Przykład: dla programu Material Studio

The screenshot displays the Materials Studio software interface. The main window is titled "train1 - Materials Studio" and contains a menu bar (File, Edit, View, Modify, Build, Tools, Statistics, Modules, Window, Help) and a toolbar with various icons for file operations, navigation, and simulation. The interface is divided into several panes:

- Project:** A tree view on the left showing a list of files and folders, including "Layer\_Nitrobenzene\_stress.xci", "Layer\_Nitrobenzene\_stress.xpi", "Layer\_Nitrobenzene\_tprof.xzd", "Layer\_Nitrobenzene\_tprof.tot.xi", "Layer\_Nitrobenzene\_vprof.xzd", "Layer\_Nitrobenzene\_vprof.tot.xi", "Layer\_Nitrobenzene.out", "Layer\_Nitrobenzene\_vprof.Sca", "ALPO4-41.xsd", "C60.xsd", and "a-polypropylene.xpd".
- Properties:** A pane below the Project pane showing the "Lattice 3D" filter. It contains a table of properties and values:

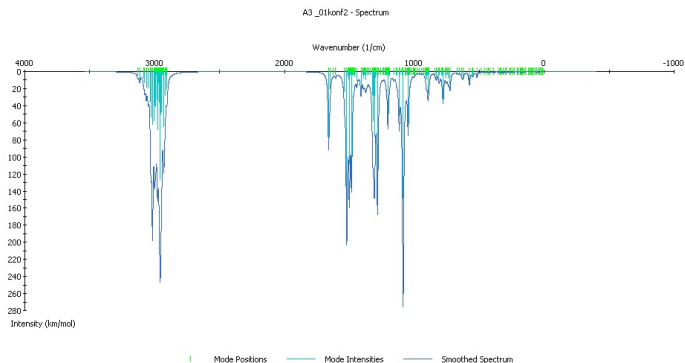
Property	Value
AngleAlpha	90.0000
AngleBeta	90.0000
AngleGamma	90.0000
BravaisLattice	C-Centered Orthorhombic
CellVolume	2099.01
CenteringType	3D C-Centered
Color	RGB(255, 255, 255)
GroupName	CMC21
IsVisible	Yes
LatticeOrigin	[0.000000, 0.000000, 0.000000]
LatticeRepeat	3D Orthorhombic
LatticeA	9.73000

The main visualization area is split into four panels:

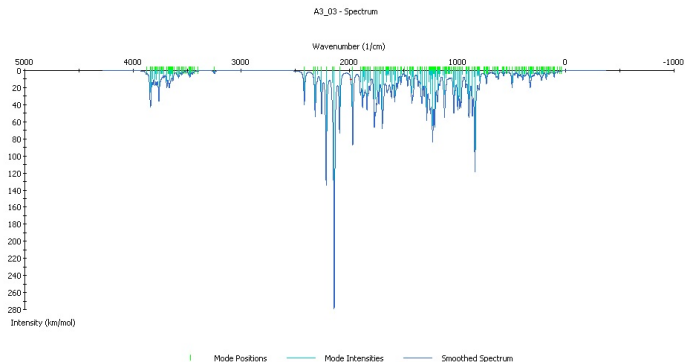
- Top-left: A 3D visualization of a crystal structure with purple and red atoms.
- Top-right: A 3D visualization of a crystal structure with blue, red, and white atoms.
- Bottom-left: A 3D visualization of a crystal structure with grey atoms.
- Bottom-right: A 3D visualization of a single molecule, likely a C60 fullerene, with grey atoms.

At the bottom of the interface, there are navigation and search icons.

# Przykład: dla programu Material Studio- wyliczone częstotliwości drgań dla poszczególnych konformacji symulowanej cząsteczki

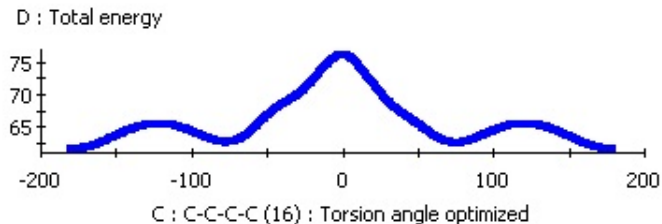


# Przykład: dla programu Material Studio- wyliczone częstotliwości drgań dla poszczególnych konformacji symulowanej cząsteczki





# Przykład: dla programu Material Studio- wyliczona energia wiązań



# Przykład: dla programu Material Studio- wyliczona energia wiązań

