

Modelování plazmatu a pevných látek

Heterogenní předmět: modelování plazmatu a modelování pevných látek nemají prakticky nic společného

- **Modelování pevných látek**

Jiří Houška: přednášky + cvičení, 1. část semestru

- **Modelování plazmatu**

Tomáš Kozák: přednášky + cvičení, 2. část semestru

- **Zápočet** za dva jednoduché výpočty (varianta cvičení)

1 × pevné látky, 1 × plazma

- **Zkouška**

pevné látky i plazma

Modelování pevných látek

Jiří Houška

katedra fyziky FAV ZČU

místnost UN 207

jhouška@kfy.zcu.cz

verze aktualizovaná 24.3.2023

Modelování pevných látek

orientační plán přednášek

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Modelování pevných látek

přednáška č. 1

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

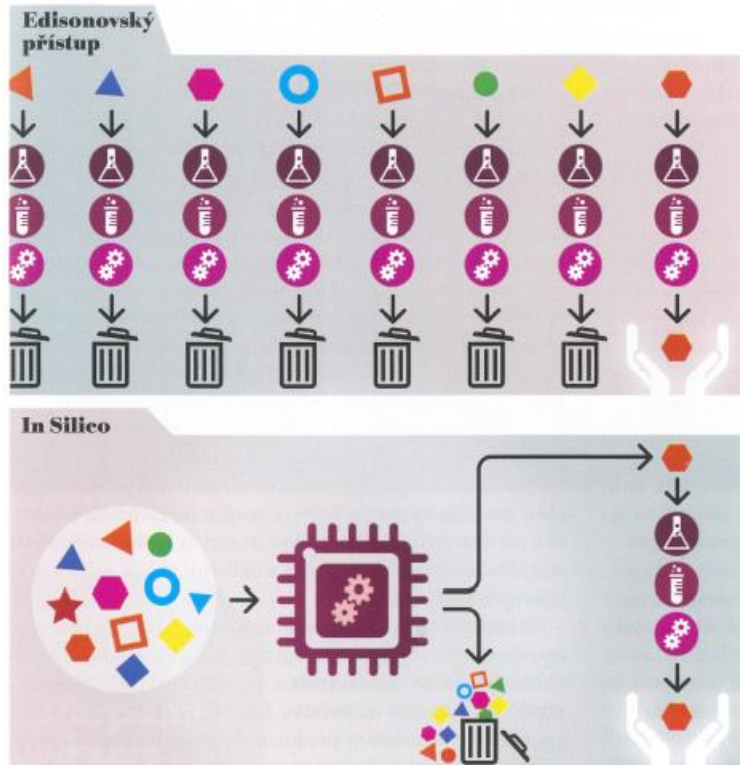
7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

Může ušetřit MNOHO experimentální práce



If Edison had a needle to find in a haystack, he would proceed at once with the diligence of the bee to examine straw after straw until he found the object of his search. ... I was a sorry witness of such doings, knowing that a little theory and calculation would have saved him ninety percent of his labor.

Nikola Tesla (New York Times, 1931)

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 31, NUMBER 2

AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California

(Received February 19, 1959)

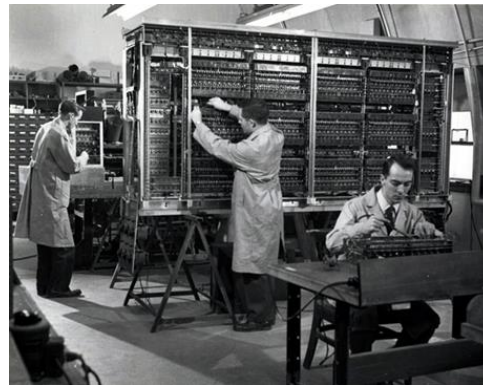
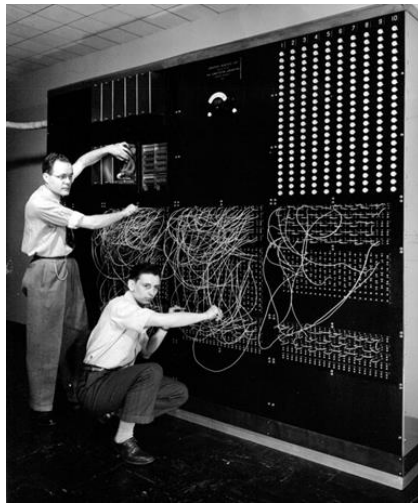
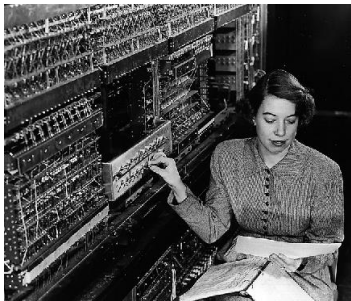
A method is outlined by which it is possible to calculate exactly the behavior of several hundred interacting classical particles. The study of this many-body problem is carried out by an electronic computer which solves numerically the simultaneous equations of motion. The limitations of this numerical scheme are enumerated and the important steps in making the program efficient on the computers are indicated. The applicability of this method to the solution of many problems in both equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics is discussed.

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

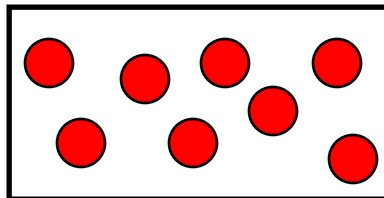
Po zpřístupnění dostatečně rychlých počítačů



nastal o to prudší rozvoj

Simulační buňka

(co představuje)

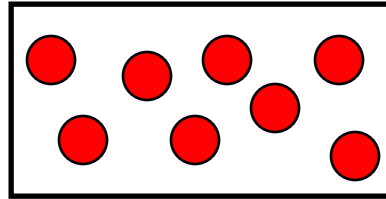


Může jít o:

- primitivní buňku krystalu
- celočíselný násobek primitivní buňky krystalu
- buňku "vyříznutou" z amorfního nebo nanokompozitního materiálu (pokud je dostatečně velká tak ji můžeme bezpečně periodicky opakovat)
- neperiodický systém (povrch materiálu, izolovaná molekula)

Simulační buňka

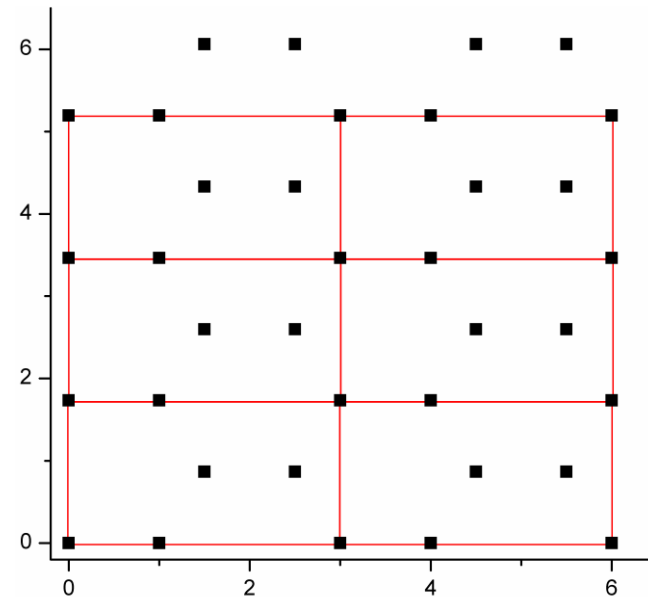
(jaký má tvar)



Často krychlová

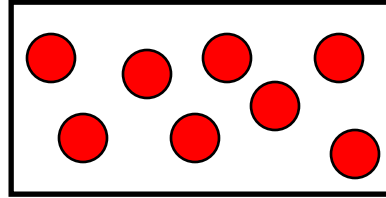
Většinou pravoúhlá

I např. hexagonální mřížku
lze převést na pravoúhlou



Simulační buňka

(druhy simulačních buněk při sledování vývoje v čase)



Jak buňka vypadá

1. možnost je zadat
 - počet a druh částic
 - rozměry \Leftrightarrow hustotu
2. možnost (mnohem méně častá) je zadat
 - počet a druh částic
 - tlak na stěny buňky

Co se s ní děje

1. možnost je zafixovat teplotu (kinetickou energii):
canonical ensemble
2. možnost je zafixovat celkovou energii:
microcanonical ensemble

4 ensembles: NVT, NpT, NVE, NpE

Simulační buňka

(motivace pro schopnost spočítat její energii)

Pro integraci pohybových rovnic (molekulární dynamika) je nutné znát $\mathbf{a}(t) = (-1/m)\nabla U[\mathbf{r}(t)]$

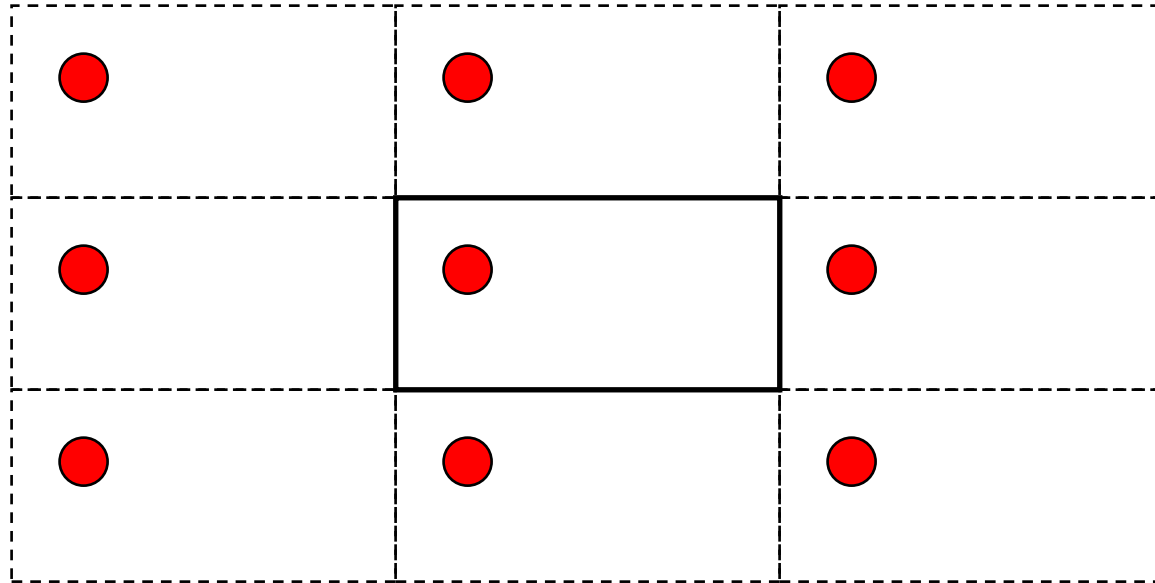
Při sledování časového vývoje velkých systémů se energie U nevypočítává pro všechny dvojice atomů, ale jen pro dvojice blíže než zvolená vzdálenost (*cutoff*). Pro tento účel existuje jejich průběžně aktualizovaný seznam (*list of neighbours*).

Jak ze souřadnic spočítat energii $U[\mathbf{r}(t)]$

- kvůli uvedené integraci pohybových rovnic, ale i
- kvůli porovnání energií různých atomárních struktur,
- kvůli změně energie v důsledku deformace (mech. vl.), ...

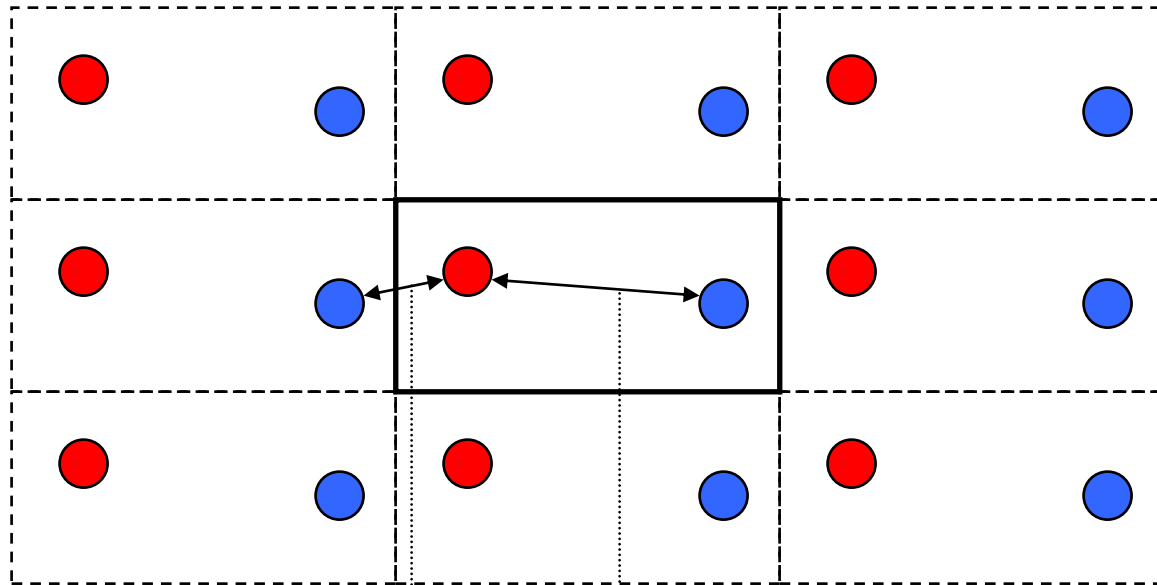
je tématem podstatné části předmětu

Periodické okrajové podmínky



- Modelování pevných látek: ve 3 směrech
- Modelování povrchů: ve 2 směrech
- Modelování molekul: v žádném směru

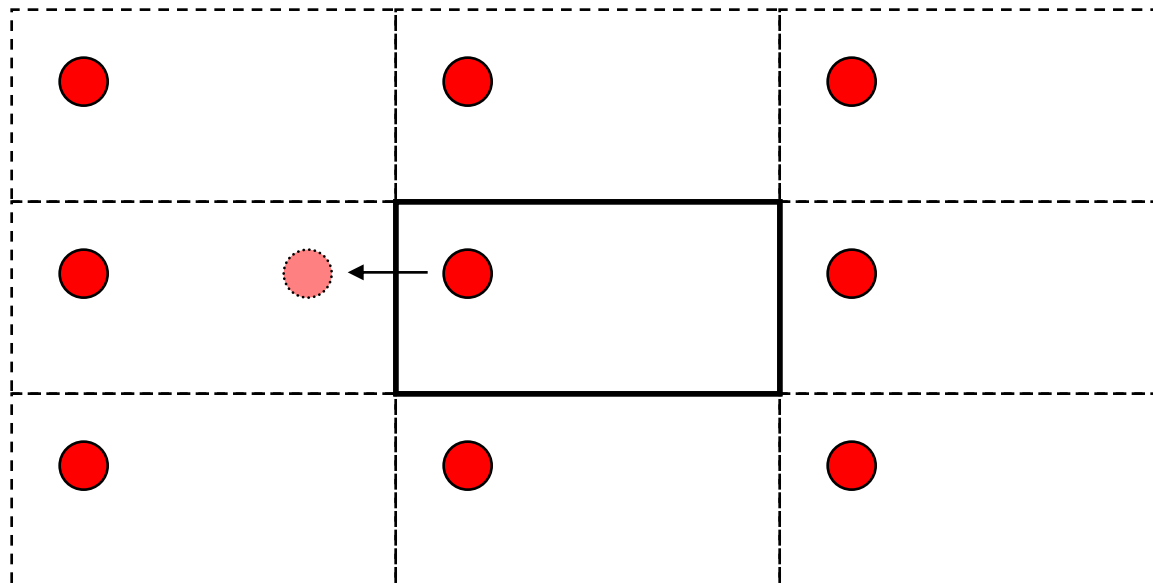
Periodické okrajové podmínky



toto je
nejkratší
vzdálenost

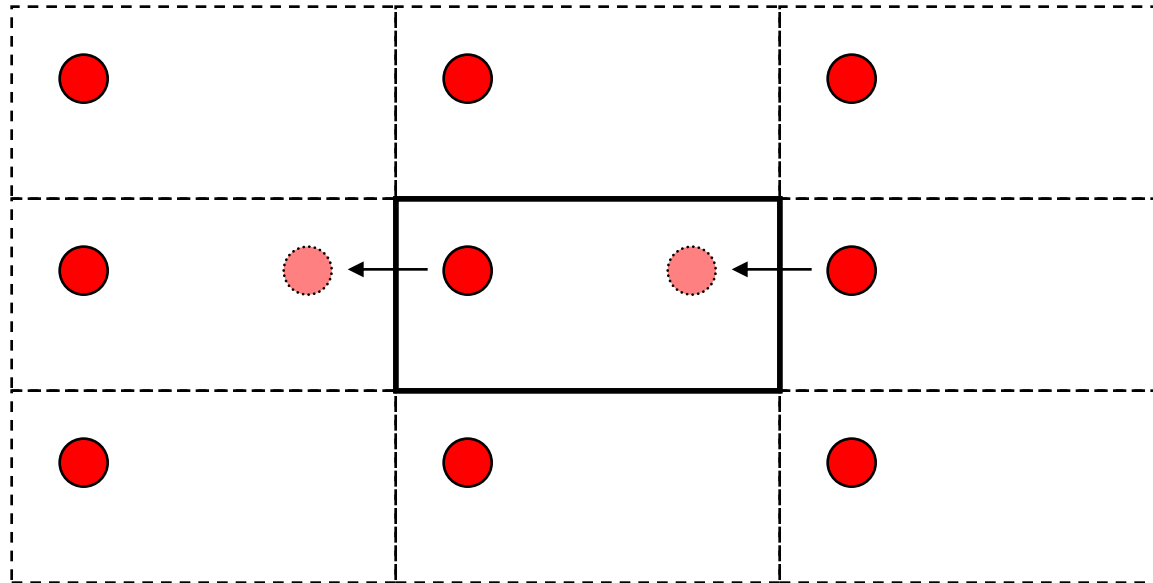
toto není
nejkratší
vzdálenost

Periodické okrajové podmínky



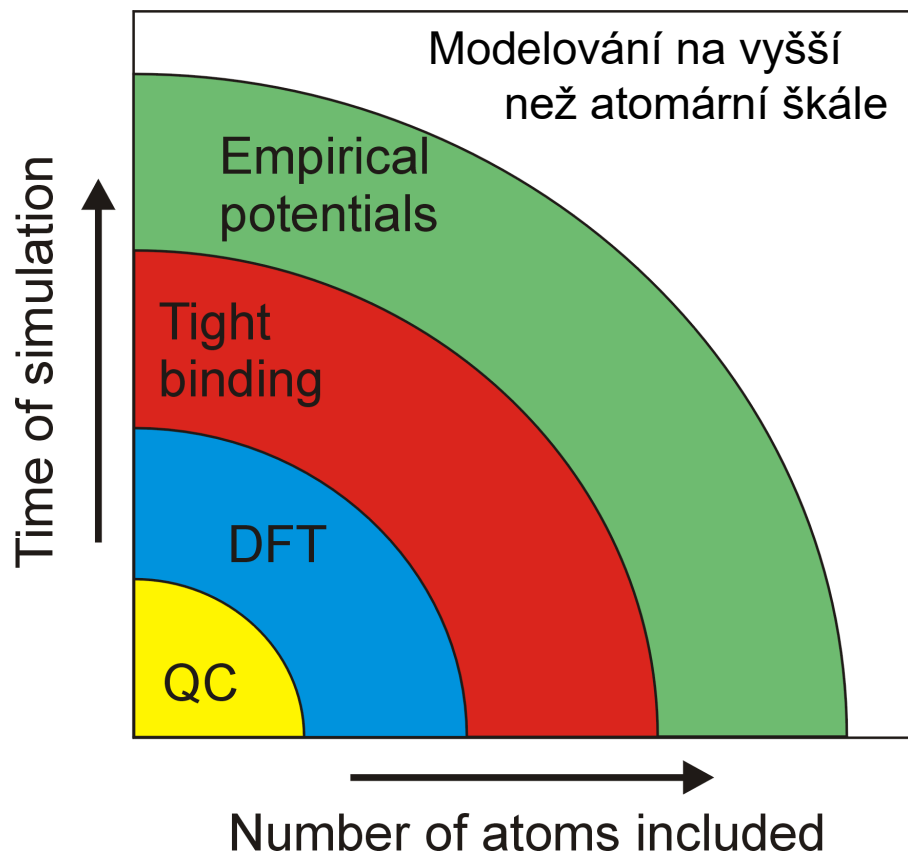
Pokud částice zmizí za okrajem buňky ...

Periodické okrajové podmínky



Pokud částice zmizí za okrajem buňky ...
... objeví se na druhé straně

Metody popisu interakcí mezi atomy

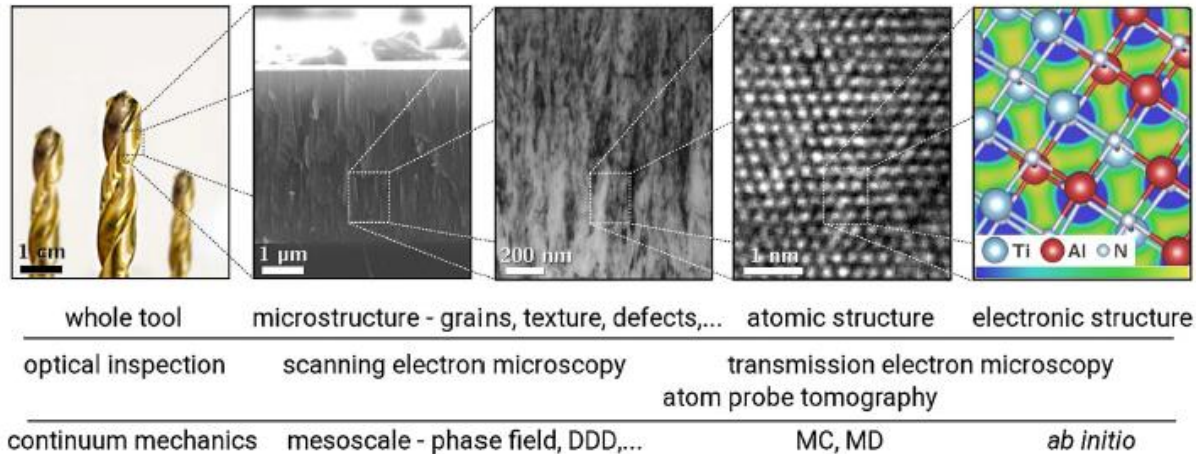


Od nejrychlejších =
nejméně přesných

- **Empirické potenciály**
(probereme podrobně -
tato přednáška)
- **Tight binding**
(zástupce metod které jsou od
rozšíření DFT na ústupu; přeskočíme)
- **Density Functional Theory**
(probereme podrobně -
příští přednášky)
- **Quantum Chemistry**
(Hartree-Fock, post Hartree Fock aj.;
probereme letmo)

Metody popisu interakcí mezi atomy

stejně jako u experimentu jsou jednotlivé uvedené přístupy komplementární



[obr. z D. Holec et al., Adv. Eng. Mater. 16, 1600688 (2017)]

Empirický potenciál

Připomenutí: atomy jsou (elasticky se srážející) kuličky.
Někdy neutrální, někdy nabitě.

Empirický potenciál (force field) obsahuje

(1) Coulombický člen (*long range part*):

- přítomen pouze pokud uvažujeme že jsou atomy nabitě

(2) Členy působící na krátkou vzdálenost (*short range part*):

- přítomny vždy

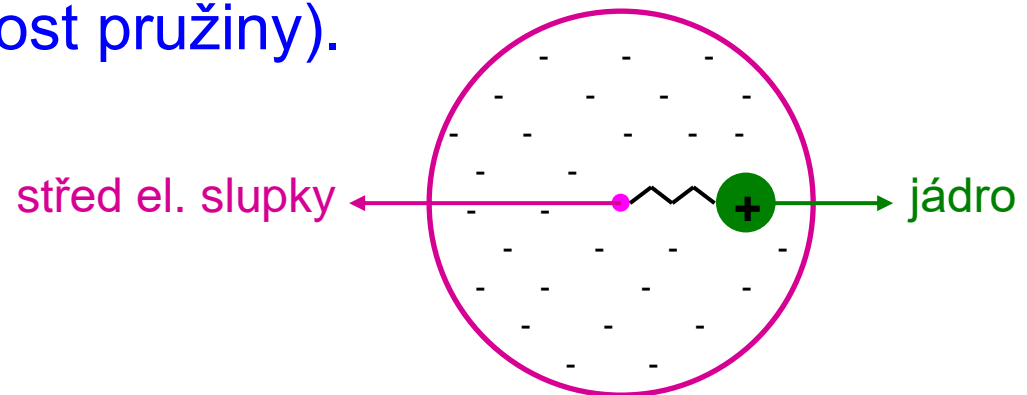
- někdy pojem "empirický potenciál" označuje pouze tyto *short range* členy

Long range (Coulombic) part

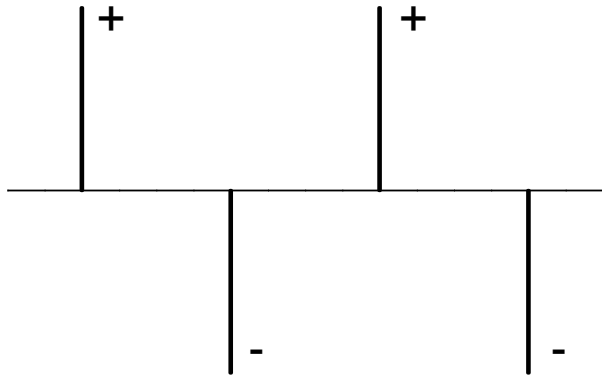
- (1) Ve studovaném systému je jediný prvek
 - ⇒ náboje atomů jsou nulové
 - ⇒ Coulombický člen smysl nemá
- (2) Ve studovaném systému je více prvků, ale s podobnými elektronegativitami (kovalentní vazby)
 - ⇒ náboje atomů jsou skoro nulové
 - ⇒ Coulombický člen není nutný
- (3) Ve studovaném systému je více prvků s odlišnými elektronegativitami (iontové vazby)
 - ⇒ náboje atomů, mezi 0 a počtem valenčních elektronů (např. u Al_2O_3 O^{-x} a $\text{Al}^{+1.5x}$, 'x' mezi 0 a 2)
- (4) Ve studovaném systému je více prvků s velmi odlišnými elektronegativitami ("velmi iontové" vazby)
 - ⇒ náboje atomů odpovídající počtu valenčních elektronů (např. u CaO O^{-2} a Ca^{+2})

Long range (Coulombic) part

- (5) V případě snahy o velkou sofistikovanost (za cenu velkého prodloužení doby výpočtu), např. u takzvaných *reactive bond order potentials* (podrobnosti později) mohou být **náboje proměnné** (každý atom má jiný, aktualizace po každé změně souřadnic).
- (6) Možnost započítat polarizovatelnost atomů (paralelně ke všem předchozím bodům): atom nemusí být jedna kulička, ale dvě kuličky (**jádro + střed elektronové slupky**) spojené pružinou. Celkový náboj viz výše, ale pro každý prvek máme dva další parametry (náboj elektronové slupky a tuhost pružiny).



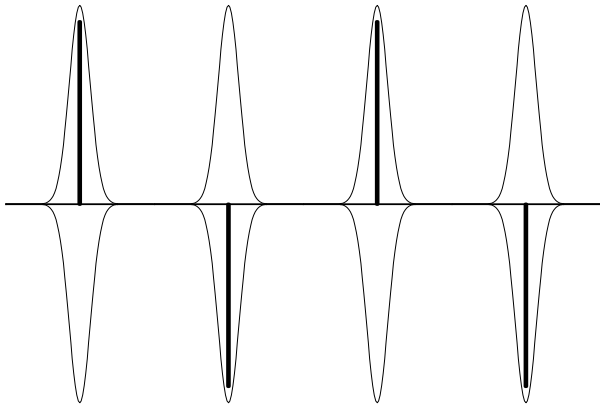
Ewaldova suma



Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu
(Ize adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

$1/2 \sum_n \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|$ (\mathbf{n} je mřížkový vektor, $i \neq j$ pro $\mathbf{n} = \mathbf{0}$),
konverguje velmi špatně

Ewaldova suma



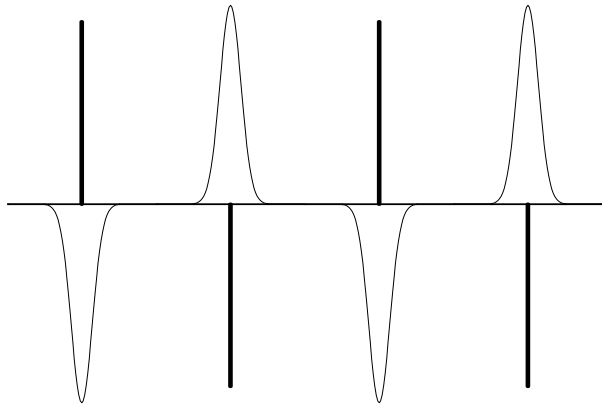
Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu (lze adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

$$1/2 \sum_n \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}| \quad (\mathbf{n} \text{ je mřížkový vektor, } i \neq j \text{ pro } \mathbf{n} = \mathbf{0}),$$

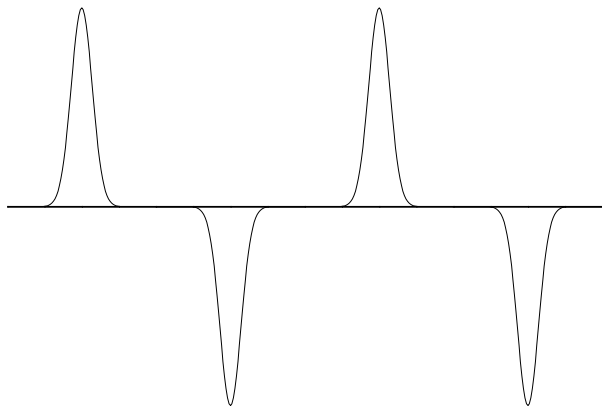
konverguje velmi špatně

Nejčastější řešení (Ewald): ke každému **bodovému** náboji přičteme a odečteme obláček stejného (v absolutní hodnotě) náboje (např. gaussovský průběh - viz obrázek)

Ewaldova suma



Tuto část spočítáme v **reálném prostoru**: stejně velké náboje opačného znaménka se stíní ($\Rightarrow U \sim 1/r^2$ místo $1/r$), takže konvergence je tentokrát rychlá



Tuto část spočítáme v **reciprokém prostoru**: hladký periodický průběh tam přejde na rychle konvergující Fourierovu řadu

Pro úplnost: jde to i jinak (PPPM) ...

Příbuzná (v tom smyslu že také využívá reciproký prostor) metoda **particle-particle particle-mesh (PPPM)**

(1) Interakce blízkých dvojic atomů (do cutoff distance) se počítají jen v reálném prostoru (**particle-particle**).

(2) Zbytek se počítá jen v recipročném prostoru. Konvergence Fourierovy řady (rozmazání náboje) se tentokrát dosáhne nikoliv přičtením obláčku náboje opačného znaménka, ale interpolací prostorové hustoty náboje na mřížku (**particle-mesh**) \Rightarrow místo interakcí mezi atomy se pak počítají interakce mezi buňkami té mřížky. Další urychlení výpočtu.

Čistě matematicky by šlo vystačit jen s bodem (2), ale cenou za uvedené urychlení výpočtu je přece jen zjednodušení, hlavně pro blízké dvojice atomů \Rightarrow má smysl pro blízké dvojice použít bod (1) (tj. zadefinovat nenulový cutoff).

... nebo úplně jinak

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **124**, 234104 (2006)

Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics

Christopher J. Fennell and J. Daniel Gezelter^{a)}

Department of Chemistry Biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556

(Received 24 March 2006; accepted 27 April 2006; published online 19 June 2006)

We investigate pairwise electrostatic interaction methods and show that there are viable computationally efficient ($O(N)$) alternatives to the Ewald summation for typical modern molecular simulations. These methods are extended from the damped and cutoff-neutralized Coulombic sum originally proposed by Wolf *et al.* [J. Chem. Phys. **110**, 8255 (1999)]. One of these, the damped shifted force method, shows a remarkable ability to reproduce the energetic and dynamic characteristics exhibited by simulations employing lattice summation techniques. Comparisons were performed with this and other pairwise methods against the smooth particle-mesh Ewald summation to see how well they reproduce the energetics and dynamics of a variety of molecular simulations. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: [10.1063/1.2206581](https://doi.org/10.1063/1.2206581)]

Short range part

- (1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):
 - energie závisí jen na délce vazby
 - typicky pro iontové krystaly
- (2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):
 - energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordinačních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*), úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)
 - typicky pro kovalentně vázané materiály
- (2a) **Reactive potentials** (REBO, REAXFF):
 - extrémně sofistikovaná verze výše uvedeného
- (3) **Embedded atom method** (EAM, MEAM):
 - energie závisí i na širším okolí, konkrétně na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí
 - typicky pro kovy

Short range part

(1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):

- energie závisí jen na délce vazby
- typicky pro iontové krystaly

(2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):

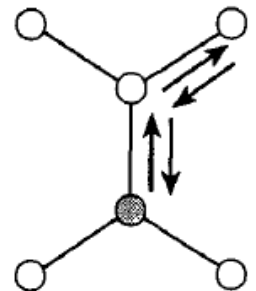
- energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordináčních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*), úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)

Pro ilustraci že nejde popsat cokoliv jakkoliv:

pro některé dvojice možných struktur (např. fcc × bcc) jde ukázat že příslušný rozdíl energií je "fourth moment effect" (závisí na čtvrtém momentu hustoty elektronových stavů)

⇒ z kvantového hlediska započítání přeskoků elektronu po dráze délky 4

⇒ z hlediska empirických potenciálů započítání susedů studované vazby (multibody potential)



Two-body potentials

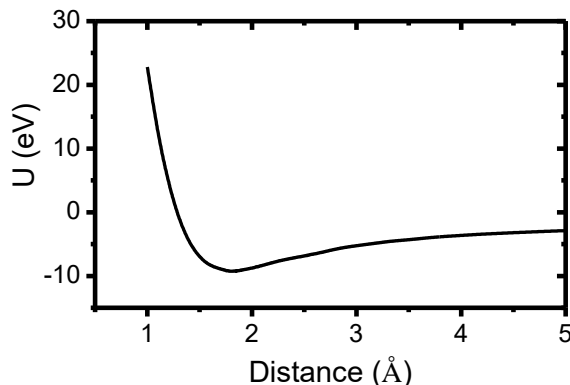
Nejjednodušší a nejintuitivnější (často však nepostačující)
možnost: energie závisí pouze na délce vazby (vzdálenosti
mezi atomy)

$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, stručněji $U(r)$, pro jednu vazbu

$1/2 \sum_{i,j \neq i} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ pro celý systém

Bez ohledu na konkrétní vzorec (ty jsou níže) platí že síla
($-dU(r)/dr$) by měla být

- přitažlivá pro dlouhé vzdálenosti
- odpudivá pro krátké vzdálenosti



Příklad: Ti-N interakce (součet
short-range a coulombické)
v nc-TiSiN

[J. Houska et al, Surf. Coat. Technol. 203, 3348 (2009)]

Lennard-Jones (2-body)

Nejčastěji (i když hlavně ze setrvačnosti) citovaný pair potential z předpočítačových dob

$$U = Ar^{-12} - Br^{-6} = \varepsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6]$$

kde r_m je poloha minima a ε energie v tom minimu

Br^{-6} : přitažlivý člen reprezentující van der Waalsovou sílu mezi dipóly

Ar^{-12} : odpudivý člen, zvolený tak aby se v dobách pomalých nebo žádných počítačů dobře počítal ($[r^{-6}]^2 = r^{-12}$)

Pro demonstraci omezené užitečnosti: všechny jednoprvkové materiály popsané LJ potenciálem se chovají kvalitativně stejně (např. chtějí krystalizovat ve stejné soustavě), jen mají jinou mřížkovou konstantu a kohezní energii.

Jinými slovy: existuje jediný LJ materiál, A a B jen udávají v jakých jednotkách měříme délku a energii.

Lennard-Jones (2-body)

Nejčastěji (i když hlavně ze setrvačnosti) citovaný pair potential z předpočítačových dob

$$U = Ar^{-12} - Br^{-6} = \varepsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6]$$

kde r_m je poloha minima a ε energie v tom minimu

Br^{-6} : přitažlivý člen reprezentující van der Waalovu sílu mezi dipóly

Ar^{-12} : odpuzivý člen, zvolený tak aby se v dobách pomalých nebo žádných počítačů dobře počítal ($[r^{-6}]^2 = r^{-12}$)

Dnes využíván například pro popis interakcí mezi atomy inertního plynu (Ar) při simulacích růstu vrstev (nebo agregace nanočástic) v plazmatu obsahujícím Ar

Buckingham (2-body)

Pro popis pevných látek je Buckinghamův potenciál dnes (právem) častěji používaný než např. Lennard-Jonesův

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} \text{ nebo } Ae^{-Br} - Cr^{-6}$$

Obvykle včetně Coulombického členu (ten u LJ není zvykem)

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r$$

výhody oproti LJ:

- fyzikálnější ($e^{-r/\rho}$ lze zdůvodnit, r^{-12} nikoliv)
- vyšší flexibilita díky jednomu parametru navíc (včetně Coulombického členu dvěma parametry navíc)

nevýhoda oproti LJ:

- nefyzikální průběh pro $r \rightarrow 0$: $e^{-r/\rho}$ na rozdíl od r^{-12} pro $r \rightarrow 0$ nediverguje, proto $U(0) = -\infty$, nikoliv ∞ jako u LJ (v praxi nemusí vadit - atomy se tak blízko neocitnou)

Buckingham (2-body)

Lze nalézt mnoho různých nabitování téhož potenciálu pro tentýž materiál ... viz např. uvedené příklady pro TiO_2 (některé uvažují i polarizovatelnost - poslední 4 sloupce; některé předpokládají že interakce Ti-Ti je čistě Coulombická)

author	note	interaction	q1 (e)	q2 (e)	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	K1 (eV Å ⁻²)	shell charge1 (e)	K2 (eV Å ⁻²)	shell charge2 (e)
Collins 96	rigid O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0				
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0				
le Roux 97	polarized O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0	53963.1	-2.71547	53963.1	-2.71547
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0			53963.1	-2.71547
Grimes 94	full charge	O-O	-2	-2	9547.96	0.21916	32	54.8	-2.8	54.8	-2.8
		Ti-O	4	-2	2549.4	0.2989	0	181.2	-0.1	54.8	-2.8
	partial charge	O-O	-1.75	-1.75	2230386.3	0.1429	321	32.2	-2.23	32.2	-2.23
		Ti-O	3.5	-1.75	1889.4	0.2989	0	121.2	-0.1	32.2	-2.23
Postl 86	rutile	O-O	-2	-2	180079	0.3086	0				
	anatase	O-O	-2	-2	205058	0.3029	0				
	brookite 1	O-O	-2	-2	193175	0.3055	0				
	brookite 2	O-O	-2	-2	186146	0.3072	0				
	rutile	Ti-O	4	-2	416350	0.2639	0				
	anatase	Ti-O	4	-2	440826	0.2607	0				
	brookite	Ti-O	4	-2	430199	0.262	0				
Bush 94		O-O	-2	-2	25.41	0.6937	32.32	20.53	-2.513	20.53	-2.513
		Ti-O	4	-2	2088.107	0.2888	0	253.6	1.678	20.53	-2.513
Catlow 77		O-O	-2	-2	22764.3	0.149	112.2	86.4	-2.53	86.4	-2.53
& Lewis 85		Ti-O	4	-2	754.2	0.3879	0	37.3	2.89	86.4	-2.53
Matsui 91		Ti-Ti	2.196	2.196	31124.0	0.154	5.2476				
		O-O	-1.098	-1.098	11784.0	0.234	30.2262				
		Ti-O	2.196	-1.098	16960.0	0.194	12.5943				

Ziegler-Biersack-Littmark (2-body)

ZBL potenciál: často používán pro popis vysokoenergetických srážek, např. při modelování rozprašování (viz plazmatická část tohoto předmětu)

Závislost pouze na atomovém čísle, nikoliv například na mechanismu vazeb. Žádné fitované parametry.

$$E_{ij}^{ZBL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \phi(r_{ij}/a) + S(r_{ij})$$

$$a = \frac{0.46850}{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}}$$

$$\phi(x) = 0.18175e^{-3.19980x} + 0.50986e^{-0.94229x} + 0.28022e^{-0.40290x} + 0.02817e^{-0.20162x}$$

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \gamma_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

$$\text{kde } f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = 1$$

$$0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})]$$

$$0$$

$$\text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ}$$

$$\text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ}$$

$$\text{pro } r_{ij} > S_{IJ}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

$$\text{a především } \gamma_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I^{n_I} [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})]^{n_I})^{-1/2n_I}$$

$$\text{kde } g(\theta_{ijk}) = 1 + c_I^2/d_I^2 - c_I^2/[d_I^2 + (h_I - \cos\theta_{ijk})^2]$$

v klíčové funkci

$$\gamma = f(\chi_{IJ}, \beta_I, \beta_J, n_I, n_J, c_I, c_J, d_I, d_J, h_I, h_J, r_{ik}, r_{jk}, \theta_{jik} \text{ přes všechna } k)$$

je ukryta slíbená závislost vazebné energie na okolí vazby

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \gamma_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

$$\text{kde } f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = 1$$

$$0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})]$$

$$0$$

$$\text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ}$$

$$\text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ}$$

$$\text{pro } r_{ij} > S_{IJ}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

$$\text{a především } \gamma_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I^{\eta_i} [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})]^{\eta_i})^{-1/2\eta_i}$$



zobecněné - neceločíselné - koordinační číslo (studovanou vazbu nepočítaje)

Tersoff (3-body)

Počet fitovaných parametrů se stává velmi vysokým, např. 45 pro tříprvkový systém (jako je SiNH - viz tabulka)

‡

Atom	A	a	B	b	R	S	β	η	c	d	h
	eV	\AA^{-1}	eV	\AA^{-1}	\AA	\AA	-	-	-	-	-
N	6368.14	5.43673	511.76	2.7	1.8	2.1	5.2938e-3	1.33041	20312	25.5103	-0.56239
Si	1830.8	2.4799	471.18	1.7322	2.7	3.0	1.1e-6	0.78734	100390.0	16.217	-0.59825
H	86.712	3.7879	43.5310	1.98	0.8	1.0	4.0	1.0	0.0	1.0	1.0

(a)

Atom pair		χ	ω
		-	-
N	N	0.0	1.0
N	Si	0.65	1.0
N	H	0.76	1.0
Si	Si	1.0	1.0
Si	H	0.78	1.0
H	H	1.0	1.0

(b)

Různé značení stejných veličin v různých zdrojích, např.

- $a_{IJ} = (a_I + a_J)/2$ (ekvivalent pro b_{IJ})
- $A_{IJ} = (A_I A_J)^{0.5}$ (ekvivalenty pro B_{IJ} , R_{IJ} , S_{IJ})
- $a = \lambda = \lambda_1$, $b = \mu = \lambda_2$, $\eta = n$, $h = \cos\theta_0$
- $(S-R)/2 = D$, $(S+R)/2 = R'$

Reactive force field (ilustrativně)

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}}$$

jen jako příklad (více verzí; více konvencí jak členy značit)

E_{b} = bond energy

E_{lp} = lone-pair energy

E_{over} = overcoordination energy

E_{under} = undercoordination energy

E_{val} = valence angle energy

E_{pen} = double-bond valence angle penalty

E_{coa} = valence angle conjugation energy

E_{tors} = torsion energy

E_{conj} = conjugation energy

E_{H} = hydrogen bond energy

E_{vdW} = van der Waals energy

E_{Coul} = Coulomb energy (náboje jsou průběžně updatované)

Fitovaných parametrů už nejsou desítky ale stovky

Embedded atom method

- Jak uvedeno výše: energie závisí (kromě 2-body interakce) i
- na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a
 - na energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí

Embedded atom method (EAM)

- pro každou dvojici prvků 1 řada dat: 2-body interakce
- pro každý prvek dvě další řady dat: electron cloud contributing function a embedding function
- celkem tedy $N(N+1)/2 + 2N$ řad

Modified EAM (MEAM)

- electron cloud contributing function závisí i na úhlu (obláček náboje kolem jádra atomu není izotropní, ale respektuje symetrii krystalu)

EAM - příklady přesnosti

Thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1})

Element	EAM	Experiment
Cu	16.4	16.7
Ag	21.1	19.2
Au	12.9	14.1
Ni	14.1	12.7
Pd	10.9	11.5
Pt	7.8	8.95

Melting temperature (K)

Element	EAM	Experiment
Cu	1340	1358
Ag	1170	1234
Au	1090	1338
Ni	1740	1726
Pd	1390	1825
Pt	1480	2045

Activation energy for self-diffusion (eV)

Element	EAM	Experiment
Cu	2.02	2.07
Ag	1.74	1.78
Au	1.69	1.74
Ni	2.81	2.88
Pd	2.41	< 2.76
Pt	2.63	2.66

Jak potenciál nafitovat

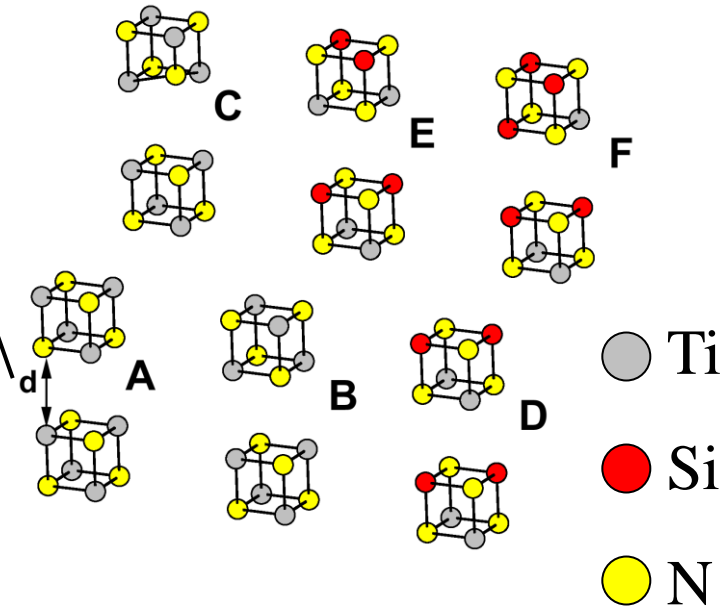
1. možnost: na experimentální vlastnosti

- vazebné energie + délky vazeb u molekul (pokud plánujeme popisovat kovalentně vázaný, nejlépe amorfní, materiál)
- mřížkové konstanty + formovací energie (+ elastické moduly) u krystalů (krystalové fáze které plánujeme popisovat musí pro daný potenciál skutečně být - alespoň lokálním - energetickým minimem)

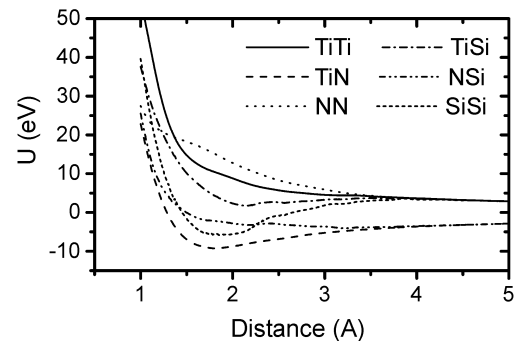
Jak potenciál naitovat

2. možnost: přímo na ab-initio energie (viz přednáška č. 2,3)

Příklad (TiSiN): máme 6 závislostí celkové ab-initio energie na vzdál. d (1001 hodnot), chceme 6 závislostí interakční energie (TiTi, TiSi, TiN, SiSi, SiN a NN; opět pro 1001 vzdál.)
⇒ 6006 rovnic pro 6006 neznámých



Výsledek řešení soustavy (součet short-range a Coulombické složky):
nejvýraznější minimum pro TiN a SiSi
⇒ potenciál správně popisuje (mimo jiné) exp. pozorovanou segregaci (Si není v TiN rozpustný)



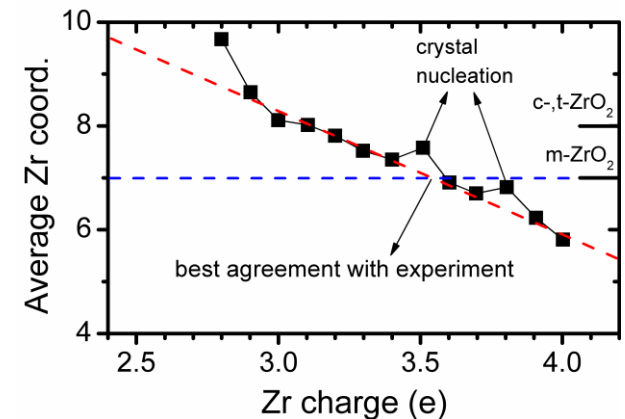
[J. Houska et al, Surf. Coat. Technol. 203, 3348 (2009)]

Co musí nabitovaný potenciál splňovat

(1) Studovaná fáze (krystal) musí představovat energetické minimum. Pokud je krystal přítomen již od začátku simulace (studujeme "jen" jeho chování) tak to (dejme tomu) stačí

(2) Pokud studujeme nukleaci nebo růst atom po atomu, **musí potenciál vést na správná koordinační čísla jednotlivých prvků** (test pomocí simulací růstu na amorfním substrátu)

Příklad (ZrO_2): Buckingham potenciály $U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r$ nabitované pro různé $q_{1,2}$ reprodukují mřížkové konstanty a formovací energie krystalických fází ZrO_2 stejně dobře, ale vedou na různá koordinační čísla

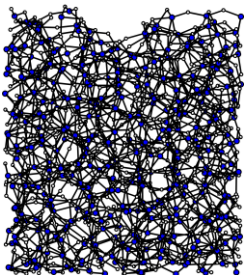


[J. Houska, *Comp. Mater. Sci.* 111, 209 (2016)]

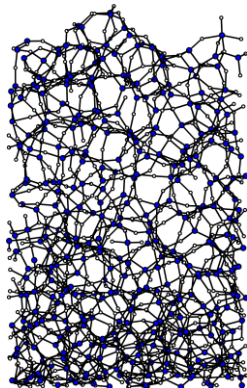
Co musí nabitý potenciál splňovat

Příklad pro TiO_2 potenciály z literatury (tabulka o 10 slidů výše). Pro všechny potenciály z uvedené tabulky platí, že reálně existující krystalické fáze představují (lokální) energetická minima. Vedou však na různě vysoká koordinací čísla (\Rightarrow různé hustoty \Rightarrow různé tloušťky při stejné počtu at.)

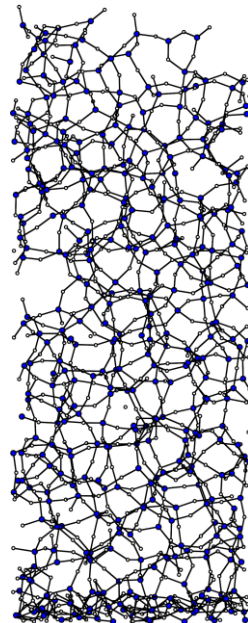
Matsui 91



Postl 86



Collins 96



růst TiO_2 na amorfním TiO_2
(250 Ti + 500 O, vždy 1 eV)

Software - klasické výpočty

Hlavním problémem není napsat program integrující pohybové rovnice, ale získat vhodný empirický potenciál (viz výše)



Existuje mnoho programů, obvykle zdarma

U "exotičtějších" empirických potenciálů je třeba vybrat program kde je daný EP implementován (pro některé EP přímo existuje jednoúčelový specializovaný software)

Příklad 1: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), www.lammps.org
- asi nejdůležitější

Příklad 2: DL-POLY, www.ccp5.ac.uk/software
- ze specialit které v LAMMPS (zatím) chybí je implementována např. polarizovatelnost atomů

Hlavní simulační algoritmy

(pro danou množinu atomů a simulační buňku)

Většina níže uvedeného platí bez ohledu na metodu popisu interakcí (tj. nejen pro empirické potenciály)

- 1) Automatická optimalizace geometrie, tj. hledání struktury s nejnižší energií (nikoliv globálního minima, ale lokálního minima v jehož blízkosti je výchozí geometrie)
- 2) Výpočet energie pro několik geometrií (několik lokálních minim) - zajímají nás rozdíly energií
- 3) Sledování časového vývoje systému, tzv. molekulární dynamika (název se používá i pro pevné látky)
- 4) Kombinace výše uvedeného (optimalizace geometrie následovaná MD, proměná množina atomů při modelování růstu vrstev, atd.)

Modelování pevných látek

přednáška č. 2

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

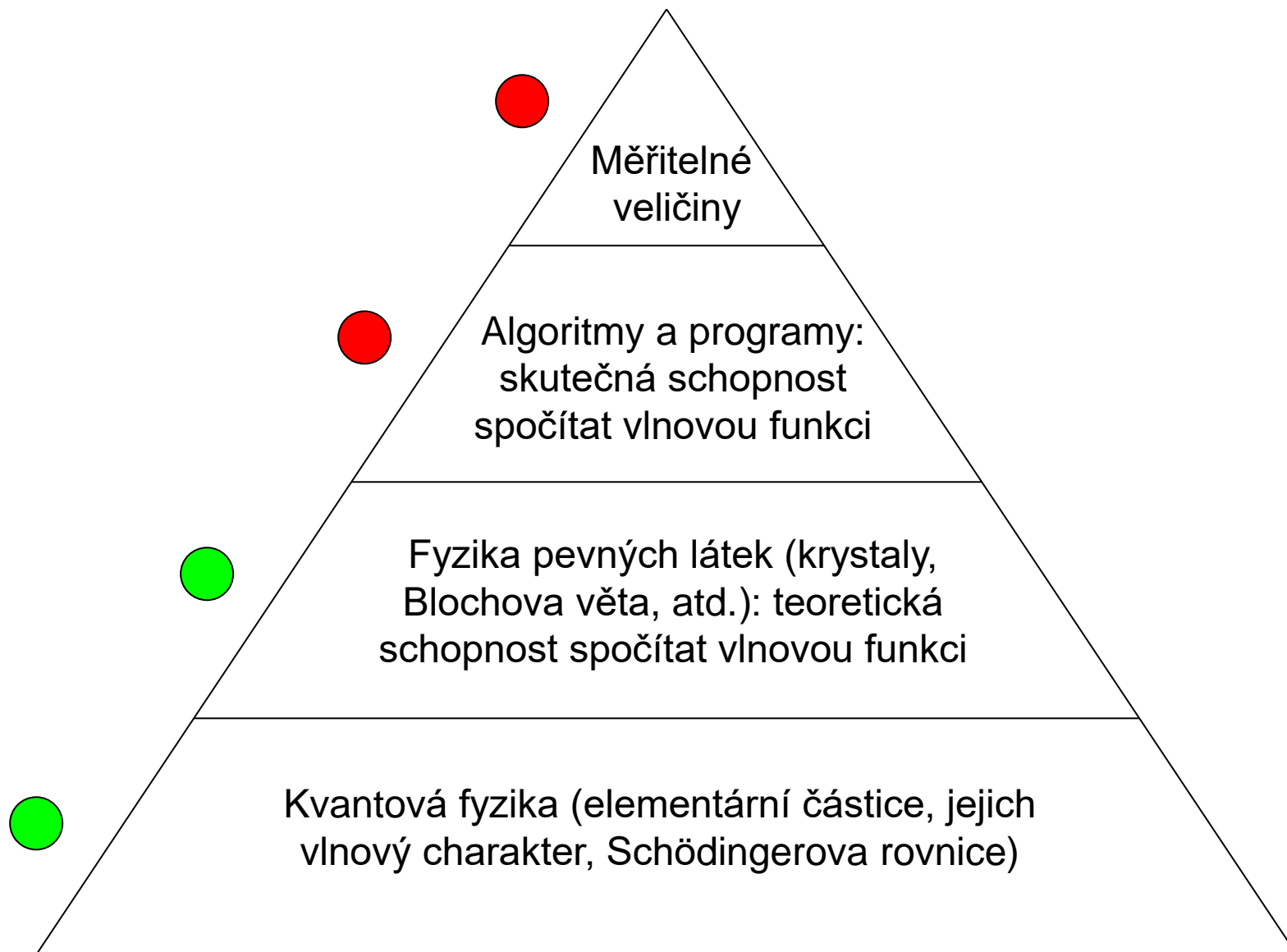
6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Motivace, souvislost s FYA3 a FPL1,2



Schrödingerova rovnice

(2. Newtonův zákon pro kvantové objekty)

nejobecnější tvar

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \partial \Psi(\mathbf{r}, t) / \partial t$$

nerelativistická částice v elektrickém poli

$$[-\hbar^2 / 2\mu \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)] \Psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \partial \Psi(\mathbf{r}, t) / \partial t$$

bezčasová Schr. rov. - nejobecnější tvar

pokud H nezávisí na čase, lze hledat $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ve tvaru $\Psi(\mathbf{r}) \varphi(t)$

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{a triviálně } \varphi(t) = C e^{-iEt/\hbar})$$

fyzik: $\Psi(\mathbf{r})$ je stacionární stav / stojatá vlna / orbital s energií E

matematik: $\Psi(\mathbf{r})$ vl. funkce a E vl. hodnota hamiltoniánu $\hat{H}(\mathbf{r})$

bezčasová Schr. rov. – nerelativistická částice v el. poli

$$[-\hbar^2 / 2\mu \nabla^2 + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

Interpretace vlnové funkce

("Kodaňská interpretace")

Kvadrát absolutní hodnoty $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = \Psi(\mathbf{r},t) \Psi^*(\mathbf{r},t)$ je úměrný **pravděpodobnosti nalezení elektronu** (z jiného hlediska: hustotě oblaku el. náboje) **v místě \mathbf{r} a čase t**

Jak uvedeno na minulém slidu: pokud \hat{H} nezávisí na čase, lze hledat $\Psi(\mathbf{r},t)$ ve tvaru $\Psi(\mathbf{r}) \varphi(t)$ kde $\varphi(t) = C e^{-iEt/\hbar}$



místo $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ máme

$$|\Psi(\mathbf{r}) \varphi(t)|^2 = \Psi(\mathbf{r}) \varphi(t) \Psi^*(\mathbf{r}) \varphi^*(t) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 C^2 \sim |\Psi(\mathbf{r})|^2$$

Izolovaný atom - kvantová čísla

(jen pro připomenutí)

Jednoelektronový atom (nejen H ale také He^+ , Li^{2+} , atd.):

kvantové číslo n určuje energii (jiné vlivy zanedbáme)
kvantová čísla l a m určují tvar orbitalu

Víceelektronový atom:

kvantové číslo n určuje energii
kvantové číslo l také určuje energii
kvantová čísla l a m určují tvar orbitalu

Schr. rov. pro jednoelektronový atom

Kartézské souřadnice x, y, z nahradíme polárními r, ϑ, φ

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \Psi_{Elm}(\mathbf{r}) = \Psi_{Elm}(x, y, z) = \Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi)$$

Z nudné matematiky lze odvodit možnost oddělit

- $R_{Elm}(r)$: *radial part*

- $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$: *spherical harmonic*

a psát

$$\Psi_{Elm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

V těchto polárních souřadnicích výše uvedená Schr. rovnice

$$[-\hbar^2/2\mu \nabla^2 + V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

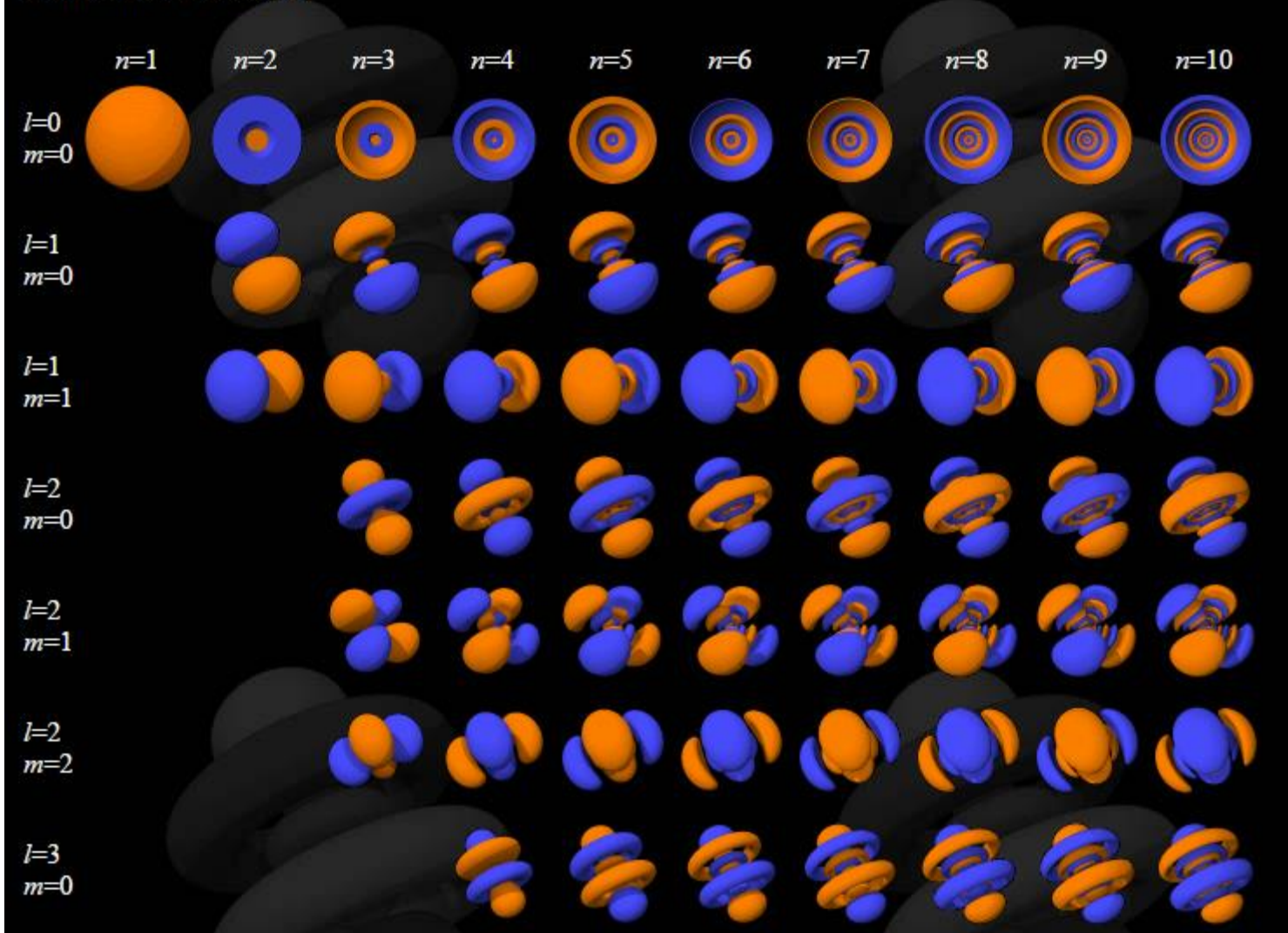
přejde (po další nudné matematice) na

$$[-\hbar^2/2\mu (d^2/dr^2 + 2/r d/dr - l(l+1)/r^2) + V(r)] R_{El}(r) = E R_{El}(r)$$

Hlavní zdroj celé periodické tabulky !

Schr. rov. pro jednoelektronový atom

l and *m* versus *n*



Mnohoelektronový systém takto snadno & přesně řešit neumíme: nyní to začne být zajímavé

Co všechno potřebujeme (= co všechno je níže uvedeno =
= co všechno musí být implementováno v používaném softwaru)

- (1) Metodu umožňující výpočet vlnové funkce
(rovnice kde je vlnová funkce elektronů $\psi(\mathbf{r})$
a potenciál jader atomů $V(\mathbf{r})$ "jen jako písmenko")
- (2) Matematické vyjádření $\psi(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: hledání $\psi(\mathbf{r})$ pak znamená hledání jejich hodnot)
- (3) Matematické vyjádření $V(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: určení $V(\mathbf{r})$ pak znamená určení jejich hodnot)
- (4) Praktický způsob vizualizace získané vlnové funkce $\psi(\mathbf{r})$

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Existuje více metod jak najít základní stav (stav s minimální energií). Společná východiska všech níže uvedených metod:

- Půjde o elektrony (tj. **fermiony**) – modifikace metod pro bosony pomineme
- Půjde o nerelativistickou **bezčasovou** Schrödingerovu rovnici
- Lehké elektrony obíhají kolem nehybných těžkých jader (tj. jádra atomů jsou ve výpočtu přítomna jako zdroj Coulombické síly, ale jejich vlnovou funkcí se zabývat nemusíme): **Born-Oppenheimerova aproximace**
- Tak jako máme u atomu atomární orbitaly, zde budeme mít **molekulární orbitaly** (pojem se používá u molekul i u pevných látek) - stavy elektronů sdílených více atomy

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Při hledání základního stavu mohou rovnice obsahovat:

- 1) Kinetickou energii elektronů
- 2) Coulombickou energii interakce elektronů a jader
- 3) Coulombickou energii interakce elektronů navzájem:
neuvažujeme interakci mezi elektrony majícími konkrétní souřadnice ("kuličkami"), ale mezi obláčky el. náboje (hustota obláčků odpovídá pravděpodobnosti výskytu elektronů - v.t. interpretace Ψ): mean field approximation
- 4) **Exchange and correlation energy**: zajišťují započítání spinu, a skutečnosti že elektron neinteraguje sám se sebou (podrobnější definice níže)

Členy 1-3 přítomny vždy, člen 4 závisí na metodě (viz níže)

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Exchange energy

- Z vlnového hlediska jde o důsledek antisymetrického charakteru vlnové funkce fermionů (změna znaménka při přehození – exchange – dvou z nich): exchange interaction.
- Z částicového hlediska jde o důsledek odpuzování elektronů se stejným spinem: Fermi correlation (termín používaný pro všechny částice), popř. Pauli repulsion (termín používaný konkrétně pro elektrony)

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Correlation energy

- Důsledek přesněji započítaného odpuzování elektronů. Zmíněné odpuzování oblačků náboje (pro připomenutí: hustota oblačků odpovídá pravděpodobnosti výskytu elektronů) nevyklučuje současnou přítomnost elektronů na jednom místě. Protože se elektrony odpuzují, jejich pohyb ve skutečnosti není nezávislý ale je korelován.
- Započítání correlation energy je důležité zejména u elektronů s opačným spinem (odpuzování elektronů se stejným spinem viz též exchange energy).

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Z hlediska postupu je u každé metody třeba mít jasno

- (1) Jak konstruujeme mnohoelektronovou vlnovou funkci $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ z N jednoelektronových vlnových funkcí ψ_i ($i=1-N$)
- (2) Jak konkrétně vypadají rovnice (soustava N rovnic) pro ty jednoelektronové vlnové funkce ψ_i

Z hlediska výsledků je u každé metody třeba mít jasno

- (1) Zda je výsledná vlnová funkce antisymetrická (změna znaménka při přehození souřadnic a spinů 2 elektronů) a nakolik správně je započítána electronic exchange
- (2) Nakolik správně je započítána electronic correlation
- (3) Zda nedojde k self-interaction ($E \neq 0$ pro izolovaný elektron)

Než přejdeme k rovnicím: atomic units

(též a.u. ... nezaměňovat s arbitrary units)

Motivace: přehlednější rovnice, přehlednější i/o programů

- klidová hmotnost elektronu $m_0 = 1$
- redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1$
- elementární náboj $e = 1$
- Coulombova konstanta $1/4\pi\epsilon_0 = 1$

Z toho plynoucí odvozené jednotky

- délka: Bohr, Bohrův poloměr 0.529177 \AA
- čas: 0.02419 fs
- energie: Hartree, Ha 27.211 eV
v praxi je častý také Rydberg, Ry $13.606 \text{ eV} = \text{Ha}/2$

Než přejdeme k rovnicím: atomic units (též a.u. ... nezaměňovat s arbitrary units)

Motivace: přehlednější rovnice, přehlednější i/o programů

- klidová hmotnost elektronu $m_0 = 1$
- redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1$
- elementární náboj $e = 1$
- Coulombova konstanta $1/4\pi\epsilon_0 = 1$

Čemu se v a.u. rovná (například) rychlost světla?

$$c [\text{a.u.}] = c [\text{ms}^{-1}] \times 0.02419 [\text{fs}] / 0.529177 [\text{\AA}] = 137.036$$

tj. převrácená hodnota konstanty jemné struktury

$$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c = 1/137.036$$

1. přístup - Hartree method

Nejjednodušší, "naivně" předpokládá rozlišitelné nezávislé elektrony. Mnohoelektronová vlnová funkce je proto součinem jednoelektronových vlnových funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \text{ ("Hartree product")}$$

Máme soustavu N Hartreeho rovnic

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2$$

Kinetická energie (v SI $-\hbar^2/2m_0 \nabla^2$)

$$V(\mathbf{r})$$

Coulombická interakce s jádry atomů

$$\int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}'$$

Coulomická interakce s j-tým elektronem

Rovnice jsou self-konzistentní (\hat{H} závisí na funkcích ψ , které zároveň mají z rovnic vyjít) \Rightarrow řeší se iterativně. Potřebujeme dobrý prvotní odhad funkcí ψ_i , jinak iterace nezkonvergují.

1. přístup - Hartree method

Vlnová funkce $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N)$
není antisymetrická (nutná podmínka pro Pauliho princip),
mluvit o exchange energy zde tedy nemá smysl
Electronic correlation také není započítána

2. přístup - Hartree-Fock method

Získ N-elektronové vlnové funkce z N jednoelektronových funkcí pomocí (antisymetrického!) **Slaterova determinantu**

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Ize najít i s argumenty \mathbf{r}_i , ale \mathbf{x}_i (poloha \mathbf{r}_i + spin σ_i) je přesnější

První ověření: přehození \mathbf{x}_i a $\mathbf{x}_j \Rightarrow$ změna znaménka

např. pro 2×2 : změna z $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1)]$

na $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1) - \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)]$

Druhé ověření: $\psi_i = \psi_j \Rightarrow$ dva sloupce determinantu stejné $\Rightarrow 0$

2. přístup - Hartree-Fock method

Získ N-elektronové vlnové funkce z N jednoelektronových funkcí pomocí (antisymetrického!) Slaterova determinantu

Opět soustava N rovnic, tentokrát **Hartree-Fockových**

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j, s_i=s_j} \left[\int \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}' \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

- 1.-3. člen již známe

- 4. člen, **Fock exchange**, zahrnuje exchange energy (suma přes stavy se stejným spinem, viz definice exchange energy)

Sumy jsou skutečně přes všechna j, nikoliv j≠i (zdánlivě vede na self-interaction, ale díky přítomnosti dvou sum se vyruší)

2. přístup - Hartree-Fock method

Získ N-elektronové vlnové funkce z N jednoelektronových funkcí pomocí (antisymetrického!) Slaterova determinantu

Opět soustava N rovnic, tentokrát **Hartree-Fockových**

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}'\right] \psi_i(\mathbf{r})$$

$$- \sum_{j, s_i=s_j} \left[\int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}'\right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

- 1.-3. člen již známe

- 4. člen, **Fock exchange**, zahrnuje exchange energy (suma přes stavy se stejným spinem, viz definice exchange energy)

Matematik: 1.-3. člen je "lokální", 4. člen je "nelokální"

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j \int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}'\right] \psi_i(\mathbf{r})$$

$$- \sum_j \left[\int \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| d\mathbf{r}'\right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

2. přístup - Hartree-Fock method

Vlnová funkce je antisymetrická, exchange energy (někdy místo Fock exchange nazývaná přímo exact exchange) je započítána přesně.

Později uvidíme, že přesné započítání exchange energy a přesné vyrušení self-interaction není u jiných metod samozřejmostí.

Electronic correlation stále není započítána

3. přístup - post-Hartree-Fock metody

(např. Møller–Plesset, Coupled Cluster, atd.)

- Netrvají na zjednodušujícím předpokladu že vlnová funkce je vyjádřena **jiným** Slaterovým determinantem
- Netrvají na zjednodušujícím předpokladu že correlation energy není započítána
- Nejde o jednoznačné zlepšení, ale o "něco za něco" v tom smyslu že výpočty pak trvají (ještě) déle
- Malá rychlost výpočtů (i HF, nemluvě o post-HF) vede k hledání zcela jiných cest: viz 4. přístup níže

4. přístup - density functional theory

Stejně jako Hartree-Fock (ale na rozdíl od post-HF) patří mezi single-determinant methods (tj. konstrukce vlnové funkce viz Slaterův determinant). Rozdíl od HF je v následujícím:

- **Hartree-Fock a post-HF jsou wafefunction-based**
minimalizujeme energii, která je funkcí vlnové funkce Ψ_e

$$E^{opt} = \min_{\Psi} E[\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)]: 3N\text{-rozměrná úloha}$$

- **Density functional theory (DFT) je density-based**
minimalizujeme energii, která je funkcí elektronové hustoty ρ_e (značí se též n_e), nebo hustot ρ_e^{\uparrow} a ρ_e^{\downarrow} u nespárovaných spinů

$$E^{opt} = \min_{\rho_e} E[\rho_e(\mathbf{r})] \text{ nebo } E[\rho_e^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_e^{\downarrow}(\mathbf{r})]: 3\text{-rozměrná úloha}$$

4. přístup – density functional theory

Důvod proč vůbec smíme přejít od wavefunction-based HF k density-based DFT: **dva Hohenberg-Kohnovy teorémy**

- 1) elektronová hustota jednoznačně určuje všechny ostatní charakteristiky systému (včetně energie)
- 2) platí variační princip, tj. elektronová hustota vedoucí na nejnižší energii (\Leftrightarrow na nulovou derivaci energie) je elektronová hustota základního stavu

Nobelova cena (Walter Kohn) 1998

Pozitivem oproti HF je kratší doba výpočtu (a její pomalejší růst s rostoucím počtem elektronů \Rightarrow popis větších systémů)

Negativem je že neznáme přesný tvar funkcionálu $E[\rho]$ (uvedený teorém říká že funkcionál existuje, ale ne jak vypadá)

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

Opět (již potřetí) soustava N rovnic, na rozdíl od Hartreeho a Hartreeho-Focka propojených pomocí hustoty jediného el. oblaku $\rho_e(\mathbf{r})$: **Kohn-Sham equations** ("Schrödinger-like")

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

Rovnice jsou formálně podobné jako u Hartreeho, ale \hat{H}^{KS} (Kohn-Sham hamiltonián) je jiný:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$-\frac{1}{2}\nabla^2$$

Kinetická energie (v SI $-\hbar^2/2m_0 \nabla^2$)

$$V(\mathbf{r})$$

Coulombická energie (interakce s jádry atomů)

$$\int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}'$$

Coulomická energie (interakce s jinými elektrony)

$$\mu_{\text{xc}}[\rho_e(\mathbf{r})]$$

Exchange and correlation (xc) functional

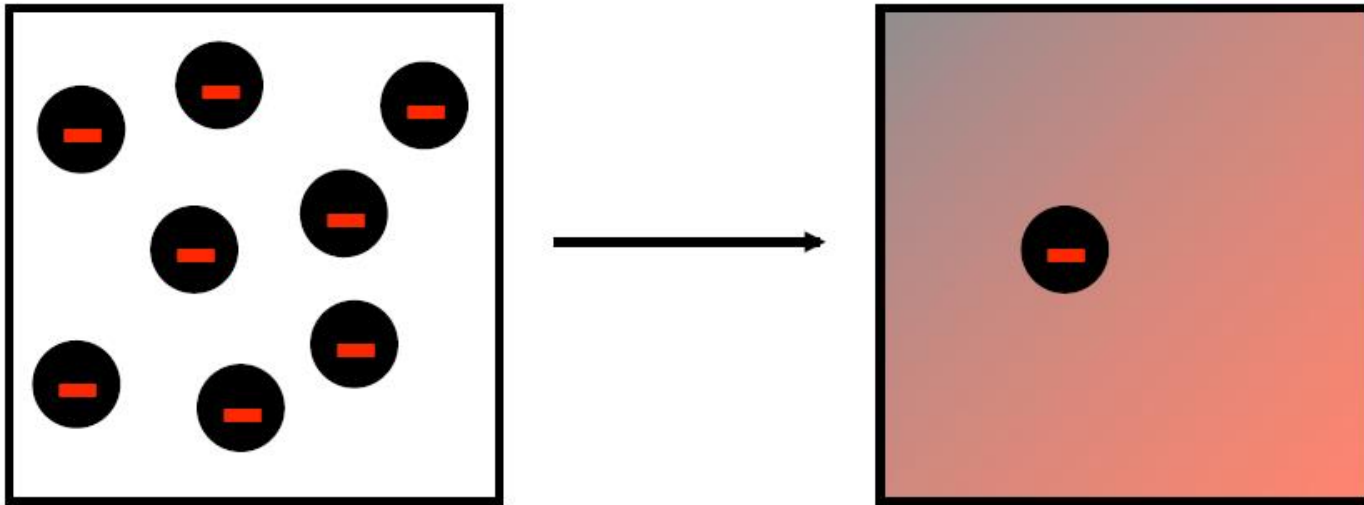
(též xc potential: derivace xc energie podle ρ_e)

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým)



DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým), mající stejnou elektronovou hustotu $\rho_e(\mathbf{r})$ jako reálný systém
- Hohenberg-Kohn teorémy nám povolují věřit celkové energii systému, zatímco jednoelektronové vlnové funkce ψ_i (**Kohn-Sham orbitals**) ani energie jednotlivých orbitalů ε_i "oficiálně" nemají fyzikální význam (resp. neexistuje rigorózní matematický důkaz že mají)
- V praxi však orbitaly ψ_i i trendy plynoucí z energií ε_i "vycházejí rozumě"

Neobsazené stavy

(zatím jen celočíselná obsazenost: 0 nebo 1)

Pro studium systému s N elektrony často potřebujeme nejen N obsazených stavů, ale i nejnižších M neobsazených (mj. tak uvidíme zakázaný pás mezi valenčním a vodivostním)

První možnost (méně praktická, u jiných metod ale nutná) :

- najednou řešit soustavu $N+M$ (místo N) rovnic

Druhá možnost (praktičtější, další výhoda DFT) :

- nejprve vyřešit soustavu N rovnic (postupné iterace: *self-consistent calculation*), tím získáme elektronovou hustotu ρ_e která na neobsazených stavech nezávisí
- pak už velmi rychle (díky fixnímu ρ_e bez iterací: *non self-consistent calculation*) dopočítat M neobsazených stavů

Neobsazené stavy

(neceločíselná obsazenost)

Výše uvedené platí pro materiály se zakázaným pásem: uvnitř pásu leží Fermiho mez E_F , na ní obsazenost spadne z 1 na 0

Pokud materiál zakázaný pás nemá (kovy), dochází za nenulové teploty k "rozmazání" (smearing) kolem E_F . Definujeme jej

- (1) Energií, tj. šířkou rozmazané oblasti: méně je lépe - jsme blíže základnímu stavu, ale výpočty pak konvergují pomaleji
- (2) Vzorcem pro obsazenost v závislosti na energii: Fermi-Dirac, Gaussian, Methfessel-Paxton, Marzari-Vanderbilt

Pokud záleží na vztahu mezi šířkou rozmazání a teplotou (menšina výpočtů), je nutnou volbou Fermi-Dirac smearing. Výpočty ale dost zpomaluje (vyžaduje mnoho stavů nad E_F).

Pokud nás zajímá základní stav za nízké teploty (většina výpočtů), je vhodnou volbou Marzari-Vanderbilt smearing.

Self-interaction

(podrobněji než výše)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Pro izolovaný elektron očekáváme nulovou výslednou energii

Pro představu: oblaček náboje vzešel z 10 elektronů, rozdělíme jej na $10 \times 10 = 100$ elementů. Každý element by měl interagovat jen z 90 jinými (9 el. jejichž součást netvoří). Prostřednictvím Hartree-Fockových i Kohn-Shamových rovnic (3. člen hamiltoniánů) interaguje se všemi 99.

Hartree-Fock: v rámci započítání exchange energy (Fock exchange, exact exchange) se self-interaction přesně vyruší

Kohn-Sham (DFT): v rámci exchange-correlation funkcionálu je vyrušení self-interaction jen přibližné

DFT - Exchange-correlation functional

V Kohnových-Shamových rovnicích

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

známe první 3 členy přesně, problémem (v situaci kdy chceme v zájmu rychlosti výpočtu aproximovat) je μ_{xc}

- **Způsoby aproximace: na příštích dvou slidech**

- **Typický důsledek aproximace: "nenulový zbytek"**

self-interaction, posouvající energii elektronových stavů výše.

U materiálů se zakázaným pásem je jev silnější pro obsazené stavy než pro neobsazené, DFT (v případě všech "běžných" vzorců pro μ_{xc}) proto **podceňuje šířku zakázaného pásu.**

DFT - Exchange-correlation functional

- 1) μ_{xc} závisí pouze na elektronové hustotě v daném bodě: local density approximation, **LDA**
Analytických vyjádření je víc, např. CP (Cole-Perdew), PZ81 (Perdew-Zunger), PW92 (Perdew-Wang)
- 2) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě a na její derivaci (gradientu): generalized gradient approx., **GGA**
Analytických vyjádření je víc, např. BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), PW91 (Perdew-Wang)
- 3) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě, na její první derivaci a druhé derivaci: **meta-GGA**
- 4) Paralelně k bodům 1-3: v případě nespárovaných spinů je nutno uvažovat zvlášť závislost na hustotě elektronů se spinem nahoru a se spinem dolů: místo local density approximation, LDA, máme local spin density, **LSD**

DFT - Exchange-correlation functional

- 5) Paralelně k bodům 1-3: u Hartree-Fockovy metody (pomalé výpočty) máme exchange energy přesně a correlation energy vůbec. U DFT (rychlejší výpočty) máme obě energie přibližně. Nejde tedy z HF metody převzít tu přesnou exchange energy, byť za cenu zpomalení (např. **100×** !) výpočtů? Jde a někdy se to dělá (popř. se použije lineární kombinace typu 80% DFT exchange + 20% HF exchange): **hybrid μ_{xc} functionals**
- 6) Paralelně k bodům 1-3: jinou cestou jak se vypořádat s nepřesnou exchange energy u DFT je přidání tzv. Hubbardova členu úměrného nové konstantě 'U' do μ_{xc} funkcionálu (obsazené a neobsazené stavy se vzdálí o U eV navíc): zkratka **DFT+U** nebo konkrétně **LDA+U**, **GGA+U**, atd.

Přístupy 5 i 6 jsou "dost velká magie", nejlépe fungují u těch výpočtů u kterých "víme jak to má vyjít"

XC functionals - kde fungují, kde ne

LDA:

- často vyšší vazebné energie a kratší vazby než experiment
- doporučen (resp. stačí) pro hezké kovalentní systémy a jednoduché kovy, nedoporučen pro magnetické materiály

GGA:

- často nižší vazebné energie a delší vazby než experiment
- doporučen pro molekuly, obtížnější kovy, magnetické materiály, vodíkové vazby, hustoty daleko od rovnováhy

+U:

- doporučeno pro systémy kde elektrony hodně korelují (některé oxidy kovů; hlavně jejich povrchy), např. Mott insulators

Různé hybridní funkcionály:

- když hodně záleží na správné šířce zakázaného pásu

XC functionals - kde fungují, kde ne

Některé XC funkcionály (konkrétní analytická vyjádření LDA, konkrétní analytická vyjádření GGA, atd.) byly konstruovány pro specifický účel (aby jedna materiálová charakteristika vyšla co nejlépe, bez ohledu na ty ostatní)

Dobrou volbou univerzálního funkcionálu se kterým žádnou vlastnost nespočítáme "nejlépe", ale všechny spočítáme "poměrně dobře" je **PBE** (Perdew-Burke-Ernzerhof; jedna z implementací GGA)

Rychlost jednotlivých metod

Empirical potentials	$O(N)$	10^6-10^8 at.
DFT (typicky pro ψ v bázi atomic orbitals) (obtížnější pro uživatele, pomalejší pro malé systémy)	$O(N)$	10^2-10^3 at.
DFT (typicky pro ψ v bázi rovinných vln) (snažší pro uživatele, rychlejší pro malé systémy)	$O(N^2 \ln N - N^3)$	10^2-10^3 at.
Hartree-Fock	$O(N^4)$	10^1-10^2 at.
Configuration interaction (post HF)	$O(N^6 - N^7)$	10^1 at.

Empirical potentials: N je počet atomů

Kvantové výpočty: N je počet kvantově popsanych elektronů

Závislost na velikosti systému je ještě rychlejší ($N \sim L^3$)

Moore's law : zdvojnásobení rychlosti počítačů každé dva roky
(\Rightarrow DFT programy s $O(N)$ zatím nejsou rozšířeny mimo okruh svých tvůrců, v budoucnu se však jejich výhoda může projevit)

Rychlost jednotlivých metod

Lze také postupovat zcela hrubou silou - zvýšit množství paralelních procesorů z jednotek na tisíce

IOP PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 074207 (6pp)

doi:10.1088/0953-8984/22/7/074207

Calculations for millions of atoms with density functional theory: linear scaling shows its potential

D R Bowler^{1,2,3} and T Miyazaki⁴

¹ Thomas Young Centre, UCL, Gower St, London WC1E 6BT, UK

² London Centre for Nanotechnology, UCL, 17-19 Gordon St, London WC1H 0AH, UK

³ Department of Physics and Astronomy, UCL, Gower St, London WC1E 6BT, UK

⁴ National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

E-mail: david.bowler@ucl.ac.uk

Received 25 June 2009, in final form 10 August 2009

Published 3 February 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/22/074207

Abstract

An overview of the CONQUEST linear scaling density functional theory (DFT) code is given, focusing particularly on the scaling behaviour on modern high-performance computing platforms. We demonstrate that essentially perfect linear scaling and weak parallel scaling (with fixed number of atoms per processor core) can be achieved, and that DFT calculations on millions of atoms are now possible.

Table 1. Times and energies for CONQUEST runs with 512 atoms/core. The energy per atom takes a constant value of 0.075 261 Ha.

Atoms	Time/core (s)	Total energy (Ha)	Cores
4 096	7068.878	-308.268 785	8
32 768	6893.759	-2 466.150 282	64
262 144	6931.418	-19 729.202 254	512
2097 152	7032.496	-157 833.618 033	4096

Modelování pevných látek

přednáška č. 3

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Reprezentace vlnové funkce

(zatím jen motivace)

Bez ohledu na metodu (Hartree / HF / DFT) máme soustavu jednoelektronových rovnic ve tvaru

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

Rovnice napsat je mnohem jednodušší než rovnice vyřešit

Vlnové funkce ψ dosud vystupovaly v rovnicích bez bližší specifikace. Pro účely řešení uvedené soustavy rovnic je nutné dát ψ nějaký analytický tvar, rozvinout je v nějaké bázi funkcí f_j :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j f_j(\mathbf{r})$$

Hledání ψ pak znamená hledání hodnot koeficientů c_j

Možností jaké funkce f_j (jaký basis set) zvolit je mnoho, např.

- **rovinné vlny** ("sinusoidy", podrobnosti níže)
- orbitaly spočítané pro izolované atomy (LCAO)
- Gaussians ($\sim e^{-x^2}$)

Reprezentace vlnové funkce

(konkrétně v případě periodického systému)

Dále vyjdeme z předpokladu, že výpočet se odehrává v buňce (simulation cell) kolem které jsou periodické okrajové podmínky.

Pro připomenutí: periodical simulation cell může být

- primitivní buňka krystalu
- celočíselný násobek primitivní buňky krystalu
- buňka "vyříznutá" z amorfního materiálu (pokud je dostatečně velká tak ji můžeme bezpečně periodicky opakovat)
- dokonce i buňka obsahující systém který v některém směru *de facto* periodický není (povrch materiálu, izolovaná molekula), pokud je mezi povrchem / molekulou a stěnou buňky dostatečná vrstva vakua

Východisko založené na zmíněné periodicitě: **Blochova věta** (viz níže)

Reciprokový prostor

(připomenutí z fyziky pevných látek)

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (jak uvedeno výše, \mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek)

Zdefinujeme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ kde n_{1-3} jsou celá čísla

V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ ($\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.)

Zdefinujme obecný vektor reciproké mříže

$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$ (mimoходом $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$)

Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Blochova věta

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Nejprve značení

Ve výkladu DFT i jiných metod byla řeč o $\psi_i(\mathbf{r})$

- vlnový vektor \mathbf{k} / vlnověť $k = 2\pi/\lambda$ nás explicitně nezajímal
- index 'i' = 1-N označoval zároveň elektron i elektronový stav (N = počet elektronů = počet elektronových stavů, pokud nás - prozatím - nezajímají ty neobsazené)

Blochova věta

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Nejprve značení

Nyní bude řeč o $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: prakticky ta samá funkce, ale

- vlnový vektor \mathbf{k} / vlnočet $k = 2\pi/\lambda$ nás zajímá

- index 'n' označuje jen elektron: počet elektronových stavů (počet uvažovaných funkcí ψ) stoupne tolikrát, kolik vektorů \mathbf{k} vezmeme v úvahu

Při výpočtech veličin jako je energie nebo hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu se každý vektor \mathbf{k} započítá se zvolenou vahou; součet vah je roven 1

V pásové struktuře (viz FPL) je 'n' číslo pásu (spíše číslo "čáry", které se různě protínají a ze kterých pásová struktura vzejde)

Blochova věta

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Blochova věta říká, že vlnová funkce $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ v periodickém potenciálu je periodická jako tento potenciál. Při změně souřadnic o mřížový vektor se může lišit maximálně o fázi. $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ která toto splňuje se také nazývá Blochova vlna

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

rovinná vlna $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ \times periodická (s periodou potenciálu) funkce $u_k(\mathbf{r})$

$u_k(\mathbf{r})$ má periodicitu mříže, lze jej proto vyjádřit pomocí vektorů reciproké mříže \mathbf{G} : $u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

(připomínám $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, proto skutečně platí $u_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$)

$$\Rightarrow \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

\mathbf{k} , tj. vlnový vektor, stačí volit uvnitř 1. Brillouinovy zóny - stejně k němu vektory periodické mříže přičítáme (i tak má ovšem \mathbf{k} nekonečně mnoho možných hodnot)

Reprezentace vlnové funkce

(návrat k tématu po připomenutí faktů z FPL)

Z Blochovy věty plyne možnost (nikoliv povinnost! - jde to i jinak) reprezentace ve formě lineární kombinace rovinných vln ("rozklad na sinusoidy")

$$\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Výpočet vlnové funkce = výpočet hodnot $c_{n,k}$

Rovinných vln připadajících v úvahu je nekonečně mnoho.

Musíme z nich vybrat konečnou množinu, tj. zvolit

(1) jak hustě budou body definované vektory \mathbf{k} (k-points) rozesety v 1. Brillouinově zóně

(udává "horní hranici vlnových délek sinusoid")

(2) jaká bude nejdelší přípustná délka vektoru \mathbf{G}

(udává "dolní hranici vlnových délek sinusoid")

Podrobnosti výběru té konečné množiny níže

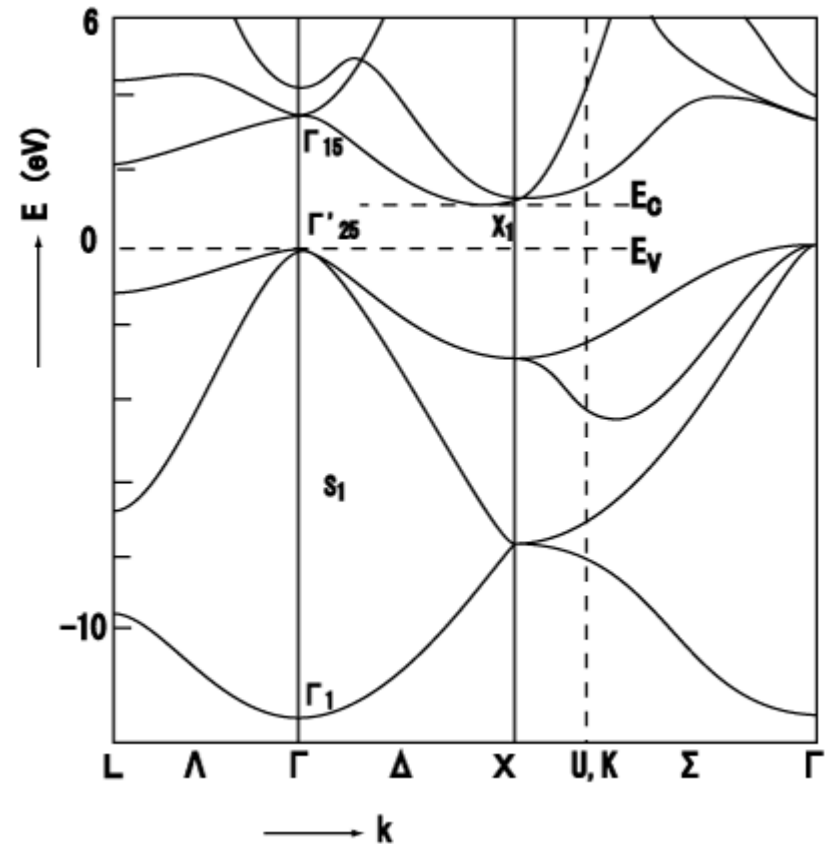
Elektronová struktura na různých k-pointech: příklad pro Si

Pro různé k je elektronová struktura různá, zejména je různě široký zakázaný pás

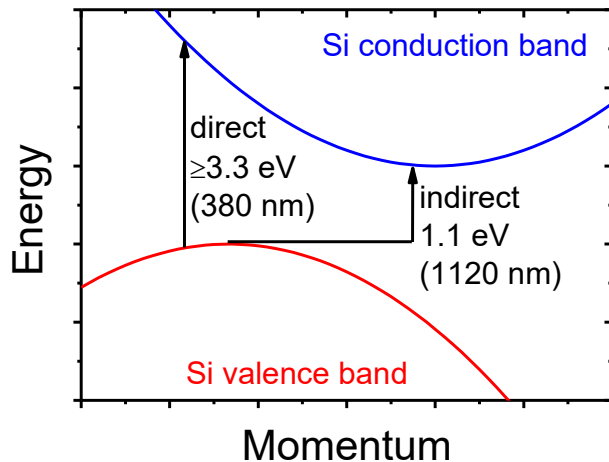
$E_C - E_V$ je nepřímý zakázaný pás křemíku, známých 1.1 eV: přeskok za současné změny k

Přímý zakázaný pás křemíku 3.3 eV: přeskok "kolmo nahoru / kolmo dolů" při fixním k

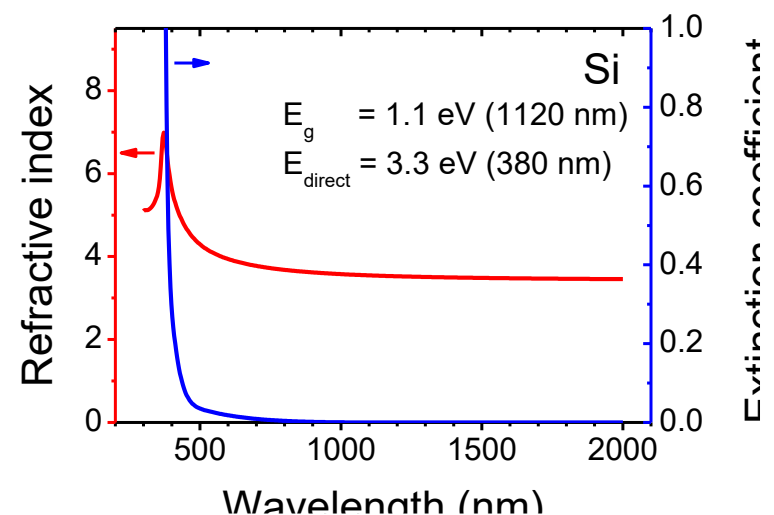
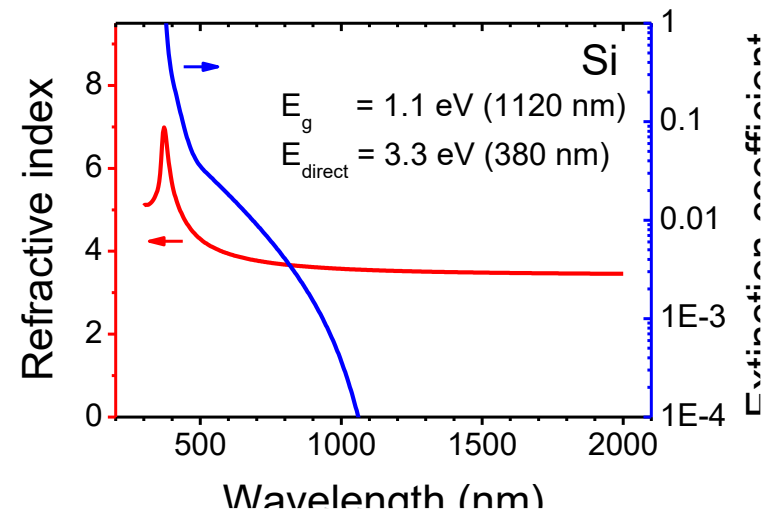
Elektricky změříme jen nepřímý, zakázaný pás; opticky oba dva



Elektronová struktura na různých k-pointech: vliv na optické vlastnosti



Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm** kdy prudce stoupne pravděpodobnost přechodů - není potřeba změna hybnosti (fonon)



k points - jaké vybrat

Vybrané k-points se udávají v jednotkách $2\pi/a_{1-3}$, od $-1/2$ od $1/2$

1. možnost: manuální výběr významných k-points

- nejdůležitější je Γ -point 0,0,0

- další mohou záviset na krystalové soustavě apod.

2. možnost (v praxi častější): Monkhorst-Pack grid (mesh)

- např. grid "2 2 2" (8×)

0	0	0
1/2	0	0
0	1/2	0
0	0	1/2
1/2	1/2	0
1/2	0	1/2
0	1/2	1/2
1/2	1/2	1/2

- např. grid "3 3 3" (14×)

0	0	0	1/3	-1/3	0
1/3	0	0	1/3	0	-1/3
0	1/3	0	0	1/3	-1/3
0	0	1/3	1/3	1/3	-1/3
1/3	1/3	0	1/3	-1/3	1/3
1/3	0	1/3	-1/3	1/3	1/3
0	1/3	1/3			
1/3	1/3	1/3			

\mathbf{k} a $-\mathbf{k}$ jsou vždy ekvivalentní (výše je proto vždy jen jeden)

další podmnožiny k-points mohou být ekvivalentní kvůli symetrii konkrétních krystalových soustav

Připomenutí: jednotlivým k-points můžeme přiřadit různou váhu

k points - jaké vybrat

2. možnost (v praxi častější): Monkhorst-Pack grid (mesh)

- např. grid "2 2 2" (8×)

0	0	0
1/2	0	0
0	1/2	0
0	0	1/2
1/2	1/2	0
1/2	0	1/2
0	1/2	1/2
1/2	1/2	1/2

- např. grid "3 3 3" (14×)

0	0	0	1/3	-1/3	0
1/3	0	0	1/3	0	-1/3
0	1/3	0	0	1/3	-1/3
0	0	1/3	1/3	1/3	-1/3
1/3	1/3	0	1/3	-1/3	1/3
1/3	0	1/3	-1/3	1/3	1/3
0	1/3	1/3			
1/3	1/3	1/3			

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 13, NUMBER 12

15 JUNE 1976

Special points for Brillouin-zone integrations*

Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack

Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112

(Received 21 January 1976)

A method is given for generating sets of special points in the Brillouin zone which provides an efficient means of integrating periodic functions of the wave vector. The integration can be over the entire Brillouin zone or over specified portions thereof. This method also has applications in spectral and density-of-state calculations. The relationships to the Chadi-Cohen and Gilat-Raubenheimer methods are indicated.

Článek s >30000 citacemi ...

k points - fyzikální význam

Jak krátké vektory \mathbf{k} ($k = 2\pi/\lambda$) použijeme udává jak dlouhé konečné vlnové délky λ vezmeme v úvahu. (Zcela stranou stojí nekonečná λ odpovídající Γ -pointu 0 0 0.)

Při zdvojnásobení velikosti simulační buňky stačí pro dosažení stejné přesnosti polovina k-points v každém směru, např. MP grid 6 6 6 místo 12 12 12:

Max. vlnová délka =

6-násobek zdvojnásobené buňky =

12-násobek původní buňky.

Výpočty s menší buňkou a více k-pointy jsou výrazně rychlejší

To vše za výše uvedeného předpokladu periodických okrajových podmínek na okrajích simulační buňky. V opačném případě stačí (v daném směru) jediný (nulový) k-point.

k points - kolik jich vybrat

Systemy bez periodických okrajových podmínek, typicky izolované molekuly: stačí Γ -point 0,0,0 (tj. MP grid 1 1 1)

Amorfní materiály: ψ je lokalizovaná

⇒ nepředpokládáme vlnové délky delší než velikost simulační buňky (která je navíc obvykle velká)

⇒ opět stačí Γ -point 0,0,0

Krystalické materiály: ψ je delokalizovaná

⇒ musíme předpokládat vlnové délky mnohem delší než velikost simulační buňky (která je navíc obvykle malá)

⇒ často potřebujeme k-points mnoho (např. MP grid 12 12 12 pro buňku s 8 at.): **kompromis mezi přesností a rychlostí**

Povrchy (krystalických) materiálů, směr "z" je kolmo na povrch: zde dává smysl např. 12 12 1 (místo 12 12 12)

k-points - příklad konvergence

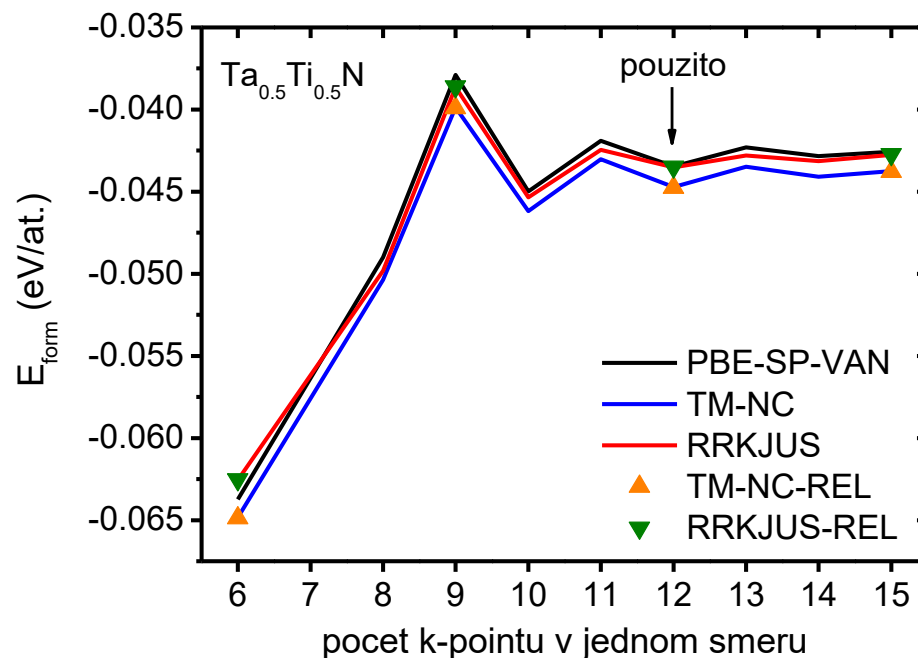
Formovací energie tuhého roztoku $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$
- $0.5 \times E_{\text{TiN}}$ - $0.5 \times E_{\text{TaN}}$

($E_{\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}}$)

Směrem doprava roste

- přesnost

- ale i doba výpočtu



[z diplomové práce V. Petrmana]

Vektory \mathbf{G} (energy cutoff)

Opačná situace než u vektorů \mathbf{k} : zde známe minimální délku vektorů \mathbf{G} (danou primitivními vektory reciproké mříže) a určíme jakou jejich maximální délku použijeme.

Opět **kompromis mezi přesností a rychlostí** (tentokrát nejen pro krystalické materiály, ale vždy).

V Hamiltoniánu jsme měli člen odpovídající kinetické energii:
 $-\hbar^2/2m_0 \nabla^2$ v SI units ($-\frac{1}{2}\nabla^2$ v atomic units)

Zavádíme proto kinetickou energii rovinné vlny $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$:
 $\hbar^2/2m_0 (\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$ v SI units ($\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$ v atomic units)

V praxi se neudává maximální délka vektorů \mathbf{G} , ale rovnou maximální hodnota této energie: **energy cutoff**
(typicky stovky eV, resp. desítky Ha nebo Ry)

Density cutoff

Pomocí rovinných vln můžeme zapsat nejen vlnovou funkci

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}},$$

ale obdobně i hustotu elektronů

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho'_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

Protože ρ závisí na kvadrátu ψ , mění se dvakrát tak rychle (\sin^2 má poloviční periodu než \sin , tj. odpovídající vektor reciproké mříže je dvojnásobný) a pro stejně přesný popis potřebujeme proto odseknout $(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ na **dvojnásobné** hodnotě

- Již známe veličinu energy cutoff (= wavefunction cutoff)
- Nová veličina density cutoff, vzhledem ke kvadratické závislosti $\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E_{\text{cut}}$ jde o minimálně **čtyřnásobek** energy cutoff

Pro nízký energy cutoff může být třeba i více, až 12-násobek (obvyklé kompromisy mezi přesností a rychlostí), 4-násobek je z definice plynoucí minimum

Počet planewaves

Jsme ve 3D prostoru, proto počet bodů reciproké mříže v kouli o poloměru \mathbf{G}_{\max} (neboli vektorů reciproké mříže, neboli rovinných zahrnutých do výpočtu): $N_{\text{PW}} \sim \mathbf{G}_{\max}^3$

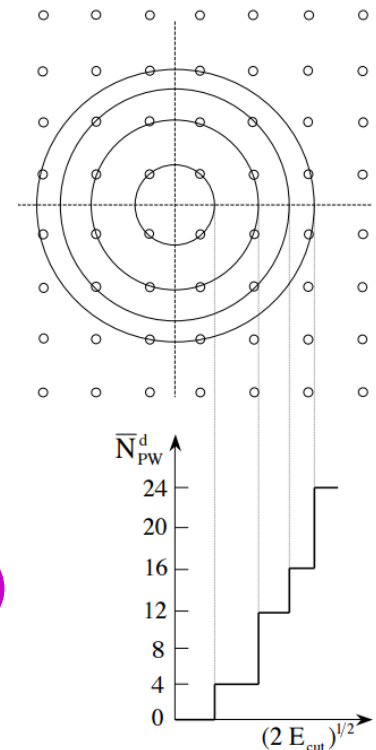
Jak uvedeno výše, $\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E_{\text{cut}} \Rightarrow$ zhruba $\mathbf{G}_{\max} \sim E_{\text{cut}}^{1/2}$



$$N_{\text{PW}} \sim E_{\text{cut}}^{3/2}$$

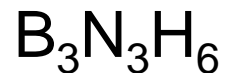
čtyřnásobný density cutoff (minulý slide) \Rightarrow
osminásobný počet density planewaves

Body reciproké mříže jsou ovšem rozmístěny diskrétně $\Rightarrow N_{\text{PW}}$ se mění skokem (zejména pro nízké E_{cut} se stávají zubatými i některé výsledky)



Energy cutoff - příklad konvergence

Jednoduchá molekula



"kde víme jak to má vyjít"

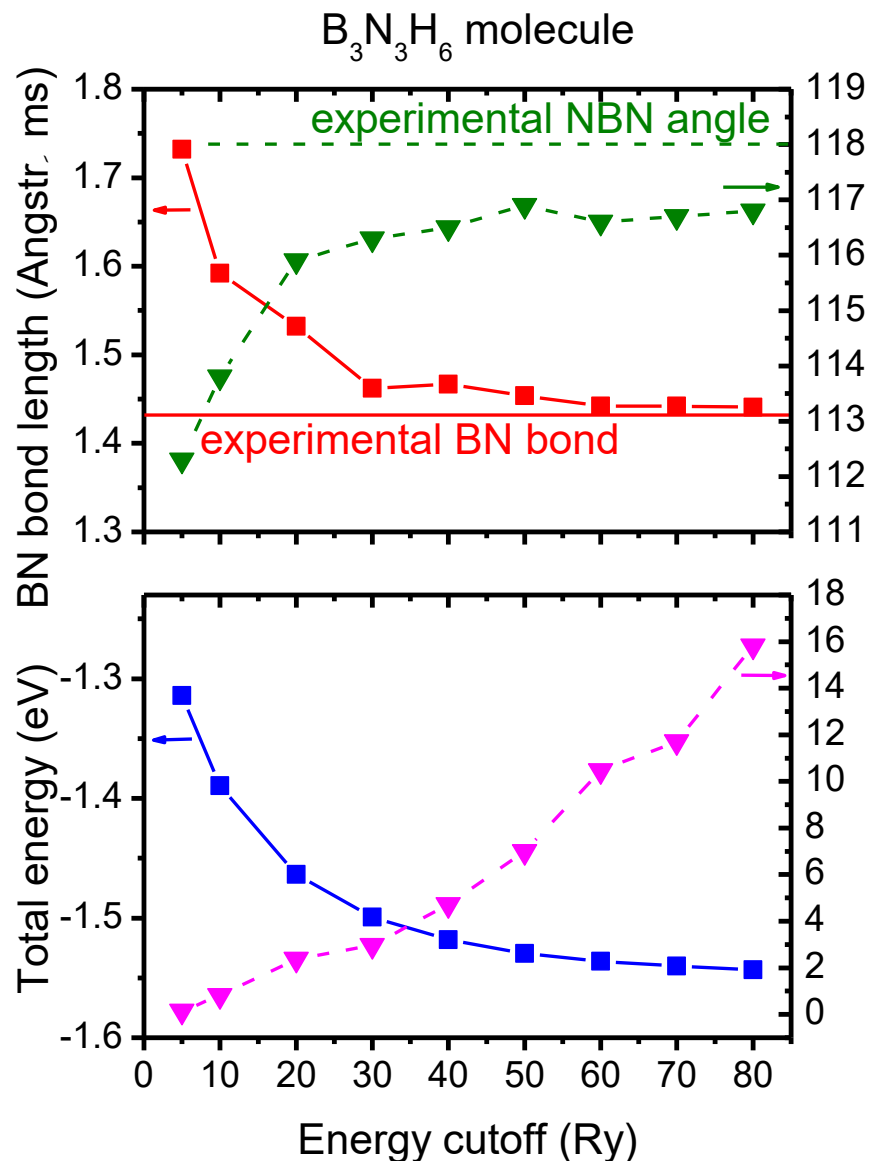
Směrem doprava
rostoucí přesnost

- délek vazeb

- úhlů mezi vazbami

- celkové energie

Rostoucí doba výpočtu



Příklad nutné přesnosti energií

Výpočet

Spočítaná energie α -Al ₂ O ₃	1133.3904	eV/at.
Spočítaná energie γ -Al ₂ O ₃	1133.3466	eV/at.
Rozdíl až v šesté platné číslici	0.044	eV/at.

Experiment (DSC - P. Zeman, Š. Zuzjaková)

$$21.7 \text{ kJ/mol} = \mathbf{0.045} \quad \mathbf{eV/at.}$$

⇒ "funguje to", ale potřebujeme výsledky na 7-8 platných číslic (rozdíl energií naštěstí konverguje lépe než samotné energie - dost chyb se vyruší)

Co vlastně reprezentuje $V(\mathbf{r})$

Připomeňme $\hat{H}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r}))$

Pokud popíšeme kvantově (Kohn-Sham equations) všechny elektrony, reprezentuje $V(\mathbf{r})$ **vliv jader**.

Doba výpočtu však roste s počtem kvantově popsáných elektronů (téměř $t \sim N^3$). Praktičtější je proto

- předpokládat že vnitřní (nevalenční) elektrony jsou zamrznuté ve stejných stavech jako v izolovaném atomu
- popsat kvantově (Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony

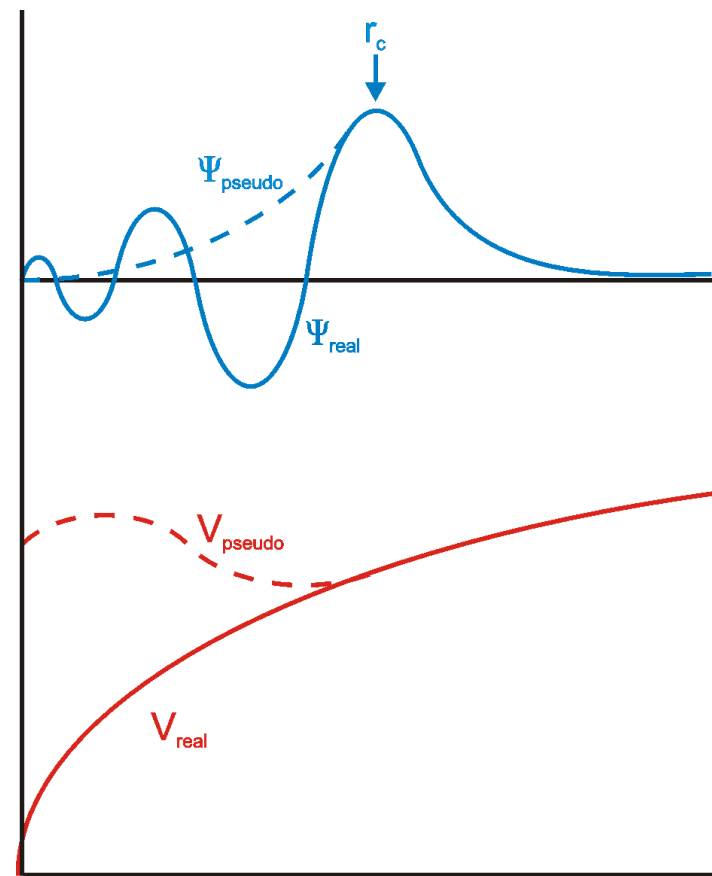
$V(\mathbf{r})$ pak reprezentuje **vliv "iontů"** (jader + nevalenčních el.)

Přechodové kovy: pro dostatečnou přesnost je nutné popsat kvantově i jednu slupku pod valenčními elektrony (semicore electrons, např. u Ti nejen $3d^2.4s^2$, ale i $3s^2.3p^6$).

Náhrada $V(r)$ pseudopotenciály

Jak uvedeno výše: pokud v zájmu rychlosti výpočtu popíšeme kvantově (viz Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony, reprezentuje $V(r)$ interakci s jádrem + vnitřními (nevalenčními) elektrony. **Má o to složitější průběh.**

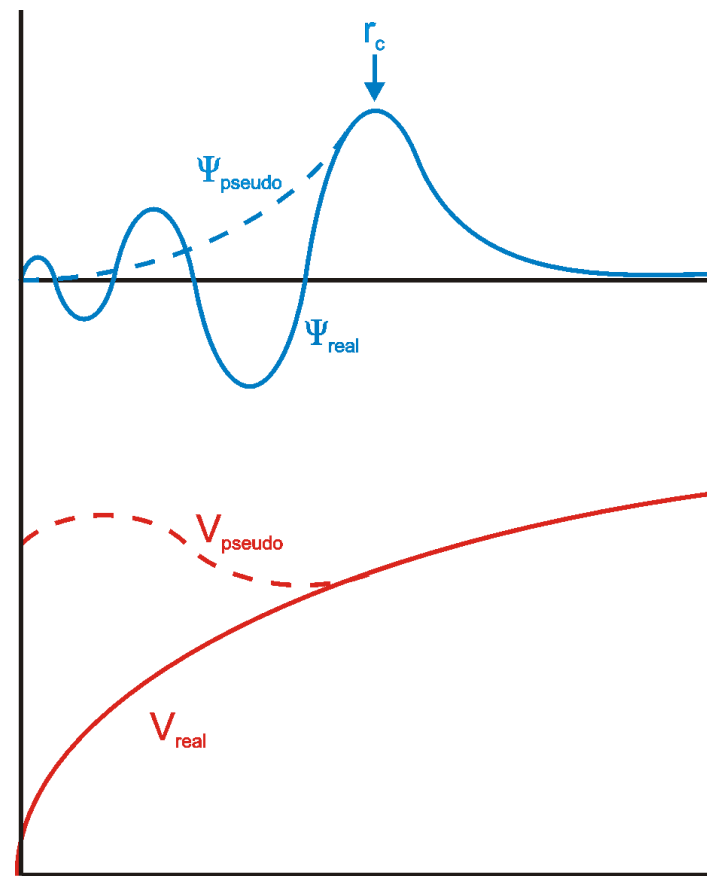
Pro zjednodušení a zrychlení se používají **pseudopotenciály**. Oproti skutečným potenciálům se ignorují vysokofrekvenční změny $\psi(\mathbf{r})$ blízko jádra atomu (blíže než r_c - viz obrázek)



Pseudopotenciály - výčet požadavků

Pseudopotenciál vede v porovnání s nezjednodušeným potenciálem

- (1) ke stejným vypočítaným hodnotám vlastních energií (energií valenčních stavů)
- (2) ke stejným vlnovým funkcím ve velké vzdálenosti od jádra atomu (dále než cutoff radius, r_c)
- (3) ke stejným logaritmickým derivacím vlnových funkcí na r_c
- (4; pouze pro *norm-conserving* pseudopotenciály) ke stejnému celkovému náboji uvnitř r_c pro každou vlnovou funkci



Pseudopotenciály - dělení

Volba pseudopotenciálu ovlivňuje rychlost konvergence výsledků s rostoucím energy cutoff ($\hbar^2/2m_0 (\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$ - viz výše) a tím i rychlost výpočtu

- (1) Hard pseudopotentials (např. Goedecker): výsledky konvergují pomaleji, ale ke správnějším hodnotám
- (2) Soft pseudopotentials (např. Troullier-Martins): výsledky konvergují rychleji, ale k o něco méně správným hodnotám
- (3) Ultrasoft pseudopotentials (Vanderbilt): výsledky konvergují ještě rychleji, díky opuštění požadavku aby pseudopotenciál byl *norm-conserving*

Časté zkratky **nc** (norm-conserving) × **us** (ultrasoft)

Pseudopotenciály - local × nonlocal

Elektrony se stejným momentem hybnosti (kvantové číslo 'l') se odpuzují víc. Valenční elektrony proto cítí různý pseudopotenciál, v závislosti na momentu hybnosti nevalenčních elektronů které mají pod sebou.

Většina pseudopotenciálů je proto "non-local": mají

(1) local part: pro všechny 'l' stejná

(2) non-local part: závisí na 'l'

Separable form (fully non-local, tj. nikoliv semilocal):

$$V_{\text{pseudo}}(\mathbf{r}) = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j} |p_i\rangle D_{ij} \langle p_j|$$

Vhodný formát pro urychlení výpočtů

(local part v reciprokém, nonlocal part v reálném prostoru)

Projectors p_i

- buď pro dané 'l' (bez ohledu na slupku): nc pp

- nebo pro dané 'l' a 'n' (slupku): výhoda us pp

Pseudopotenciály - jaký použít

Především: každý pseudopotenciál je naitován za předpokladu použití konkrétního exchange-correlation funkcionálu μ_{XC} (CP, BLYP, PW91, PBE, atd. - viz výše).

Všechny pseudopotenciály využitě při jednom výpočtu musí být naitovány se stejným μ_{XC} který je při výpočtu použit.

Pseudopotenciály využitě při jednom výpočtu mohou být různě "tvrdé". Zvolený energy cutoff musí vyhovovat tomu "nejtvrdšímu" z nich.

Ultrasoft pseudopotenciály v případě přechodových kovů

- zvýšenou rychlostí výpočtu kompenzujeme nutnost popsat kvantově i semicore elektrony (tj. dalších 8)
- jak uvedeno výše, projectors zde závisí na slupce, např. u Ti ($3d^{2.4}s^2 + 3s^{2.3}p^6$) cítí 4s a 3s el. jiný potenciál (v případě nc pp by cítily stejný: to možná lépe 3s kvantově nepopisovat)

Pseudopotenciály - příklad (Goedecker)

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 54, NUMBER 3

15 JULY 1996-I

Separable dual-space Gaussian pseudopotentials

S. Goedecker

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany

M. Teter

Corning Inc., Corning, New York 14831

and Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853-3801

J. Hutter

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany

(Received 1 December 1995)

II. FORM OF THE PSEUDOPOTENTIAL

The local part $V_{\text{loc}}(r)$ of this pseudopotential is given by

$$V_{\text{loc}}(r) = \frac{-Z_{\text{ion}}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{\text{loc}}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{\text{loc}}}\right)^6 \right], \quad (1)$$

where erf denotes the error function. Z_{ion} is the ionic charge (i.e., charge of the nucleus minus charge of the core electrons), and r_{loc} gives the range of the Gaussian ionic charge distribution leading to the erf potential.

The nonlocal part of the Hamiltonian $H(\vec{r}, \vec{r}')$ is a sum of separable terms

$$H(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^2 \sum_m Y_{s,m}(\vec{r}) p_i^s(r) h_1^s p_i^s(r') Y_{s,m}^*(\vec{r}') \quad (2)$$

$$+ \sum_m Y_{p,m}(\vec{r}) p_1^p(r) h_1^p p_1^p(r') Y_{p,m}^*(\vec{r}'), \quad (3)$$

Element	Z_{mc}	Z_{ion}	C_3	C_4
r_{loc}	C_1	C_2		
r_s	h_1^s	h_2^s		
r_p	h_1^p			

TABLE I. LDA pseudopotential parameters.

H	1	1		
0.2000000	-4.0663326	0.6778322		
Li	3	3		
0.4000000	-14.0093922	9.5099073	-1.7532723	0.0834586
Be	4	4		
0.3250000	-23.9909934	17.1717632	-3.3189599	0.1650828
B	5	3		
0.4324996	-5.6004798	0.8062843		
0.3738823	6.2352212			
C	6	4		
0.3464730	-8.5753285	1.2341279		
0.3045228	9.5341929			
N	7	5		
0.2889046	-12.2046419	1.7558249		
0.2569124	13.5228129			
O	8	6		
0.2477535	-16.4822284	2.3701353		
0.2222028	18.1996387			
F	9	7		
0.2168956	-21.4068490	3.0763646		
0.1957693	23.5641867			
Na	11	9		
0.2463178	-22.5984025	3.2558639		
0.1688905	30.5987103			
Mg	12	10		
0.2300716	-27.2076704	3.9727355		
0.1544802	36.6930557			
Al	13	3		
0.4500000	-6.8340578			
0.4654363	2.8140777	1.9395165		
0.5462433	1.9160118			
Si	14	4		
0.4400000	-6.9136286			
0.4243338	3.2081318	2.5888808		
0.4853587	2.6562230			
P	15	5		
0.4300000	-6.6409658			
0.3907376	3.6582627	3.1506638		
0.4408459	3.2859445			
S	16	6		
0.4200000	-6.5960716			
0.3626143	4.2228399	3.6696625		
0.4053110	3.8853458			
Cl	17	7		
0.4100000	-6.8903645			
0.3389943	4.9069762	4.1601818		
0.3762100	4.4850412			

TABLE II. BLYP pseudopotential parameters.

H	1	1		
0.2000000	-4.1056068	0.6927866		
Li	3	3		
0.4000000	-14.1025524	9.6502666	-1.7906317	0.0857313
Be	4	4		
0.3250000	-24.0585866	17.2528607	-3.3323927	0.1653050
B	5	3		
0.4240868	-6.0874360	0.9809158		
0.3711409	6.3273454			
C	6	4		
0.3376330	-9.1284708	1.4251261		
0.3025277	9.6507303			
N	7	5		
0.2819591	-12.7547870	1.9485936		
0.2554443	13.6593500			
O	8	6		
0.2424499	-17.0170608	2.5613312		
0.2210835	18.3555618			
F	9	7		
0.2128041	-21.9265797	3.2654621		
0.1948884	23.7399249			
Na	11	9		
0.2466726	-22.4558069	3.2678153		
0.1687218	30.5372232			
Mg	12	10		
0.2375893	-26.4510785	3.9383420		
0.1552995	36.0363418			
Al	13	3		
0.4500000	-5.5482217			
0.5058376	3.0200831	1.0641845		
0.5775716	1.5352783			
Si	14	4		
0.4400000	-5.9796611			
0.4449267	3.4401982	1.8812944		
0.5036368	2.2882053			
P	15	5		
0.4300000	-5.8728328			
0.4035454	3.8761979	2.5413108		
0.4527508	2.9405005			
S	16	6		
0.4200000	-6.0083024			
0.3704011	4.3736224	3.1957311		
0.4130790	3.5910959			
Cl	17	7		
0.4100000	-6.3986998			
0.3438408	4.9895061	3.7943315		
0.3813668	4.2346666			

Časový vývoj

poznatky z 2.-3 (+Car-Parrinello ze 4.) přednášky



M. Planck



Louis de Broglie



E. Schrödinger



P. A. M. Dirac



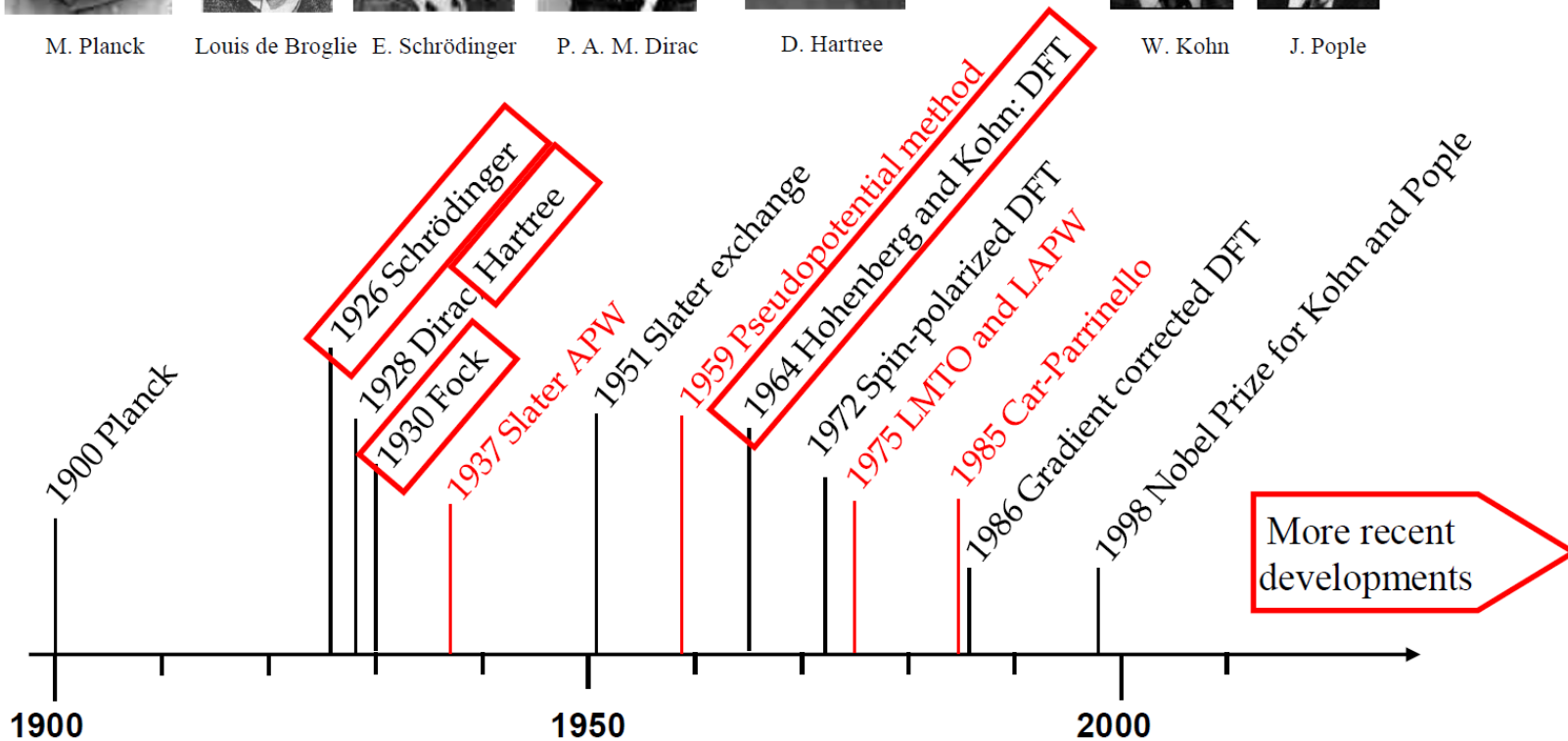
D. Hartree



W. Kohn



J. Pople



Software - ab-initio výpočty

Komerční

- **VASP** (www.vasp.at)
- Gaussian (www.gaussian.com)
- GAMESS (www.cfs.dl.ac.uk)
- Crystal (www.chimifm.unito.it/teorica/crystal)

Zdarma

- **ESPRESSO** (www.quantum-espresso.org / www.pwscf.org)
- CPMD (www.cpmd.org)
- ABINIT (www.abinit.org)

Něco je implementováno prakticky všude
(DFT, výpočet základního stavu)

Něco je implementováno jen někde
(Hartree-Fock a další metody, popis ψ pomocí rovinných vln a k-points, molekulární dynamika, Wanniers)

Vizualizace vypočítaných ψ

Motivace: oblak elektronů rozsekáme na "co nejmenší"
1-elektronové (spárované spiny: 2-elektronové) "obláčky"

Formalizace: delokalizované Blochovy funkce $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$
převédeme na lokalizované **Wannierovy funkce** $w_{m,R}(\mathbf{r})$

$$w_{m,R}(\mathbf{r}) = V/(2\pi)^3 \int_{\text{BZ}} \left[\sum_n U_{nm}^k \psi_{n,k}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}R} d\mathbf{k} \quad (\text{popř. } \int_{\text{BZ}} = \sum_k)$$

- \mathbf{R} je mřížkový vektor (je součástí definice, ale klidně $\mathbf{R}=\mathbf{0}$)
- U^k jsou unitární matice. Nejsou jednoznačně definované, pro různé U^k proto dostaneme různé množiny Wann. funkcí

V dalším kroku spočítáme celkový rozptyl všech $w_m(\mathbf{r})$:

$$\Omega = \sum_m \langle w_m(\mathbf{r}) | r^2 | w_m(\mathbf{r}) \rangle - |\langle w_m(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | w_m(\mathbf{r}) \rangle|^2$$

a vybereme takovou transformaci (tj. takové U^k) kdy je rozptyl Ω minimální. Nyní už nemáme Wannier functions (bez přívlastků), ale **maximally localized Wannier functions**.

Vizualizace vypočítaných ψ - pokrač.

Po zisku maximálně lokalizovaných Wannierových funkcí spočítáme jejich centra ("těžiště elektronových obláčků")

$$x_m = -L_x/2\pi \operatorname{Im} \ln \langle w_m(\mathbf{r}) | e^{-2\pi x/L_x} | w_m(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{obdobně pro } y, z)$$

Souřadnice jednotlivých center jsou ekvivalentem souřadnic jednotlivých elektronů (spárované spiny: dvojic elektronů)

Vizualizujeme pouze tato centra

Software - vizualizace

Příklad jednoduchého programu: **XBS** (Balls + Sticks)

- 1) Soubor se souřadnicemi atomů (GEOMETRY.xyz) převedeme do formátu kterému xbs rozumí (wann.bs)
- 2) Na konec souboru wann.bs přidáme informace o průměru a barvě kuliček, průměru a barvě vazeb, maximální délce vazeb (2.3 Å pro Ti-O), měřítku (*scale*), kroku při rotaci (*inc*)

```
# usage:
# awk -f awk.wann GEOMETRY.xyz

BEGIN { system("/bin/rm -f wann.bs") }

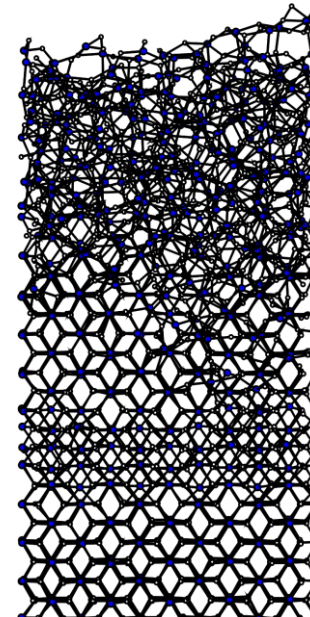
    { print "atom ",$1,$2,$3,$4 >> "wann.bs" }

END { print "spec Ti 0.25 grey "      >> "wann.bs"
      print "spec O 0.15 black"      >> "wann.bs"

      print "bonds O Ti 0",2.3,"0.02 grey" >> "wann.bs"

      print "inc 3"                   >> "wann.bs"
      print "scale 50"                 >> "wann.bs"
      system("xbsa wann")
    }
```

TiO₂



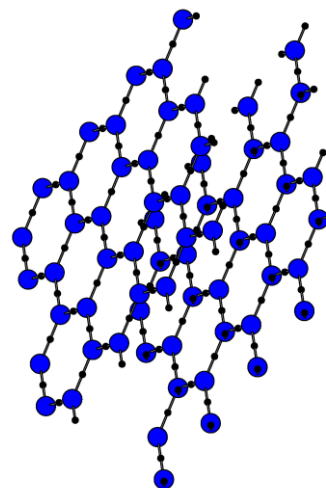
Software - vizualizace

Příklad jednoduchého programu: **XBS** (Balls + Sticks)

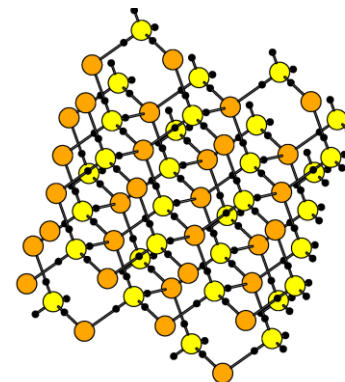
Totéž s využitím Wannierových center: sticks nejsou mezi dvojicemi atomů, ale mezi dvojicemi atom-WFC (značení 'X')

```
BEGIN { system("/bin/rm -f wann.bs" )  
  
  { print "atom ",$1,$2,$3,$4 >> "wann.bs" }  
  
END { print "spec Si 0.25 red"      >> "wann.bs"  
      print "spec B 0.25 orange"   >> "wann.bs"  
      print "spec C 0.25 blue"     >> "wann.bs"  
      print "spec N 0.25 yellow"   >> "wann.bs"  
      print "spec H 0.15 green"    >> "wann.bs"  
      print "spec X 0.08 black"    >> "wann.bs"  
  
      print "bonds X Si 0",1.50,"0.02 grey" >> "wann.bs"  
      print "bonds X B 0",1.40,"0.02 grey" >> "wann.bs"  
      print "bonds X C 0",1.30,"0.02 grey" >> "wann.bs"  
      print "bonds X N 0",1.20,"0.02 grey" >> "wann.bs"  
      print "bonds X H 0",0.80,"0.02 grey" >> "wann.bs"  
  
      print "inc 3"                 >> "wann.bs"  
      print "scale 50"              >> "wann.bs"  
      system("xbsa wann")  
}
```

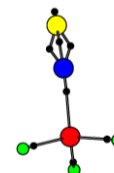
graphite



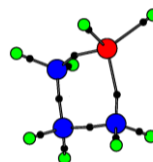
c-BN



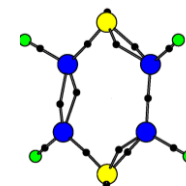
NCSiH₃



SiC₃H₈

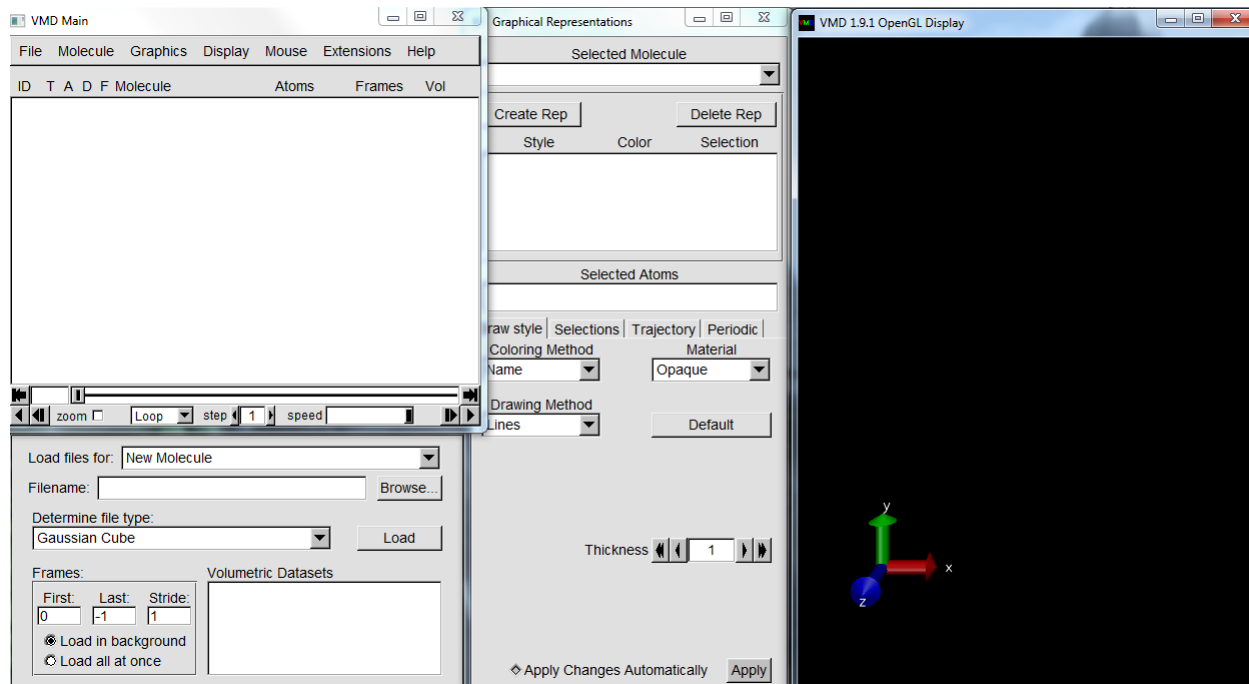


N₂C₄H₄



Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)

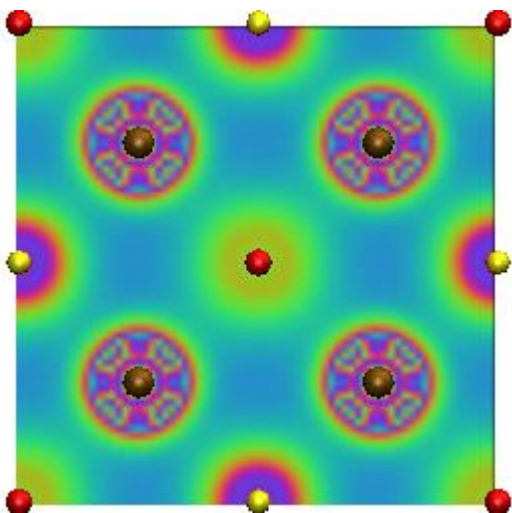


- Rozumí výstupním souborům mnoha programů
- Balls and Sticks umí také (ale méně user friendly než XBS)
- Umí mnoho dalšího, včetně vizualizace spojitých veličin (jako je elektronová hustota)

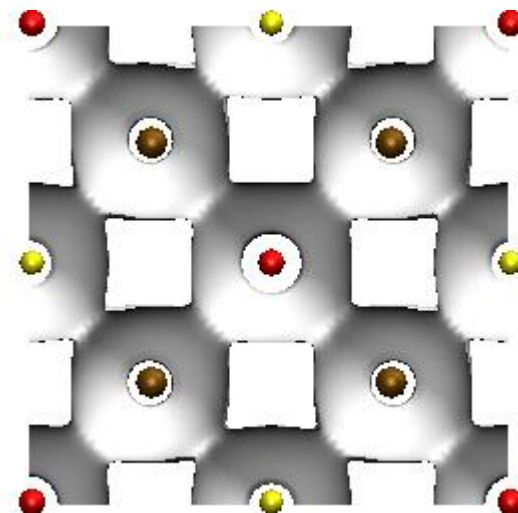
Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)

Graphics →
Representations →
Volume Slice

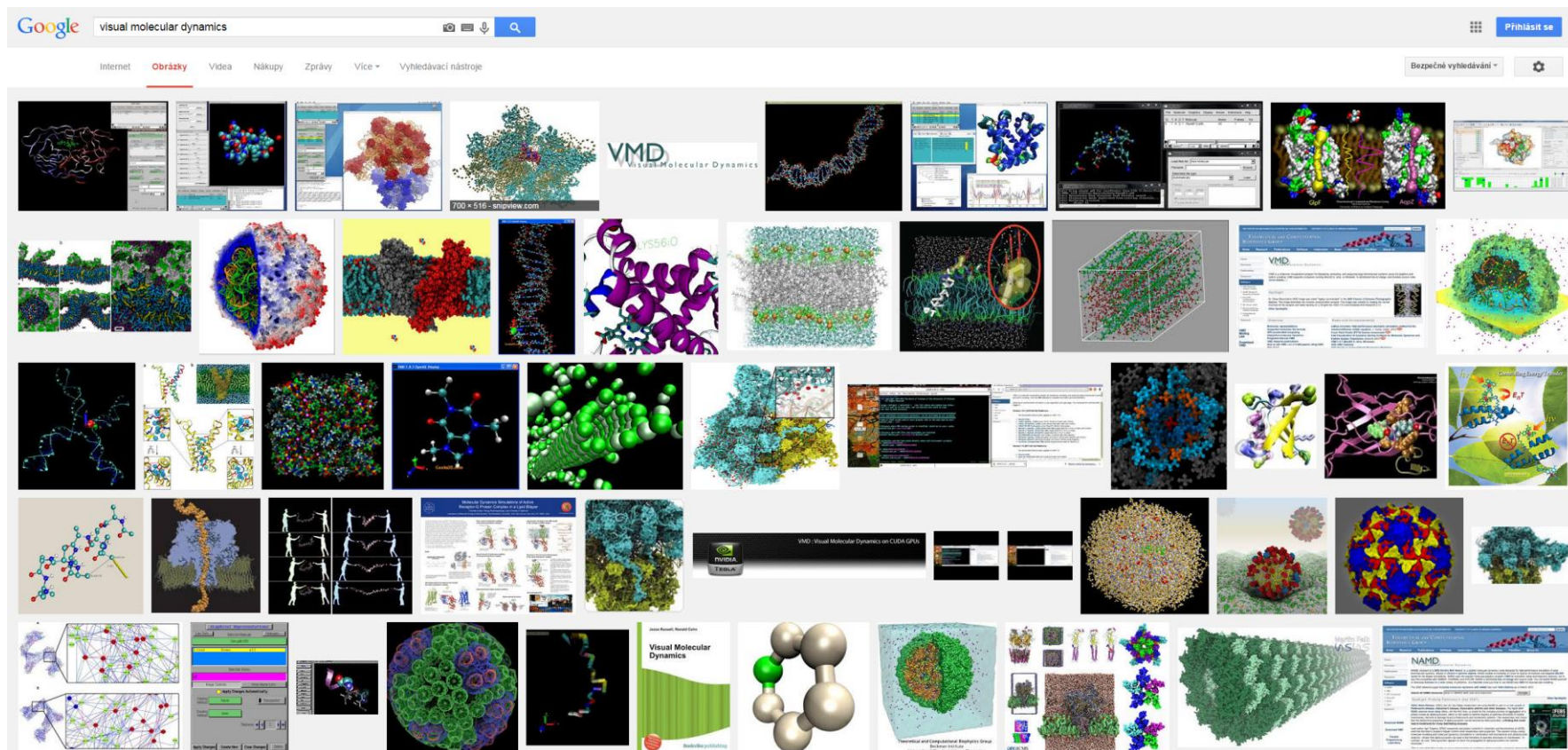


Graphics →
Representations →
Isosurface



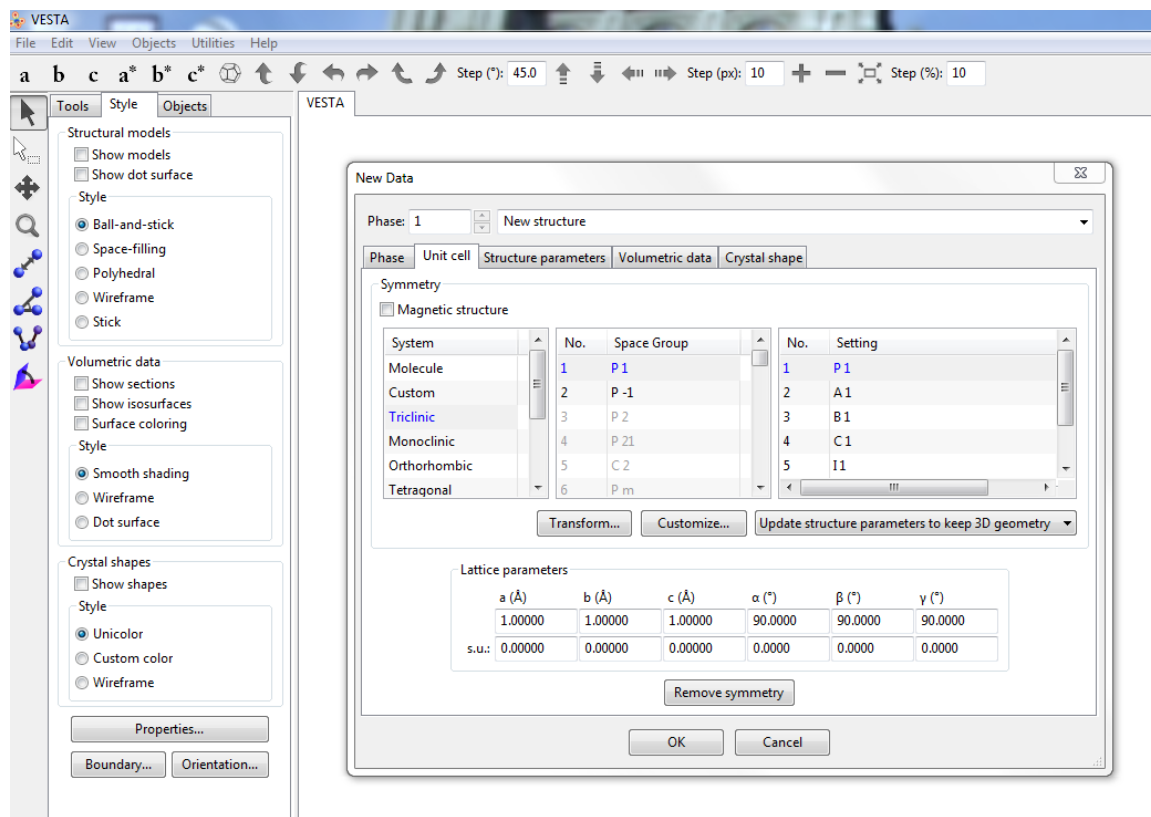
Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)



Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: VESTA



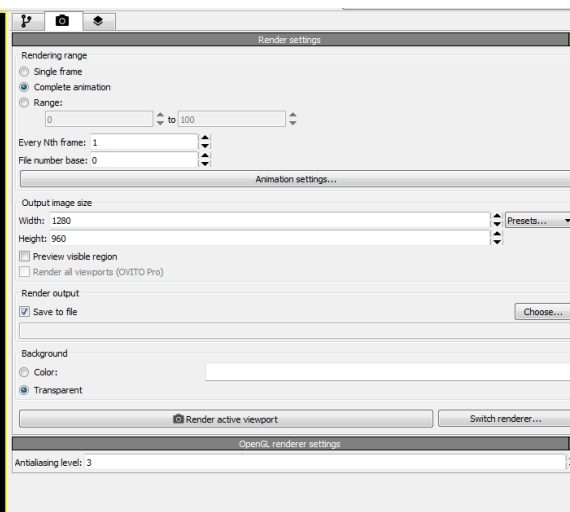
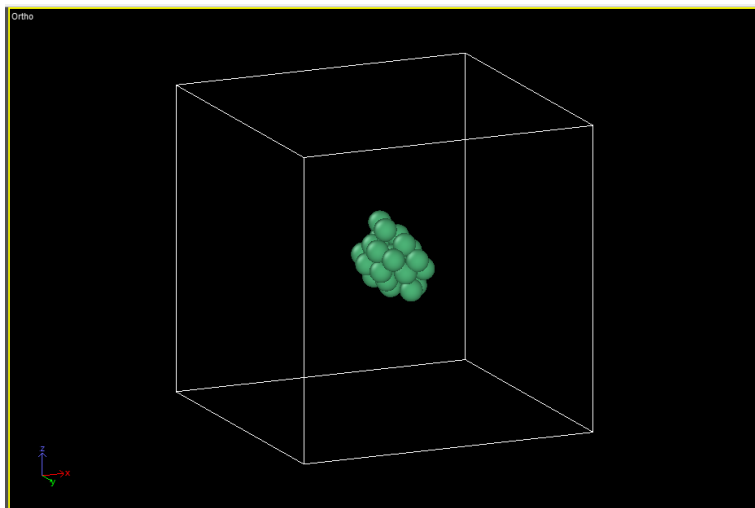
- Srovnatelný s VMD (volume slice, isosurface, etc.)
- Zná space groups, Wyckoff sites, etc. (viz FPL2)
⇒ vhodný pro monokrystaly

Software - videa

Příklad programu vhodného pro tvorbu videa: **OVITO**

Nejprve příprava souboru ve formátu vpravo

Poté jeho prohnání Ovitem



```
ITEM: TIMESTEP
0
ITEM: NUMBER OF ATOMS
26
ITEM: BOX BOUNDS ff ff ff
-20.000000 20.000000
-20.000000 20.000000
-20.000000 20.000000
ITEM: ATOMS id type x y z
1 Nb 0.000000 0.000000 0.000000
2 Nb 0.586402 -0.697168 -
2.976320
...
25 Nb -0.479459 -0.129995
2.789310
26 Nb 4.007430 -2.883200
0.717587
ITEM: TIMESTEP
1
ITEM: NUMBER OF ATOMS
27
ITEM: BOX BOUNDS ff ff ff
-20.000000 20.000000
-20.000000 20.000000
-20.000000 20.000000
ITEM: ATOMS id type x y z
1 Nb 0.000000 0.000000 0.000000
2 Nb 0.855959 -0.651577 -
3.527950
```


Cvičení po 3. přednášce

Textový soubor se souřadnicemi 8 atomů v primitivní buňce TiN (hrana krychle 4.29 Å)

Soubor umožňující vykreslení programem XBS

Obrázky pomocí programu XBS
(různé styly, velikosti, natočení, atd.)

Obrázky pomocí programu VMD

Modelování pevných látek

přednáška č. 4

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interakce mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Integrace pohybových rovnic

Východisko: schopnost spočítat (viz 1.-3. přednáška)

$$\mathbf{a}(t) = (-1/m)\nabla U[\mathbf{r}(t)]$$

Integrovat pohybové rovnice jde různě, asi nejpoužívanější je Verlet integrator (Verlet algorithm):

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + 1/2\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + 1/2\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - O(\Delta t^3)$$



$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

(aktualizujeme \mathbf{r} , aniž bychom znali \mathbf{v})

$$\mathbf{v}(t) = [\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)]/2\Delta t$$

(pokud \mathbf{v} přesto potřebujeme, např. pro kontrolu T)

Integrace pohybových rovnic

Východisko: schopnost spočítat (viz 1.-3. přednáška)

$$\mathbf{a}(t) = (-1/m)\nabla U[\mathbf{r}(t)]$$

Integrovat pohybové rovnice jde různě, asi nejpoužívanější je Verlet integrator (Verlet algorithm):

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + 1/2\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + 1/2\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - O(\Delta t^3)$$

Hodnoty Δt : typicky 1 fs, prakticky vždy 0.1-10 fs:
podle maximálních energií a hmotností přítomných atomů.

Např. atom O s energií 1 eV uletí za 1 fs 0.035 Å - dostatečně málo v porovnání s délkou vytvářených vazeb

Integrace pohybových rovnic

Východisko: schopnost spočítat (viz 1.-3. přednáška)

$$\mathbf{a}(t) = (-1/m)\nabla U[\mathbf{r}(t)]$$

Integrovat pohybové rovnice jde různě, asi nejpoužívanější je Verlet integrator (Verlet algorithm)

Bez ohledu na použitý integrační algoritmus platí, že v důsledku omezeného času (nemožnosti zkracovat Δt až k nule) jsou výsledky s rostoucím počtem cyklů zatíženy rostoucí chybou (trajektorie atomů diverguje od skutečné).

Je to překvapivé? Nikoliv - experimentální výsledky jsou (ze stejného důvodu - omezený čas) také zatíženy chybou.

Jde o problém? Zpravidla nikoliv - nezajímá nás přesná trajektorie konkrétního atomu, ale **statistické** předpovědi.

Způsob kontroly teploty

Celková energie (kinetická + potenciální) je fixní sama od sebe. V případě kontroly teploty (NVT = canonical ensemble; viz výše) však chceme fixní **kinetickou** energii, to samo od sebe neplatí.

Příklad 1: pokud simulace začíná v nerovnovážném stavu (např. náhodné rozmístění atomů v buňce), potenciální energie se postupně mění na kinetickou

Příklad 2: energetický atom dopadne na povrch rostoucí vrstvy a lokálně ji roztaví / zahřeje na více než je depoziční teplota

Přebytečnou kinetickou energii je nutno ze simulační buňky odebrat (v jiných případech: chybějící kinetickou energii přidat). Experimentálním ekvivalentem je vedení tepla držákem substrátů, popř. i sáláním.

Způsob kontroly teploty

Možnost 1: přeškálování rychlostí atomů (buď po každém MD kroku nebo pokud se teplota liší od požadované o více než x%). Někdy používané, ale poměrně nefyzikální: rychlosti se skokem o hodně změní ("jako by atomy někdo zvnějšku nakopl").

Možnost 2: tzv. **termostaty**, zajišťující hladší změny rychlostí

- Berendsen: sice přeškálovávání, ale k požadované teplotě se blížíme exponenciálně (nikoliv skokem)
- Nose-Hoover: do Hamiltoniánu se přidá člen připomínající tření (místo $\partial p_i / \partial t = -\partial V / \partial r_i$ máme $\partial p_i / \partial t = -\partial V / \partial r_i - f \cdot p_i$), s tím rozdílem že může i urychlovat (f může být záporné)
- Andersen, Langevin, ...

Důležitá je frekvence termostatu (\Leftrightarrow rychlost oprav teploty). Rozumnou / fyzikální volbou je (řádově) maximální vlastní vibrační frekvence materiálu.

Algoritmy urychlující MD simulace

Parallel-replica dynamics: při hledání frekvence nějakého jevu (překonání potenciálové bariéry) nespustíme jednu simulaci, ale N stejných simulací paralelně

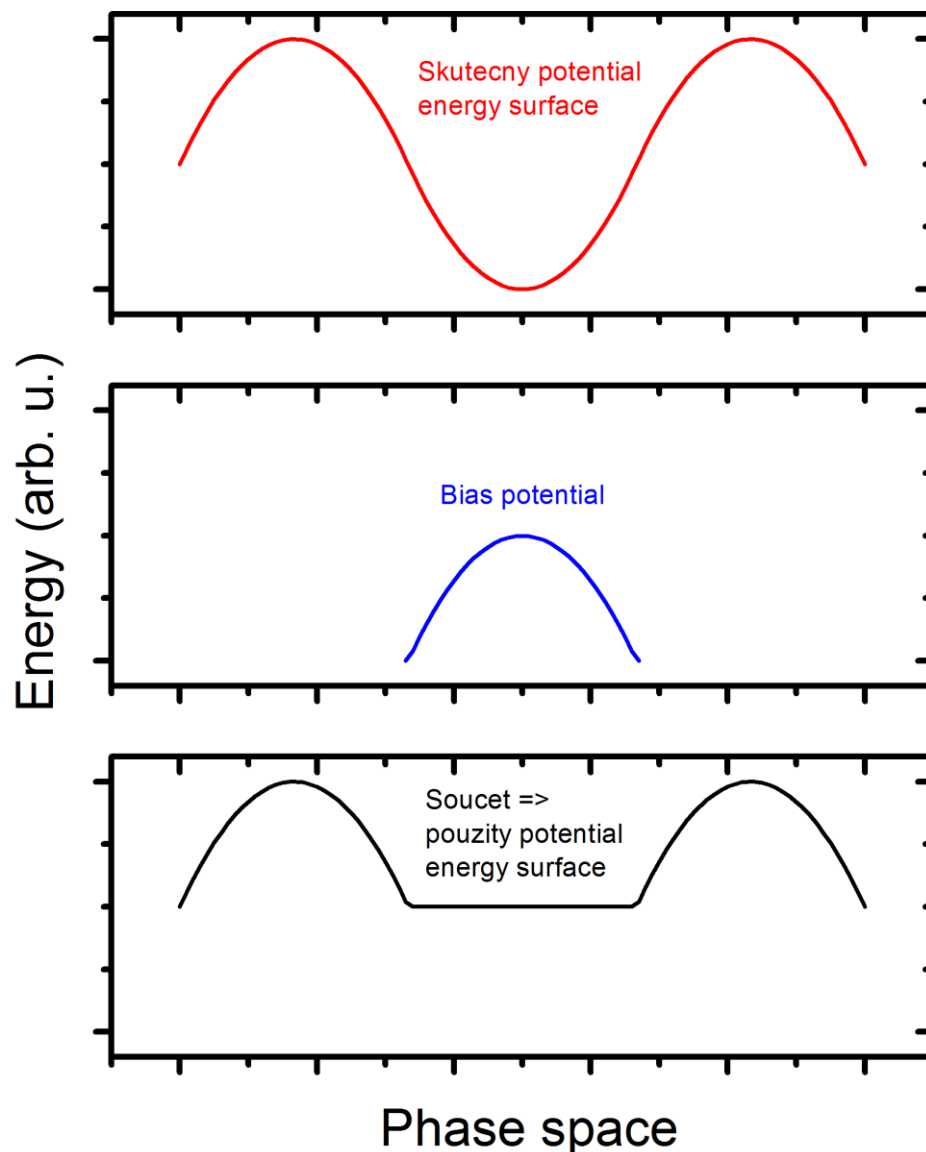
Hyperdynamics: zvýšení frekvence studovaných jevů umělým snížením potenciálových bariér (bias potential pokud je systém blízko lokálnímu energetickému minimu)

Temperature-accelerated dynamics: zvýšení frekvence studovaných jevů zvýšením teploty nad experimentální hodnotu

metody založené na **Potential energy surface exploration** (metadynamics, ART, ABC, ...): místo hledání E minima na konci MD simulace hledáme všechna E minima přítomná v systému (v případě monokrystalu jich může být nízký počet) a výšky bariér mezi nimi - data pro Monte Carlo simulaci

Algoritmy urychlující MD simulace

Hyperdynamics: zvýšení frekvence studovaných jevů umělým snížením potenciálových bariér (bias potential pokud je systém blízko lokálnímu energetickému minimu)



Algoritmy urychlující MD simulace

Temperature-accelerated dynamics: zvýšení frekvence studovaných jevů zvýšením teploty nad experimentální hodnotu

Příklad: relativní tepelná stabilita různých složení amorfního SiBCN (studovaným jevem, urychleným teplotami až 3000 K, je rychlost uvolňování N₂)

EUROPHYSICS LETTERS

1 November 2006

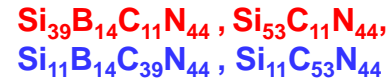
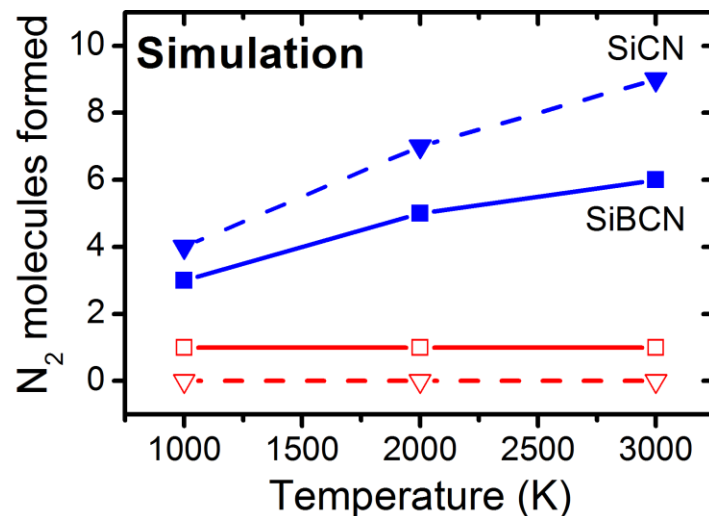
Europhys. Lett., 76 (3), pp. 512-518 (2006)
DOI: 10.1209/epl/12006-10283-5

Effect of B and the Si/C ratio on high-temperature stability of Si-B-C-N materials

J. HOUŠKA¹, J. VLČEK¹, S. HŘEBEN¹, M. M. M. BILER² and D. R. MCKENZIE²

¹ Department of Physics, University of West Bohemia - Univerzita 22
30614 Písek, Czech Republic

² School of Physics, The University of Sydney - Sydney, NSW 2006, Australia



Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style    charge
boundary      p p p

read_data     CONFIG

group         frozen    id <= 600
group         unfrozen  id > 600
group         substrate id <> 601 1800
group         film      id > 1800

pair_style    buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style  pppm 1.0e-4
pair_coeff    1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff    1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff    2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor      0.3 bin
neigh_modify  every 1 delay 0 check yes

fix          1 frozen setforce 0 0 0
fix          2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix          3 film nve

dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify  101 sort 1
compute     temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo      100

run_style    verlet
timestep     0.001
run 5000
```

units command

Syntax:

units style

style = *lj* or *real* or *metal* or *si* or *cgs* or *electron* or *micro* or *nano*

....

For style *metal*, these are the units:

mass = grams/mole

distance = Angstroms

time = picoseconds

energy = eV

velocity = Angstroms/picosecond

force = eV/Angstrom

torque = eV

temperature = Kelvin

pressure = bars

dynamic viscosity = Poise

charge = multiple of electron charge (1.0 is a proton)

dipole = charge*Angstroms

electric field = volts/Angstrom

density = gram/cm^{dim}

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style     charge
boundary       p p p

read_data      CONFIG

group          frozen    id <= 600
group          unfrozen  id > 600
group          substrate id <> 601 1800
group          film      id > 1800

pair_style     buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_coeff     1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff     1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff     2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor       0.3 bin
neigh_modify   every 1 delay 0 check yes

fix            1 frozen setforce 0 0 0
fix            2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix            3 film nve

dump           101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify    101 sort 1
compute        temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style   custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo         100

run_style      verlet
timestep       0.001
run            5000
```

#soubor CONFIG (začátek)

```
2541 atoms
2 atom types
```

#rozměry buňky s periodic boundaries ve všech směrech

```
-23.634500 23.634500 xlo xhi
-24.832200 24.832200 ylo yhi
0.000000 62.722500  zlo zhi
```

Masses

```
1 26.980000
2 16.000000
```

Atoms

#formát dat respektuje atom_style charge

```
1 1 1.417 -21.288500 -17.925500 0.494129
2 1 1.417 -18.923700 -22.064200 0.496736
3 1 1.417 -21.288500 -9.648140 0.494129
4 1 1.417 -18.923700 -13.786800 0.496736
5 1 1.417 -21.288500 -1.370740 0.494129
6 1 1.417 -18.923700 -5.509440 0.496736
7 1 1.417 -21.288500 6.906660 0.494129
...
```

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units      metal
atom_style charge
boundary   p p p

read_data  CONFIG
```

```
group     frozen   id <= 600
group     unfrozen id > 600
group     substrate id <> 601 1800
group     film     id > 1800
```

rozdělení atomů do skupin - využito níže

```
pair_style buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style pppm 1.0e-4
pair_coeff 1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff 1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff 2 2 6463.4 0.276 85.22
```

```
neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 1 delay 0 check yes
```

```
fix 1 frozen setforce 0 0 0
fix 2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix 3 film nve
dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify 101 sort 1
compute temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo 100

run_style verlet
timestep 0.001
run 5000
```

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

units metal
atom_style charge
boundary p p p

read_data CONFIG

group frozen id <= 600
group unfrozen id > 600
group substrate id <> 601 1800
group film id > 1800

pair_style buck/coul/long 5.0 10.0
kpspace_style ppm 1.0e-4
pair_coeff 1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff 1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff 2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 1 delay 0 check yes

fix 1 frozen setforce 0 0 0
fix 2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix 3 film nve
dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify 101 sort 1
compute temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo 100

run_style verlet
timestep 0.001
run 5000

použitý empirický potenciál

upřesnění způsobu a přesnosti výpočtu Coulombické interakce

parametry empirického potenciálu

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style    charge
boundary      p p p

read_data     CONFIG

group         frozen    id <= 600
group         unfrozen  id > 600
group         substrate id <= 601 1800
group         film      id > 1800

pair_style    buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style  pppm 1.0e-4
pair_coeff    1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff    1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff    2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor      0.3 bin
neigh_modify  every 1 delay 0 check yes

fix           1 frozen setforce 0 0 0
fix           2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix           3 film nve

dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify  101 sort 1
compute     temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo      100

run_style    verlet
timestep     0.001
run          5000
```

Interakčních potenciálů je implementováno **MNOHO**

[pair_style none](#) - turn off pairwise interactions
[pair_style hybrid](#) - multiple styles of pairwise interactions
[pair_style hybrid/overlay](#) - multiple styles of superposed pairwise interactions
[pair_style adp](#) - angular dependent potential (ADP) of Mishin
[pair_style airebo](#) - AIREBO potential of Stuart
[pair_style beck](#) - Beck potential
[pair_style body](#) - interactions between body particles
[pair_style bop](#) - BOP potential of Pettifor
[pair_style born](#) - Born-Mayer-Huggins potential
[pair_style born/coul/long](#) - Born-Mayer-Huggins with long-range Coulombics
[pair_style born/coul/msm](#) - Born-Mayer-Huggins with long-range MSM Coulombics
[pair_style born/coul/wolf](#) - Born-Mayer-Huggins with Coulombics via Wolf potential
[pair_style brownian](#) - Brownian potential for Fast Lubrication Dynamics
[pair_style brownian/poly](#) - Brownian potential for Fast Lubrication Dynamics with polydispersity
[pair_style buck](#) - Buckingham potential
[pair_style buck/coul/cut](#) - Buckingham with cutoff Coulomb
[pair_style buck/coul/long](#) - Buckingham with long-range Coulombics
[pair_style buck/coul/msm](#) - Buckingham long-range MSM Coulombics
[pair_style buck/long/coul/long](#) - long-range Buckingham with long-range Coulombics
[pair_style colloid](#) - integrated colloidal potential
[pair_style comb](#) - charge-optimized many-body (COMB) potential
[pair_style comb3](#) - charge-optimized many-body (COMB3) potential
[pair_style coul/cut](#) - cutoff Coulombic potential

... (jsme teprve u 'c')

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units      metal
atom_style charge
boundary   p p p
```

```
read_data  CONFIG
```

```
group     frozen   id <= 600
group     unfrozen id > 600
group     substrate id <> 601 1800
group     film     id > 1800
```

```
pair_style buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style pppm 1.0e-4
pair_coeff  1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff  1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff  2 2 6463.4 0.276 85.22
```

```
neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 1 delay 0 check yes
```

**upřesnění definice a způsob aktualizace seznamu sousedů
(pro které se vzpočítávají interakce)**

```
fix      1 frozen setforce 0 0 0
fix      2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix      3 film nve
dump     101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify 101 sort 1
compute  temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo    100

run_style verlet
timestep 0.001
run      5000
```


Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units      metal
atom_style charge
boundary   p p p

read_data  CONFIG
```

```
group    frozen    id <= 600
group     unfrozen  id > 600
group    substrate id <> 601 1800
group    film      id > 1800
```

```
pair_style buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style pppm 1.0e-4
pair_coeff  1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff  1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff  2 2 6463.4 0.276 85.22
```

```
neighbor    0.3 bin
neigh_modify every 1 delay 0 check yes
```

```
fix      1 frozen setforce 0 0 0
fix      2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix      3 film nve
```

```
dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify 101 sort 1
compute     temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo      100
```

```
run_style  verlet
timestep   0.001
run 5000
```

dolní část substrátu nepohyblivá

horní část substrátu na teplotě 800 K - nvt

**rostoucí vrstva (a částice poletující ve vakuu nad ní)
bez kontroly teploty - nve**

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style     charge
boundary       p p p

read_data      CONFIG

group          frozen    id <= 600
group          unfrozen  id > 600
group          substrate id <> 601 1800
group          film      id > 1800

pair_style     buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_coeff     1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff     1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff     2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor       0.3 bin
neigh_modify   every 1 delay 0 check yes

fix           1 frozen setforce 0 0 0
fix           2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix           3 film nve

dump 101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify 101 sort 1
compute       temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style   custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo        100

run_style     verlet
timestep      0.001
run           5000
```

každých 5000 kroků se informace v daném formátu uloží do souboru REVCON

soubor REVCON bude setříděn podle veličiny č. 1 (sort 1), tj. čísla atomu

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style     charge
boundary       p p p

read_data      CONFIG

group          frozen    id <= 600
group         unfrozen  id > 600
group          substrate id <> 601 1800
group          film      id > 1800

pair_style     buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_coeff     1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff     1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff     2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor       0.3 bin
neigh_modify   every 1 delay 0 check yes

fix           1 frozen setforce 0 0 0
fix           2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix           3 film nve

dump          101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify   101 sort 1
compute      temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo      100

run_style     verlet
timestep      0.001
run           5000
```

kromě veličin sledovaných automaticky bude sledována také průměrná teplota atomů - kromě těch nepohyblivých
požadované veličiny se budou zapisovat do výstupního souboru každých 100 kroků

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

```
units          metal
atom_style     charge
boundary       p p p

read_data      CONFIG

group          frozen    id <= 600
group          unfrozen  id > 600
group          substrate id <> 601 1800
group          film      id > 1800

pair_style     buck/coul/long 5.0 10.0
kspace_style   pppm 1.0e-4
pair_coeff     1 1 31574470.0 0.068 14.07
pair_coeff     1 2 28480.0 0.172 34.63
pair_coeff     2 2 6463.4 0.276 85.22

neighbor       0.3 bin
neigh_modify   every 1 delay 0 check yes

fix            1 frozen setforce 0 0 0
fix            2 substrate nvt temp 800.0 800.0 0.01
fix            3 film nve

dump           101 all custom 5000 REVCON id type q x y z vx vy vz fx fy fz
dump_modify    101 sort 1
compute        temp_unfrozen unfrozen temp
thermo_style   custom step temp c_temp_unfrozen epair etotal press
thermo         100

run_style      verlet
timestep       0.001
run            5000
```

vlastní výpočet - verletovská integrace pohybových rovnic
s krokem 0.001 pikosekund (viz metal units)
po 5000 kroků

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

http://lammps.sandia.gov/doc/Section_commands.html#cmd_5 :
existuje mnoho dalších příkazů,

angle_coeff	angle_style	atom_modify	atom_style	balance	bond_coeff
bond_style	boundary	box	change_box	clear	comm_modify
comm_style	compute	compute_modify	create_atoms	create_bonds	create_box
delete_atoms	delete_bonds	dielectric	dihedral_coeff	dihedral_style	dimension
displace_atoms	dump	dump_image	dump_modify	dump_movie	echo
fix	fix_modify	group	if	info	improper_coeff
improper_style	include	jump	kspace_modify	kspace_style	label
lattice	log	mass	minimize	min_modify	min_style
molecule	neb	neigh_modify	neighbor	newton	next
package	pair_coeff	pair_modify	pair_style	pair_write	partition
prd	print	processors	python	quit	read_data
read_dump	read_restart	region	replicate	rerun	reset_timestep
restart	run	run_style	set	shell	special_bonds
suffix	tad	temper	thermo	thermo_modify	thermo_style
timestep	uncompute	undump	unfix	units	variable
velocity	write_data	write_dump	write_restart		

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu LAMMPS)

http://lammps.sandia.gov/doc/Section_commands.html#cmd_5 :
existuje mnoho dalších fix styles, atd.

adapt	addforce (c)	append/atoms	atom/swap	aveforce (c)	ave/atom	ave/chunk	ave/correlate
ave/histo	ave/spatial	ave/time	balance	bond/break	bond/create	bond/swap	box/relax
deform	deposit	drag	dt/reset	efield	enforce2d (c)	evaporate	external
freeze (c)	gcmc	gld	gravity (co)	heat	indent	langevin (k)	lineforce
momentum	move	msst	neb	nph (o)	nphug (o)	nph/asphere (o)	nph/sphere (o)
npt (co)	npt/asphere (o)	npt/sphere (o)	nve (cko)	nve/asphere	nve/asphere/noforce	nve/body	nve/limit
nve/line	nve/noforce	nve/sphere (o)	nve/tri	nvt (co)	nvt/asphere (o)	nvt/sllod (o)	nvt/sphere (o)
oneway	orient/fcc	planeforce	poems	pour	press/berendsen	print	property/atom
qe/comb (o)	qe/dynamic	qe/point	qe/shielded	qe/slater	reax/bonds	recenter	restrain
rigid (o)	rigid/nph (o)	rigid/npt (o)	rigid/nve (o)	rigid/nvt (o)	rigid/small (o)	rigid/small/nph	rigid/small/npt
rigid/small/nve	rigid/small/nvt	setforce (c)	shake (c)	spring	spring/rg	spring/self	srd
store/force	store/state	temp/berendsen (c)	temp/csld	temp/csvr	temp/rescale (c)	tfmc	thermal/conductivity
tmd	ttm	tune/kpace	vector	viscosity	viscous (c)	wall/colloid	wall/gran
wall/harmonic	wall/lj1043	wall/lj126	wall/lj93	wall/piston	wall/reflect	wall/region	wall/srd

Čím se ab-initio MD liší od klasické?

Nezadáváme empirické potenciály popisující interakce mezi dvojicemi (nebo většími skupinami) atomů daného prvku, zadáváme pseudopotenciály popisující jednotlivé prvky

Navíc zadáváme jak budou popsány elektrony - energy cutoff, density cutoff, k-points, exchange-correlation functional, ...

V případě molekulární dynamiky při dané teplotě nekontrolujeme jen teplotu jader atomů, ale i teplotu valenčních elektronů

Jiné druhy výpočtů než molekulární dynamika jsou buď možné jen zde (elektronová struktura, prostorová lokalizace elektronových stavů, výpočet souřadnic Wannierových center, ...) nebo jsou zde v praxi důležitější/častější (energie základního stavu, vibrační spektrum, ...)

Car-Parrinello MD

O 15 slidů výše byly uvedeny algoritmy urychlující MD simulace

- nezávislé na tom zda jde o klasickou nebo ab-initio MD
- fakticky šlo o provedení jiné simulace (o modifikaci simulačního algoritmu - umělé vzdálení se od experimentu), nikoliv o urychlení přesně stejné simulace pomocí nové fyziky
- závislé na tom o jaký jde systém (raději monokrystal, atd.)

Car-Parrinello MD je k výše uvedenému komplementární

- pouze pro ab-initio MD
- jde o urychlení (snížení rozdílu mezi rychlostí ab-initio a klasické MD) téže simulace pomocí nové fyziky
- nezávislé na tom o jaký jde systém (modifikuje se samotná integrace pohybových rovnic)

Car-Parrinello MD

Car-Parrinello MD je k výše uvedenému komplementární
- jde o urychlení (snížení rozdílu mezi rychlostí ab-initio
a klasické MD) téže simulace pomocí nové fyziky

VOLUME 55, NUMBER 22

PHYSICAL REVIEW LETTERS

25 NOVEMBER 1985

Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory

R. Car

International School for Advanced Studies, Trieste, Italy

and

M. Parrinello

*Dipartimento di Fisica Teorica, Università di Trieste, Trieste, Italy, and
International School for Advanced Studies, Trieste, Italy*

(Received 5 August 1985)

We present a unified scheme that, by combining molecular dynamics and density-functional theory, profoundly extends the range of both concepts. Our approach extends molecular dynamics beyond the usual pair-potential approximation, thereby making possible the simulation of both covalently bonded and metallic systems. In addition it permits the application of density-functional theory to much larger systems than previously feasible. The new technique is demonstrated by the calculation of some static and dynamic properties of crystalline silicon within a self-consistent pseudopotential framework.

Car-Parrinello MD

(dramatické urychlení ab-initio simulací)

Asi intuitivnější, ale pomalý postup (**Born-Oppenheimer MD**): před každým MD krokem = před každou změnou souřadnic jader atomů zjistit vlnovou funkci elektronů (typicky **desítky minut - min. hodiny**) a použít ji pro výpočet přesných sil

Méně intuitivní, ale rychlejší postup (**Car-Parrinello MD**): vlnová funkce elektronů (základní stav) se zjistí jen jednou na začátku. Od té chvíle se proměnné charakterizující vlnovou funkci (váhy rovinných vln) považují za "souřadnice elektronů" (**fictitious degrees of freedom**), tj. za proměnné ve stejném slova smyslu jako x-y-z souřadnice jader atomů. Souřadnice jader atomů i "souřadnice elektronů" se aktualizují současně během každého MD kroku (typicky **desítky sekund - minuty**, ačkoliv MD krok je zde obvykle kratší než u BO MD)

Car-Parrinello MD

(dramatické urychlení ab-initio simulací)

Souřadnice jader atomů i "souřadnice elektronů" se aktualizují současně během každého MD kroku.

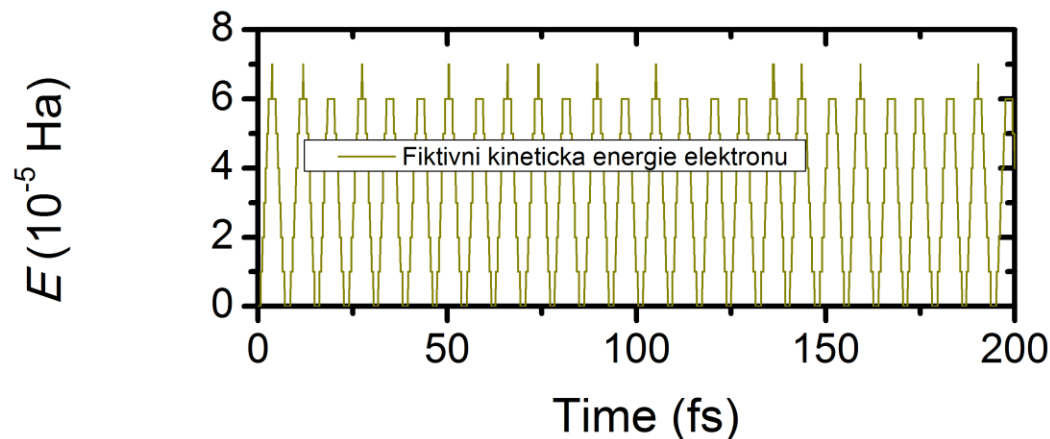
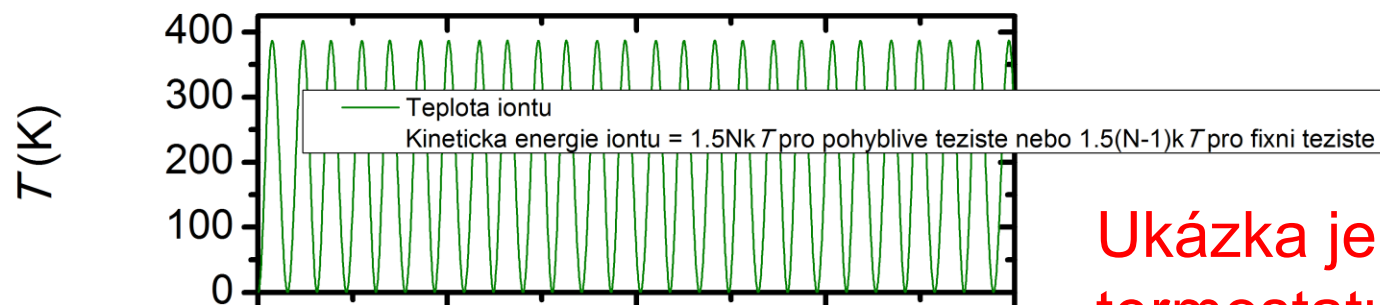
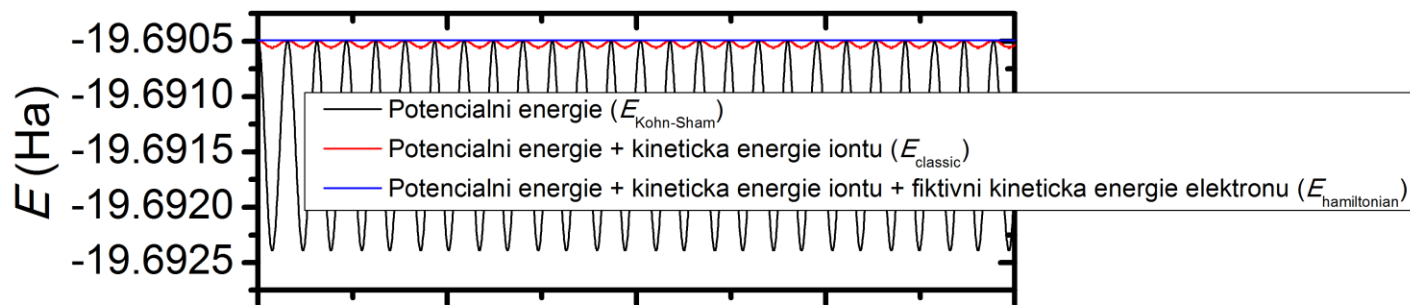
Vedle **termostatu pro jádra** (tam je to stejné jako u klasické MD) potřebujeme i **termostat pro elektrony**. Ten je udržuje "studené" blízko základního stavu (blízko Born-Oppenheimer surface), díky čemuž jsou výsledky fyzikální.

Elektrony musí být dostatečně rychlé (cílová teplota / energie elektronového termostatu musí být dostatečně vysoká) aby stačily následovat pohyb jader, ale ne zbytečně vysoká.

Potřebujeme aby se energie mezi jádry a elektrony nepřelévávala
⇒ frekvence elektronového termostatu musí být daleko od (mnohonásobně vyšší než) frekvence iontového termostatu.

Car-Parrinello MD

ukázka pro molekulu N_2 (NVE ensemble)

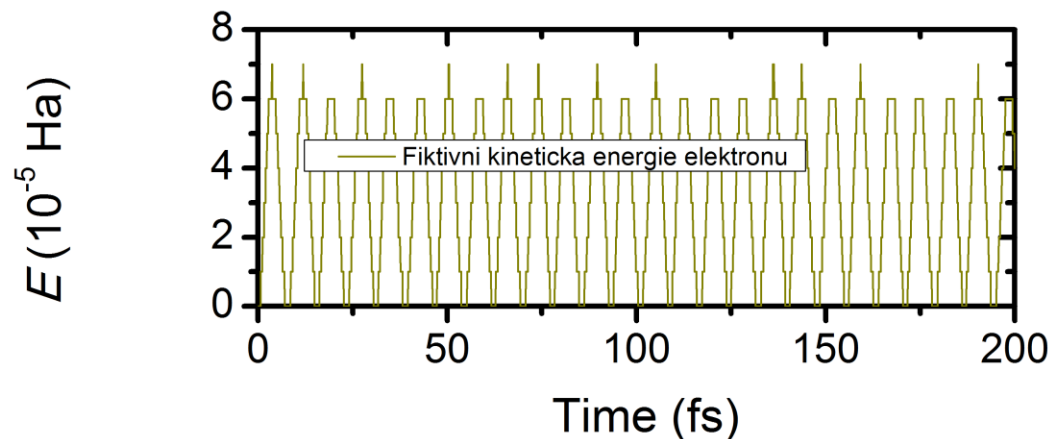
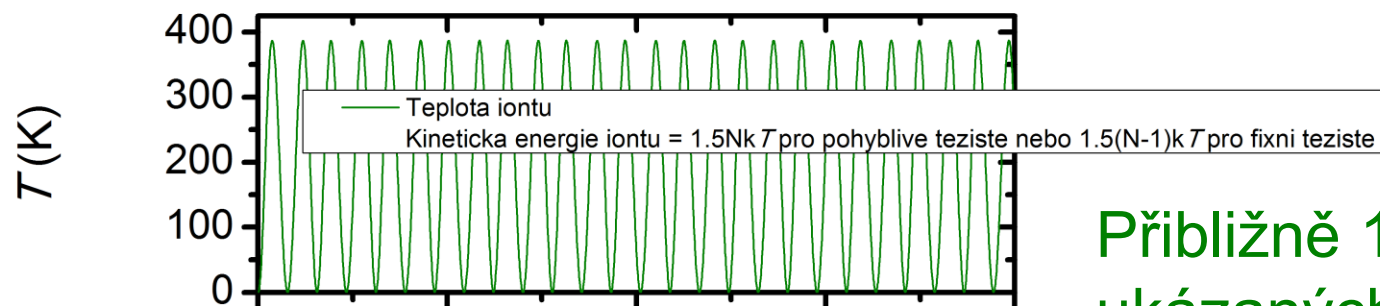
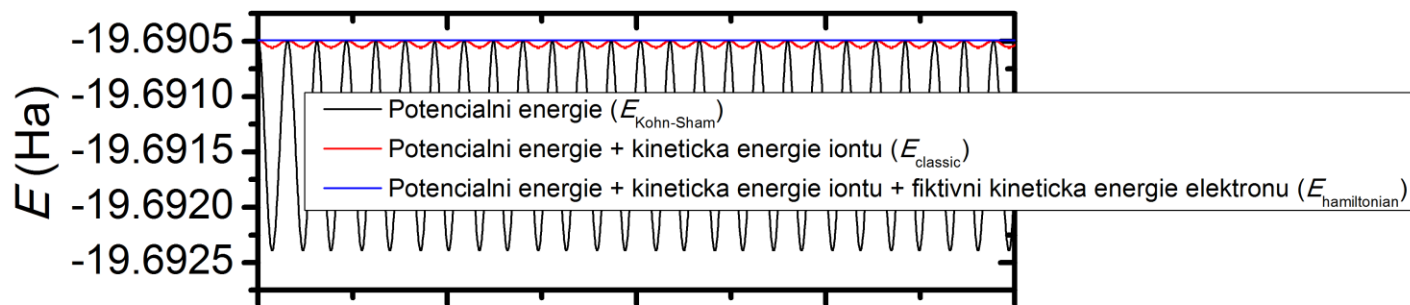


Ukázka je bez použití
termostatu (NVE) \Rightarrow
 $E_{\text{hamiltonian}}$ je konstantní

Při použití termostatu
(NVT) by byla konstantní
 $E_{\text{hamiltonian}} + E_{\text{heat_bath}}$,
samotná $E_{\text{hamiltonian}}$ nikoliv

Car-Parrinello MD

ukázka pro molekulu N_2 (NVE ensemble)



Přibližně 12.8 period za ukázaných 200 fs \Rightarrow vibrační frekvence $6.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 2130 \text{ cm}^{-1}$ (experiment 2359 cm^{-1})

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD)

Vstupní soubor se dělí na sekce, některé nutné vždy, některé jsou relevantní jen pro speciální druhy výpočtů

Níže probereme jen ty hlavní

&INFO ...	&END ↔	A place to put comments about the job. The contents of this section will be copied to the output file at the beginning of the calculation.
&CPMD ...	&END ↔	General control parameters for calculation (required).
&SYSTEM ...	&END ↔	Simulation cell and plane wave parameters (required).
&PIMD ...	&END ↔	Path integral molecular dynamics (PIMD) This section is only evaluated if the PATH INTEGRAL keyword is given in the &CPMD section.
&PATH ...	&END ↔	Mean free energy path calculation (MFEP) This section is only evaluated if the PATH MINIMIZATION keyword is given in the &CPMD section.
&ATOMS ...	&END ↔	Atoms and pseudopotentials and related parameters (required). Section 11.5.1 explains the usage of pseudopotentials in more detail.
&DFT ...	&END ↔	Exchange and correlation functional and related parameters.
&PROP ...	&END ↔	Calculation of properties This section is only fully evaluated if the PROPERTIES keyword is given in the &CPMD section.
&BASIS ...	&END ↔	Atomic basis sets for properties or initial guess
&RESP ...	&END ↔	Response calculations This section is always evaluated, even if it is not used.
&LINRES ...	&END ↔	General input for HARDNESS and TDDFT calculations
&HARDNESS ...	&END ↔	Input for HARDNESS calculations This section is only evaluated if the ORBITAL HARDNESS LR keyword is given in the &CPMD section.
&TDDFT ...	&END ↔	Input for TDDFT calculations
&QMMM ...	&END ↔	Input for Gromos QM/MM interface (see section 9.16). Required if the QMMM keyword is given in the &CPMD section
&CLAS ...	&END ↔	Simple classical code interface
&EXTE ...	&END ↔	External field definition for EGO QM/MM interface
&VDW ...	&END ↔	Empirical van der Waals correction This section is only evaluated, even if the VDW CORRECTION is given in the &CPMD section.

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 1)

```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS

RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST

NOSE IONS
450 1250
NOSE ELECTRONS
0.0045 45000
NOSE PARAMETERS
4 4 4 1 3 3

TIMESTEP
3.0
MAXSTEP
6900
EMASS
200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
50
STORE
50

DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE
50
WANNIER OPTIMIZATION
WANNIER REFERENCE
0.0 0.0 0.0

&END
```

druh výpočtu

- MOLECULAR DYNAMICS
 - OPTIMIZE WAVEFUNCTION
 - OPTIMIZE GEOMETRY
 - KOHN-SHAM ENERGIES
 - PROPERTIES
 - LINEAR RESPONSE
 - VIBRATIONAL ANALYSIS
- atd ...

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 1)

&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS

RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST

seznam veličin které se restartují (načtou z binárního souboru, který je výstupem nějakého předchozího výpočtu ... např. optimalizace vlnové funkce)

NOSE IONS
450 1250
NOSE ELECTRONS
0.0045 45000
NOSE PARAMETERS
4 4 4 1 3 3

TIMESTEP
3.0
MAXSTEP
6900
EMASS
200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
50
STORE
50

DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE
50
WANNIER OPTIMIZATION
WANNIER REFERENCE
0.0 0.0 0.0

&END

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 1)

&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS

RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST

NOSE IONS

450 1250

NOSE ELECTRONS

0.0045 45000

NOSE PARAMETERS

4 4 4 1 3 3

teplota iontů (jádra atomů + nevalenční elektrony)
bude 450 K, kontrola Nose-Hooverovým termostatem
s frekvencí 1250 cm^{-1} (další parametry pomineme)

kinetická energie elektronů bude 0.0045 atomic units,
kontrola Nose-Hooverovým termostatem s frekvencí
45000 cm^{-1} (další parametry pomineme)

TIMESTEP

3.0

MAXSTEP

6900

EMASS

200.

TRAJECTORY XYZ SAMPLE

50

STORE

50

DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE

50

WANNIER OPTIMIZATION

WANNIER REFERENCE

0.0 0.0 0.0

&END

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 1)

```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS

RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST
```

```
NOSE IONS
450 1250
NOSE ELECTRONS
0.0045 45000
NOSE PARAMETERS
4 4 4 1 3 3
```

```
TIMESTEP
3.0
MAXSTEP
6900
EMASS
200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
50
STORE
50
```

```
DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE
50
WANNIER OPTIMIZATION
WANNIER REFERENCE
0.0 0.0 0.0
```

```
&END
```

délka MD kroku je 3 a.u. - kompromis mezi rychlostí výpočtu a přesností integrace pohybových rovnic (včetně těch elektronových)

kroků bude 6900 ($\times 3 \times 0.02419\text{fs} = 500\text{ fs} = 0.5\text{ ps}$)

fiktivní hmotnost elektronu použitá pro výpočet elektronových fictitious degrees of freedom (integraci elektronových pohybových rovnic) je 200 a.u.

každých 50 MD kroků se uloží
- textový soubor s trajektorií atomů
- binární soubor se všemi informacemi, především vlnovou funkcí

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 1)

```
&CPMD  
MOLECULAR DYNAMICS  
  
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST
```

```
NOSE IONS  
450 1250  
NOSE ELECTRONS  
0.0045 45000  
NOSE PARAMETERS  
4 4 4 1 3 3
```

```
TIMESTEP  
3.0  
MAXSTEP  
6900  
EMASS  
200.  
TRAJECTORY XYZ SAMPLE  
50  
STORE  
50
```

```
DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE  
50  
WANNIER OPTIMIZATION  
WANNIER REFERENCE  
0.0 0.0 0.0
```

každých 50 kroků se do (dalšího) textového souboru uloží souřadnice atomů a center maximálně lokalizovaných Wannierových funkcí

```
&END
```

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 2)

```
&SYSTEM
  ANGSTROM
  SYMMETRY
  8
  CELL ABSOLUTE
  10.351 10.351 10.351 0.0 0.0 0.0
  CUTOFF
  70.
  SCALE
&END
```

```
&DFT
  NEWCODE
  FUNCTIONAL LDA
&END
```

```
&ATOMS

HAFNIUM
*Hf-q12
LMAX=D
5
0.2  0.4      0.5
0.4  0.4      0
atd.
```

```
SILICON
*Si-q4
LMAX=P
13
0.2  0.8      0.25
0.6  0.8      0
atd.
```

delky hran simulační buňky budou v angstromech
(nikoliv a.u.)

symetrie '8' označuje kvádr

fakticky jde o krychli $10.351 \times 10.351 \times 10.351$
(zbývající 3 čísla jsou kosiny úhlů, že jde o nuly je
dáno již výše příkazem "SYMMETRY 8")

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 2)

```
&SYSTEM
ANGSTROM
SYMMETRY
8
CELL ABSOLUTE
10.351 10.351 10.351 0.0 0.0 0.0
```

```
CUTOFF
70.
```

```
SCALE
&END
```

```
&DFT
NEWCODE
FUNCTIONAL LDA
&END
```

```
&ATOMS

HAFNIUM
*Hf-q12
LMAX=D
5
0.2  0.4      0.5
0.4  0.4      0
atd.
```

```
SILICON
*Si-q4
LMAX=P
13
0.2  0.8      0.25
0.6  0.8      0
atd.
```

Energy cutoff pro vlnovou funkci elektronů je 70 Ry
(nikoliv 70 Ha, což by bylo v atomic units!)

(density cutoff je defaultně výše uvedená minimální
hodnota, tj. 4 × energy cutoff)

exchange-correlation energy bude reprezentována
funkcionálem LDA (local density approximation)

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD - část 2)

```
&SYSTEM
ANGSTROM
SYMMETRY
8
CELL ABSOLUTE
10.351 10.351 10.351 0.0 0.0 0.0
CUTOFF
70.
SCALE
&END
```

```
&DFT
NEWCODE
FUNCTIONAL LDA
&END
```

```
&ATOMS
HAFNIUM
*Hf-q12
LMAX=D
5
0.2 0.4 0.5
0.4 0.4 0
atd.
```

```
SILICON
*Si-q4
LMAX=P
13
0.2 0.8 0.25
0.6 0.8 0
atd.
```

"SCALE" udává že souřadnice atomů jsou v násobcích mřížových vektorů (hran simulační buňky), tj. **fractional coordinates** od 0 do 1 (musí být přítomny i v případě kdy se kvůli instrukci **"RESTART COORDINATES"** fakticky nevyužijí)

Pro každý prvek je uveden

- **název souboru obsahujícího příslušný pseudopotenciál**
- **maximální vedlejší kvantové číslo (popř. další informace), pro rozlišení local×nonlocal part u některých pseudopotenciálů**
- **počet atomů daného prvku**

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD)

<http://cpmd.org/documentation/cpmd-html-manual>
jen v sekci &CPMD existuje mnoho dalších příkazů

```
&CPMD : : &END
ALEXANDER MIXING
ALLTOALL fSINGLE,DOUBLEg
ANDERSON MIXING
ANNEALING fIONS,ELECTRONS,CELLg
BENCHMARK
BERENDSEN fIONS,ELECTRONS,CELLg
BFGS
BLOCKSIZE STATES
BOGOLIUBOV CORRECTION [OFF]
BROYDEN MIXING
CENTER MOLECULE [OFF]
CHECK MEMORY
CLASSTRESS
CMASS
COMPRESS fWRITEng
CONJUGATE GRADIENTS fELECTRONS,IONSg
CONVERGENCE [ORBITALS,GEOMETRY,CELL]
CONVERGENCE [ADAPT,ENERGY,CALFOR,RELAX,INITIAL]
DAMPING fIONS,ELECTRONS,CELLg
DAVIDSON DIAGONALIZATION
DAVIDSON PARAMETER
DIIS MIXING
DIPOLE DYNAMICS fSAMPLE,WANNIERg
DISTRIBUTED LINALG fON,OFFg
DISTRIBUTE FNL
atd ... (jsme teprve u 'D', a to jsem přeskočil příkazy pro debugging)
```

Molekulární dynamika

(vstupní soubor programu CPMD)

<http://cpmd.org/documentation/cpmd-html-manual>
v sekci **&SYSTEM** také

```
&SYSTEM : : : &END
ANGSTROM
CELL [ABSOLUTE,DEGREE,VECTORS]
CHARGE
CHECK SYMMETRY [OFF]
CLASSICAL CELL [ABSOLUTE,DEGREE]
CLUSTER
CONSTANT CUTOFF
COUPLINGS {FD,PROD} [NAT]
COUPLINGS LINRES fBRUTE FORCE,NVECTg [THR,TOL]
COUPLINGS NSURF
CUTOFF [SPHERICAL,NOSPHERICAL]
DENSITY CUTOFF [NUMBER]
DUAL
ENERGY PROFILE
EXTERNAL FIELD
HFX CUTOFF
ISOTROPIC CELL
KPOINTS options
LOW SPIN EXCITATION
LOW SPIN EXCITATION LSETS
LSE PARAMETERS
MESH
MULTIPLICITY
atd ...
```

v ostatních sekcích také

Využití MD pro simulace růstu vrstev

Nadprůměrně oceňovaná aplikace výpočtů - nejen kvůli objektivní užitečnosti, ale také díky intuitivnosti / snadné srozumitelnosti i pro teoreticky neškolené experimentalisty

Prerekvizity na straně teorie

- interakční potenciál (force field) zahrnující všechny přítomné prvky (pokud chceme modelovat i nukleaci tak včetně substrátu)
- program kde je použití tohoto potenciálu implementováno

Prerekvizity na straně experimentu

- vědět z jakých atomů nebo radikálů vrstva roste (u CVD to není samozřejmost), pokud to není testovaným parametrem
- vědět na čem roste, pokud chceme modelovat i nukleaci (souřadnice atomů, ne jen označení typu 'vlákna bavlny')

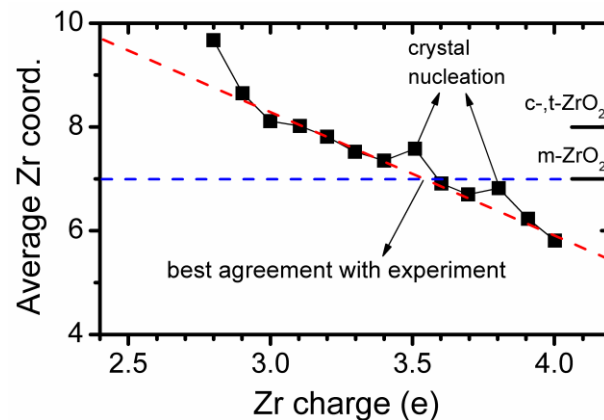
Využití MD pro simulace růstu vrstev (interakční potenciál)

Připomenutí z přednášky č. 1: potenciál **musí vést na správná koordinační čísla jednotlivých prvků** (že studované kryst. fáze představují lokální energetická minima samo o sobě nestačí). Test pomocí simulací růstu na amorfním substrátu.

Příklad z přednášky č. 1 (ZrO_2): Buck. potenciály

$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} + q_1q_2/4\pi\epsilon_0r$ nabitované

pro různé $q_{1,2}$ reprodukují mřížkové konstanty a formovací energie krystalických fází ZrO_2 stejně dobře, ale vedou na různá koordinační čísla



[J. Houska, *Comp. Mater. Sci.* 111, 209 (2016)]

Využití MD pro simulace růstu vrstev

(simulační algoritmus)

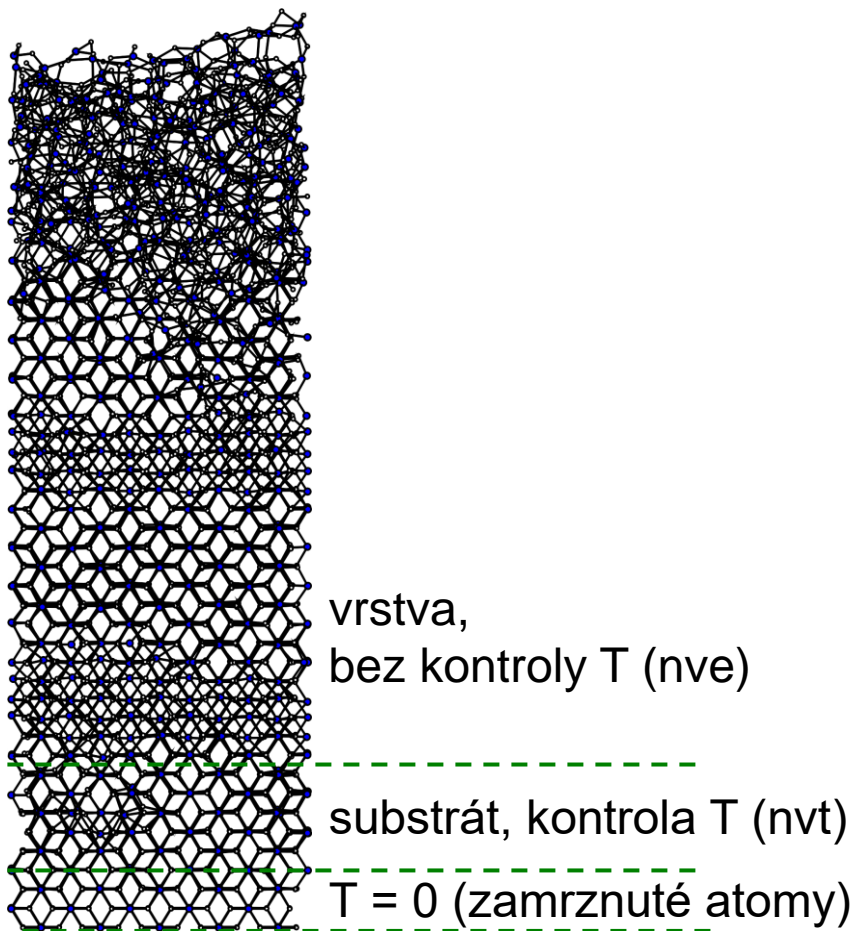
Velmi intuitivní - co nejděrněji reprodukuje experiment

- 1) **Substrát** nebo již existující část rostoucího krystalu
(volíme horizontální velikost, složení, strukturu, teplotu T)
- 2) **Nové atomy** / molekuly nad povrchem
(volíme složení toku částic a jejich energie E)
- 3) **Fixed-energy (NVE) run** (kontrolujeme jen T substrátu)
(srážky atomů, zánik a vznik vazeb, předání energie do objemu vrstvy)
- 4) **Fixed-temperature (NVT) run**
(odstranění přebytečné energie, obnovení depoziční teploty)
- 5) **Odstranění** odprášených / desorbovaných částic a návrat do bodu 2 (typicky tisíce cyklů)

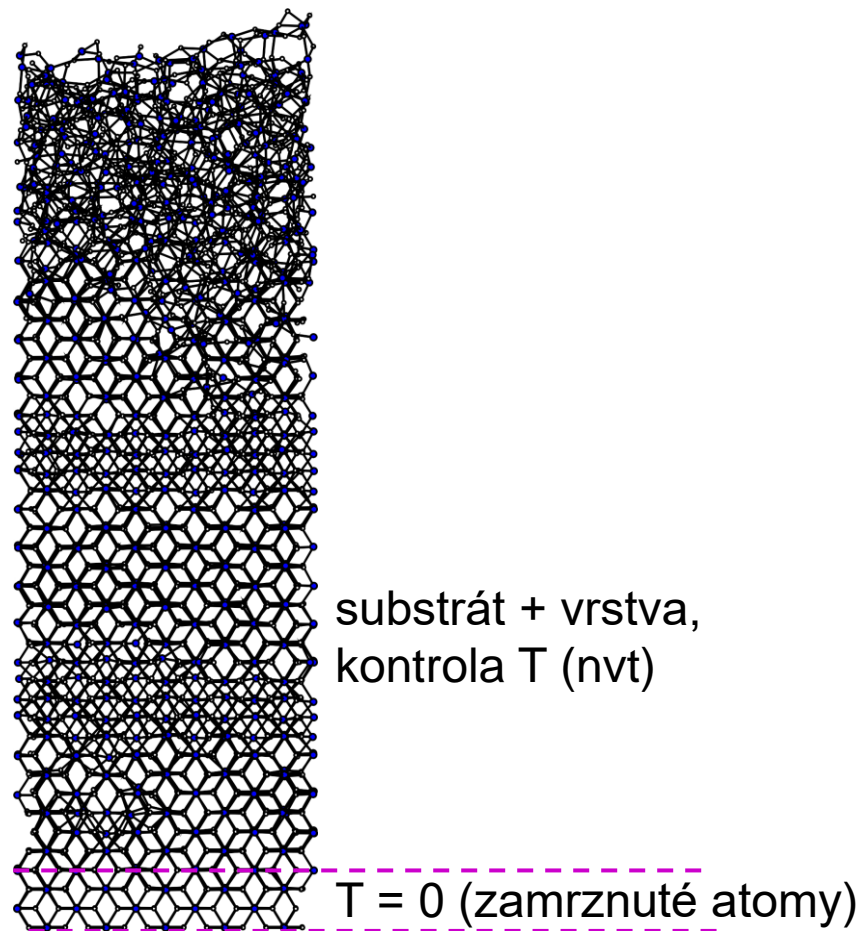
Simulační algoritmus graficky

(polohy čárkovaných čar jen ilustrativně)

krok 3 (NVE run)



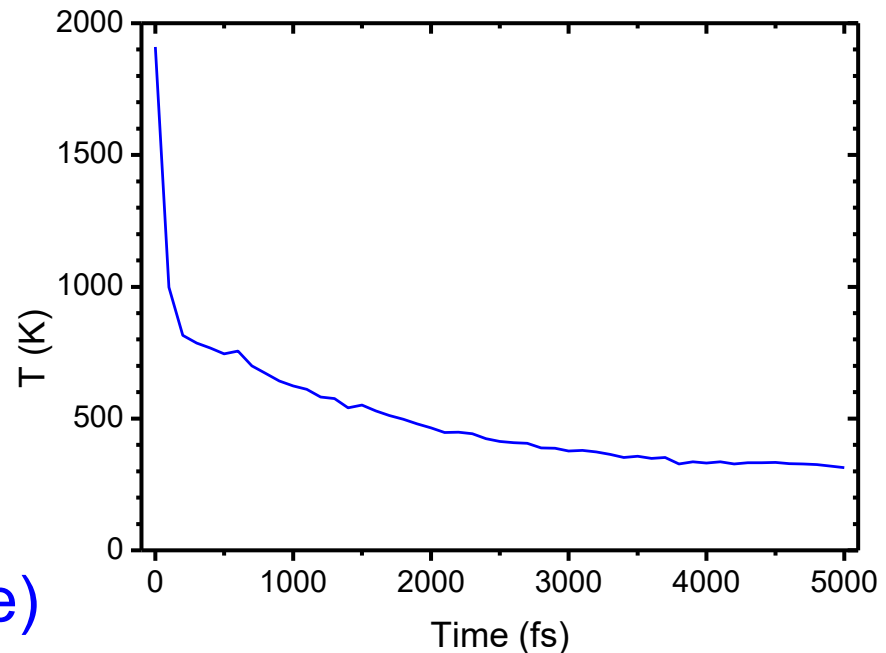
krok 4 (NVT run)



NVE run - časový vývoj teploty

Průměrná teplota N atomů vrstvy při modelování růstu TiO_2 při teplotě $T_0 = 300$ K (teplota substrátu pod vrstvou, udržovaná Nose-Hooverovým termostatem), poté co na povrch dopadl energetický iont

Dodaná energie $E (= 3kT/2)$ se zpočátku projeví zvýšenou průměrnou teplotou $T_0 + 2E/3Nk$, díky kontaktu se studeným substrátem pak začne teplota klesat (dočasně roztavený materiál kolem místa dopadu iontu - thermal spike - opět ztuhne)



Využití MD pro simulace růstu vrstev (implementace simulačního algoritmu)

```
./Deposition_priprava_cubicZrO2_LAMMPS.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_I  
cp CONTROL_nvt_start CONTROL  
mpiexec -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0000_substrate  
./REVCON_to_CONFIG.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_II
```

```
./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_I  
cp CONTROL_nve CONTROL  
mpiexec -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_deposition  
./REVCON_to_CONFIG_rescaling.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_II  
cp CONTROL_nvt CONTROL  
mpiexec -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_thermalization  
./REVCON_to_CONFIG.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_III
```

```
./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe  
atd. ...
```

jednou na začátku



opakovat (např. 1000 ×)

Využití MD pro simulace růstu vrstev (implementace simulačního algoritmu)

./Deposition_priprava_cubicZrO2_LAMMPS.exe

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_I  
cp CONTROL_nvt_start CONTROL  
mpirun -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0000_substrate  
./REVCON_to_CONFIG.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_II
```

./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_I  
cp CONTROL_nve CONTROL  
mpirun -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_deposition  
./REVCON_to_CONFIG_rescaling.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_II  
cp CONTROL_nvt CONTROL  
mpirun -np 1 lammps < CONTROL > OUTPUT  
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_thermalization  
./REVCON_to_CONFIG.exe  
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe  
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_III
```

./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe

atd ...

krok 1 - vlastní program pro vygenerování substrátu

krok 1 - nastavení realistických rychlostí (teploty substrátu) před přiletem prvního atomu

vlastní program provádějící krok 5 (odstranění odprášených / desorbovaných částic) a krok 2 (nové přilétající částice)

krok 3 (srážky atomů, zánik a vznik vazeb, předání energie do objemu vrstvy)

krok 4 (odstranění přebytečné energie, obnovení depoziční teploty)

Využití MD pro simulace růstu vrstev (implementace simulačního algoritmu)

```
./Deposition_priprava_cubicZrO2_LAMMPS.exe
```

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
```

```
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_I
```

```
cp CONTROL_nvt_start CONTROL
```

```
mpiexec -np 1 lammmps < CONTROL > OUTPUT
```

```
mv OUTPUT files/OUTPUT_0000_substrate
```

```
./REVCON_to_CONFIG.exe
```

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
```

```
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0000_II
```

```
./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe
```

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
```

```
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_I
```

```
cp CONTROL_nve CONTROL
```

```
mpiexec -np 1 lammmps < CONTROL > OUTPUT
```

```
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_deposition
```

```
./REVCON_to_CONFIG_rescaling.exe
```

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
```

```
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_II
```

```
cp CONTROL_nvt CONTROL
```

```
mpiexec -np 1 lammmps < CONTROL > OUTPUT
```

```
mv OUTPUT files/OUTPUT_0001_thermalization
```

```
./REVCON_to_CONFIG.exe
```

```
./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
```

```
mv SNAPSHOT files/SNAPSHOT_0001_III
```

```
./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe
```

```
atd ...
```

archivace snímků rostoucí vrstvy (ne přímo vstupní soubor CONFIG nebo výstupní soubor REVCON, ale vhodně formátovaný soubor SNAPSHOT) **v adresáři files**

archivace souborů OUTPUT (teplota a energie [viz příkaz *dump*], chybová hlášení)

Využití MD pro simulace růstu vrstev (implementace simulačního algoritmu)

nebo stručnější zápis opakující se sekvence pomocí cyklu
v případě ukládání jen některých snímků ve dvou cyklech

```
for i in {1..1000..1}
do
  for j in {1..1000..1}
  do
    ./Deposition_ZrO2_LAMMPS.exe
    mpiexec -np 1 lammps < CONTROL_nve > OUTPUT
  done
  ./REVCON_to_CONFIG.exe
  ./CONFIG_to_SNAPSHOT.exe
  printf -v var 'files/SNAPSHOT_%s_III' "$i"
  mv SNAPSHOT $var
done
```

milion kroků

uloží se jen každý tisící snímek

Využití MD pro simulace růstu vrstev

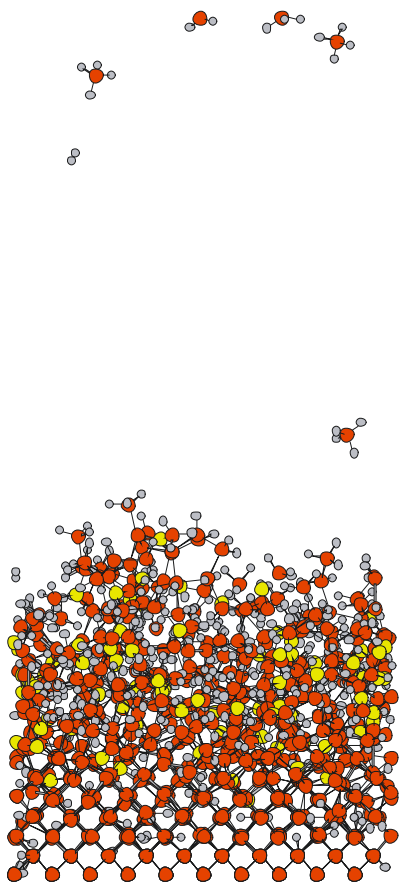
(shrnutí výhod)

- 1) Je možné studovat zvlášť (podmínky nutné pro) nukleaci krystalů a zvlášť (podmínky nutné pro) růst krystalů (pokud obejdeme nukleaci použitím krystalického "substrátu"). Při experimentu typicky dochází k obojímu současně.
- 2) Je možné oddělit vliv jednotlivých částí celkového toku částic (kov × kyslík, pomalé × rychlé, atd.) pomocí modelování individuálních dopadů). Při experimentu je rostoucí vrstva bombardována vším současně.
- 3) Je možné snadno oddělit vliv jednotlivých procesních parametrů (například teploty a energie dopadajících částic).

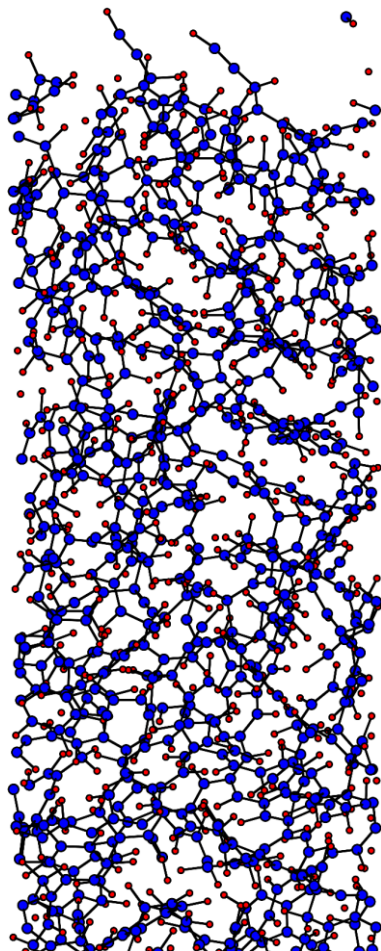
Využití MD pro simulace růstu vrstev

(ilustrace použitelnosti pro široké spektrum materiálů)

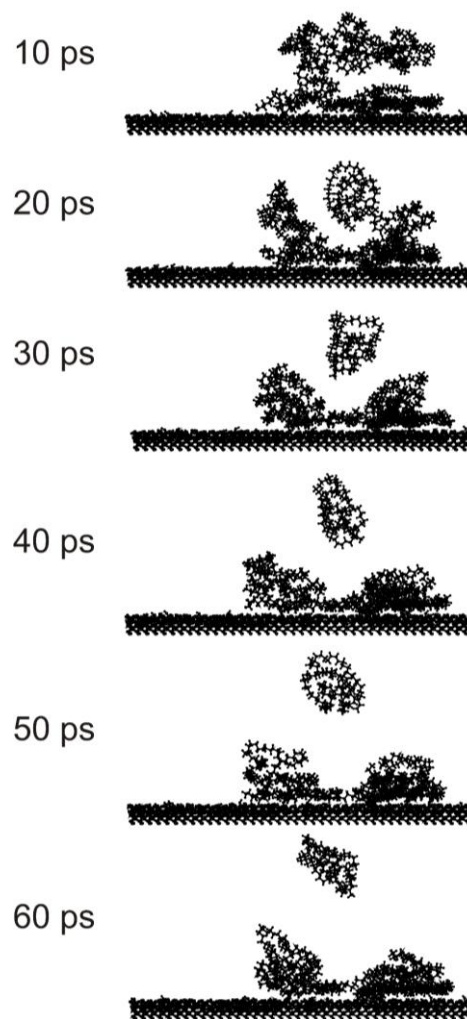
SiNH



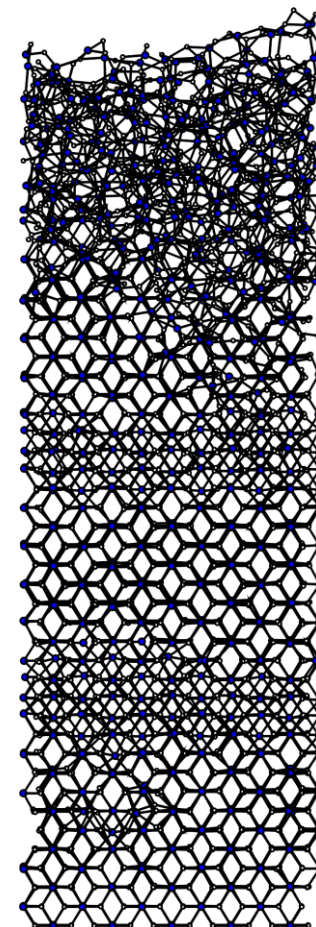
CF_x



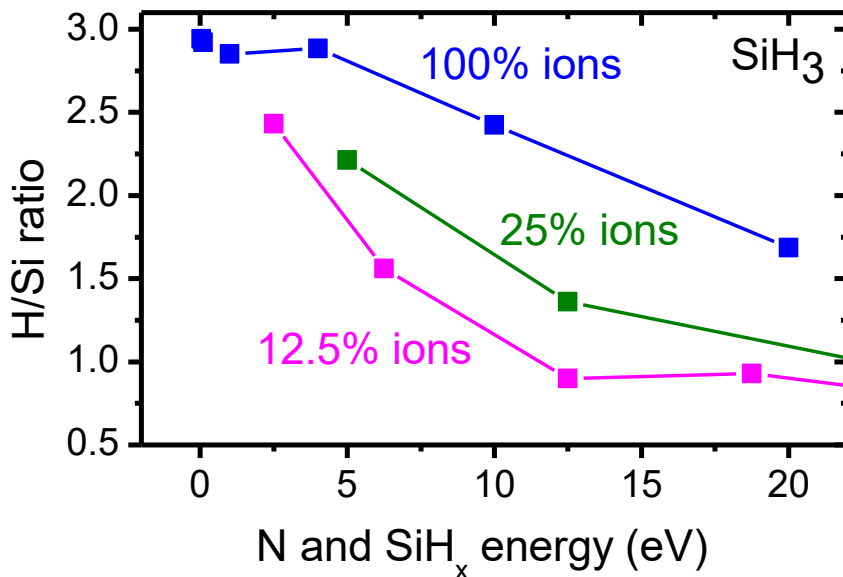
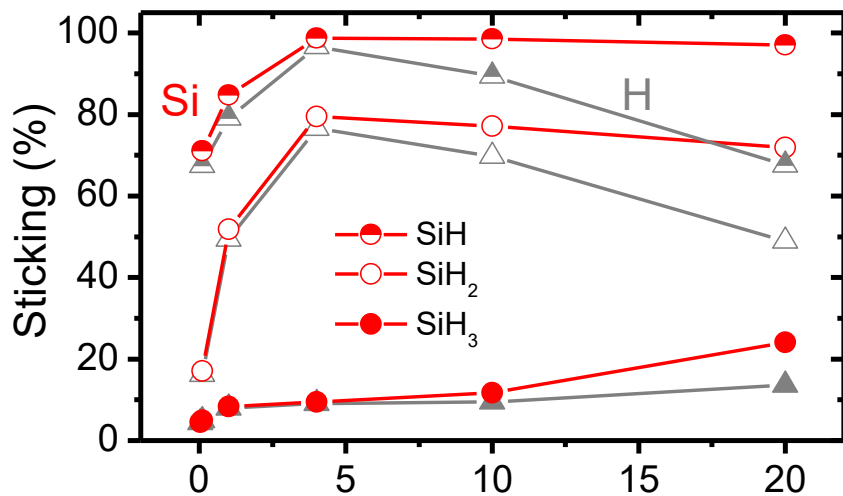
(C₁₀₀H₂₀₂)_n



TiO₂



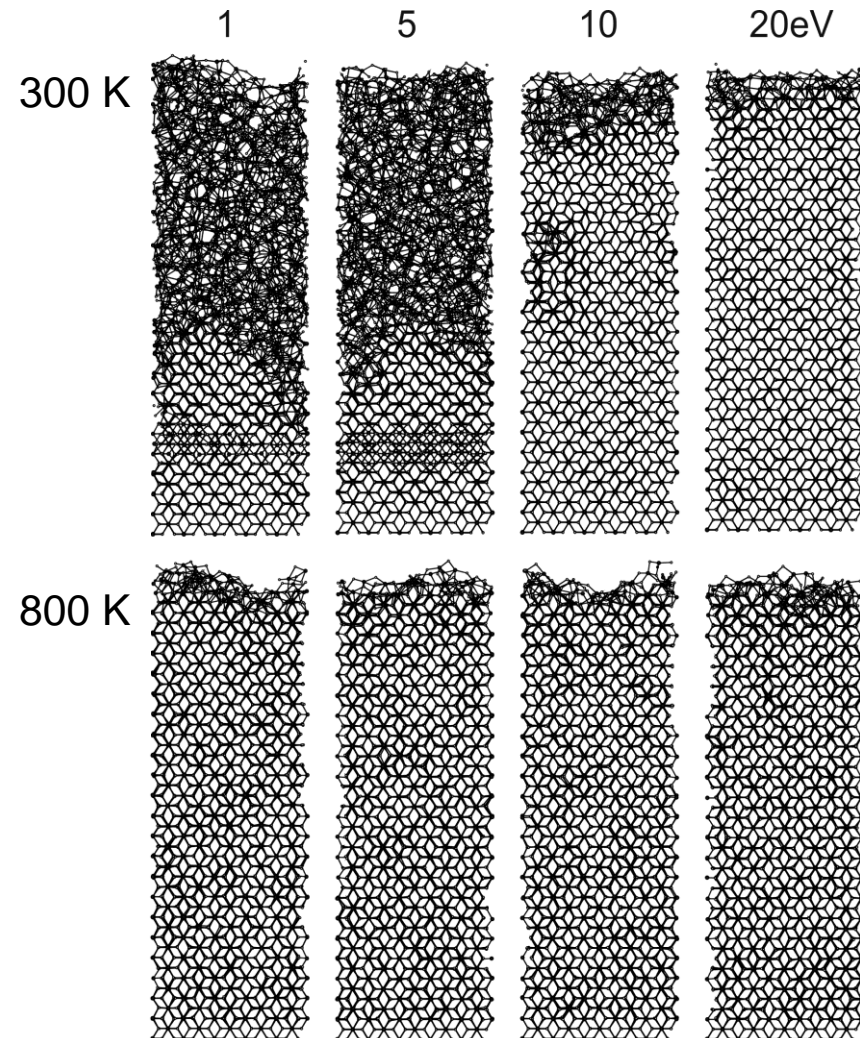
Příklad 1 - růst SiNH z SiH₄ + N₂



- Radikálů SiH₃ je v plazmatu nejvíc, ale mají mnohem nižší koeficient ulpění než SiH₂ (a SiH) ⇒ jednotlivé radikály mají jiné relativní důležitosti než co naznačují pouhé analýzy složení plazmatu
- Při růstu z SiH₃ je poměr H/Si nižší (resputtering H silnější)
 - pro vyšší energii na částici
 - pokud je stejná celková energie rozdělena mezi méně částic

Příklad 2 - růst TiO_2

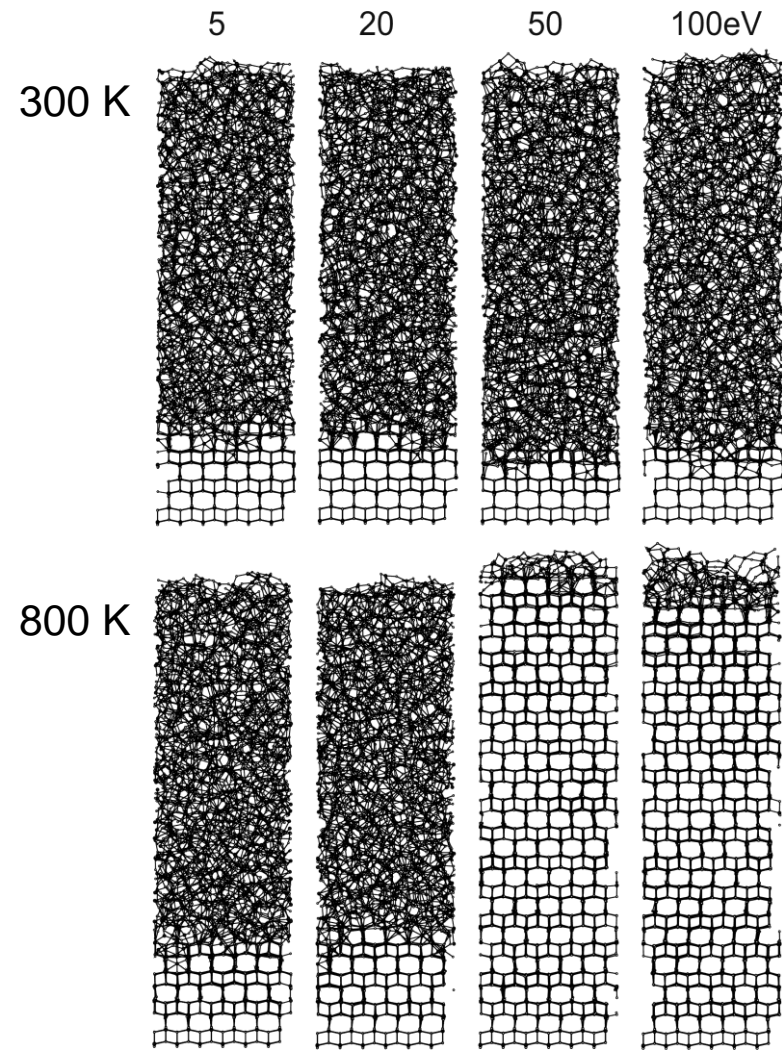
rutil (zde) × anatas (příští slide)



- **Experiment:**
 - depozice rutilu vyžaduje vyšší E a/nebo T
- **Simulace:**
 - vyšší E a/nebo T je třeba jen pro nukleaci
 - když už jednou nukleuje tak rutil naopak roste v širším rozsahu podmínek než anatas

Příklad 2 - růst TiO_2

rutil (minulý slide) × anatas (zde)



■ Simulace:

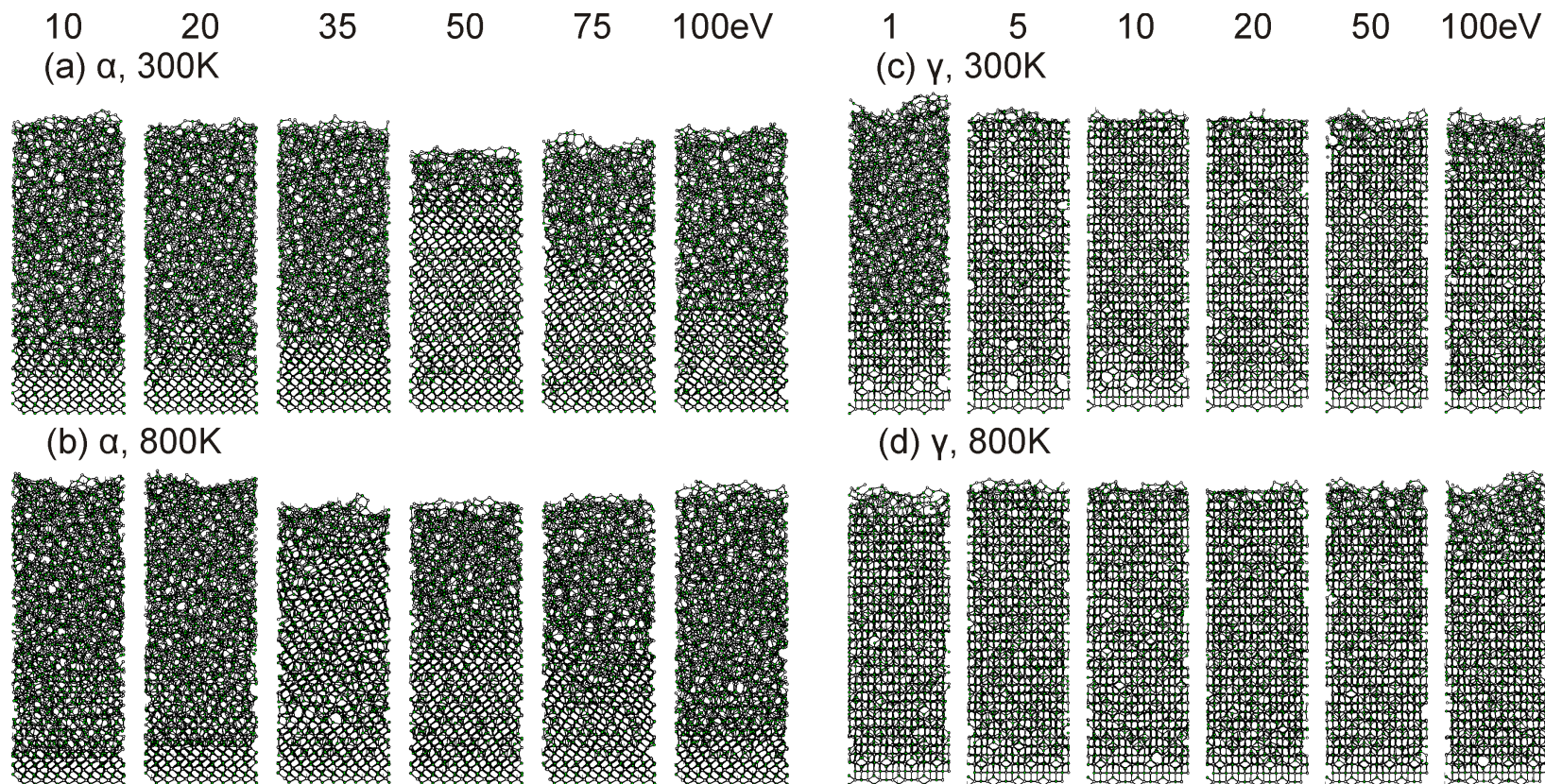
- amorfizace pro příliš nízkou E , příliš nízkou T
- amorfizace dokonce i pro příliš vysokou E (zde neukázáno)



■ Kvalitativní rozdíl

- přítomnost anatasu je kontrolována jeho růstem
- přítomnost rutilu je kontrolována jeho nukleací

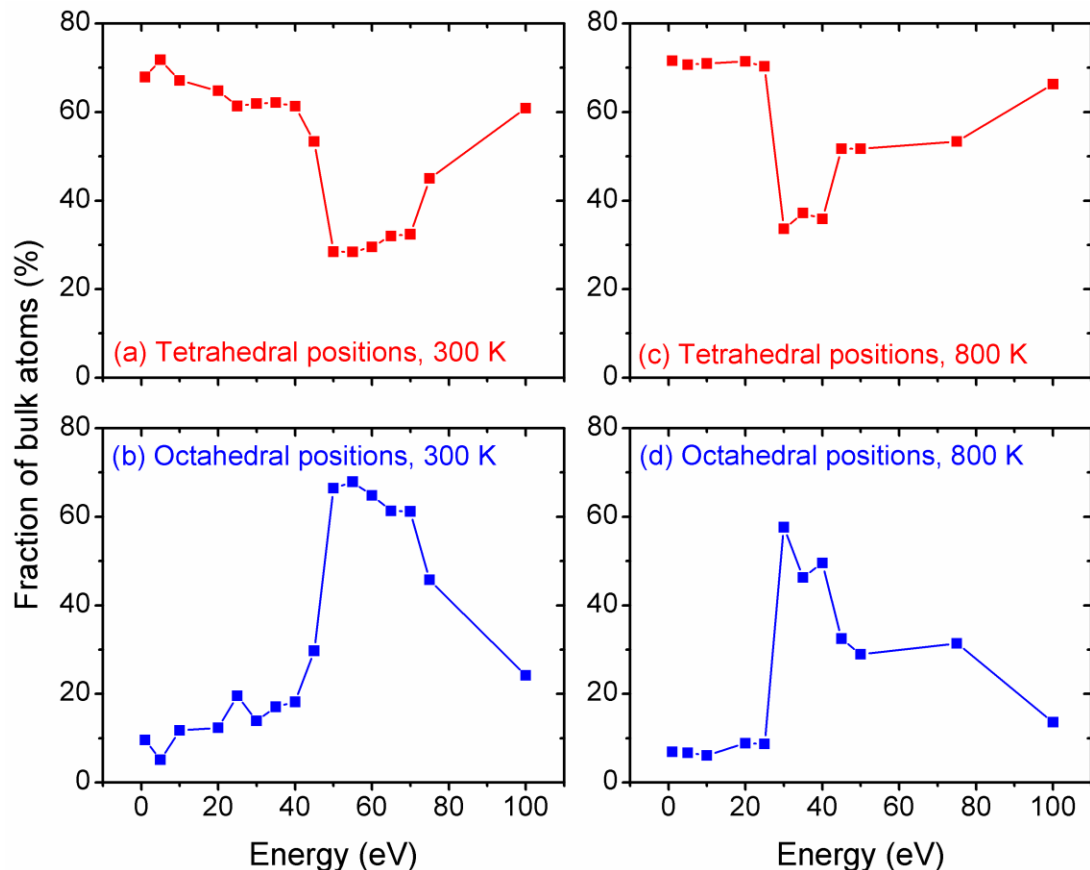
Příklad 3 - růst Al_2O_3



- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: energiové okno
 - 50 eV pro 300 K
 - 35 eV pro 800 K

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: růst pro téměř jakoukoliv energii

Příklad 3 - růst $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



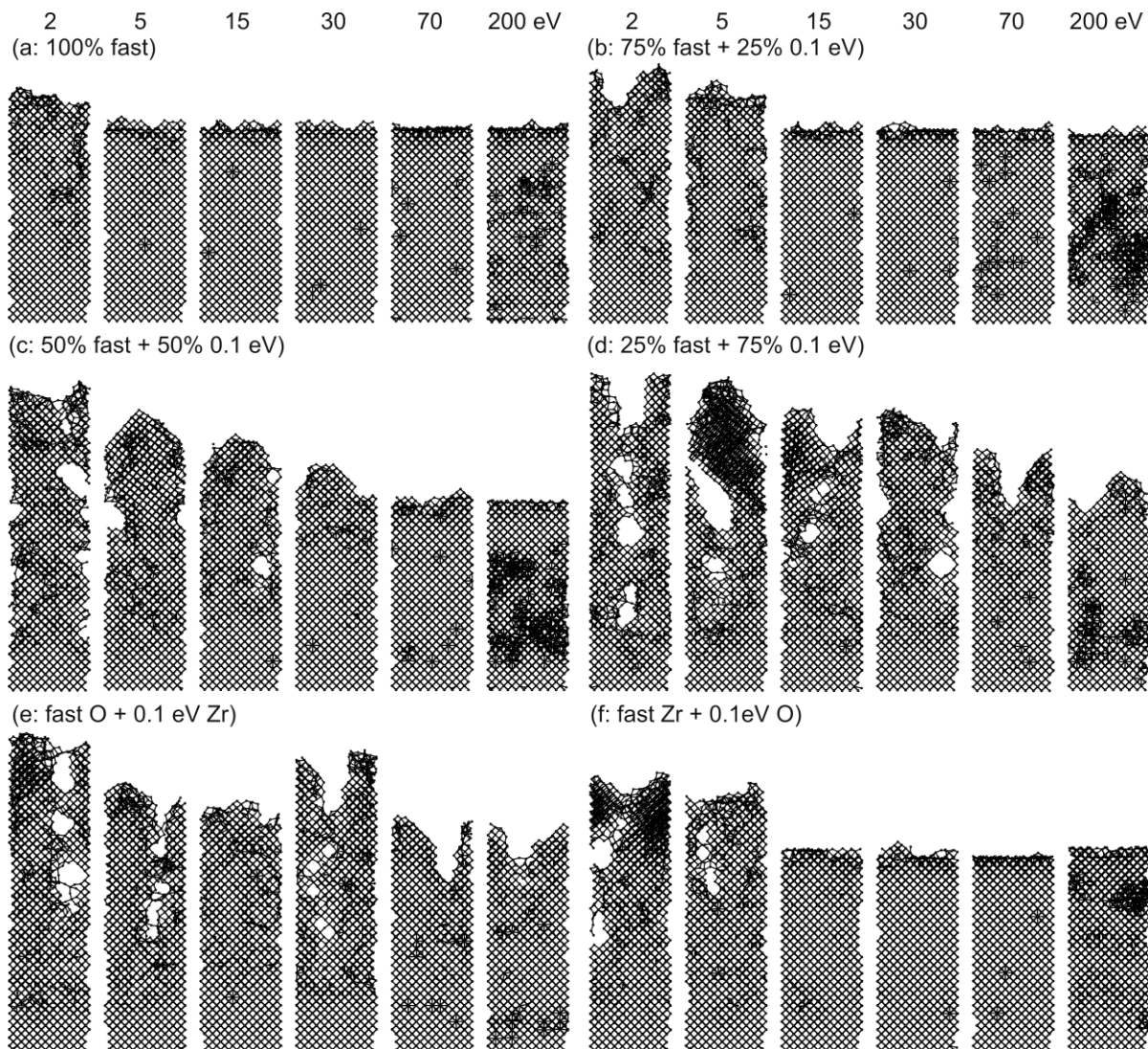
- **Příliš nízká E :**

nedostatečná pro
zaražení Al do
oktahedrálních pozic

- **Příliš vysoká E :**

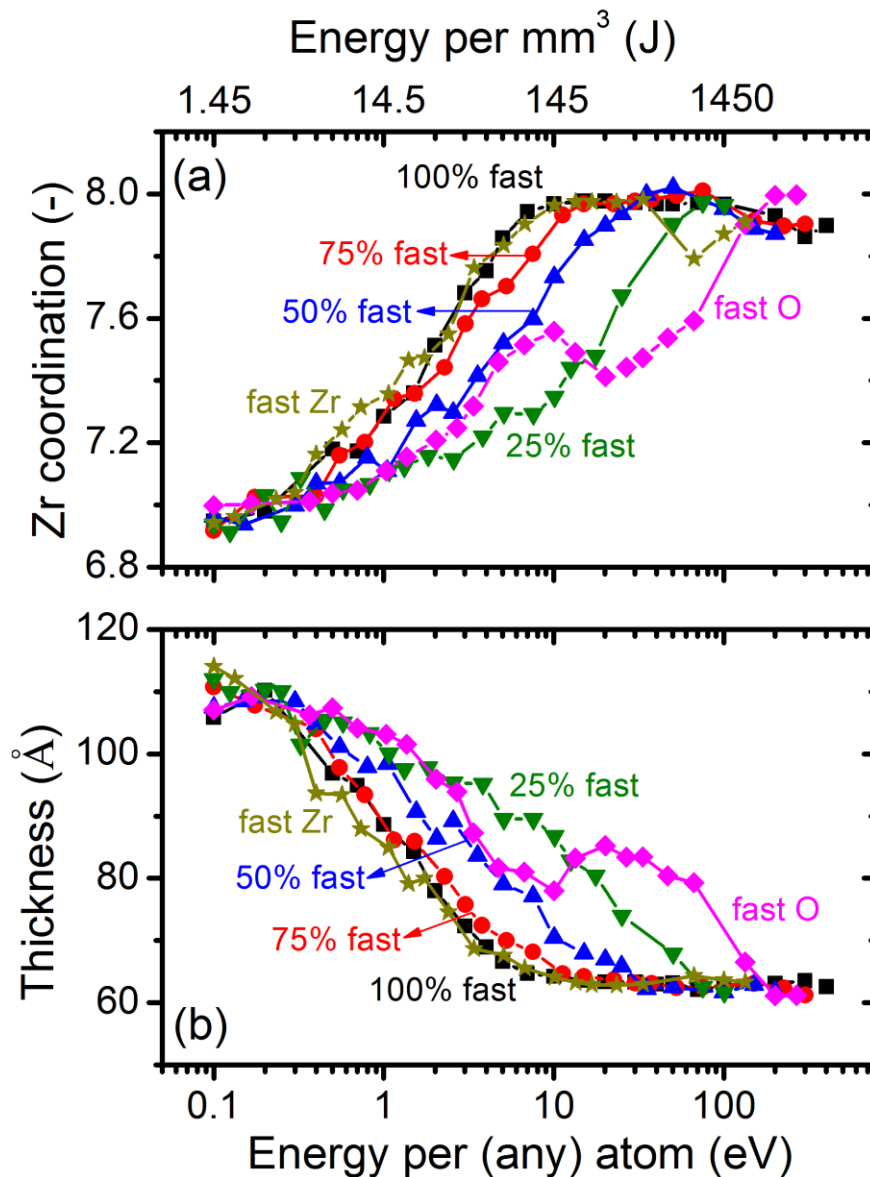
hromadění ionty
indukovaných defektů,
vedoucí nakonec k amorfizaci

Příklad 4 - růst ZrO_2



- Vliv procenta iontů na densifikaci (při fixní E na iont)
- Densifikace těžkými atomy Zr je efektivnější než lehkými atomy O (i přesto že O je v toku částic $2\times$ více)

Příklad 4 - růst ZrO_2



- Vliv procenta iontů na densifikaci (při fixní E na iont)
- Rozdíly trvají i při fixní E na jeden deponovaný atom

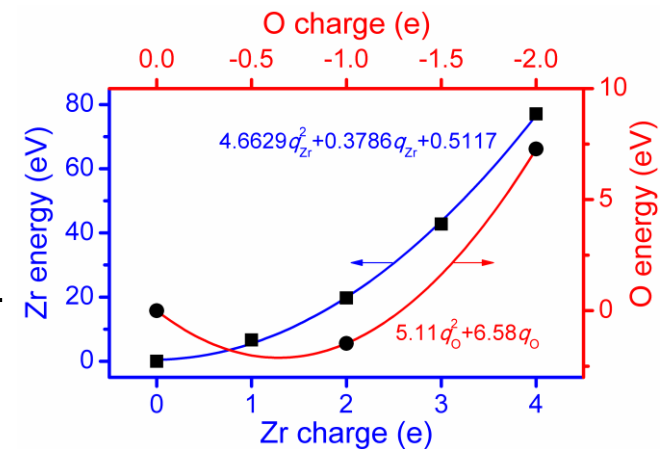
Důležitost potenciální energie ionizace

Pokud má používaný potenciál Coulombickou složku

Fitování a ověřování: potenciální energii ionizace je třeba započítat při porovnávání formovací energie s experimentem

Modelování růstu vrstev: **potenciální energie ionizace je dodána do vrstev paralelně k jakékoliv kinetické energii.** (Při experimentálním růstu vrstev a ionizovaném toku částic mimochodem také, zapomíná se na to).

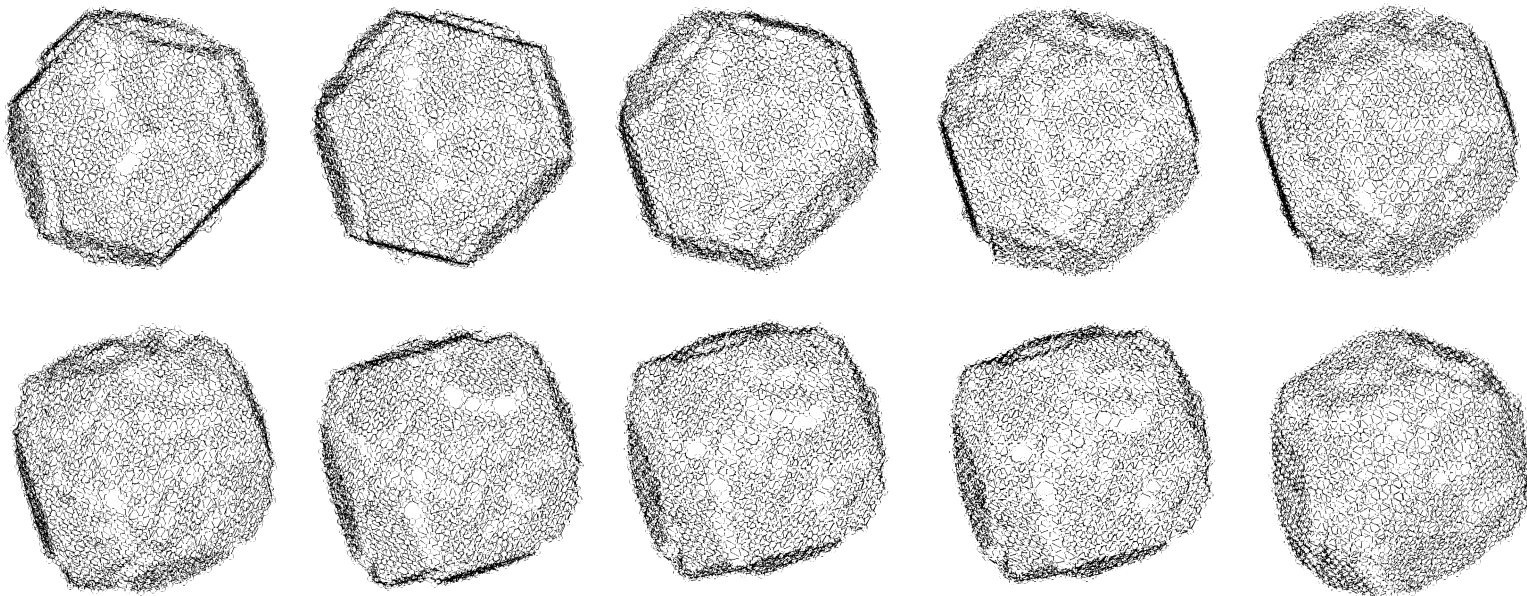
Full-charge (Zr^{+4} , O^{-2} , atd.) nebo jiné celočíselné náboje: součet ionizačních energií nebo elektronových afinit.
Neceločíselné náboje: interpolace. ←
Zejména pro full-charge potentials (Zr^{+4} , O^{-2} , atd.) může být až nerealisticky vysoká (výhoda partial-charge potentials).



[J. Houska, *Comp. Mater. Sci.* 111, 209 (2016)]

Nanočástice místo vrstev

Růst atom po atomu (případně včetně bombardování argonem) podobně jako při modelování růstu vrstev, jen kulový substrát místo rovinného (případně včetně modelování od počátku agregace, tj. substrát obsahující jediný atom)



"Drátěný model" povrchu takto získané nanočástice, rotující ve svislé rovině

Cvičení po 4. přednášce

Soubor CONFIG programu LAMMPS s počátečními souřadnicemi (a rychlostmi) atomů molekuly H₂

Soubor CONTROL programu LAMMPS umožňující provedení simulace bez kontroly teploty, interakce mezi atomy pomocí Tersoffova pot. (pair_style tersoff; pair_coeff * * H.tersoff H)

Provedení simulací, analýza souborů OUTPUT (energie, vibrační frekvence), vliv počátečních podmínek

Analýza souboru REVCON (vibrační frekvence, délka vazby)

Porovnání s experimentem

Modelování pevných látek

přednáška č. 5

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Shrnutí vybraných možností DFT

pokud jde o základní stav (paralelně k MD)

Atomární struktura objemového materiálu, rekostrukce povrchu, mřížkové konstanty

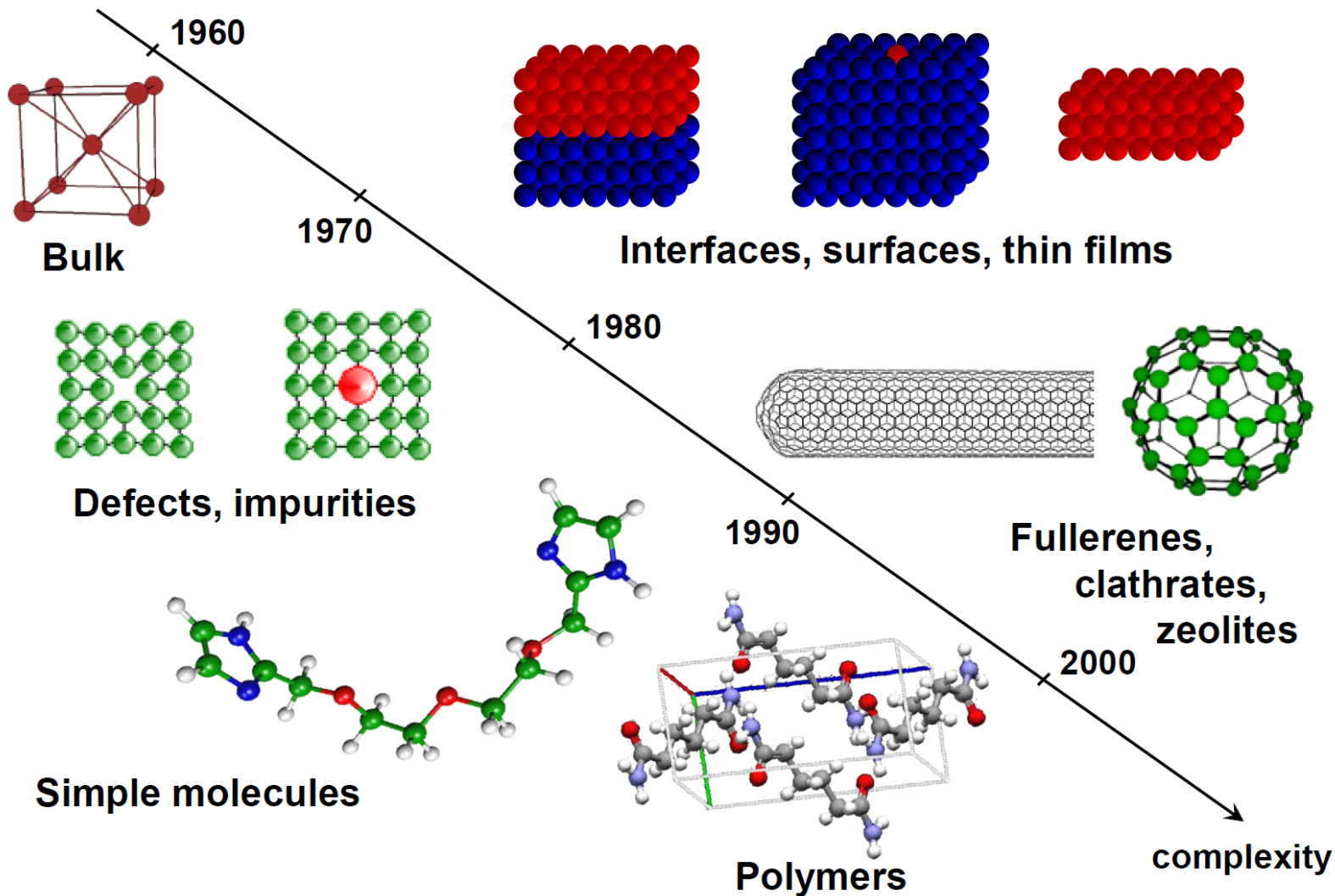
Energie různých struktur \Rightarrow stabilita, závislost energie na deformaci \Rightarrow mechanické vlastnosti

Elektronová struktura včetně zakázaného pásu, hustoty stavů, prostorové hustoty náboje

Magnetizace, od hustoty nespárovaných spinů po způsob jejich uspořádání

Shrnutí vybraných možností DFT

časový vývoj



Shrnutí vybraných omezení DFT

Limitovaná přesnost pro excitované stavy
(Hohenberg-Kohnovy teorémy se týkají základního stavu)

Podcenění zakázaného pásu
(snaha o řešení: výše zmíněné funkcionály DFT+U)

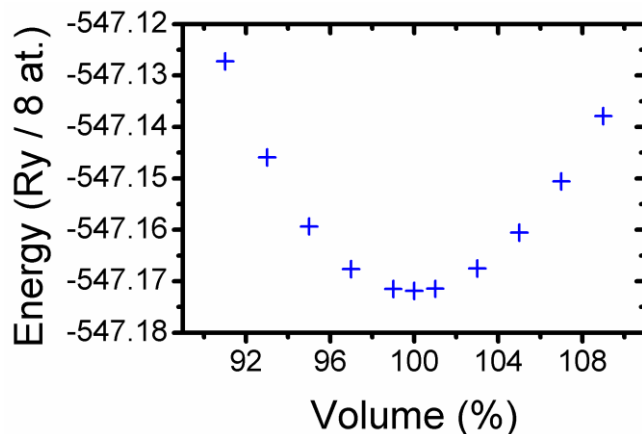
Nepopisuje van der Waalsovy interakce
(snaha o řešení: DFT+D [Dispersion interactions])

Méně přesné pro materiály vykazující silné elektron-
elektronové korelace (některé oxidy přechodových kovů)

Mřížková konstanta a modul tuhosti B

Nejprve pro jednoduchost předpokládejme známý/zadaný poměr délek mřížkových vektorů a úhlů mezi nimi (např. proto že jde o krystal ve krychlové soustavě, definovaný jediným neznámým parametrem a_0 nebo objemem $V_0 = a_0^3$)

Spočítáme energii základního stavu (tj. optimalizujeme vlnovou funkci) pro několik objemů V (příklad pro TiN) ...

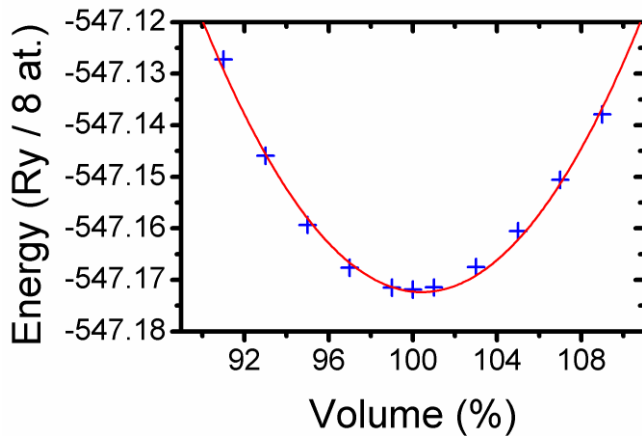


... a nafitujeme vhodnou křivku $E(V)$

Mřížková konstanta a modul tuhosti B

Definice $B = V_0 [d^2E/dV^2]_{V_0}$

⇒ Nabízí se nafitování paraboly $E = E_0 + \frac{1}{2} B (V-V_0)^2/V_0$



$$B = 277 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 100.42 \% \text{ úvodního odhadu}$$

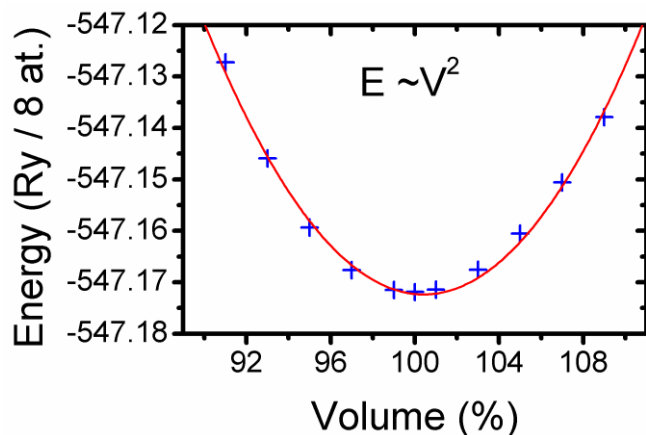
$$a_0 = 4.255 \text{ \AA}$$

Parabola nesedí přesně, mj. proto že B závisí na tlaku:

$$B = B_0 + B'P, \text{ kde}$$

- B_0 je hodnota B pro preferovaný objem V_0 (tj. nulový tlak)
- B' je derivace B podle tlaku P (typicky kolem 4 [-])

Mřížková konstanta a modul tuhosti B



$$B = 277 \text{ GPa}$$

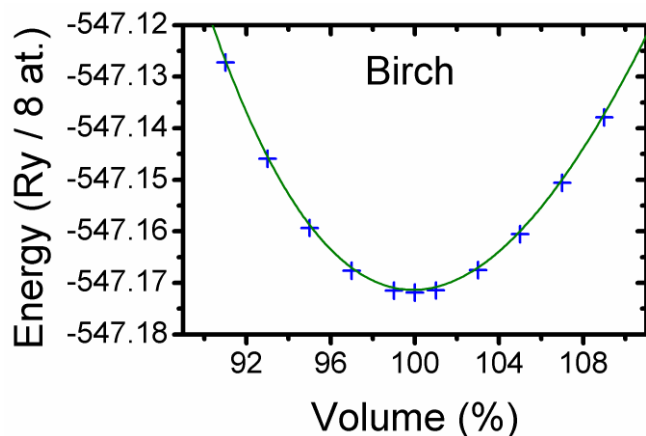
$$V_0 = 100.42 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.255 \text{ \AA}$$

$$B' = 0 \text{ (předpoklad)}$$

Na přesnější fit vede např. Birch equation of state

$$E = E_0 + 9/8 B_0 V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^2 + 9/16 B_0 (B' - 4) V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^3$$



$$B_0 = 272 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 99.92 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.248 \text{ \AA}$$

$$B' = 4.2$$

I přes "podobné" křivky je rozdíl v B_0 i a_0 významný (měřitelný)

Porovnání s experimentem

Parabola

$$B = 277 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 100.42 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.255 \text{ \AA}$$

$$B' = 0 \text{ (předpoklad)}$$

Birch equation of state

$$B_0 = 272 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 99.92 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.248 \text{ \AA}$$

$$B' = 4.2$$

Experiment:

$$B_0 = \sim 251\text{-}288 \text{ GPa}$$

(obtížněji měřitelné; dvě často citované hodnoty)

$$a_0 = \sim 4.24 \text{ \AA}$$

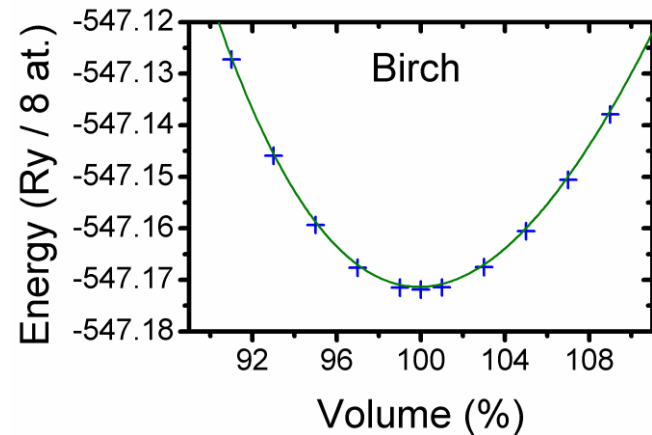
(snáze měřitelné: XRD)

Vliv výběru použitých bodů

Birch eq. má 4 parametry (E_0, V_0, B_0, B') \Rightarrow nejméně 4 body.

Pokud použijeme ty nejnižší: kolem V_0 může být nepřesnost malých rozdílů energií relativně významná (hlavně pro B_0) \Rightarrow raději víc bodů, zde ≥ 6

Bodů	B_0	B'	V_0	a_0	E_0
4	269	0.2	99.990	4.249	-547.17192
5	275	-2.2	99.999	4.249	-547.17193
6	272	4.0	99.918	4.248	-547.17192
7	272	3.9	99.919	4.248	-547.17192
8	272	4.2	99.913	4.248	-547.17192
9	272	4.4	99.906	4.248	-547.17193
10	273	4.3	99.909	4.248	-547.17193
11	272	4.2	99.918	4.248	-547.17192



Užitečný indikátor je věrohodná hodnota B' (kolem 4)

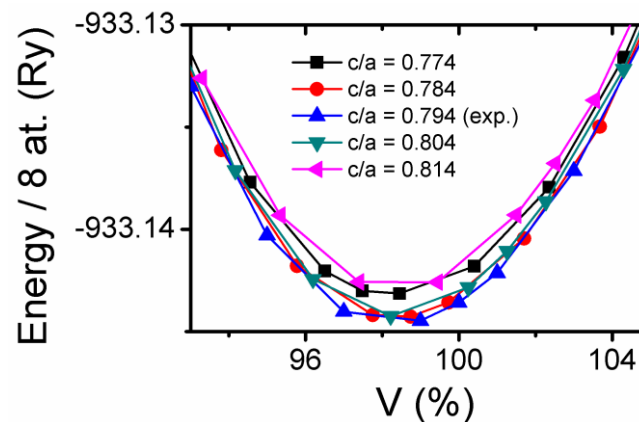
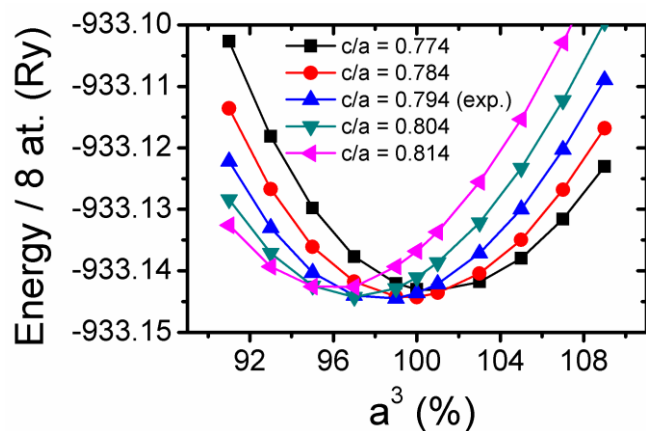
Přechod k jiným kryst. soustavám

Úvodní předpoklad o známém poměru délek mřížkových vektorů a úhlů mezi nimi platí pouze pro kubickou soustavu (jen tam vystačíme s jedinou závislostí $E(V)$)

Pro jiné kryst. soustavy potřebujeme **mnoho závislostí $E(V)$** (např. pro hexagonální soustavu pro různé poměry c/a)

- objem V_0 je stále zhruba stejný (větší $c/a \Rightarrow$ menší a_0)
- relevantní je závislost vedoucí na nejnižší minimální E_0

Příklad pro h-Ti (jen kontrola $c/a \pm 0.02$ kolem exp. hodnoty)



Elastic tensor, strain tensor

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Hookův zákon

- skalární (středoškolský) tvar

$$F = k \cdot x, \text{ apod.}$$

- tenzorový (realistický) tvar

$$[\sigma] = [C] \cdot [\varepsilon]$$

popř. pro jednotlivé složky

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1-3)$$

Stress tensor

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Stiffness tensor

$$C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0) / \partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$$

Strain tensor

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (du_i/dx_j + du_j/dx_i)$$

kde u je vektor posunutí

Elastic tensor, strain tensor

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Díky symetriím ($ij = ji$, $kl = lk$, $ijkl = klij$) lze zápis zjednodušit Voigtovou notací $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$

\Rightarrow Hookův zákon $\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$

přejde na $\sigma_i = C_{ij} \cdot \epsilon_j$ (ϵ_j se také značí e_j)

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad [\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Elastic tensor, strain tensor

(připomenutí z fyziky pevných látek)

Pozor na fyzikální význam, zejména faktor '2' u ε_{23} , ε_{13} a ε_{12}

Z matematického hlediska:

v sumách $\sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$ vystupoval zvlášť ε_{ij} a zvlášť ε_{ji} , nyní musí totéž zajistit 1 člen

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Z fyzikálního hlediska:

- $du_1/dx_2 + du_2/dx_1$ reprezentuje změnu úhlu mezi původně kolmými vektory (smykový úhel)

$$\gamma_{12} = \arctg (du_1/dx_2) + \arctg (du_2/dx_1) ,$$

- pro malé úhly ($\text{tg } \alpha = \alpha$ [rad.]) platí

$$\gamma_{12} = du_1/dx_2 + du_2/dx_1 ,$$

ε_{12} definovaný jako $= \frac{1}{2}(du_1/dx_2 + du_2/dx_1)$ proto odpovídá polovině smykového úhlu $\gamma_{12} = \varepsilon_6$

Počet nezávislých složek C_{ij}

Obecně **21**

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Orthotropic system max. **9**

(3 kolmé roviny symetrie: cubic, hexagonal, orthorhombic, část tetragonal)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Různé krystalové mřížky **3-21** (viz níže)

Izotropní systém **2**

(amorfní na atomární škále; polykrystalický na makroškále)

Počet nezávislých složek C_{ij}

Podle symetrie krystalu (lattice system)

Triclinic		21
Monoclinic		13
Orthorhombic		9 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$)
Tetragonal 4/m	($hkl \neq khl$)	7 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$)
Tetragonal 4/mmm	($hkl = khl$)	6 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$)
Rhombohedral $\bar{3}$	($hkl \neq khl$)	7 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44}$)
Rhombohedral $\bar{3}m$	($hkl = khl$)	6 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44}$)
Hexagonal		5 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$)
Cubic		3 (C_{11}, C_{12}, C_{44})

Elastické moduly

Izotropní materiál: 4 nejpodstatnější moduly

- 1) Modul tuhosti (bulk modulus) B
- 2) Střihový modul (shear modulus) G
- 3) Youngův modul $E = 9BG/(3B+G)$
- 4) Poissonovo číslo $\nu = (3B-2G)/(6B+2G)$

Jen dva moduly jsou nezávislé, ostatní lze dopočítat:

$$E = 9BG/(3B+G) = 2G(1+\nu) = 3B(1-2\nu)$$

Neizotropní materiál, všude stejný strain:

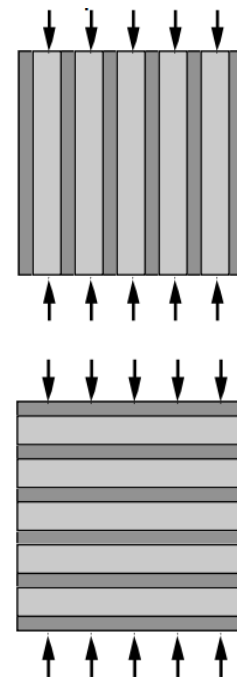
Voigt, pro polykrystalický materiál

je B_{Voigt} i G_{Voigt} horní mez B a G

Neizotropní materiál, všude stejný stress:

Reuss, pro polykrystalický materiál

je B_{Reuss} i G_{Reuss} dolní mez B a G



Vztah mezi [C] a elastickými moduly

$$B_{\text{Voigt}} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad [\text{cubic}]$$

$$(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13})/9 \quad [\text{hexagonal, trigonal, tetragonal}]$$

$$B_{\text{Reuss}} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad [\text{cubic}]$$

$$c^2/M \quad [\text{hexagonal, trigonal, tetragonal}]$$

$$G_{\text{Voigt}} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad [\text{cubic}]$$

$$(M + 12C_{44} + 12C_{66})/30 \quad [\text{hexagonal, trigonal}]$$

$$(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad [\text{tetragonal}]$$

$$G_{\text{Reuss}} = 5/(4/[C_{11} - C_{12}] + 3/C_{44}) \quad [\text{cubic}]$$

$$5c^2 C_{44} C_{66} / (6B_{\text{voigt}} C_{44} C_{66} + 2c^2 [C_{44} + C_{66}]) \quad [\text{hexagonal}]$$

$$5c^2 (C_{44} C_{66} - C_{14}^2) / (6B_{\text{voigt}} (C_{44} C_{66} - C_{14}^2) + c^2 [C_{44} + C_{66}]) \quad [\text{trig. 6}]$$

$$5/(6B_{\text{voigt}}/c^2 + 2/(C_{11} - C_{12}) + 2/C_{44} + 1/C_{66}) \quad [\text{tetragonal 6}]$$

kde

$$c^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

(ještě podrobněji viz FPL2)

Jak vypočítat [C] - obecná fakta

Opět spočítáme energii v závislosti na deformaci (tolik různých deformačních tenzorů, kolik nezávislých složek C_{ij} hledáme)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j$$

Diagonální členy (C_{11} , C_{22} , atd.) lze spočítat jednou deformací.
Nediagonální členy (C_{12} , C_{13} , atd.) vyjdou ze soustavy rovnic.

Je vítané když deformace $[\varepsilon]$ zachovává

- konstantní objem
- symetrii krystalu

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Jak vypočítat [C] - kubický systém

3 nezávislé složky C_{11} , C_{12} , $C_{44} \Rightarrow$ 3 deformační tenzory
 (jeden z nich může být ten "tak jako tak" použitý při
 - obvykle předcházejícím - výpočtu B a a_0)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j =$$

$$\frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1) + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2)$$

	[ε]	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$\frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2$ pro kontrolu zároveň z definice B: $\frac{1}{2}(\Delta V/V_0)^2 B = \frac{1}{2}(3\delta)^2 B = \frac{9}{2}\delta^2 B$	viz výpočet B: pro kubickou soustavu $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$
2	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta,$ $\varepsilon_3 = \delta^2/(1-\delta^2)$	$(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving
3	$\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$ $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{44}\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat [C] - kubický systém

	[ε]	$\Delta E/V_0$	poznámka
3	$\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$ $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{44}\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving

Pozor na to, že $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12} = \delta$ nejen změní úhel mezi vektory, ale zároveň prodlouží jejich délku o faktor $\sqrt{(1+\delta^2/4)}$

$$[1 \ \delta/2 \ 0] \times [\delta/2 \ 1 \ 0] = [0 \ 0 \ 1-\delta^2/4]$$



proto se objem zachová pro $\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$

Pokud změníme úhel mezi stále stejně dlouhými vektor (což také lze, jen to odpovídá jinému deformačnímu tenzoru):

$$[1-\delta^2/8 \ \delta/2 \ 0] \times [\delta/2 \ 1-\delta^2/8 \ 0] = [0 \ 0 \ 1-\delta^2/2] \quad (\cos x_{x \rightarrow 0} = 1-x^2/2)$$



objem se zachová pro $\varepsilon_3 = \delta^2/(2-\delta^2)$

Jak vypočítat [C] - tetragonální systém

6 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$, C_{66}
 \Rightarrow 6 deformačních tenzorů (opět: nebo 5 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

	[ε]	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \delta$	$(C_{11}+C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	
2	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \delta,$ $\varepsilon_3 = -\delta(2+\delta)/(1+\delta)^2$	$(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})\delta^2 + O[\delta^3]$	
3	$\varepsilon_3 = \delta$	$\frac{1}{2}C_{33}\delta^2 + O[\delta^3]$	
4	$\varepsilon_1 = [(1+\delta)/(1-\delta)]^{0.5} - 1,$ $\varepsilon_2 = [(1-\delta)/(1+\delta)]^{0.5} - 1$	$(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O[\delta^4]$	
5	$\varepsilon_3 = \delta^2/4$ $\varepsilon_4 (2\varepsilon_{23}) = \varepsilon_5 (2\varepsilon_{13}) = \delta$	$C_{44}\delta^2 + O[\delta^4]$	příklad zmíněné snahy zachovat symetrii (nenulové ε_4 i ε_5 , i když z matematického hlediska by stačilo jen ε_4 nebo jen ε_5)
6	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (1+\delta^2/4)^{0.5} - 1,$ $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{66}\delta^2 + O[\delta^4]$	

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat [C] - hexagonální systém

5 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$ \Rightarrow
5 deformačních tenzorů (opět: nebo 4 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

Deformace mohou být obdobné jako u tetragonálního systému (tj. další tabulku proto pomíneme); deformací stačí 5 neboť zde $C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11}-C_{12}]$

Jak vypočítat [C] - hexagonální systém

Důležitá "zvláštnost": uvažujme deformační tenzor $\varepsilon_4 = \delta$

- pro kolmé vektory je δ přímo změna úhlu mezi nimi (v rad.)

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & b\delta/2 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

tj. $\cos \alpha = \delta$ (skalární součin 2. a 3. vektoru) $\Rightarrow \alpha = 90^\circ - \delta$

- v případě hexagonální soustavy vyjde

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & \sqrt{3}a\delta/4 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

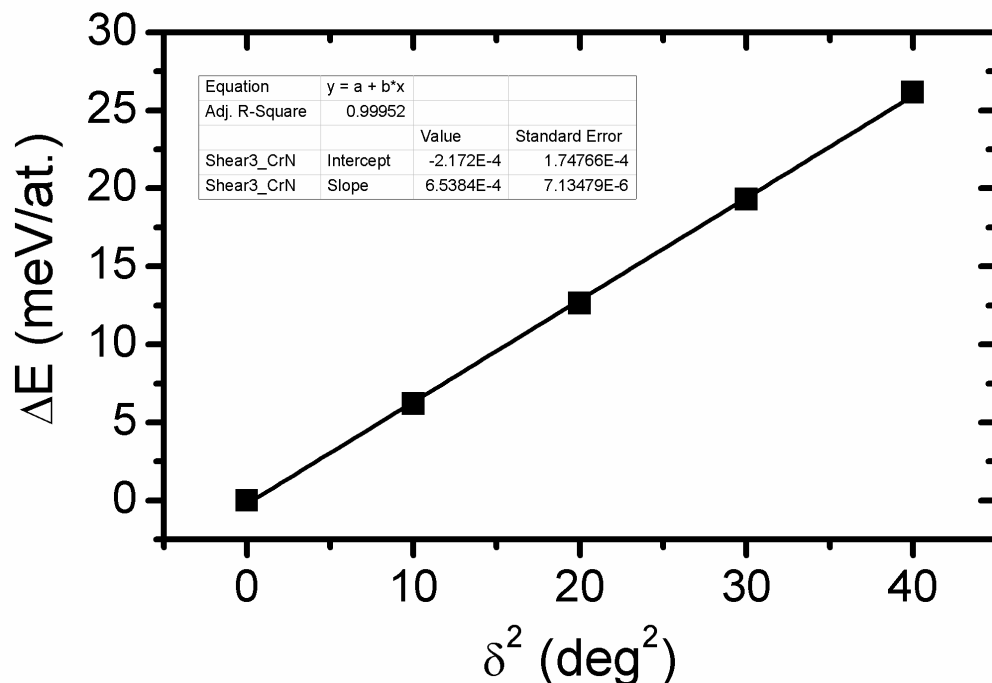
tj. $\cos \alpha = \sqrt{3}\delta/2 \Rightarrow \alpha = 90^\circ - \sqrt{3}\delta/2$

Pokud bychom při konstrukci deformované hexagonální buňky chybně změnili úhel mezi vektory o δ místo o $\sqrt{3}\delta/2$, vyjde

$$\Delta E/V = \frac{1}{2} C_{44_{\text{right}}} (2\delta/\sqrt{3})^2 = \frac{1}{2} C_{44_{\text{wrong}}} \delta^2 \text{ neboli } C_{44_{\text{right}}} = \frac{3}{4} C_{44_{\text{wrong}}}$$

Jak vypočítat [C] - příklad

Kubický CrN, výše zmíněná deformace $\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$, $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$
s cílem zjistit $C_{44} (= C_{55} = C_{66})$: $\Delta E/V_0 = \frac{1}{2}C_{44}\delta^2$



Obdobně jako u B a a_0 : pro přesné C_{ij} musí být fit VELMI dobrý (pro zde použitý rozsah a počet bodů korelace ≥ 0.9995 ; např. 0.99 je katastrofálně málo)

Born stability criteria

Vztahy které musí platit, aby studovaný materiál mohl vůbec v principu existovat (byť třeba jako metastabilní). Obecně

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j > 0 \text{ pro jakoukoliv deformaci } [\varepsilon]$$

Kubická soustava:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

Hexagonální a tetragonální soustava

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0 \text{ (u hexagonální zaručeno vztahem } C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11} - C_{12}])$$

Jednoznačnost spočítaných výsledků (na rozdíl od "různě dobře" provedených experimentů)

Available online at www.sciencedirect.com

 ScienceDirect

Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol.22 No.2 pp146-152 Apr. 2009

ACTA
METALLURGICA SINICA
(ENGLISH LETTERS)
www.amse.org.cn

Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride

Dong CHEN^{1)*}, Jingdong CHEN¹⁾, Yinglu ZHAO²⁾, Benhai YU¹⁾,
Chunlei WANG¹⁾ and Deheng SHI¹⁾

1) College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

2) College of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China

Manuscript received 13 October 2008; in revised form 6 November 2008

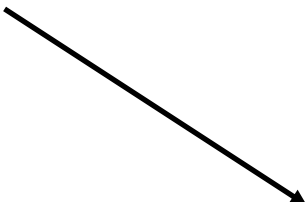
The equilibrium lattice parameter, relative volume V/V_0 , elastic constants C_{ij} , and bulk modulus of titanium nitride are successfully obtained using the *ab initio* plane-wave pseudopotential (PW-PP) method within the framework of density functional theory. The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy vs molar volume obtained with the PW-PP method, is applied to the study of the elastic properties and vibrational effects. We analyze the relationship between the bulk modulus and temperature up to 2000 K and obtain the relationship between bulk modulus B and pressure at different temperatures. It is found that the bulk modulus B increases monotonously with increasing pressure and decreases with increasing temperature. Moreover, the Debye temperature is determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

KEY WORDS Elastic constants; Debye temperature; *Ab initio* calculations; Titanium nitride

1 Introduction

Like most refractory transition metal nitrides, TiN has a NaCl-type structure (space group FM-3M). The Ti atom occupies the 1a (0, 0, 0) site, and the N atom occupies the 1b (0, 0.5, 0) site. It has been widely used as coating owing to its special properties such as high melting point, high hardness, high corrosion resistance, high specific strength and metallic conductivity^[1-3]. However, TiN coatings are usually subject to high internal stresses between the coating and the substrate. High internal stress will reduce bonding strength between the substrate and the coating layer. Only when the elastic constants are known, the internal stress can be determined by X-ray diffraction. Sometimes, the same residual stress in the literature may associate with quite different strains. For example, for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

The single-crystal elastic constants of solids are essential for the interpreting seismic wave velocities and their lateral variations. A study of the elastic properties for materials



For example,
for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

Správnost spočítaných výsledků

(shoda s dobře provedeným experimentem)

Výpočet pro TiN

[z elastického tenzoru -

J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 21, 285302 (2009)]

$$B = 274 \text{ GPa (modul tuhosti)}$$

$$G = 191 \text{ GPa (střihový modul)}$$

$$E = 464 \text{ GPa (Youngův modul)}$$

Experiment pro TiN

[surf. Brillouin scattering, vibrating reed - S. Veprek et al., J. Phys. Chem. Solids 71, 1175 (2010)]

$$B = 295 \pm 25 \text{ GPa}$$

$$G = 190 \pm 15 \text{ GPa}$$

$$E = 445 \pm 15 \text{ GPa}$$

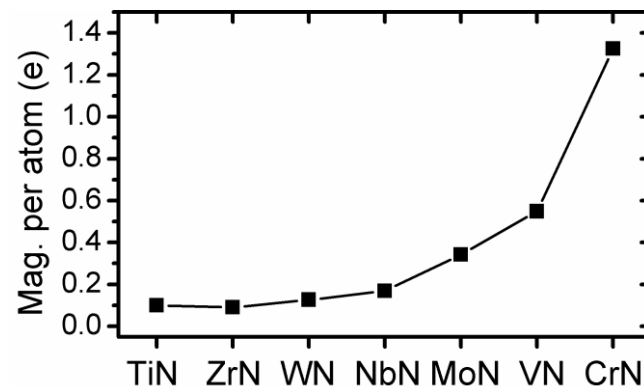
Nutnost měřit "správně" (např. náročnějšími - ale spolehlivějšími - metodami než indentací)

Nutnost měřit "správný materiál" (bez nečistot, poruch, podílu amorfní fáze, apod.)

Magnetické materiály

(nutnost nespárování spinů)

Např. keramiky obsahující **chrom**
(CrN, Cr₂O₃, Cr₂AlC a jiné
Cr_{n+1}AX_n MAX fáze, atd.)



Nutnost zjistit jaké rozložení spinů vede na nejmenší energii;
např. CrN je (za nízké teploty) antiferomagnetický se stejně
orientovanými spiny v rovinách 110

Významný vliv na spočítané vlastnosti, např. pro CrN

- antiferromagnetic $a_0 = 4.141 \text{ \AA}$, $B = 240 \text{ GPa}$
- nonmagnetic $a_0 = 4.050 \text{ \AA}$, $B = 322 \text{ GPa}$

Očekávatelná přesnost (a připomenutí porovnání LDA × GGA)

	Vazebné energie (eV)			
	exp.	LDA	GGA	HF
molekula H ₂	-4.75	-4.91	-4.54	-3.64
molekula O ₂	-5.23	-7.60	-6.24	-1.28
molekula H ₂ O	-10.08	-11.57	-10.17	
molekula LiH	-2.51	-2.65	-2.32	

[s využitím dat N. Marzariho]

Lze dospět i k mírně odlišným hodnotám (experimentálním i spočítaným), ale obvykle platí následující:

LDA vede na příliš vysoké vazebné energie

GGA vede na nižší vazebné energie než LDA, někdy příliš nízké

Hartree-Fock (v původní podobě) často produkuje nesmysly

Molekula O₂ je relativně problematická, mezi pevnými látkami jsou (jak zmíněno výše) oxidy problematictější než neoxidy

Očekávatelná přesnost (a připomenutí porovnání LDA × GGA)

	Mřížkové konstanty (Å)				
	exp.	LDA	Δ	GGA	Δ
Si	5.43	5.40	-0.50%	5.49	1.16%
Ge	5.65	5.62	-0.53%	5.74	1.59%
Al	4.03	3.98	-1.31%	4.09	1.57%
Cu	3.60	3.52	-2.35%	3.62	0.44%
TiO ₂ a	4.59	4.55	-0.92%	4.62	0.72%
TiO ₂ c	2.96	2.94	-0.47%	2.99	0.98%
Al ₂ O ₃	5.13	5.09	-0.72%	5.19	1.11%
PbTiO ₃	3.90	3.83	-1.72%	3.89	-0.23%

[s využitím dat N. Marzariho]

LDA vede na příliš krátké vazby (a příliš vysoký modul tuhosti)

GGA vede na delší vazby než LDA (a nižší modul tuhosti),
obvykle příliš dlouhé

Výpočet formovacích energií

Často nechceme jen porovnávat energie homogenních fází stejného složení (tam je to jasné), ale také energii tuhého roztoku se součtem energií jednotlivých komponent

Příklady:

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}} - 1/2 \times E_{\text{TiN}} - 1/2 \times E_{\text{AlN}}$$

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}} - 1/2 \times E_{\text{TiN}} - 1/6 \times E_{\text{Si}_3\text{N}_4} + 1/12 \times E_{\text{N}_2}$$

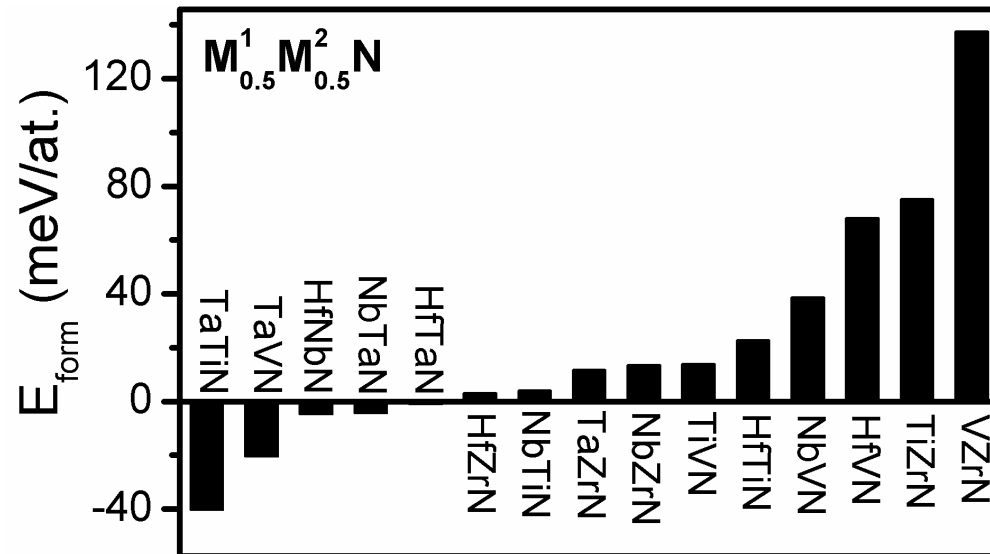
$$E_{\text{TiB}_{0.5}\text{N}_{0.5}} - 1/2 \times E_{\text{TiN}} - 1/4 \times E_{\text{TiB}_2} - 1/4 \times E_{\text{Ti}}$$

V každém případě musí mít "konkurenční" konfigurace, jejichž energie porovnáváme, stejné prvkové složení (např. ve druhé rovnici bylo nutno nezapomenout na $1/12 \times E_{\text{N}_2}$)

Výpočet formovacích energií

Lze efektivně provádět pro široké spektrum materiálů

Příklad:



z materiálů $M^1_{0.5}M^2_{0.5}N$ ($M^{1,2}$ z IVB-VB) je

- $Ta_{0.5}Ti_{0.5}N$ nejstabilnější
- $V_{0.5}Zr_{0.5}N$ nejméně stabilní

Binodal × spinodal decomposition

Mějme závislost E_{form} tuhého roztoku na jeho složení

např. $G_{\text{form}}(x) = G_{\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}} - xG_{\text{TiN}} - (1-x)G_{\text{AlN}}$

1) G_{form} je v celém rozsahu konvexní
⇒ tuhý roztok je stabilní



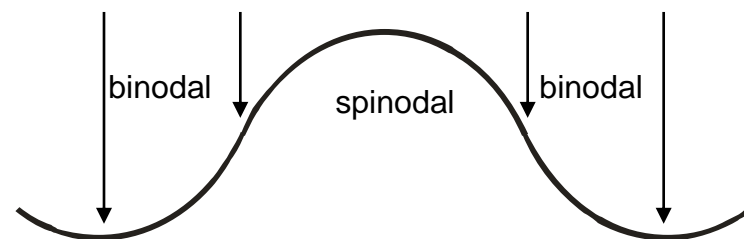
2) G_{form} je v celém rozsahu konkávní
⇒ tuhý roztok je nestabilní (rychlý spinodální rozpad)



3) Složitější průběh ⇒

- v konkávní oblasti (mezi inflexními body) rychlý **spinodální rozpad**

- ve zbytku oblasti mezi lokálními minimy (přesněji: mezi body kde se oblastí kolem lokálních minim dotýká jejich společná tečna) pomalý **binodální rozpad** (precipitace)



Binodal × spinodal decomposition

Gibbsova energie pro tuhý roztok mat. A a B za nulové teploty:

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B$$

Za nenulové teploty

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + kT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

(kT pokud máme G na 1 atom, RT pokud máme G na 1 mol)

popř. $---||---$ + $a kT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$

kde parametr 'a' reprezentuje že "míchání" se může účastnit jen část atomů ternárního (a vyššího) tuhého roztoku $(AB)_a C_b$

Co v rovnicích není pro jednoduchost zahrnuto

- závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T
- energie rozhraní mezi oběma fázemi (a její závislost na T) v případě kdy nevznikne tuhý roztok

Binodal × spinodal decomposition

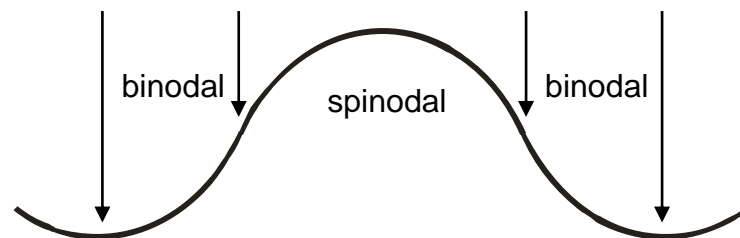
Za nenulové teploty (závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T zanedbáváme):

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + kT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

Ω_{AB} je konstantní kladné:



Ω_{AB} je závislé na složení:



Kdy nastane spinodal decomposition (alespoň pro nějaké x_B)?

obecně : $\partial^2 G / \partial x_B^2 < 0 \Rightarrow T < 2\Omega_{AB}(1-x_B)x_B/k$

konstantní kladné Ω_{AB} : pro $T < T_C = \Omega_{AB}/2k$

Příklad nutné přesnosti energií

Spočítaná energie Ti_4BCN_2 **-892.3196 eV/at.**

Spočítaná energie TiN -930.5927 eV/at.

Spočítaná energie TiC -871.8798 eV/at.

Spočítaná energie TiB_2 -586.1533 eV/at.

Spočítaná energie Ti -1587.0457 eV/at.



$2 \times \text{TiN} + \text{TiC} + 0.5 \times \text{TiB}_2 + 0.5 \times \text{Ti}$ **-892.3604 eV/at.**

Rozdíl až v **páté - šesté** **0.0408 eV/at.**
platné číslici

Tuhý roztok Ti_4BCN_2 má vyšší energii než $\text{TiN} + \text{TiC} + \text{TiB}_2 + \text{Ti} \Rightarrow$
je metastabilní

Rozložení atomů v tuhém roztoku

Možnost 1: různá **pravidelná** rozložení
(některá z nich umožňují malou velikost
simulačních buněk, tj. rychlé výpočty)

Možnost 2: náhodné rozložení (nutné velké simulační buňky),
v praxi vzhledem k periodickým okrajovým podmínkám
pseudonáhodné: special quasirandom structure, **SQS**

Rozložení atomů v tuhém roztoku

Možnost 2: náhodné rozložení (nutné velké simulační buňky),
v praxi vzhledem k periodickým okrajovým podmínkám
pseudonáhodné: special quasirandom structure, **SQS**

SQS vede na korelační funkce (z jiného hlediska: prvkové složení množiny nejbližších sousedů daného atomu, prvkové složení množiny druhých nejbližších sousedů, atd.)
co nejpodobnější skutečně náhodnému rozložení

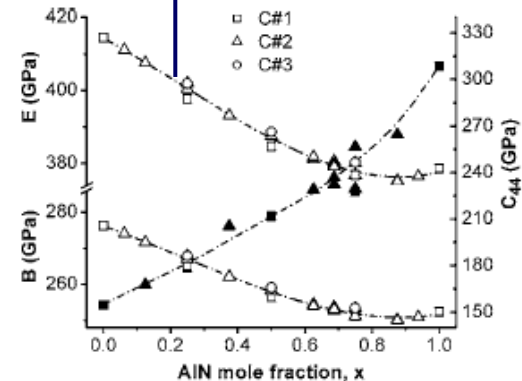
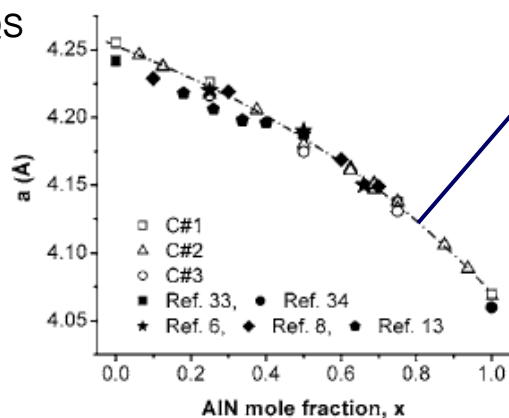
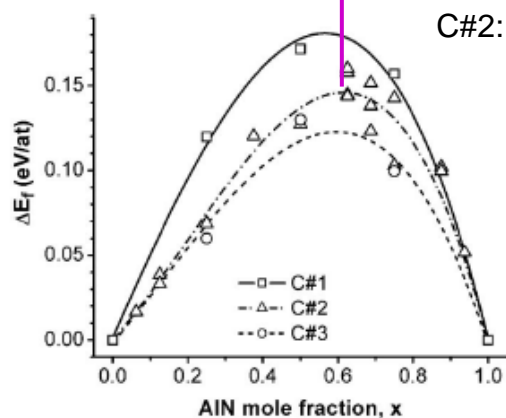
SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky. Může však vést na strukturu která je termodynamicky preferovanější než nejpravidelnější možné rozložení.

Jak vygenerovat SQS buňky různých tvarů a složení:
např. program mcsqs (součást balíku ATAT)

Rozložení atomů v tuhém roztoku

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Trendy energií & mřížkových konstant & mechanických vlastností (někdy i kvantitativní hodnoty) často vycházejí pro pravidelné i pseudonáhodné rozložení podobně

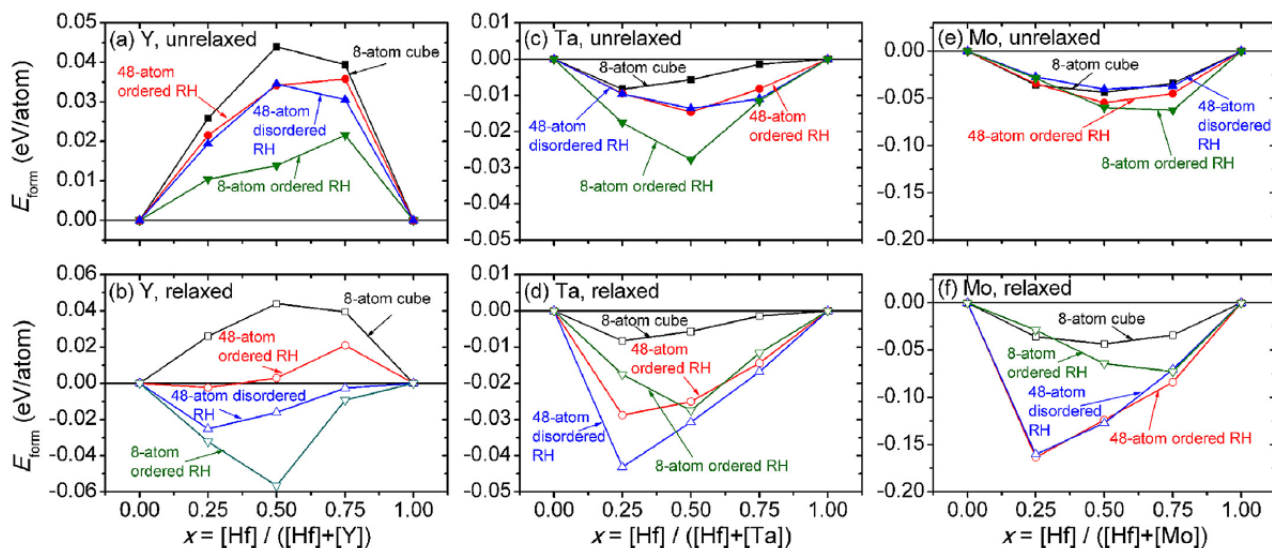


[P.H. Mayrhofer et al., J. Appl. Phys. 100, 094906 (2006)]

Rozložení atomů v tuhém roztoku

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Pro různé tuhé roztoky (na obrázku HfYN, HfTaN, HfMoN) mohou být termodynamicky preferovaná různá rozložení (včetně různých verzí pravidelného)



[M. Matas et al., Acta Mater. 206, 116628 (2021)]

Jak vygenerovat SQS simulační buňku

Například program `mcsqs` - součást balíku ATAT (Alloy-Theoretic Automated Toolkit), alum.mit.edu/www/avdw/atat/

Monte-Carlo procedura generující lepší a lepší SQS

V souboru `rndstr.in` první řádka souřadný systém,
2.-4. řádka primitivní vektory
od 5. řádky složení

```
1 1 1 90 90 90
0 0.5 0.5
0.5 0 0.5
0.5 0.5 0
0 0 0 A=0.5, B=0.5
0.5 0.5 0.5 C
```

Počet atomů se volí, tvar buňky (např. 4x4x1 nebo 4x2x2) ne
V souboru `sqscell.out` lze ale smazat všechny buňky až na 1,
tento tvar je pak při opakovaném spuštění respektován.

Neprve `corrdump` (nebo `mcsqs` který si `corrdump` zavolá)
např. `mcsqs -2=1.05` (maximální poloměr uvažované slupky)

Poté ostrý výpočet včetně zadání počtu atomů,
např. `mcsqs -n 48`

Aplikace na povrch monokrystalů

(vodorovně periodic boundaries, svisle vrstva vakua)

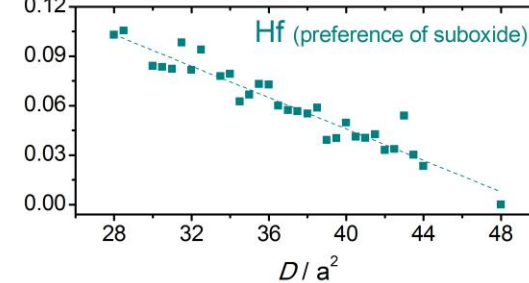
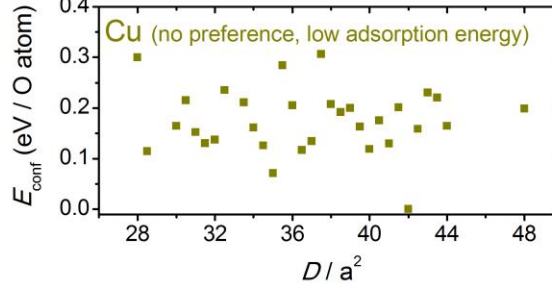
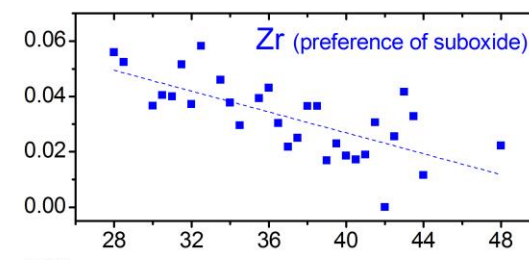
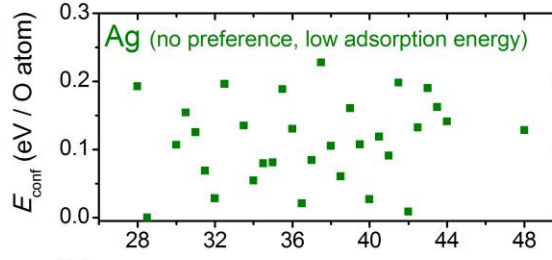
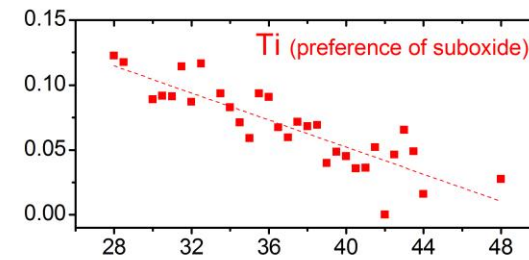
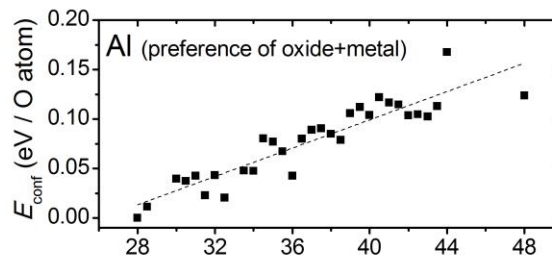
Například v rámci studia reaktivního naprašování oxidů lze pro částečně zoxidovaný (otrávený) terč spočítat

- adsorpční energii O atomů E_{conf} (\Rightarrow rozprašovací výtěžky)
- její závislost na míře zoxidovanosti (surface coverage θ_{O})
- zda je částečně zoxidovaný povrch tvořen směsí stechiometrického oxidu a kovu, nebo homogénním substechiometrickým oxidem (\Rightarrow vliv na veličiny jako je koeficient emise sekundárních elektronů)

Aplikace na povrch monokrystalů

(vodorovně periodic boundaries, svisle vrstva vakua)

- $E_{\text{conf}} = E_{\text{ads}} - E_{\text{ads_min}}$
pro $\Theta_{\text{O}} = 8/16 = 50\%$
- **Al:**
chce nízké $D \Rightarrow$
oxid + kov
- **Ti, Zr, Hf:**
chce vysoké $D \Rightarrow$
homogenní suboxid
- **Ag, Cu:**
nechce oxidovat vůbec
 \Rightarrow slabá závislost



D : suma kvadratických vzdáleností 8 O atomů

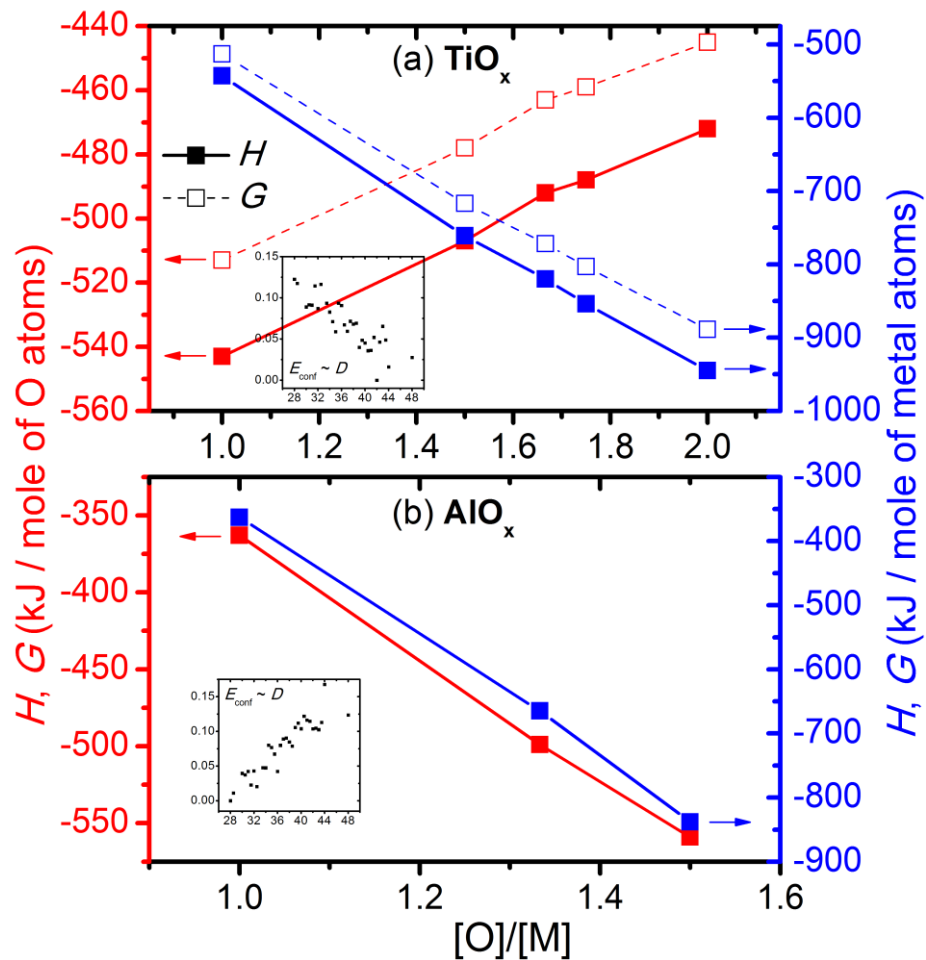
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 121, 225303 (2017)



Relationships between the distribution of O atoms on partially oxidized metal (Al, Ag, Cu, Ti, Zr, Hf) surfaces and the adsorption energy: A density-functional theory study

J. Houska^{a)} and T. Kozak
Department of Physics and NTIS – European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzita 8,
30614 Plzeň, Czech Republic

Souvislost s formovací entalpií MO_x



- TiO_x

dostatek O: H, G na mol Ti klesá s $x \Rightarrow \text{TiO}_2$

nedostatek O: H, G na mol O roste s $x \Rightarrow$
homogenní suboxid

- AlO_x

dostatek O: H na mol Al klesá s $x \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

nedostatek O: H na mol O klesá s $x \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$

Cvičení po 5. přednášce

Nejprve hlavní příkazy pro využití unixového superpočítače

operační systém UNIX

- ssh (např. ssh tarkil.grid.cesnet.cz) přístup na uzel
- ls obsah adresáře (ls -l : včetně podrobností)
- cd změna adresáře
- fromdos odstranění specificky windowsových znaků
- fs lq . povolená velikost a obsazenost adresáře na afs

system pro zadávání výpočtů PBS

- qsub odeslání (typicky: souboru .job) do fronty
- qdel smazání výpočtu
- qstat seznam výpočtů (celá fronta)
- qstat | grep [uživatel] seznam vlastních výpočtů
- qstat -n podrobnosti o výpočtu (na jakém běží uzlu)

Cvičení po 5. přednášce

Případně hromadné příkazy provedené ve všech podadresářích, např. pro spouštění mnoha výpočtů najednou

- `find . -name *.out -delete`
smazání všech (starých) souborů .out
- `find . -name *.job -execdir fromdos "{}" \;`
odstranění windowsových znaků ve všech souborech .job
- `find . -name *.job -execdir qsub "{}" \;`
odeslání všech souborů .job do fronty

Cvičení po 5. přednášce

Stažení pseudopotenciálů pro vodík, např. H.pbe-van_ak.UPF (ultrasoft) a H.pbe-hgh.UPF (norm-conserving)

Soubor .in programu PWscf s počátečními souřadnicemi atomů molekuly H₂

Soubor .job umožňující provedení simulace programem PWscf na superpočítači (v Metacentru)

Provedení simulací (hledání optimální vzdálenosti + energie při velké vzdálenosti), analýza souborů .out (vazebná energie, délka vazby), vliv parametrů výpočtů

Porovnání s experimentem

Modelování pevných látek

přednáška č. 6

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Amorfní struktury - motivace

Amorfní struktura zdaleka není definovaná jen slovem "amorfní" (ani u jednoprvkových materiálů ne)

Příklad 1: amorfní C (nebo C:H) vytváří

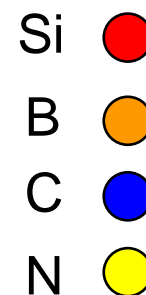
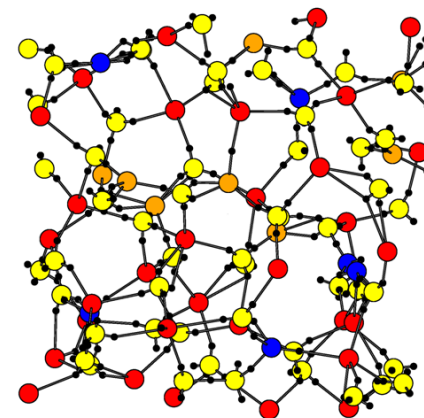
- při vysoké hustotě jednoduché vazby C-C (jako v diamantu)
- při nižší hustotě i dvojně C=C vazby (jako v grafitu)
- při ještě nižší hustotě mnoho C=C a C≡C (jako v polymerech)

Amorfní struktury - motivace

Amorfní struktura zdaleka není definovaná jen slovem "amorfní" (ani u jednoprvkových materiálů ne)

Příklad 2: amorfní $\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$

- poměr N/Si je 54 / 32
- poměr snadno použitelných val. elektronů je dokonce jen $54 \times 3 / 32 \times 4 = 162 / 132$
- poměr vazeb B-N / B-Si je však $23 (14 \times \text{B-N} + 9 \times \text{B=N}) / 1$

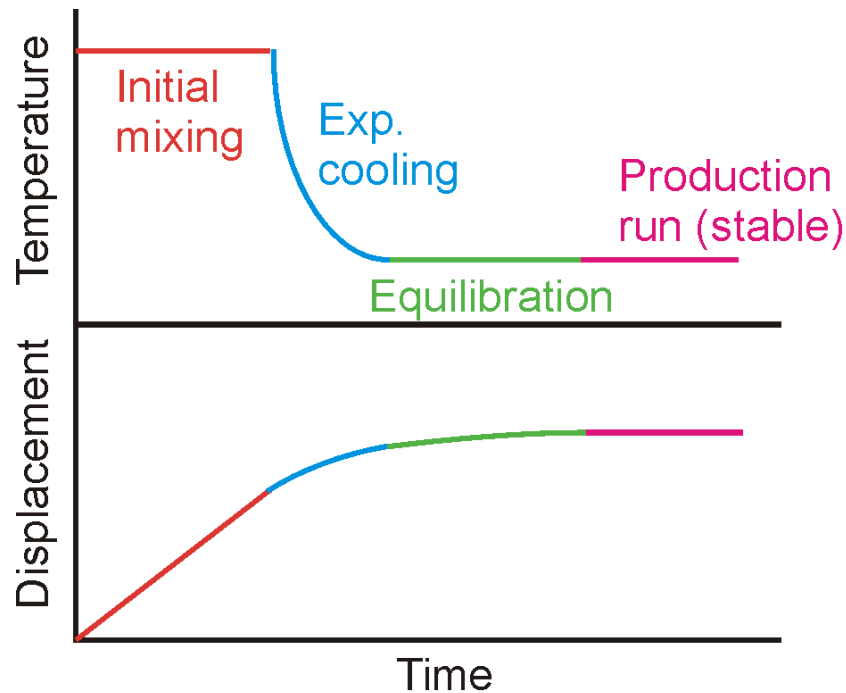
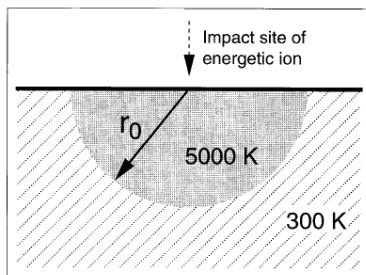


Termodynamicky preferovaná vazebná statistika je tedy velmi daleko od náhodného rozložení atomů v buňce

Jak předpovědět amorfní struktury (liquid-quench algoritmus)

Z teoretického hlediska:
hledání lokálního (!)
energetického minima

Z experimentálního hlediska:
reprodukce dočasného
roztavení povrchu
energetickou částicí



Nejdůležitějším parametrem je čas na zchlazení z
roztaveného stavu na pokojovou / depoziční teplotu

Liquid-quench algoritmus

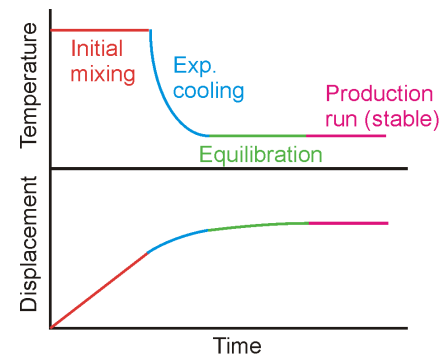
(krok 1 v programu CPMD - Initial mixing)

Nejprve náhodné startovní rozmístění atomů v buňce
(člověkem zavedená náhodnost v sekci ATOMS + příkaz
RANDOMIZE COORDINATES) a optimalizace vlnové funkce

&CPMD

```
OPTIMIZE WAVEFUNCTION  
INITIALIZE WAVEFUNCTION ATOM  
QUENCH IONS ELECTRONS  
Timestep  
7.0  
MAXSTEP  
200  
STORE  
50  
EMASS  
200.  
RANDOMIZE COORDINATES  
0.5  
&END
```

*sekce SYSTEM, DFT, ATOMS všude stejné
(viz přednáška č. 4)*



Liquid-quench algoritmus

(krok 1 v programu CPMD - Initial mixing)

Pak přidělení náhodných startovních rychlostí (příkaz TEMPERATURE) a vlastní Initial mixing

&CPMD

MOLECULAR DYNAMICS

RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES LATEST

TEMPERATURE

6000

NOSE IONS

6000 1250

NOSE ELECTRONS

0.06 45000

NOSE PARAMETERS

4 4 4 1 3 3

TIMESTEP

3.0

MAXSTEP

27600

STORE

50

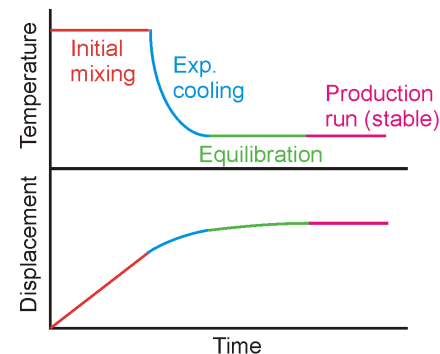
EMASS

200.

TRAJECTORY XYZ SAMPLE

50

&END



Liquid-quench algoritmus

(krok 2 v programu CPMD - Exponential cooling)

27600 kroků (2 ps) rozděleno na (např.) 69 schůdků po 400 krocích

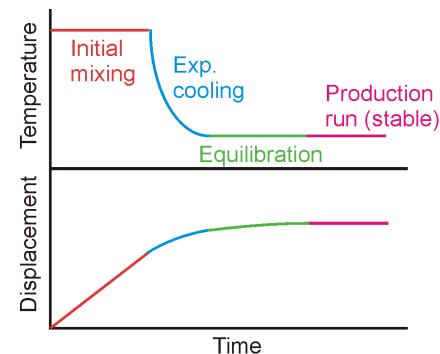


69 postupně klesajících teplot



69 postupně spuštěných vstupních souborů (ukázán jeden z nich)

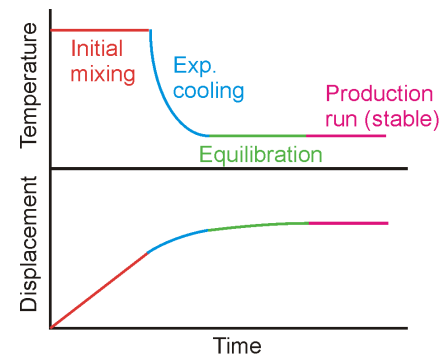
```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE LATEST
TEMPCONTROL IONS (tentokrát nikoliv Nose-Hoover thermostat ale rescaling teploty,
2551 255           pokud uteče o víc než 10%)
NOSE ELECTRONS
0.0255 45000
NOSE PARAMETERS
4 4 4 1 3 3
TIMESTEP
3.0
MAXSTEP
400
STORE
50
EMASS
200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
50
&END
```



Liquid-quench algoritmus

(krok 3 v programu CPMD - Equilibration)

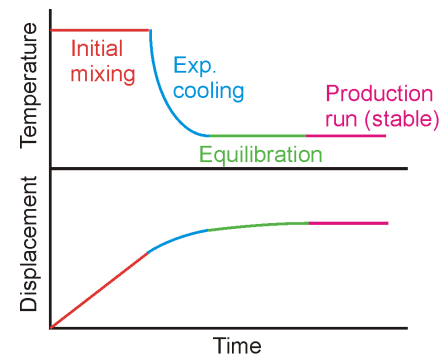
```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE LATEST
NOSE IONS
  450 1250
NOSE ELECTRONS
  0.0045 45000
NOSE PARAMETERS
  4 4 4 1 3 3
TIMESTEP
  3.0
MAXSTEP
  27600
STORE
  50
EMASS
  200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
  50
&END
```



Liquid-quench algoritmus

(krok 4 v programu CPMD - Production run)

```
&CPMD
MOLECULAR DYNAMICS
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEE NOSEP LATEST
NOSE IONS
  450 1250
NOSE ELECTRONS
  0.0045 45000
NOSE PARAMETERS
  4 4 4 1 3 3
TIMESTEP
  3.0
MAXSTEP
  6900
STORE
  50
EMASS
  200.
TRAJECTORY XYZ SAMPLE
  50
DIPOLE DYNAMICS WANNIER SAMPLE
  50
WANNIER OPTIMIZATION
WANNIER REFERENCE
  0.0 0.0 0.0
&END
```

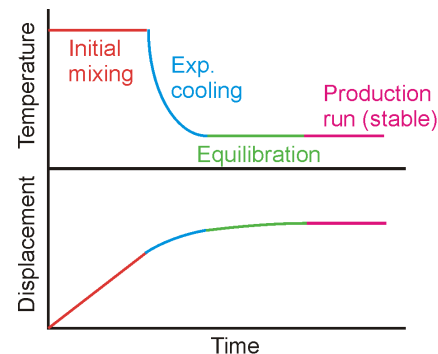


Liquid-quench algoritmus

(krok 4 v programu CPMD - Production run)

Production run lze přerušovat výpočty vlastností, např. elektronové struktury (nebo pro ten účel během výpočtu ukládat soubory RESTART.1 - RESTART.N)

```
&CPMD
KOHN-SHAM ENERGIES
100
COMPRESS READ WRITE
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES LATEST
LANCZOS DIAGONALISATION ALL
LANCZOS PARAMETER ALL
200 6 78 0.00000001
&END
```



Rychlost chlazení

Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon

N. A. Marks
 Australian Nuclear Science and Technology Organisation, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia
 (Received 12 February 1997)

300 K and is connected to a heat bath at the same temperature. The spike and substrate are modeled as an isotropic and homogeneous medium with thermal properties appropriate for *ta-C*. This description of the system as a continuum ignores the discrete nature of the substrate. Consequently the spike lifetimes obtained from the heat diffusion equation will slightly underestimate the experimental situation where the potential energy associated with structural disorder can be converted back to kinetic energy.

The heat diffusion equation has the familiar form

$$\nabla^2 T = \frac{c\rho}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

where c is the heat capacity, ρ is the density, and κ is the specific thermal conductivity. A solution $T(r,t)$ is sought which satisfies this equation and the boundary conditions

$$T(r,0) = \begin{cases} 5000 \text{ K}, & r < r_0, \\ 300 \text{ K}, & r > r_0, \end{cases} \quad (2)$$

$$T(r,\infty) = 300 \text{ K}. \quad (3)$$

Solving Eq. (1) by separation of variables yields the solution

$$T(r,t) = T_0 + \Delta T \frac{k}{\sqrt{t}} \int_0^{r_0} dr' r'^{3/2} e^{-(k/2)(r^2+r'^2)} I_{1/2}(krr'), \quad (4)$$

where $k = 0.5 \times c\rho/\kappa$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\Delta T = 4700 \text{ K}$, and $I_{1/2}$ is the Bessel I function of order $\frac{1}{2}$. The integral was evaluated numerically for each value of r and t using the Mathematica package.

The values of the quantities κ and c were obtained from Morath *et al.*¹² who used a picosecond pump-probe technique to measure the thermal properties of *ta-C*. At a temperature of 300 K they measured a thermal conductivity κ of $5\text{--}10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. These calculations use the average value, $7.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, for the thermal conductivity of *ta-C*. Morath *et al.* also calculated the Debye temperatures of the film and found it lay in the range $1550\text{--}2000 \text{ K}$. Since the main temperatures of interest lie above this range, the calculations use the Dulong and Petit value of $3R$ for the heat capacity. The value used for the density ρ is 3 g/cc , the standard value for *ta-C*. In assuming these values of c and κ it is recognized that, in general, these quantities are temperature dependent. However, this model of the thermal spike does not seek to describe in quantitative detail every aspect of the thermal spike. Rather, the aim is to obtain a physically reasonable estimate of the time it takes for the thermal spike to cool.

The initial radius of the spike was estimated by equating the ion energy E_{ion} with the amount of kinetic energy in a hemisphere of radius r_0 at a temperature of 5000 K. With the thermal energy kT at 5000 K corresponding to 0.42 eV/atom , the relationship between r_0 and the ion energy is

$$\frac{E_{\text{ion}}}{0.42} = \rho^* \frac{2}{3} \pi r_0^3, \quad (5)$$

where E_{ion} is the ion energy in eV, and ρ^* is the number density. In the case of *ta-C*, where $\rho^* = 1.50 \text{ atoms/\AA}^3$, the

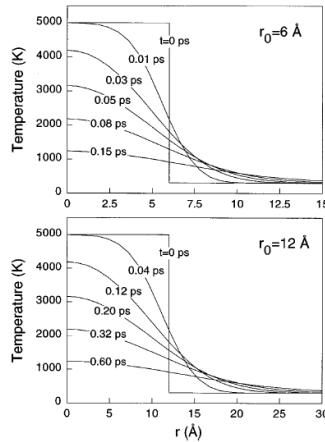


FIG. 2. Temperature profiles calculated by the analytic model for two thermal spikes in *ta-C*. The initial radius of the spikes are 6 and 12 Å, corresponding to regions containing 68 and 540 atoms, respectively.

impact of a 100 eV ion produces a thermal spike of radius 9 Å. It should be noted that for ion energies $\geq 100 \text{ eV}$ electronic losses become significant and the amount of kinetic energy available to the spike is less than E_{ion} . Consequently, the radius calculated using Eq. (5) will be a slight overestimate for large spikes, and the solutions obtained from the heat diffusion equation will represent an upper bound of the experimental value.

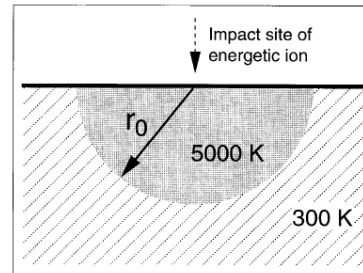
III. RESULTS

A. Analytic model of thermal spike cooling

Figure 2 shows the spatial temperature profile as a function of time for two thermal spikes in *ta-C*. The initial spike radii are 6 Å and 12 Å, which correspond to spikes containing 68 atoms, and 540 atoms, respectively. These two spikes represent approximate upper and lower limits for typical thermal spikes in *ta-C*, as the ion energy suitable for producing *ta-C* lies in the range 40–400 eV. As would be expected, the thermal spikes cool quickly, with the extremity of each spike cooling more rapidly than the center. After less than a picosecond, the temperature at the center of each spike is below 1000 K and any diffusion or rearrangement associated with the high initial temperatures has ceased. Due to its larger size, the 12 Å spike takes four times longer to cool.

When comparing thermal spikes the most important quantity is not the overall cooling rate, but the time that the spike

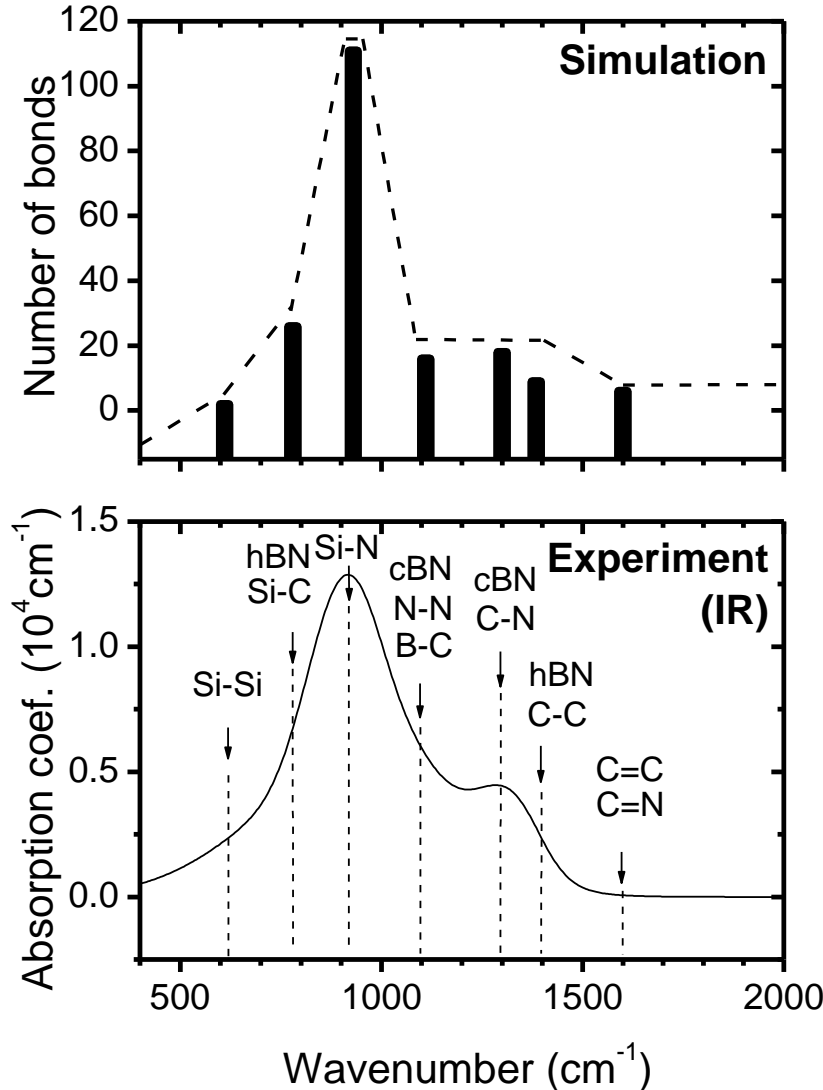
1) Pro známou tepelnou difuzivitu lze řešit analyticky: např. max. desetiny ps (stovky fs) pro tepelnou difuzivitu uhlíku



Rychlost chlazení

2) Lze zkoumat jaká hodnota dobře odpovídá experimentu (také konzistentní s desetinami ps)

Ukázka pro $\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ a 0.5 ps



Rychlost zchlazení

3) Z jiného hlediska: známe-li jednu "rozumnou" hodnotu (např. 0.5 ps pro lehké prvky - viz výše), je nutno si uvědomit že těžší atom \Rightarrow

menší pohyblivost ($\sim M^{-1/2}$) \Rightarrow

delší čas nutný pro dosažení "stejně dobrého" lokálního minima

Ukázka pro ZrBCN (místo SiBCN):

potřebujeme 1.0-1.5 ps (místo 0.5 ps)

Ab initio modeling of complex amorphous transition-metal-based ceramics

J Houska and S Kos

Department of Physics, University of West Bohemia, Univerzitní 22, CZ-30614 Plzeň, Czech Republic

E-mail: jhouska@fyz.zcu.cz

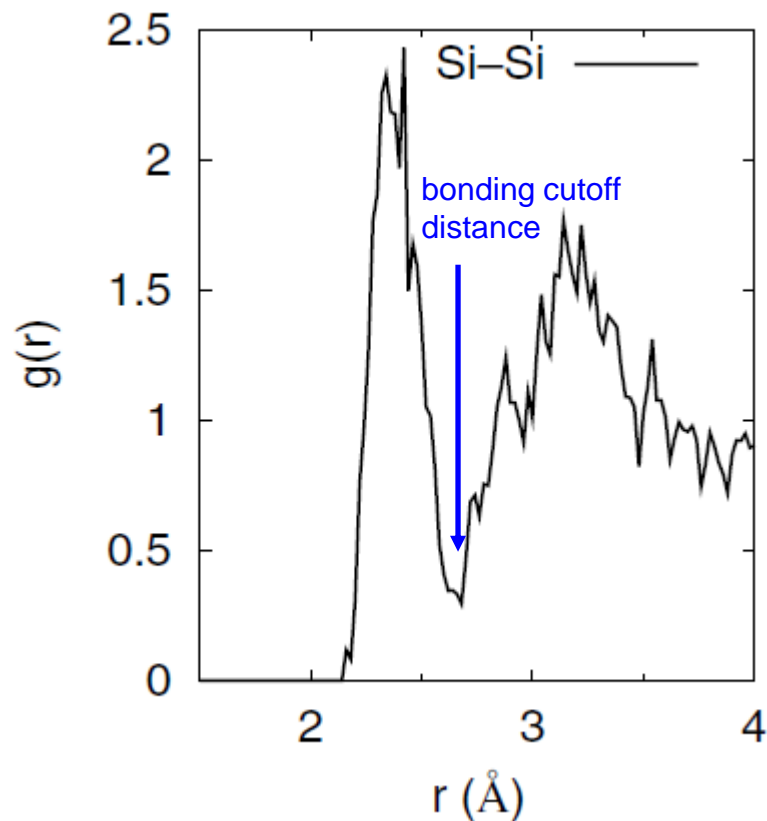
J Houska and S Kos

Table 2. Numbers of bonds (per the 100-atom simulation cell) for ZrSiN sample of composition $Zr_{18}Si_{30}N_{52}$ and total energy (relative to the bottom line of the table). The sample was simulated using the liquid-quench algorithm. The length of the cooling ranged from 0.5 to 2 ps.

Cooling time (ps)	Zr-Zr	Zr-Si	Zr-N	Si-Si	Si-N	N-N	<i>E</i> (meV/atom)
0.5	0	12	80	10	86	8	90
1.0	1	10	76	7	90	9	127
1.5	1	11	76	4	101	3	9
2.0	0	9	82	8	96	3	0

Vazebné statistiky

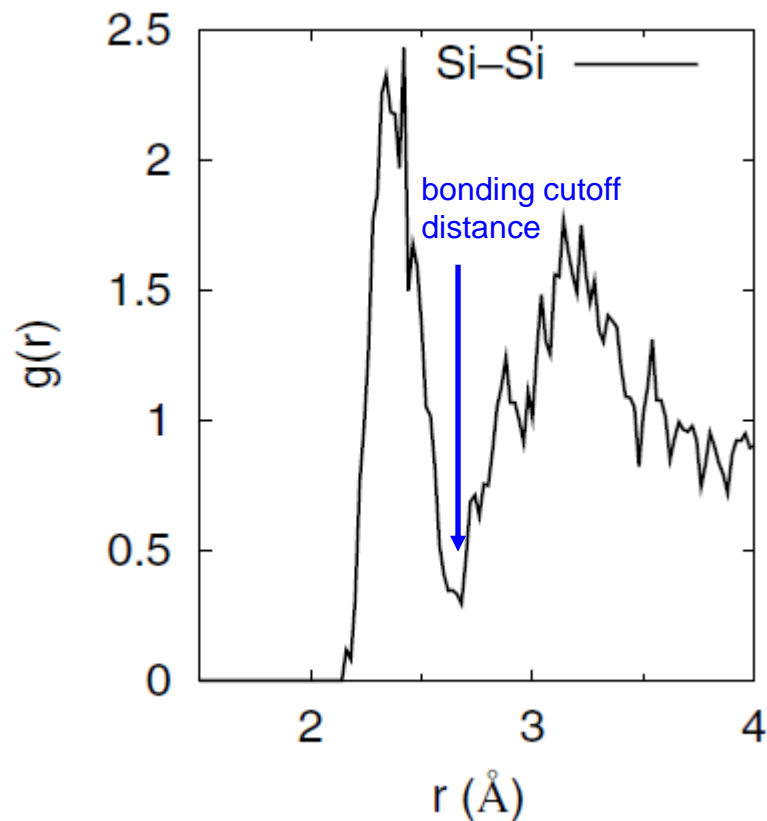
První přiblížení: pro každou dvojici prvků zkonstruujeme závislost četnosti na vzdálenosti (radial distribution function, pair correlation function, PCF) a předpokládáme vazby mezi dvojicemi uvnitř prvního píku



Vazebné statistiky

Problém 1: první a druhý pík se často trochu překrývá
(závislost nepadá až k nule)

Problém 2: takto nezjistíme bond order (C-C/C=C/C≡C)



Vazebné statistiky

Problém 3: mapa elektronové hustoty ukazuje, že v amorfních látkách mohou být atomy vázány ($\text{Si}_1\text{-Si}_2$) a být přitom dále od sebe než jiné atomy stejného druhu ($\text{Si}_2\text{-Si}_3$) které vázány nejsou

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 165–173

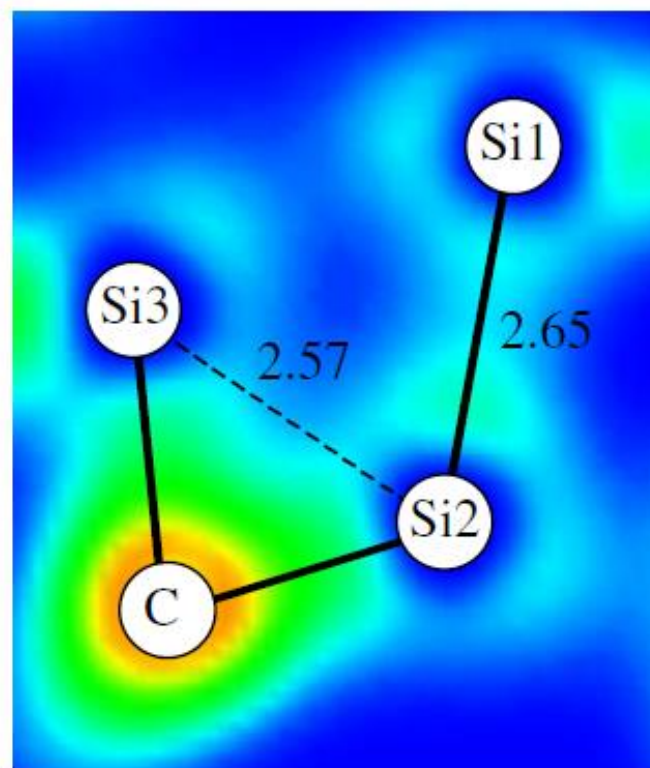
PII: S0953-8984(03)38930-1

Wannier function analysis of silicon–carbon alloys

P Fitzhenry, M M M Bilek, N A Marks, N C Cooper and D R McKenzie

School of Physics, The University of Sydney, NSW 2006, Australia

Potřebujeme ovšem postup který jde automatizovat ...
ne malovat obrázek pro každou dvojici atomů



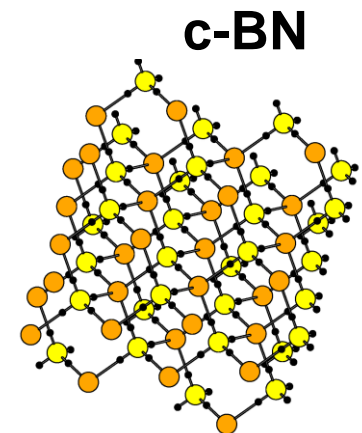
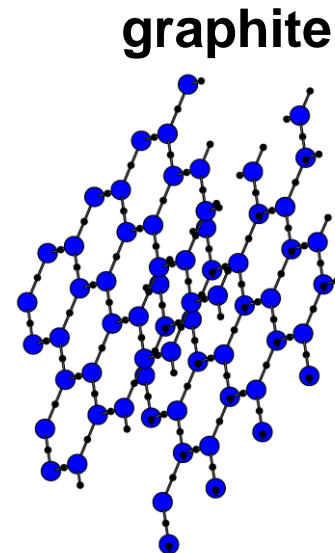
Wannierovy funkce - připomenutí

U krystalických materiálů Wannierova centra jen zlepšovala vizualizaci, teď je teprve oceníme

Připomenutí: "těžiště elektronových obláčků"

$$x_m = -L_x/2\pi \operatorname{Im} \ln \langle w_m(\mathbf{r}) | e^{-2\pi x/L_x} | w_m(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{obdobně pro } y, z)$$

Souřadnice jednotlivých center jsou ekvivalentem souřadnic jednotlivých elektronů (spárované spiny: dvojic elektronů)



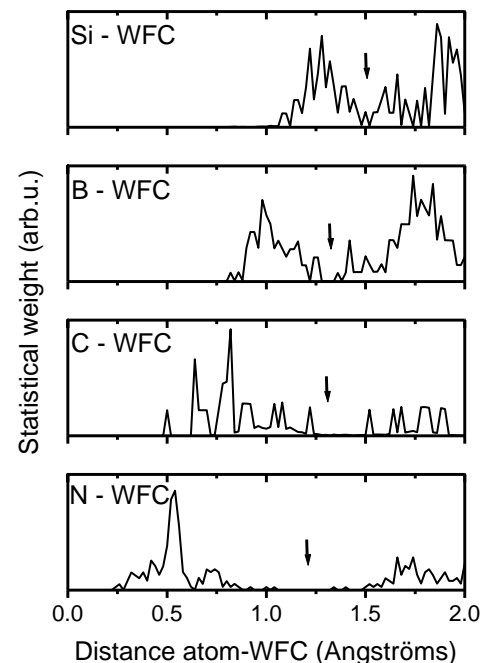
Wannierovy funkce - využití

Pro jednoduchost předpokládejme kovalentní vazby
(vazba mezi atomy \Leftrightarrow elektronová hustota na spojnici atomů)

Přechod od PCF prvek-prvek k PCF prvek-WFC
(centra maximálně lokalizovaných Wannierových funkcí),
asociované jsou opět dvojice uvnitř prvních píků

Z výše uvedených

- Problém 1 v praxi zmenšují
- Problém 2 řeší zcela
- Problém 3 řeší zcela

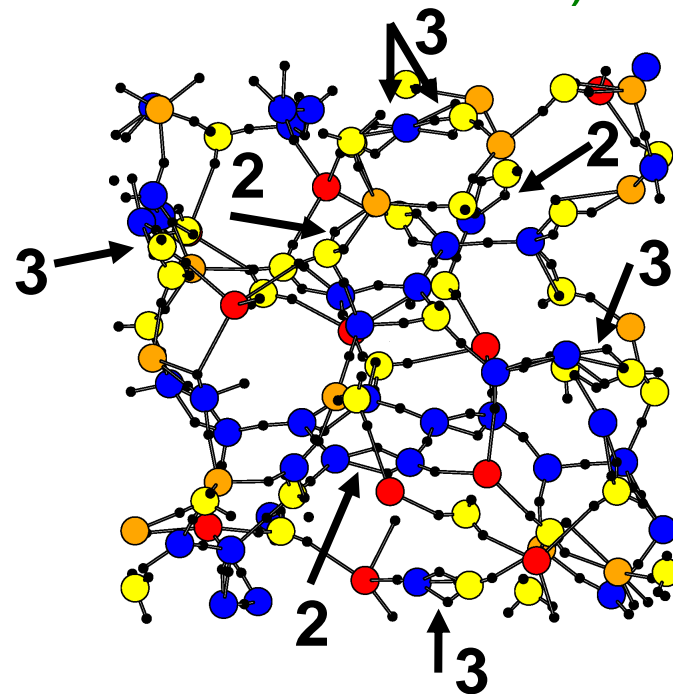
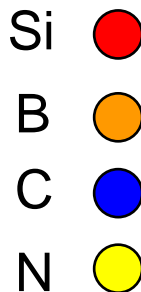


Wanierovy funkce - interpretace

WFC asociované s 1 atomem: lonepairs ($1 \times N$, $2 \times O$, $4 \times Ar$)

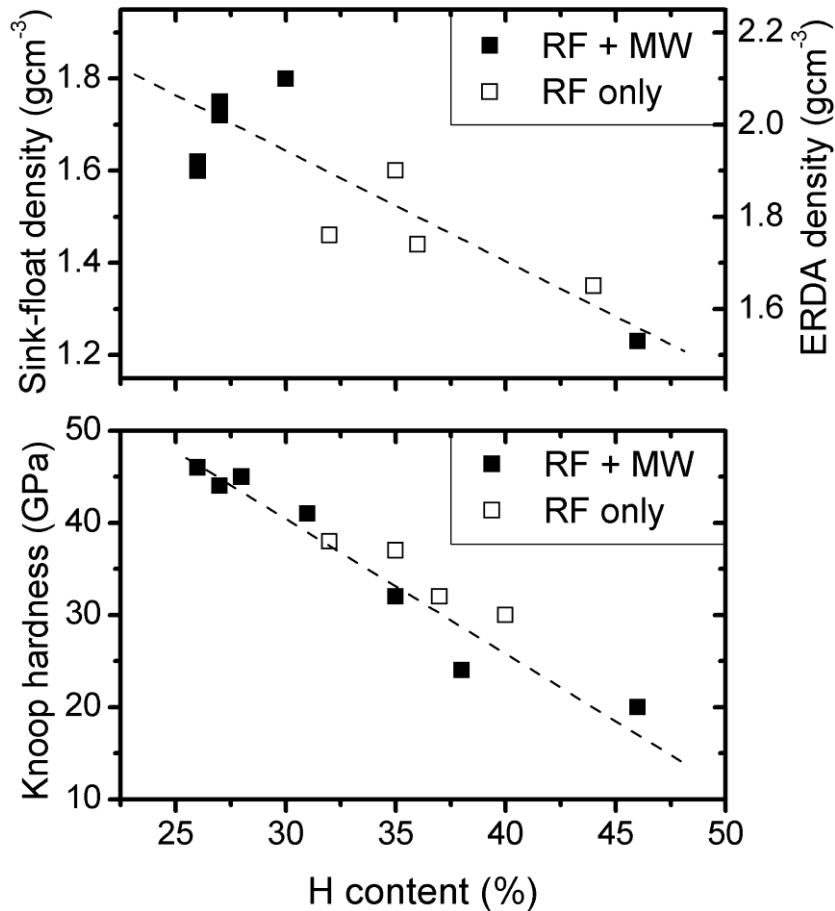
WFC asociované s 2 atomy: - jednoduchá vazba
- část dvojně/trojně vazby

WFC asociované s 3 atomy: 3-atom bonds
(řídké, ale z chemie známé)



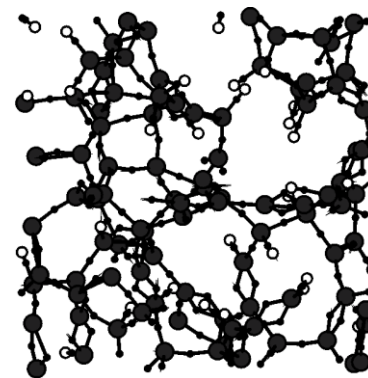
Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



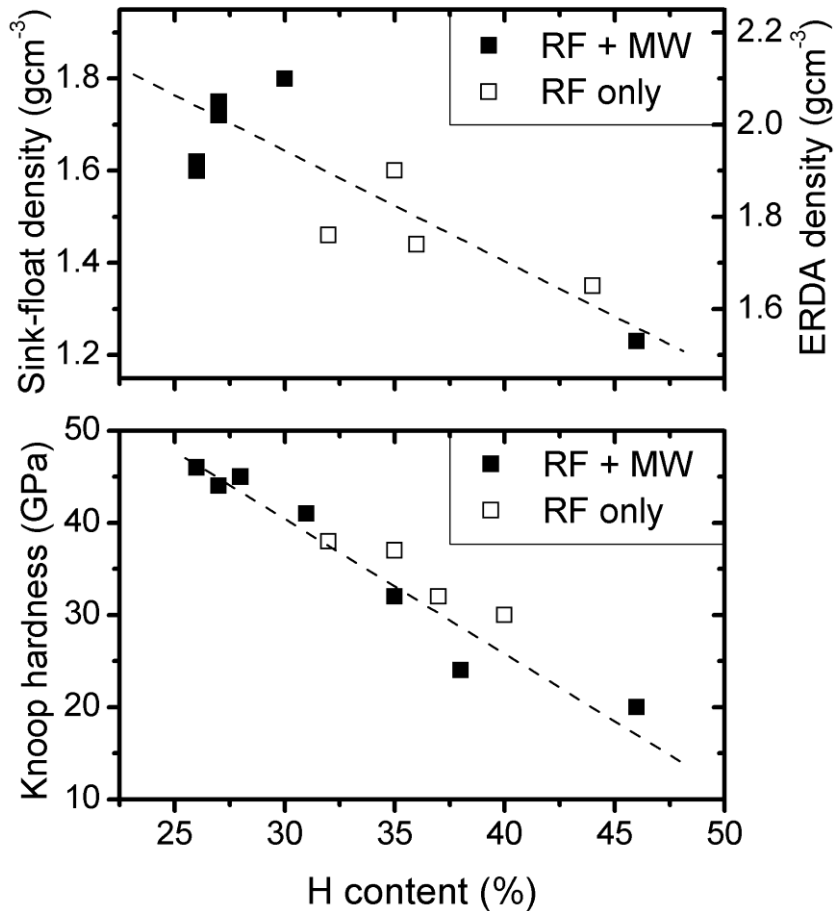
Sledované veličiny

- Koordinační čísla uhlíkových atomů
- Řád vazeb, tj. poměry C-C / C=C / C≡C

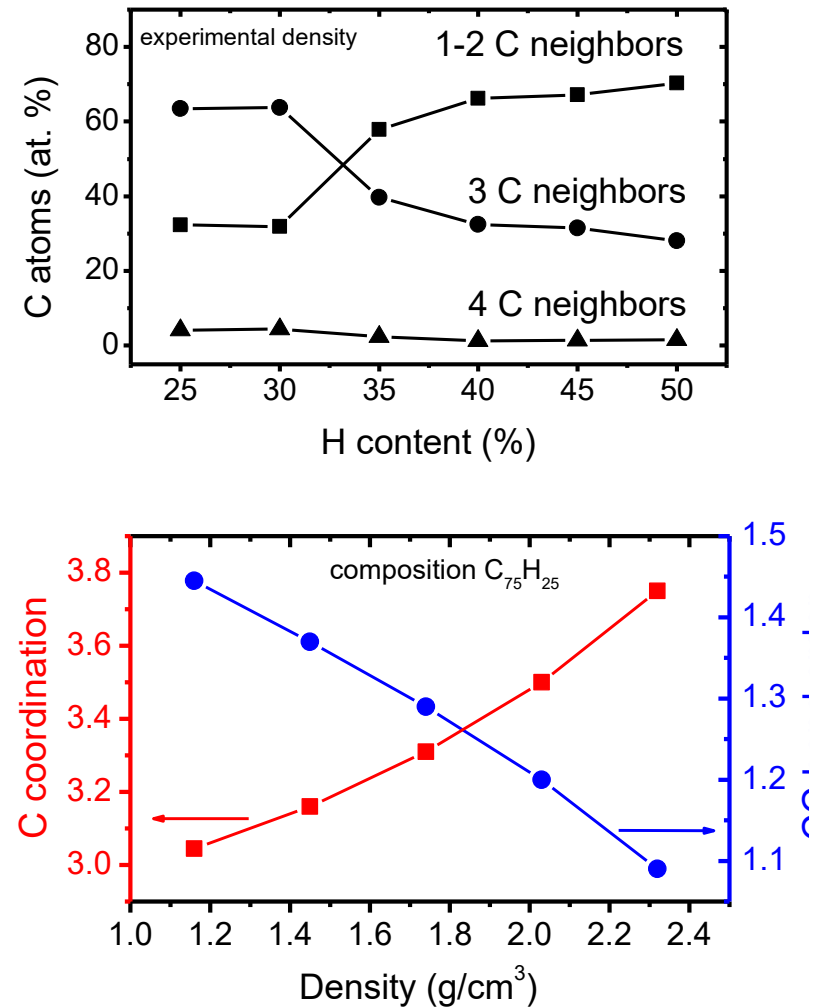


Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



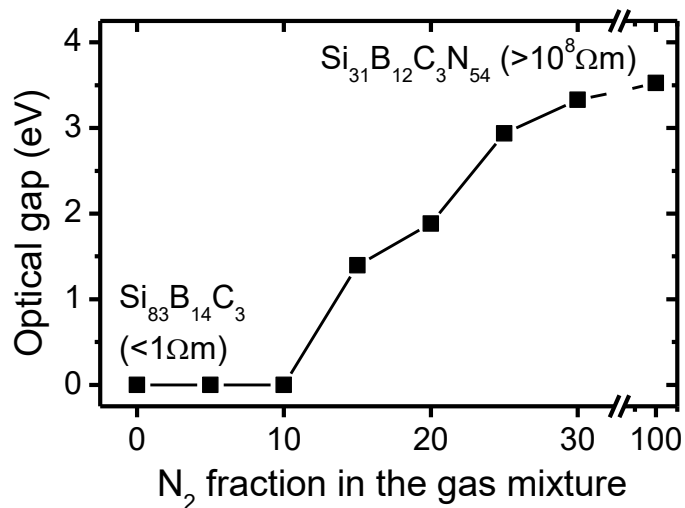
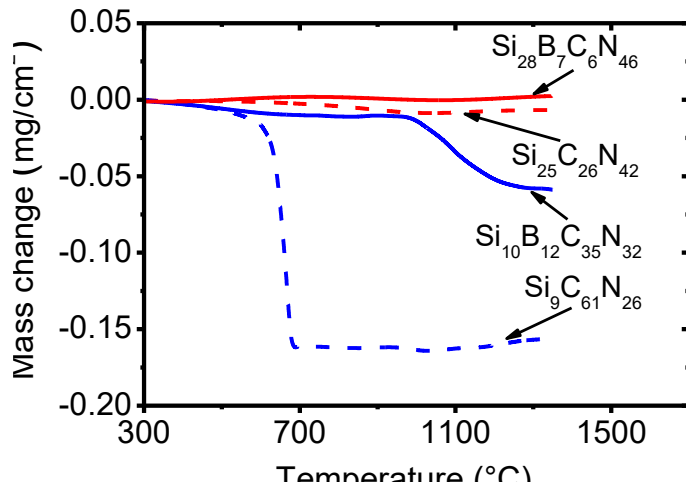
Simulace



[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



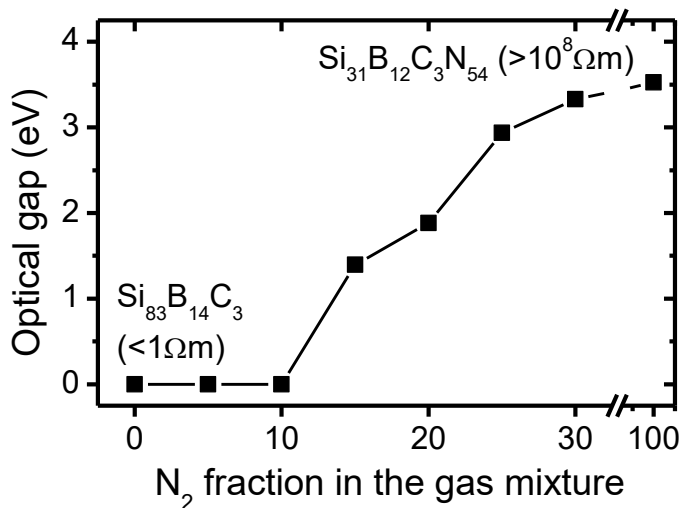
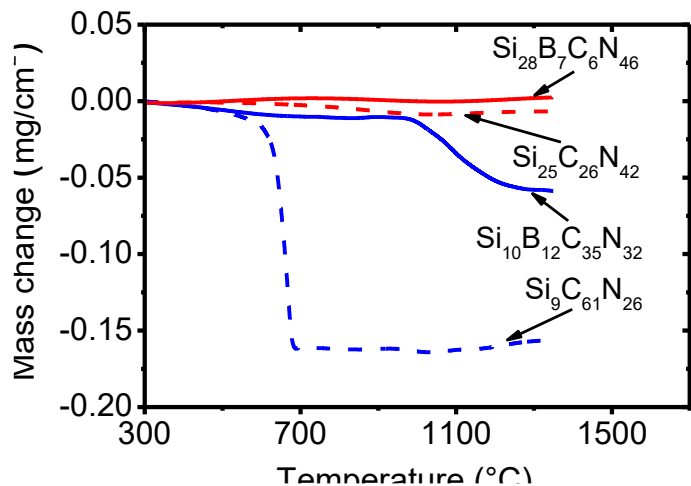
Sledované veličiny

(ty specifické pro multiprvkové materiály)

- Vazebné preference jednotlivých prvků
- Segregace prvků nebo binárních/ternárních složek v kvaternárním materiálu

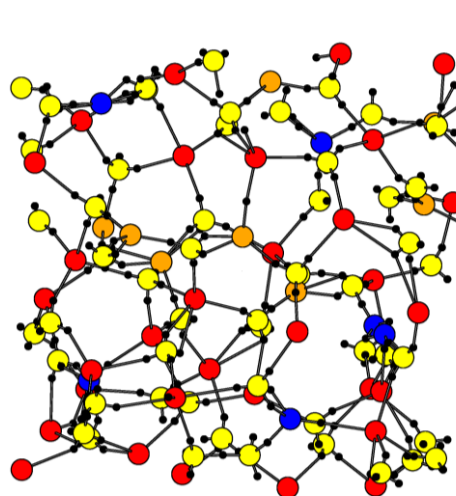
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



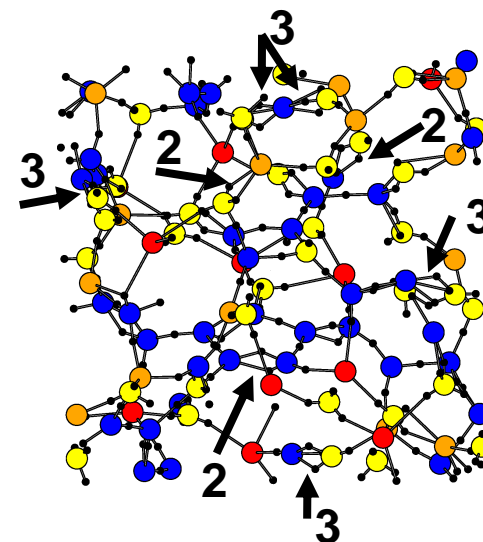
Simulace (vliv poměru Si/C)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah Si
jednoduché vazby Si-N
⇒ vysoká koordinace

*(průhlednost, tepelná
stabilita, tvrdost)*



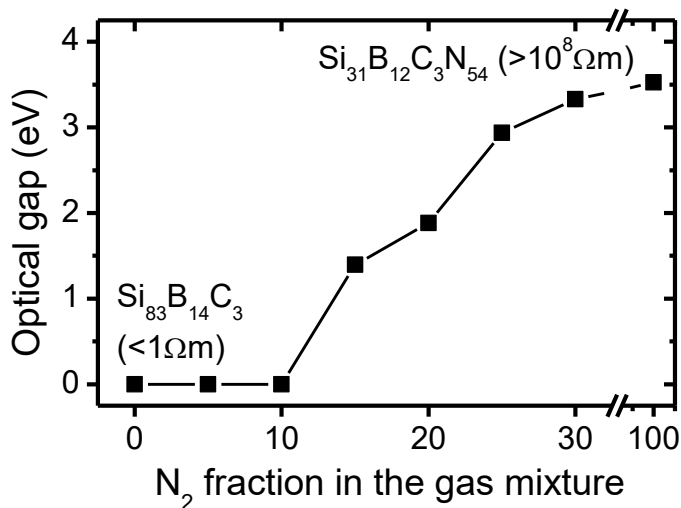
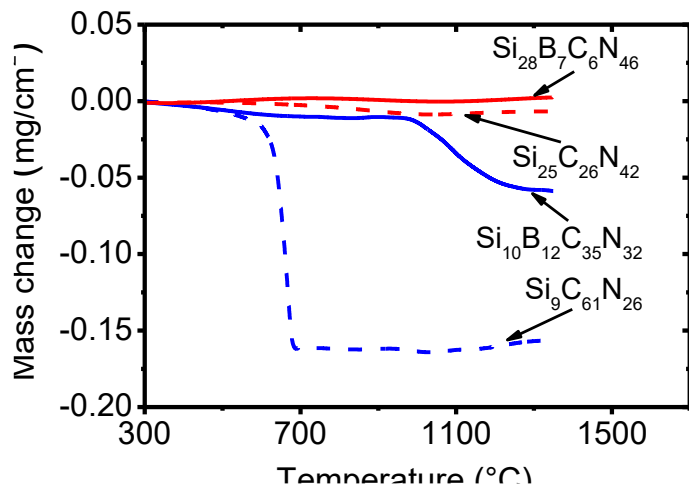
Vysoký obsah C
dvojně C=N, C=C a
B=N, a trojně C≡N
⇒ nízká koordinace

*(elektrická vodivost,
nízké tření)*

[J. Houska et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 25, 1411 (2007)]

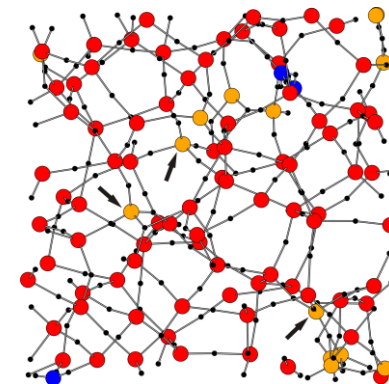
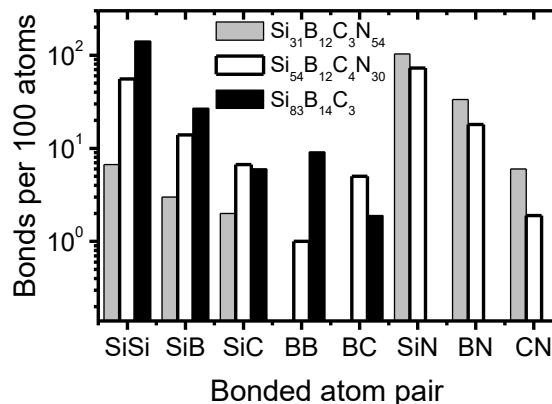
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



Simulace (vliv obsahu N)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah N

- homogenní síť
- vysoká afinita B k N
- heteropolární vazby ⇒ široký zakázaný pás

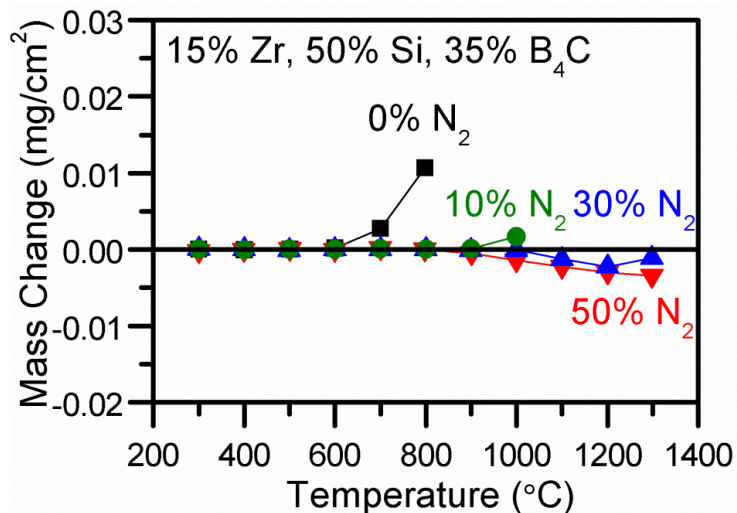
žádný N (SiBC)

- segregace zón bohatých na B (viz BB vazby!)
- koordinace 4 (ne 3) atomů B v a-Si

[V. Petrman, J. Houska et al., Acta Mater. 59, 2341 (2011)]

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



Sledované veličiny

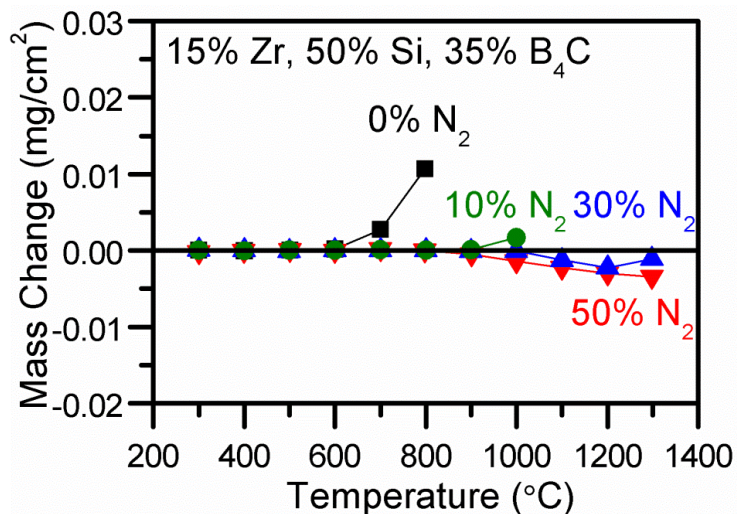
(ty specifické pro
přechodové kovy)

- Příspěvek kovových (ne kovalentních) vazeb

- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

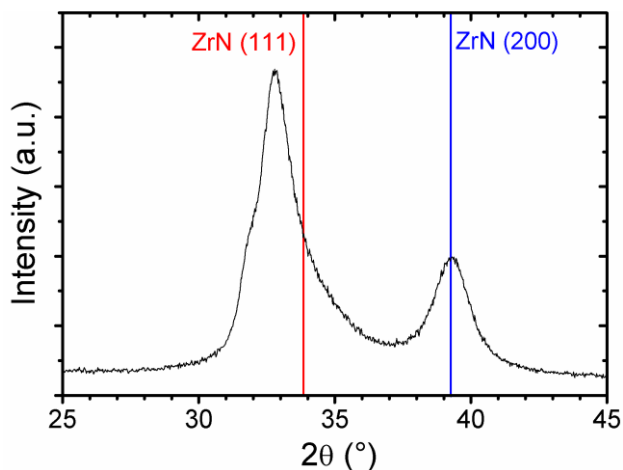
Simulace

material	metallic bonds		WFs spread	resistivity
	no Zr	all	(Å)	(Ωm)
Zr ₈ B ₃₅ C ₈ N ₄₉	0	3	1.76	1.2 x 10 ⁶
Zr ₁₅ B ₅₀ C ₁₃ N ₂₂	8	28	2.11	2.9 x 10 ⁻⁶
Zr ₂₄ B ₂₁ C ₆ N ₄₉	0	15	1.97	8.5 x 10 ³
Zr ₄₀ B ₃₂ C ₈ N ₂₀	0	53	2.57	1.7 x 10 ⁻⁶

- **Kovové vazby**
 - většinou zahrnují Zr
 - Jejich obsah však záleží na obsahu N, ne Zr
- **Indikátor pohyblivosti elektronů:** velikost prostoru který zaujímají (kde mají vysokou pravděpodobnost výskytu): WFs spread

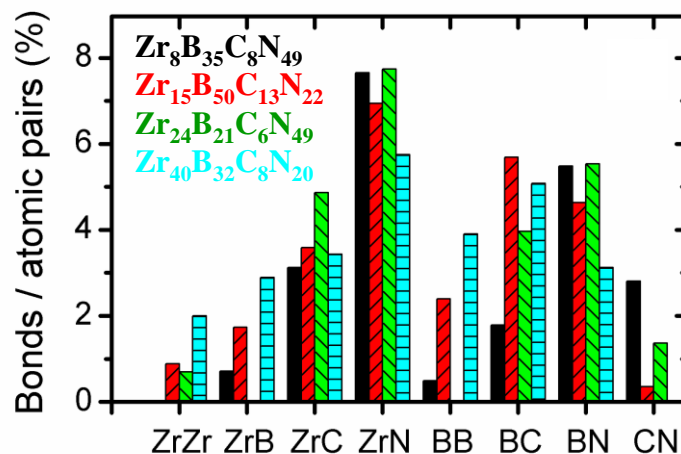
Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost
- Tvrdost
 - při nízkém obsahu Zr: do 27 GPa
 - při vysokém obsahu Zr: 37 GPa

Simulation



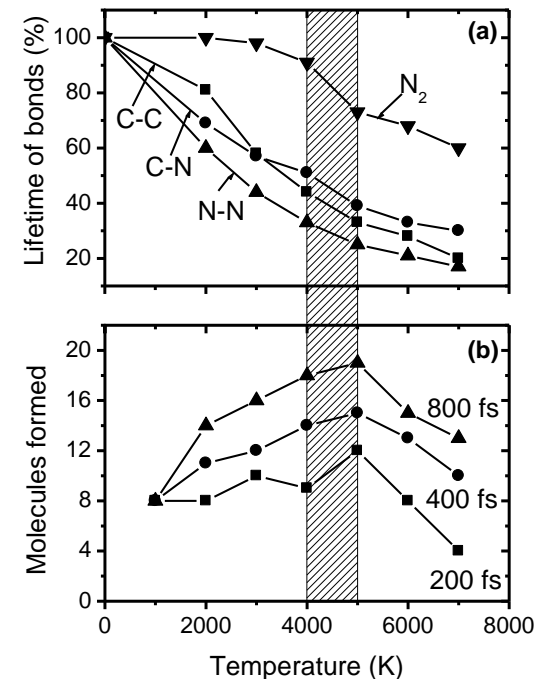
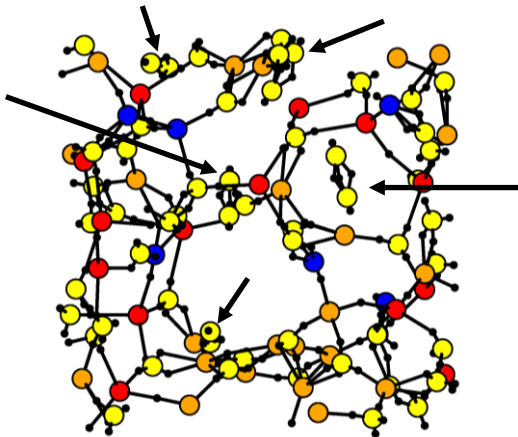
- Užitečné kritérium: poměr skutečného počtu vazeb a počtu vytvořitelných vazeb (dvojic atomů)
- Silná preference tvořit vazby Zr-N
↓
- Při vysokém obsahu Zr (40%): tvrdý nanokompozit obsahující (200) ZrN and (111) ZrBN

Speciální případ 1: N₂ molekuly

Vznik N₂ molekul během zchlazování je podpořen tím, že trojné vazby N≡N jsou stabilní už za teplot kdy je zbytek materiálu ještě roztaven

Experimentálně N₂ nepozorovány (na KFY, podezřele vysoké obsahy N v literatuře nechme stranou) - utečou do atmosféry, ale to při simulaci nemohou (periodické okrajové podmínky)

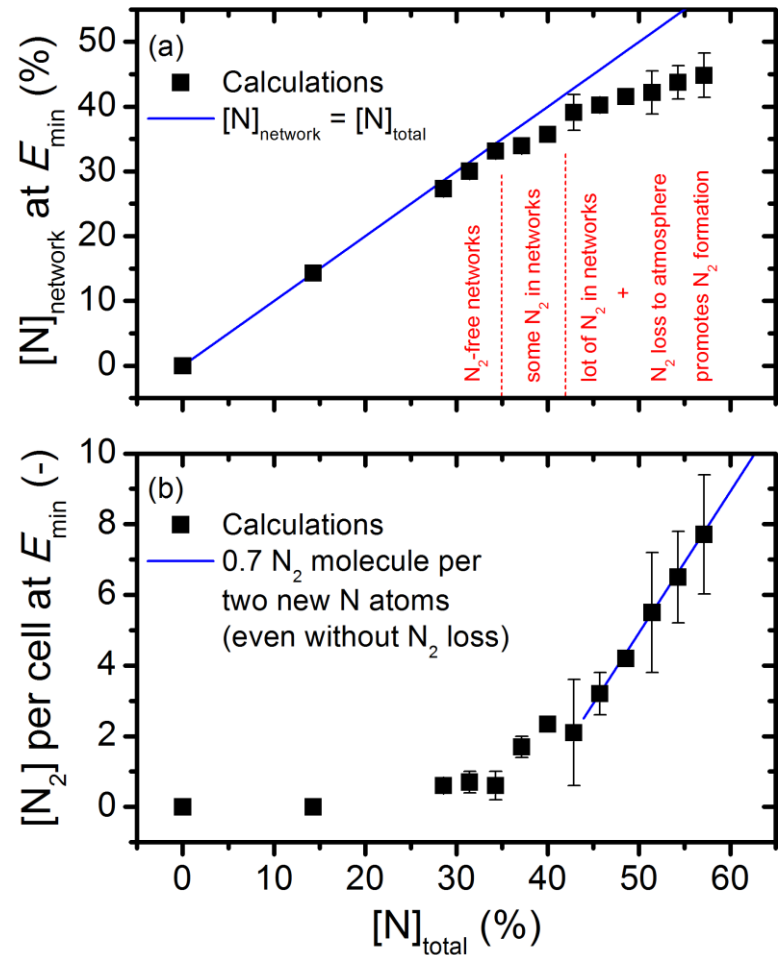
Pokud je jev kvantitativně významný (vysoký obsah N, nízká hustota), je třeba začít s přebytkem N a N₂ manuálně vyndavat



Speciální případ 1: N₂ molekuly

Vznik N₂ molekul během zchlazování je podpořen tím, že trojné vazby N≡N jsou stabilní už za teplot kdy je zbytek materiálu ještě roztaven

Vznikání N₂ omezuje maximální stabilní obsah dusíku v amorfních materiálech typu CN_x (max. ≈42%, viz obrázek), SiCN, SiBCN



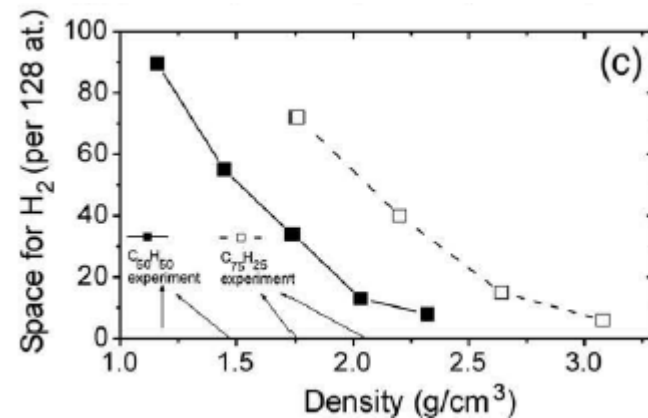
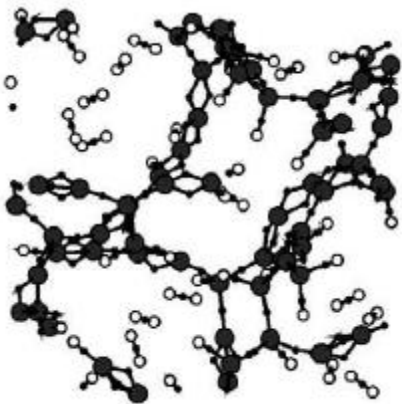
[J. Houska et al., Acta Mater. 174, 189 (2019)]

Speciální případ 2: H₂ molekuly

Vznik H₂ molekul během chlazení není příliš intenzivní (na rozdíl od N₂)

H₂ molekuly však mohou přiletět z plazmatu a v materiálu zůstat ("unbonded hydrogen") - pórů kam se malé H₂ molekuly vejdou je tam (v širokém rozsahu exp. hustot) dostatek

- Možnost zahrnout je do simulace (přítomny od začátku chlazení)
- Možnost analyzovat (po skončení simulace) objem pórů kam se potenciálně vejdou



Speciální případ 3: inertní Ar

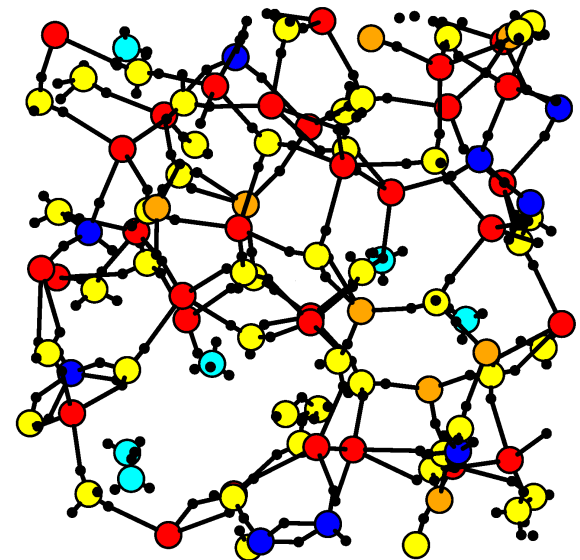
H_2 (nebo He) se vejdou do malých pórů které v materiálu tak jako tak jsou, zbytek struktury proto moc neovlivní.

Velké implantované atomy Ar sedí ve velkých pórech, vytvořených kvůli nim. Zbytek struktury proto mohou ovlivnit.

Vysoký obsah Ar \Rightarrow homogenní struktura

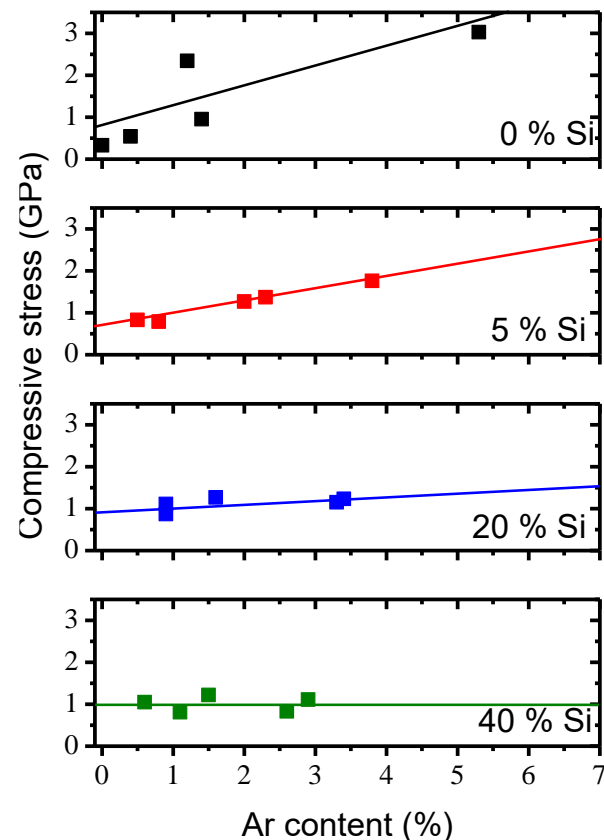
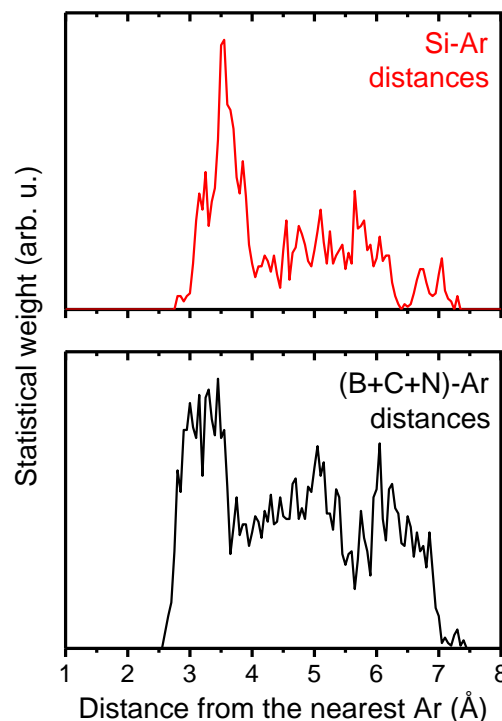
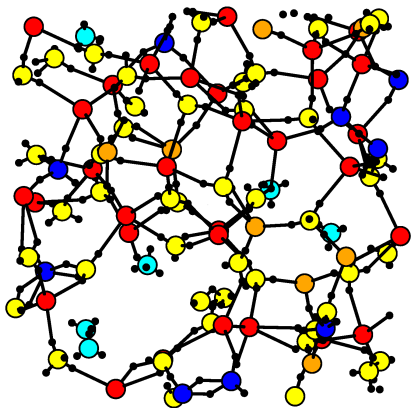
Nízký obsah Ar \Rightarrow zóny blízko a daleko od Ar \Rightarrow větší vliv

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snažší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí kterou by jinak zůsobil implantovaný Ar)



Speciální případ 3: inertní Ar

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snažší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí, kterou by jinak způsobil implantovaný Ar)



[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

Uspořádání amorfních struktur

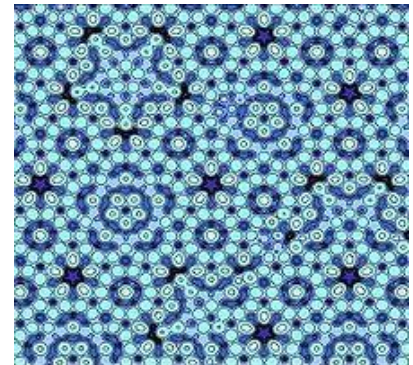
Uspořádání na dlouhou vzdálenost - translační symetrie

- jen u krystalů

Uspořádání na dlouhou vzdálenost - rotační symetrie

- u většiny krystalů

- u kvazikrystalů (které translační symetrii nemají): populární kuriozita (včetně Nobelovy ceny), ale i po desetiletích s nulovým praktickým využitím



Uspořádání na krátkou vzdálenost (preferované délky vazeb, preferovaná kordinační čísla, atd.) je v amorfních i krystalických materiálech podobné (rozdíly jsou ve stejném řádu jako mezi různými krystalickými fázemi)

Existuje něco jako **uspořádání na střední vzdálenost**?

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

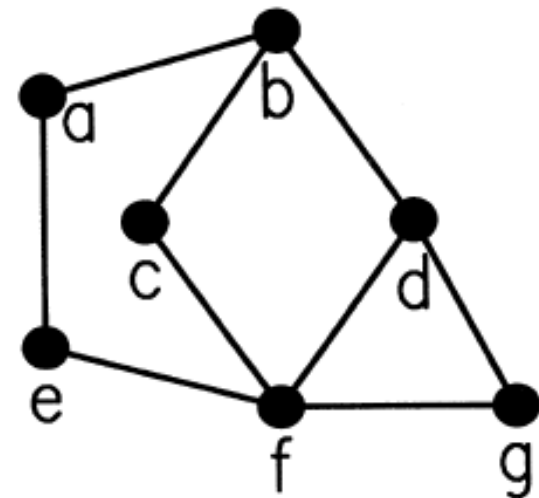
Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

2D příklad: SP rings jsou

- abcfea
- abdfea
- bdfcb
- dgfd

SP rings nejsou

- bdgfcb (existuje zkratka mezi d-f)
- abdgfea (existuje zkratka mezi b-f i mezi d-f)



[D.S. Franzblau, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

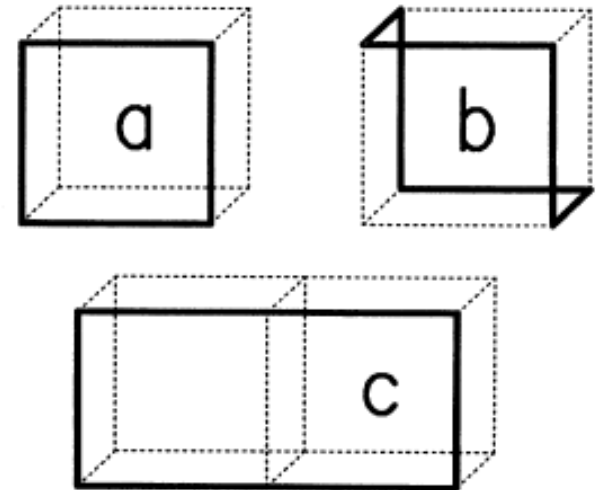
Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

3D příklad: v prosté kubické mřížce jsou jediné SP rings

- délky 4 na obr. (a); tři na atom a
- délky 6 na obr. (b); šest na atom.

Na obr. (c) není SP ring



[D.S. Franzblau, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

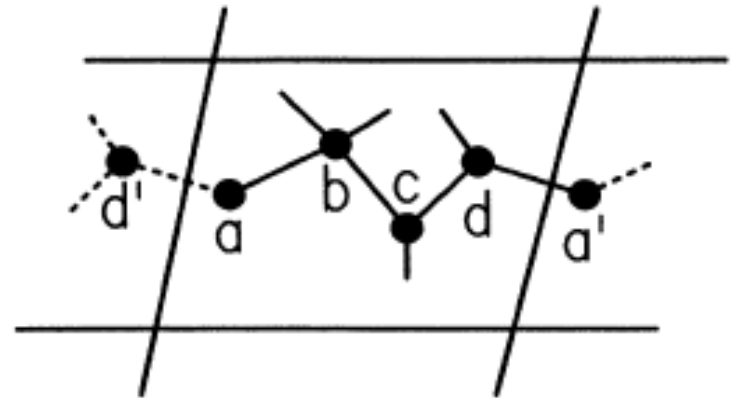
Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

Periodická buňka (atom a se zobrazí na a'): pozor na skutečnost že $abcd a'$ ring (natož SP ring) není



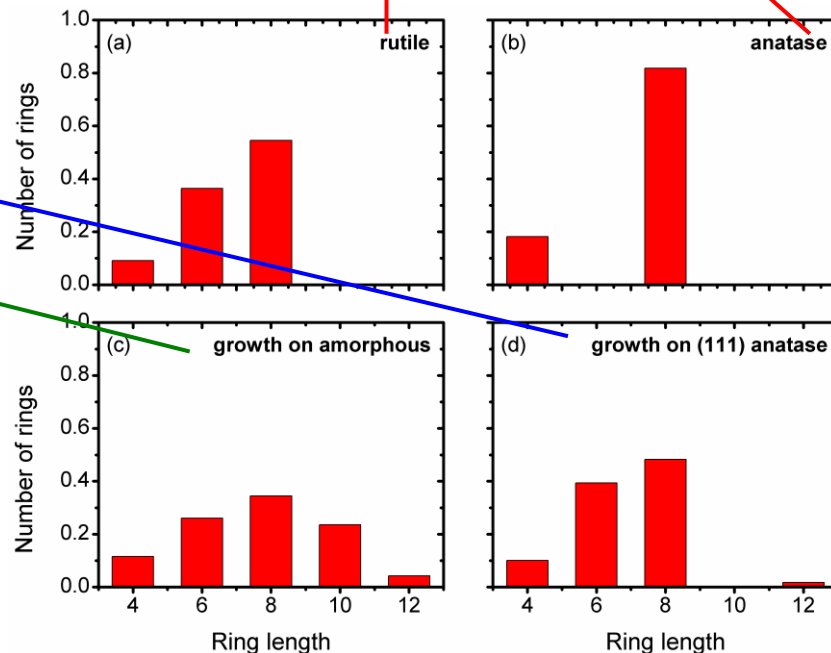
SP ring statistics - užití

Příklad 1 (růst TiO_2)

Zásadní fáze TiO_2 , rutil a anatas, mají stejná koordinační čísla, stejné délky vazeb, atd. Ring statistics však mají odlišné.

Lze tedy identifikovat zda je vzniklá struktura (amorfní, deformovaná krystalická, atd. ...) blíže rutilu nebo anatasu (v tomto případě rutilu)

Znakem amorfnější struktury jsou delší SP rings než v krystalické



[J. Houska et al., J. Appl. Phys. 112, 073527 (2012)]

SP ring statistics - užití

Příklad 2 (a-C:H)

Změna topologie v důsledku

(i) změny hustoty a (ii) přidání H

TABLE II. Ring statistics.

Simulation	3	4	5	6	7	8	9
a-C:H (2.9 g/cm ³)	0	3	17	14	15	1	1
a-C:H (2.0 g/cm ³)	0	0	3	4	6	2	1
a-C (2.9 g/cm ³)	2	6	9	14	10	11	3

[M. Bilek et al., Phys. Rev. B 62, 3071 (2000)]

Příklad 3 (a-SiBCN)

Změna topologie v důsledku
implantace Ar (vzniku pórů ve
kterých izolovaný Ar sedí)

Quantity	SiBCN	SiBCNAr
Volume per atom (Å ³)	11.0	9.0
Si content	32%	32% (36%)
Si-containing bonds	75%	73% (96%)
Fraction of all B or C containing bonds which also include Si	9%	24% (66%)
Criterion 1 for segregation	43%	52%
Criterion 2 for segregation	9%	8%
Average length—all bonds (Å)	1.70	1.72
Average length—single BN (Å)	1.51	1.55
Average length—single CN (Å)	1.41	1.46
Number of rings	9.0	18.6
Average ring size	5.8	6.0

[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

Uspořádání na střední vzdálenost

common neighbor analysis

4 čísla *ijkl* pro každou dvojici atomů

i: zda jsou vázané (často se vynechává \Rightarrow jen *jkl*)

j: počet společných sousedů

k: počet vazeb mezi společnými sousedy

l: maximální délka řetězu z vazeb mezi společnými sousedy

Opět: identifikace které krystalové struktury se amorfní struktura podobá. Někdy pomocí většího bonding cutoffu (např. 14 místo 8 "opravdu nejbližších" sousedů u bcc).

fcc ($N = 12$): 12×421

hcp ($N = 12$): $6 \times 421 + 6 \times 422$

bcc ($N = 14$): $8 \times 666 + 6 \times 444$

diamant ($N = 16$): $12 \times 543 + 4 \times 663$

icosahedral cluster (centrální atom $N = 12$): 12×555

Uspořádání na střední vzdálenost

common neighbor analysis

ukázka pro hcp:

centrální atom 'i' + 12 sousedů

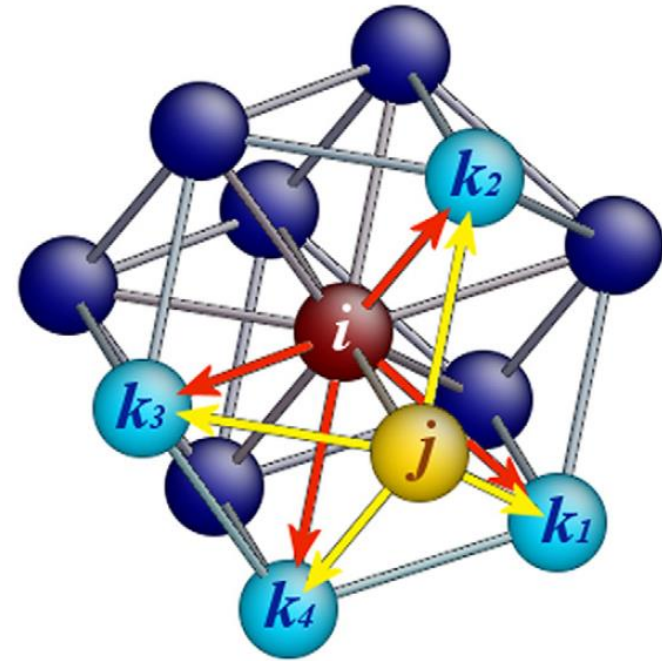
(v rovině šestiúhelníků je mj. 'j', 'k₂', 'k₄')

- společní sousedi atomů 'i' a 'j' jsou 4
(k₁, k₂, k₃, k₄)

- vazby mezi nimi jsou 2
(k₁-k₄, k₃-k₄)

- nejdelší řetěz je dlouhý 2 vazby
(k₁-k₄-k₃)

⇒ proto $jkl = 422$

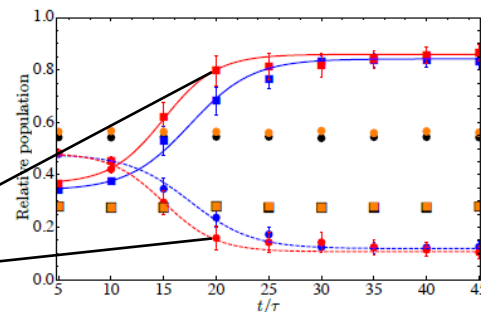
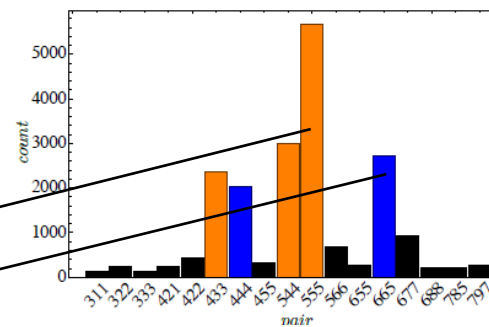


Common neighbor analysis - užití

Příklad 1 (crystallization kinetics)

dominance *jkl* které odpovídají nebo jsou blízké
- icosahedrům (oranžová)
- bcc krystalu (modrá)

za vhodných podmínek - teplota apod. - roste obsah bcc (čtverečky) na úkor icosahedrů (kroužky)



[E.U. Banelos et al., J. Chem. Phys. 144, 094504 (2016)]

Pro vybraná *jkl*
implementace (například)
přímo v prog. LAMMPS

compute cna/atom command

Syntax

```
compute ID group-ID cna/atom cutoff
```

- ID, group-ID are documented in compute command
- cna/atom = style name of this compute command
- cutoff = cutoff distance for nearest neighbors (distance units)

Examples

```
compute 1 all cna/atom 3.00
```

Description

Define a computation that calculates the CNA (Common Neighbor Analysis) pattern for each atom in the group. In solid-state systems the CNA pattern is a useful measure of the local crystal structure around an atom. The CNA methodology is described in [Faken] and [Tsuizaki].

Currently, there are five kinds of CNA patterns LAMMPS recognizes:

- fcc = 1
- hcp = 2
- bcc = 3
- icosahedral = 4
- unknown = 5

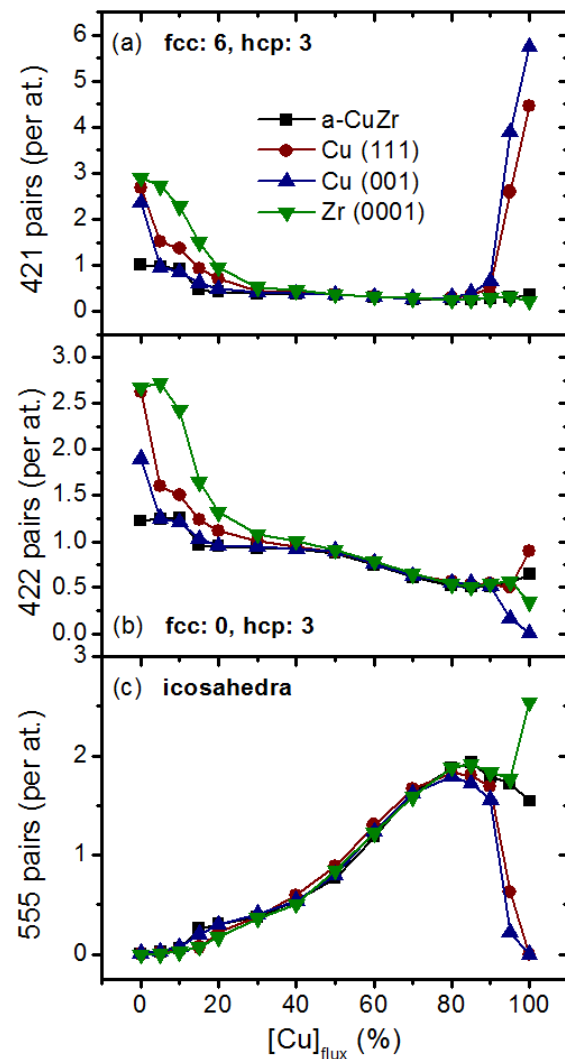
Common neighbor analysis - užití

Příklad 2 (topologie Zr-Cu různého složení a na 4 různých substrátech)

vysoký obsah Zr \Rightarrow hcp

vysoký obsah Cu \Rightarrow fcc

(zejména) ostatní složení: kovová skla s proměnnou topologií: více Cu \Rightarrow více icosahedrálních clusterů indikovaných $ijk = 555 \Rightarrow$ densifikace, tvrdost, vyšší teplota skelného přechodu, atd.



[s využitím bakalářské práce P. Macháňové]

Cvičení po 6. přednášce

Vykreslení amorfních struktur SiBCN (výstup programu CPMD) programem XBS (v.t. cvičení po 3. přednášce)

Výpočet vazebných statistik amorfních struktur SiBCN (program SiBCN_statistika_40_odleheno.c)

Určení bonding cutoffs z korelačních funkcí prvek-WFC, jejich vliv na vazebné statistiky (a vykreslené obrázky)

Analýza souborů s vazebnými statistikami, chování jednotlivých prvků

Modelování pevných látek

přednáška č. 7

1) Klasické výpočty

- obecná východiska (simulační buňka, okrajové podmínky, simulační algoritmy, ...)
- interkace mezi atomy pomocí empirických potenciálů

2) Ab-initio výpočty

- interakce mezi atomy pomocí starších metod než je DFT
- fyzikální popis density functional theory (DFT)

3) Praktické aspekty používání DFT

- popis vlnové funkce elektronů, popis jader atomů, vizualizace, ...

4) Molekulární dynamika (klasická i ab-initio)

- praktické aspekty, vstupní a výstupní soubory příslušných programů
- využití pro modelování růstu tenkých vrstev atom po atomu

5) Modelování krystalů

- mechanické vlastnosti
- termodynamika tuhých roztoků

6) Modelování amorfních materiálů

- liquid quench algoritmus, Wannier functions, vazebné statistiky, ...

7) Výpočty elektronové struktury

- energie elektronových stavů (na jednotlivých k-pointech), lokalizace stavů na atomech, ...

Výpočet elektronové struktury

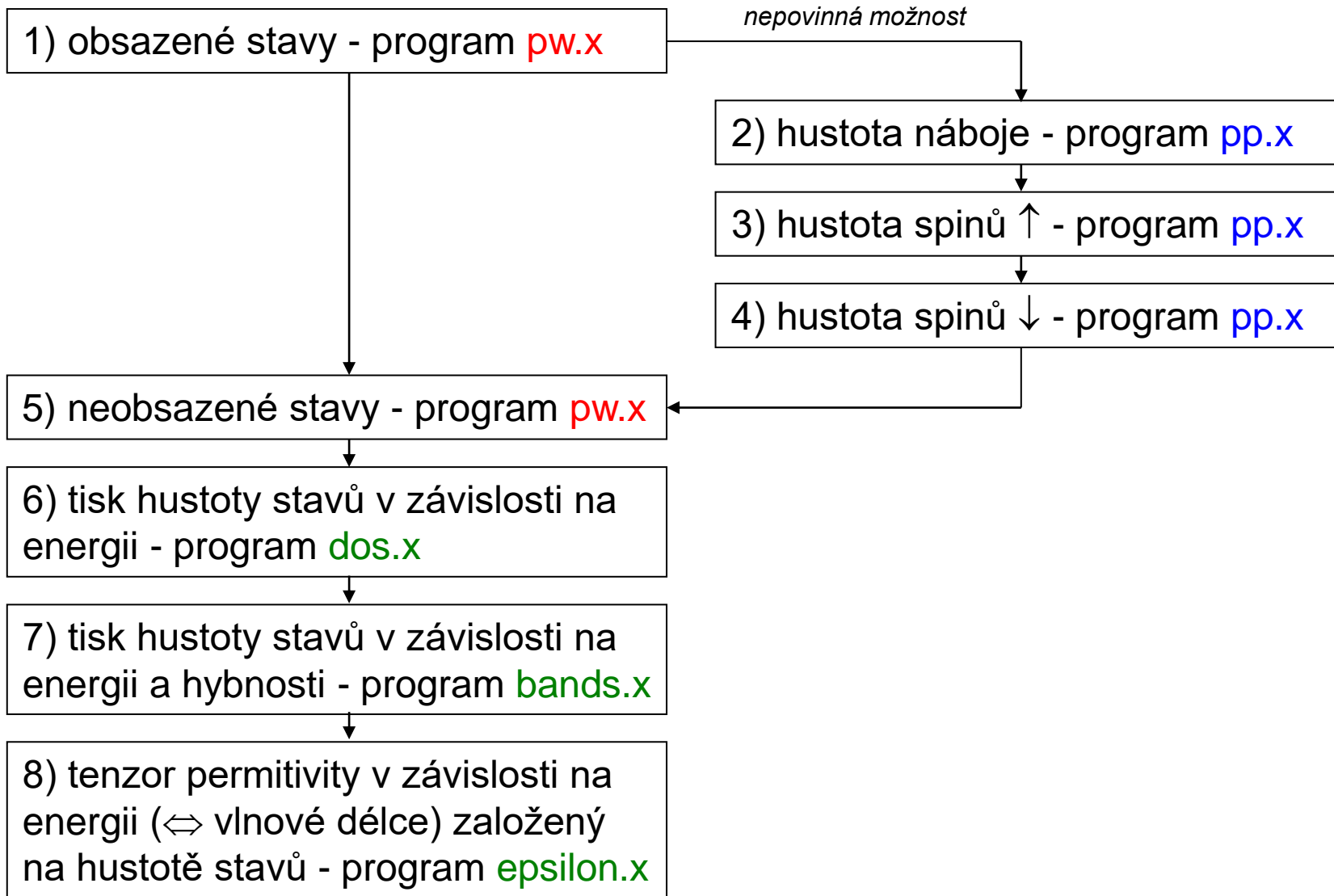
Podobně jako u jiných vlastností, např. mechanických (5. přednáška) jsou východiskem souřadnice atomů. I tato množina výpočtů je proto častá zejména pro monokrystaly, včetně optimalizace geometrie pokud je krystal tuhým roztokem.

Výpočet elektronové struktury je běžnou součástí (běžným vedlejším produktem) ab-initio výpočtu ("electronic structure codes") i tehdy když nás zajímá něco jiného (energie jako taková, změna energie jako zdroj mechanických vlastností, derivace energie jako zdroj síly při molekulární dynamice, ...).

Přesto speciální přednáška: přidanou hodnotou je praktická realizace a konkrétní příklady.

Výpočet elektronové struktury

vstupní soubory balíku Quantum Espresso



Výpočet elektronové struktury

vstupní soubory balíku Quantum Espresso

↓

5) neobsazené stavy - program **pw.x**

↓

6) tisk hustoty stavů v závislosti na energii - program **dos.x**

↓

7) tisk hustoty stavů v závislosti na energii a hybnosti - program **bands.x**

↓

8) tenzor permitivity v závislosti na energii (\Leftrightarrow vlnové délce) založený na hustotě stavů - program **epsilon.x**

↓

9) projekce jednotlivých stavů na (= tisk váhy jednotlivých stavů na) valenční orbitály jednotlivých atomů (orthogonalized atomic wavefunctions) - program **projwfc.x**

nepovinná možnost (Wannier function centres)

→ 10) příprava - program **wannier90.x -pp**

↓

11) příprava - program **pw2wannier90.x**

↓

12) WFCs - program **wannier90.x**

Rozdíl mezi různými programy

CPMD

má implementován uživatelsky přívětivý výpočet souřadnic center Wannierových funkcí - jediná instrukce "DIPOLE DYNAMICS WANNIER" přidaná do vstupního souboru molekulární dynamiky (viz minulá přednáška)

spread WFCs tiskne v **Bohrech**

PWscf / Quantum Espresso

výpočet Wannierových funkcí implementovaný nemá ... má implementovanou "jen" komunikaci se samostatným programem Wannier90 (není součástí balíku QE), místo jedné instrukce tři samostatné výpočty

spread WFCs tiskne v **Angströmech na druhou**

Rozdíl mezi různými programy

Na kvalitu výsledků však fakta z minulého slidu nemají vliv

	CPMD					PWSCF				
	x	y	z	spread [Bohr]	spread [Å]	x	y	z	spread [Å]	spread [Å]
1	-4.947	-4.240	0.838	1.641	0.868	-4.948	-4.239	0.837	0.771	0.878
2	-4.883	-3.030	-3.208	1.654	0.875	-4.881	-3.029	-3.207	0.874	0.935
3	-4.973	-0.211	4.585	1.794	0.949	-4.856	-0.335	4.574	1.157	1.076
4	-4.791	2.483	1.572	1.906	1.008	-4.789	2.477	1.571	1.051	1.025
5	-4.632	-0.787	-4.988	1.540	0.815	-4.679	-0.777	-4.884	0.719	0.848
6	-4.649	4.745	-0.045	2.396	1.268	-4.653	4.745	-0.044	1.673	1.294
7	-4.602	0.867	3.040	2.103	1.113	-4.602	0.871	3.033	1.354	1.164
8	-4.601	3.463	-0.298	1.786	0.945	-4.601	3.465	-0.295	1.072	1.035
9	-4.475	-3.414	-2.626	1.763	0.933	-4.481	-3.408	-2.625	0.976	0.988
10	-4.342	-3.631	-3.184	1.754	0.928	-4.343	-3.631	-3.175	0.880	0.938
11	-4.317	1.554	3.825	1.872	0.990	-4.322	1.551	3.824	1.007	1.003
12	-4.301	1.718	2.571	1.534	0.812	-4.301	1.719	2.573	0.684	0.827
13	-4.292	0.178	-4.740	1.434	0.759	-4.293	0.173	-4.744	0.817	0.904
14	-4.159	-4.226	-0.112	1.966	1.040	-4.162	-4.231	-0.110	1.121	1.059
15	-4.092	0.684	-0.712	1.748	0.925	-4.085	0.685	-0.717	0.856	0.925
16	-4.009	-2.752	-3.046	1.557	0.824	-4.018	-2.754	-3.048	0.921	0.960
17	-4.012	4.866	4.447	1.746	0.924	-4.013	4.872	4.442	0.931	0.965
18	-4.007	-1.000	-1.503	1.746	0.924	-3.997	-0.996	-1.498	0.851	0.922
19	-4.008	3.407	4.462	1.423	0.753	-3.994	3.408	4.451	0.738	0.859
20	-3.956	-4.425	3.896	1.579	0.835	-3.956	-4.427	3.895	0.802	0.896
21	-3.916	4.711	3.927	1.703	0.901	-3.917	4.713	3.930	0.812	0.901
22	-3.929	0.790	-4.224	1.963	1.039	-3.916	0.777	-4.214	1.112	1.054
23	-3.835	3.168	4.976	1.864	0.986	-3.835	3.175	4.978	0.976	0.988
24	-3.827	1.121	-4.994	1.488	0.787	-3.834	1.121	-4.987	0.628	0.792
25	-3.745	1.671	1.605	1.924	1.018	-3.746	1.667	1.606	1.102	1.050
26	-3.745	2.443	4.581	1.422	0.752	-3.740	2.444	4.583	0.605	0.778
27	-3.713	-4.875	-2.174	1.671	0.884	-3.711	-4.870	-2.169	0.917	0.958
28	-3.676	-0.638	-1.810	1.666	0.881	-3.681	-0.647	-1.818	0.817	0.904
29	-3.674	1.393	3.665	1.893	1.002	-3.679	1.390	3.664	1.043	1.021
30	-3.636	0.515	-0.507	1.795	0.950	-3.639	0.518	-0.504	0.936	0.968
31	-3.626	1.230	-0.219	1.503	0.796	-3.626	1.226	-0.217	0.770	0.878

Ukázka pro materiál
 $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$
(celkem 211 WFCs)

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 1

```
&control  
  calculation = 'scf'  
  restart_mode = 'from_scratch',  
  prefix = 'Wf',  
  pseudo_dir = '.',  
  outdir='.',  
/  
  
&system  
  ibrav = 14,  
  celldm(1) = 5.54539,  
  celldm(2) = 2.0,  
  celldm(3) = 1.41421,  
  celldm(4) = 0.0,  
  celldm(5) = 0.0,  
  celldm(6) = 0.0,  
  nat= 8,  
  ntyp= 3,  
  ecutwfc = 30.0,  
  ecutrho = 360,  
  nspin = 2,  
  starting_magnetization(1)=0.7,  
  starting_magnetization(2)=-0.7,  
  occupations = 'smearing',  
  degauss = 0.0001 ,  
/
```

druh výpočtu

- scf (self-consistent field ... pro obsazené stavy)
- nscf (non self-consistent field ... pro neobsazené stavy)
- relax (optimalizace geometrie)
- md (molekulární dynamika)
- atd.

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 1

```
&control  
calculation = 'scf'  
restart_mode = 'from_scratch',  
prefix = 'Wf',  
outdir = '.',  
pseudo_dir = '.',  
/  

```

```
&system  
ibrav = 14,  
celldm(1) = 5.54539,  
celldm(2) = 2.0,  
celldm(3) = 1.41421,  
celldm(4) = 0.0,  
celldm(5) = 0.0,  
celldm(6) = 0.0,  
nat = 8,  
ntyp = 3,  
ecutwfc = 30.0,  
ecutrho = 360,  
nspin = 2,  
starting_magnetization(1) = 0.7,  
starting_magnetization(2) = -0.7,  
occupations = 'smearing',  
degauss = 0.0001,  
/  

```

informace (souřadnice atomů, vlnová funkce, ...) se
Nenačtou z externího souboru
název a umístění výstupních souborů
umístění souborů s pseudopotenciály

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 1

```
&control
  calculation = 'scf'
  restart_mode = 'from_scratch',
  prefix = 'Wf',
  outdir = '.',
  pseudo_dir = '.',
/

&system
  ibrav = 14,
  celldm(1) = 5.54539,
  celldm(2) = 2.0,
  celldm(3) = 1.41421,
  celldm(4) = 0.0,
  celldm(5) = 0.0,
  celldm(6) = 0.0,
  nat = 8,
  ntyp = 3,
  ecutwfc = 30.0,
  ecutrho = 360,
  nspin = 2,
  starting_magnetization(1) = 0.7,
  starting_magnetization(2) = -0.7,
  occupations = 'smearing',
  degauss = 0.0001,
/
```

mřížka č. 14 je obecná (triklinická)
délka prvního vektoru je v atomic units (Bohr)
délka 2. a 3. vektoru je v násobcích délky prvního
celldm(4-6) jsou kosiny úhlů (zde 90°) mezi vektory

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 1

```
&control
  calculation = 'scf'
  restart_mode = 'from_scratch',
  prefix = 'Wf',
  outdir = '.',
  pseudo_dir = '.',
/

&system
 ibrav = 14,
  celldm(1) = 5.54539,
  celldm(2) = 2.0,
  celldm(3) = 1.41421,
  celldm(4) = 0.0,
  celldm(5) = 0.0,
  celldm(6) = 0.0,
  nat= 8,
  ntyp= 3,
  ecutwfc = 30.0,
  ecutrho = 360,
  nspin = 2,
  starting_magnetization(1)=0.7,
  starting_magnetization(2)=-0.7,
  occupations = 'smearing',
  degauss = 0.0001 ,
/
```

v simulační buňce je 8 atomů ...

... 3 různých druhů (ne nutně 3 různých prvků - viz níže)

energy cutoff je 30 Ry (nikoliv Ha, což by bylo v atomic units)

density cutoff je 360 Ry (více než "povinný" 4-násobek)

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 1

```
&control
  calculation = 'scf'
  restart_mode = 'from_scratch',
  prefix = 'Wf',
  outdir = '.',
  pseudo_dir = '.',
/

&system
 ibrav = 14,
  celldm(1) = 5.54539,
  celldm(2) = 2.0,
  celldm(3) = 1.41421,
  celldm(4) = 0.0,
  celldm(5) = 0.0,
  celldm(6) = 0.0,
  nat = 8,
  ntyp = 3,
  ecutwfc = 30.0,
  ecutrho = 360,
  nspin = 2,
  starting_magnetization(1) = 0.7,
  starting_magnetization(2) = -0.7,
  occupations = 'smearing',
  smearing = 'marzari-vanderbilt',
  degauss = 0.00735
/
```

magnetizace podél osy z (default nebo nspin = 1: bez magnetizace)

úvodní magnetizace atomů 1. ze 3 avizovaných druhů: $0.5x + 0.5 = 85\%$ spinů míří nahoru

úvodní magnetizace atomů 2. ze 3 avizovaných druhů: $0.5x + 0.5 = 85\%$ spinů míří dolů

rozmazání obsazenosti stavů kolem Fermiho meze, konkrétně marzari-vanderbiltovské

šířka rozmazání je $0.00735 \text{ Ry} = 0.1 \text{ eV}$

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 2

```
&electrons  
diagonalization='david'  
mixing_mode = 'plain'  
mixing_beta = 0.1  
conv_thr = 1.0d-8  
electron_maxstep = 200
```

```
/
```

```
ATOMIC_SPECIES
```

```
Cr+ 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF  
Cr- 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF  
N 14.0067 N.pbe-van_ak.UPF
```

```
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
```

```
Cr+ 0.00 0.00 0.50  
Cr+ 0.50 0.75 0.00  
Cr- 0.00 0.50 0.50  
Cr- 0.50 0.25 0.00  
N 0.00 0.00 0.00  
N 0.00 0.50 0.00  
N 0.50 0.25 0.50  
N 0.50 0.75 0.50
```

```
K_POINTS {automatic}
```

```
9 9 9 0 0 0
```

způsob optimalizace vlnové funkce (např. david = Davidson diagonalization): nutno měnit pokud odmítá zkonvergovat
požadovaná přesnost optimalizace (convergence threshold)
maximální počet kroků optimalizace

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 2

```
&electrons
diagonalization='david'
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
conv_thr = 1.0d-8
electron_maxstep = 200
```

```
/
```

```
ATOMIC_SPECIES
```

```
Cr+ 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
```

```
Cr- 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
```

```
N 14.0067 N.pbe-van_ak.UPF
```

```
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
```

```
Cr+ 0.00 0.00 0.50
```

```
Cr+ 0.50 0.75 0.00
```

```
Cr- 0.00 0.50 0.50
```

```
Cr- 0.50 0.25 0.00
```

```
N 0.00 0.00 0.00
```

```
N 0.00 0.50 0.00
```

```
N 0.50 0.25 0.50
```

```
N 0.50 0.75 0.50
```

```
K_POINTS {automatic}
```

```
9 9 9 0 0 0
```

avizované 3 druhy atomů (název, hmotnost [je třeba pro molekulární dynamiku, zde fakticky nikoliv], pseudopotenciál)

- Cr se spinem nahoru

- Cr se spinem dolů (stejný pseudopotenciál)

- N

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 2

```
&electrons
diagonalization='david'
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
conv_thr = 1.0d-8
electron_maxstep = 200
```

```
/
```

ATOMIC_SPECIES

```
Cr+ 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
Cr- 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
N 14.0067 N.pbe-van_ak.UPF
```

ATOMIC_POSITIONS {crystal}

```
Cr+ 0.00 0.00 0.50
Cr+ 0.50 0.75 0.00
Cr- 0.00 0.50 0.50
Cr- 0.50 0.25 0.00
N 0.00 0.00 0.00
N 0.00 0.50 0.00
N 0.50 0.25 0.50
N 0.50 0.75 0.50
```

Souřadnice atomů, "crystal" avizuje fractional coordinates
(typicky od 0 do 1) v násobcích mřížových vektorů

K_POINTS {automatic}

```
9 9 9 0 0 0
```

Výpočet elektronové struktury, krok 1

vstupní soubor programu pw.x - část 2

```
&electrons
diagonalization='david'
mixing_mode = 'plain'
mixing_beta = 0.1
conv_thr = 1.0d-8
electron_maxstep = 200
/

ATOMIC_SPECIES
Cr+ 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
Cr- 52.0 Cr.pbe-sp-van.UPF
N 14.0067 N.pbe-van_ak.UPF
```

ATOMIC_POSITIONS {crystal}

Cr+	0.00	0.00	0.50
Cr+	0.50	0.75	0.00
Cr-	0.00	0.50	0.50
Cr-	0.50	0.25	0.00
N	0.00	0.00	0.00
N	0.00	0.50	0.00
N	0.50	0.25	0.50
N	0.50	0.75	0.50

```
K_POINTS {automatic}
9 9 9 0 0 0
```

Vzorkování Brillouinovy zóny: automaticky vygenerovaný
Monkhorst-Pack grid s hustotou 9 k-pointů v každém směru
(včetně automaticky přiřazených vah)

Výpočet el. struktury, krok 2-4

vstupní soubor programu pp.x

```
&inputpp
  prefix = 'Wf'
  outdir = '.'
  filplot = 'Charge'
  plot_num = 0
  spin_component = 0
```

/

```
&plot
  filepp(1) = 'Charge'
  nfile = 1
  weight(1) = 1.0
  iflag = 3
  output_format = 6
  fileout = 'Charge.format6'
```

/

```
&inputpp
  prefix = 'Wf'
  outdir = '.'
  filplot = 'Charge'
  plot_num = 0
  spin_component = 1
```

/

```
&plot
  nfile = 1
  filepp(1) = 'Charge'
  weight(1) = 1.0
  iflag = 3
  output_format = 6
  fileout = 'Spinup.format6'
```

/

názvy a lokalizace vstupních a výstupních souborů (v.t. totožný příkaz prefix='Wf' v souboru pw.x, jehož výstup je zde využíván)

plot_num udává tisknutou veličinu (0 náboj, 1 elektrostatický potenciál, ...)

spin_component = 0 znamená celkový náboj (bez ohledu na spin)

Výpočet el. struktury, krok 2-4

vstupní soubor programu pp.x

```
&inputpp  
  prefix = 'Wf'  
  outdir = '.'  
  filplot = 'Charge'  
  plot_num = 0  
  spin_component = 0  
/
```

```
&plot  
  filepp(1) = 'Charge'  
  nfile = 1  
  weight(1) = 1.0  
  iflag = 3  
  output_format = 6  
  fileout = 'Charge.format6'  
/
```

```
&inputpp  
  prefix = 'Wf'  
  outdir = '.'  
  filplot = 'Charge'  
  plot_num = 0  
  spin_component = 1  
/
```

```
&plot  
nfile = 1  
  filepp(1) = 'Charge'  
  weight(1) = 1.0  
  iflag = 3  
  output_format = 6  
  fileout = 'Spinup.format6'  
/
```

zdrojová data pro tisknutou veličinou mohou v principu být v různých souborech majících různé váhy

iflag = 3: 3D plot (3D tabulka hodnot)

output_format = 6: formát výstupu (3D tabulky) je tzv. gaussian cube file (lze zobrazit např. programem VMD)

Výpočet el. struktury, krok 2-4

vstupní soubor programu pp.x

```
&inputpp  
  prefix = 'Wf'  
  outdir = '.'  
  filplot = 'Charge'  
  plot_num = 0  
  spin_component = 0  
/
```

```
&plot  
  filepp(1) = 'Charge'  
  nfile = 1  
  weight(1) = 1.0  
  iflag = 3  
  output_format = 6  
  fileout = 'Charge.format6'  
/
```

```
&inputpp  
  prefix = 'Wf'  
  outdir = '.'  
  filplot = 'Charge'  
  plot_num = 0  
  spin_component = 1  
/
```

```
&plot  
  nfile = 1  
  filepp(1) = 'Charge'  
  weight(1) = 1.0  
  iflag = 3  
  output_format = 6  
  fileout = 'Spinup.format6'  
/
```

kroky 3 a 4 se od kroku 2 liší jen v

- **spin component (1 spin nahoru, 2 spin dolů)**

- **názvu výstupního souboru**

Výpočet el. struktury, krok 5

vstupní soubor programu pw.x (jiný než v kroku 1)

```
&control
calculation = 'nscf'
prefix = 'Wf',
pseudo_dir = '.',
outdir='.',
/

&system
ibrav = 14,
celldm(1) = 5.54539,
celldm(2) = 2.0,
celldm(3) = 1.41421,
celldm(4) = 0.0,
celldm(5) = 0.0,
celldm(6) = 0.0,
nat= 8,
ntyp= 3,
nbnd = 60,
ecutwfc = 30.0,
ecutrho = 360,
nspin = 2,
starting_magnetization(1)=0.7,
starting_magnetization(2)=-0.7,
occupations = 'smearing',
smearing = 'marzari-vanderbilt',
degauss = 0.00735
/

&electrons
mixing_beta = 0.1
conv_thr = 1.0d-10
/
```

ATOMIC_SPECIES
... atd. (zbytek totožný jako v kroku 1)

první ze dvou rozdílů od kroku 1:

jde o non self-consistent calculation (elektronovou hustotu máme zafixovanou z kroku 1)

druhý ze dvou rozdílů od kroku 1:

zadááme počet dvouelektronových stavů stavů které se spočítají (krok 5 má smysl, pokud nás zajímá více stavů než kolik se jich automaticky uvážilo v kroku 1)

4 Cr × (6 valenčních + 8 semicore el.) + 4 N × (5 valenčních el.) = 76 el. = 38 stavů pod Fermiho mezí, tj. spočítá se dalších 60 - 38 = 22 nad Fermiho mezí

(u nespárovaných spinů v magnetickém materiálu jsou stavy fakticky jednoelektronové, tj. je jich dvakrát tolik, ale konkrétně tento program v takové situaci nezdvoujnásobí počet stavů na k-point ale počet k-pointů ... každopádně automaticky)

další příkazy mohou souviset s požadavky na formát uložených dat ze strany programů které je dále zpracovávají, např. epsilon.x o 2 slidy níže

Výpočet el. struktury, krok 6

vstupní soubor programu dos.x

```
&inputpp  
outdir='.'  
prefix='Wf'  
fildos='DOS',  
Emin=-30.0, Emax=30.0, DeltaE=0.1  
/  

```

&inputpp nebo &dos, podle verze programu

opět se zadají vstupní a výstupní soubory

density of states se vytiskne od Emin do Emax (Fermiho mez ovšem není nula - to je třeba posunout manuálně) s krokem DeltaE, jednorozměrně – bez ohledu na kpoints

Výpočet el. struktury, krok 7

vstupní soubor programu bands.x

```
&bands  
outdir='.'  
prefix='Wf'  
filband = 'Bands.dat'  
lsym=.true.,  
/  

```

opět se zadají vstupní a výstupní soubory

density of states se vytiskne dvourozměrně, pro
- pohromadě stavy na stejném kpointu (soubor .dat) a především pro
- pohromadě stavy ve stejném pásu (soubor .gnu)
(nadále platí že Fermiho mez není nula - to je třeba posunout manuálně)

také informace o symetrii pásové struktury

Výpočet el. struktury, krok 8

vstupní soubor programu epsilon.x

```
&inputpp  
 outdir = '.'  
  prefix = 'Wf'  
  calculation = 'eps'  
/
```

opět se zadají vstupní a výstupní soubory

výpočet diagonálních složek tenzoru permitivity (tři komplexní čísla pro směry x,y,z) a souvisejících vleičin jako je EELS spektrum

volitelně i nediagonální složky (calculation = 'offdiag')

nebo jen joint density of states (calculation = 'jdos' : kolik dvojic stavů je vzdáleno o energii pro kterou počítáme permitivitu), na které permitivita závisí

```
&energy_grid  
  smear_type = 'gauss'  
  intersmear = 0.136  
  wmin = 0.5  
  wmax = 5.0  
  nw = 200  
/
```

rozmazání pro přechody mezi pásy (intersmear; důsledkem konečné velikosti simulační buňky by jinak byly singulární píky) a uvnitř pásu (intrasmear; vodivostní elektrony)

permitivita se vytiskne pro nw bodů mezi wmin a wmax

- Tento výpočet v tomto konkrétním programu klade některá omezení na předchozí nscf výpočet (krok 5)
- je nutné použít norm-conserving pseudopotenciály
 - není možné využít defaultní urychlení výpočtů díky symetrií mřížky (nosym = .true., noinv = .true.)

Výpočet el. struktury, krok 9

vstupní soubor programu projwfc.x

```
&inputpp  
outdir='.'  
prefix='Wf'  
filproj = 'Projections'  
filpdos = 'PDOS'  
Emin=-30.0, Emax=30.0, DeltaE=0.1  
ngauss=0, degauss=0.00735
```

/

&inputpp nebo &projwfc, podle verze programu

opět se zadají vstupní a výstupní soubory, ty výstupní tvoří

- 1 velký soubor (Projections) s váhami jednotlivých stavů na jednotlivých atomárních orbitalech
- mnoho souborů (PDOS.*) s density of states na jednotlivých atomárních orbitalech (do jednoho z nich se vytiskne i ta celková ... kontrola bodu 6)

density of states se vytisknou od Emin do Emax (Fermiho mez ovšem není nula - to je třeba posunout manuálně) s krokem DeltaE

nepovinné rozmazání podobně jako v bodě 8 (šlo by to i v bodě 6; důsledkem konečné velikosti simulační buňky by jinak byly singulární píky)

- ngauss: tvar rozmazání
- degauss: šířka rozmazání (veličina má stejný název jako v pw.x, ale jinou roli)

Suma přes všechny atomy

- Východisko: váhy el. stavů na N atomech v simulační buňce
- po vysčítání přes orbitaly každého atomu (projektovala se vlnová funkce, tj. sčítají se kvadráty)
 - po vysčítání přes všechny k -pointy

Součet vah stavů přes všechny atomy:

1) teoreticky 1

2) v praxi 0.99 apod., pokud projektujeme na orthogonalizované orbitaly (Lowdin orthogonalization \Rightarrow tzv. Lowdin projections): např. program PWscf)

3) v praxi výrazně < 1 (klidně 0.5), pokud projektujeme na neorthogonalizované orbitaly (na výchozí atomic basis): např. program CPMD (poměry vah na jednotlivých prvcích to ale příliš neovlivňuje)

Inverse participation ratio

- Východisko: váhy el. stavů na N atomech v simulační buňce
- po vysčítání přes orbitaly každého atomu (projektovala se vlnová funkce, tj. sčítají se kvadráty)
 - po vysčítání přes všechny k -pointy

Součet kvadrátů vah stavů přes všechny atomy:

- min. $1/N$, pokud je váha na každém atomu stejná ($N \times [1/N]^2$)
- max. 1, pokud stav sedí na jediném atomu (ostatní váhy 0)

Veličina se nazývá **Inverse Participation Ratio (IPR)**

Vyšší IPR \Rightarrow

stav je lokalizován na méně atomech \Rightarrow

elektron, který se v něm nachází, je méně pohyblivý \Rightarrow

materiál má menší elektrickou vodivost (pro danou koncentraci volných nosičů náboje)

Příklad 1 - molekula WF₆

Stav	W 5s	W 5p			W 5d					W 6s	W 6p			F 1s	F 1p		
		pz	px	py	dz2	dzx	dzy	dz2-y2	dxy		pz	px	py		pz	px	py
		m=0	m=±1	m=±1	m=0	m=±1	m=±1	m=±2	m=±2		m=0	m=±1	m=±1		m=0	m=±1	m=±1
1	0.9835	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0003	0	0	0	0.0004	0	0.0023	0
2	0	0.3276	0.3276	0.3276	0	0	0	0	0	0	1E-05	1E-05	1E-05	0.0014	6E-05	0.0012	6E-05
3	0	0.3276	0.3276	0.3276	0	0	0	0	0	0	1E-05	1E-05	1E-05	0.0014	6E-05	0.0012	6E-05
4	0	0.3276	0.3276	0.3276	0	0	0	0	0	0	1E-05	1E-05	1E-05	0.0014	6E-05	0.0012	6E-05
5	0.003	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1454	0	0	0	0.1387	0	0.003	0
6	0	0	0	0	0.0719	0	0	0.0719	0	0	0	0	0	0.1411	0	0.0015	0
7	0	0	0	0	0.0719	0	0	0.0719	0	0	0	0	0	0.1411	0	0.0015	0
8	0	0.0032	0.0032	0.0032	0	0	0	0	0	0	0.0243	0.0243	0.0243	0.1519	4E-06	0.0009	4E-06
9	0	0.0032	0.0032	0.0032	0	0	0	0	0	0	0.0243	0.0243	0.0243	0.1519	4E-06	0.0009	4E-06
10	0	0.0032	0.0032	0.0032	0	0	0	0	0	0	0.0243	0.0243	0.0243	0.1519	4E-06	0.0009	4E-06
11	0	0	0	0	0.1047	0	0	0.1047	0	0	0	0	0	0.0128	0	0.1172	0
12	0	0	0	0	0.1047	0	0	0.1047	0	0	0	0	0	0.0128	0	0.1172	0
13	0	0	0	0	0	0.11	0.11	0	0.11	0	0	0	0	0	0.0553	0	0.0553
14	0	0	0	0	0	0.11	0.11	0	0.11	0	0	0	0	0	0.0553	0	0.0553
15	0	0	0	0	0	0.11	0.11	0	0.11	0	0	0	0	0	0.0553	0	0.0553
16	0.0089	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0429	0	0	0	0.0092	0	0.147	0
17	0	0.0016	0.0016	0.0016	0	0	0	0	0	0	0.0065	0.0065	0.0065	0.0018	0.0421	0.076	0.0421
18	0	0.0016	0.0016	0.0016	0	0	0	0	0	0	0.0065	0.0065	0.0065	0.0018	0.0421	0.076	0.0421
19	0	0.0016	0.0016	0.0016	0	0	0	0	0	0	0.0065	0.0065	0.0065	0.0018	0.0421	0.076	0.0421
20	0	0.0006	0.0006	0.0006	0	0	0	0	0	0	0.0055	0.0055	0.0055	8E-05	0.0374	0.0878	0.0374
21	0	0.0006	0.0006	0.0006	0	0	0	0	0	0	0.0055	0.0055	0.0055	8E-05	0.0374	0.0878	0.0374
22	0	0.0006	0.0006	0.0006	0	0	0	0	0	0	0.0055	0.0055	0.0055	8E-05	0.0374	0.0878	0.0374
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0829	0	0.0829
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0829	0	0.0829
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0829	0	0.0829
26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0832	0	0.0832
27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0832	0	0.0832
28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0832	0	0.0832

- W (6 valenčních + 8 semicore el.) + 6 × F (7 el.) = 56 el. = 28 obsazených stavů
- 8 semicore el. se skutečně vazeb neúčastní - lokalizováno skoro jen na W 5s a 5p
- El. konfigurace izolovaného atomu W je 5d⁴6s² (tj. v 6p nesedí nikdo), ve vázaném systému však 6p nenulovou obsazenost má. Pro vznik kovalentních vazeb (a tím i stabilitu molekuly) je obsazenost "lichého" orbitalu klíčová (hybridizací "sudých" orbitalů 's' a 'd' vznikne jen "nesměrový" orbital centrováný na W atomu)

Příklad 2 - molekula WH_6

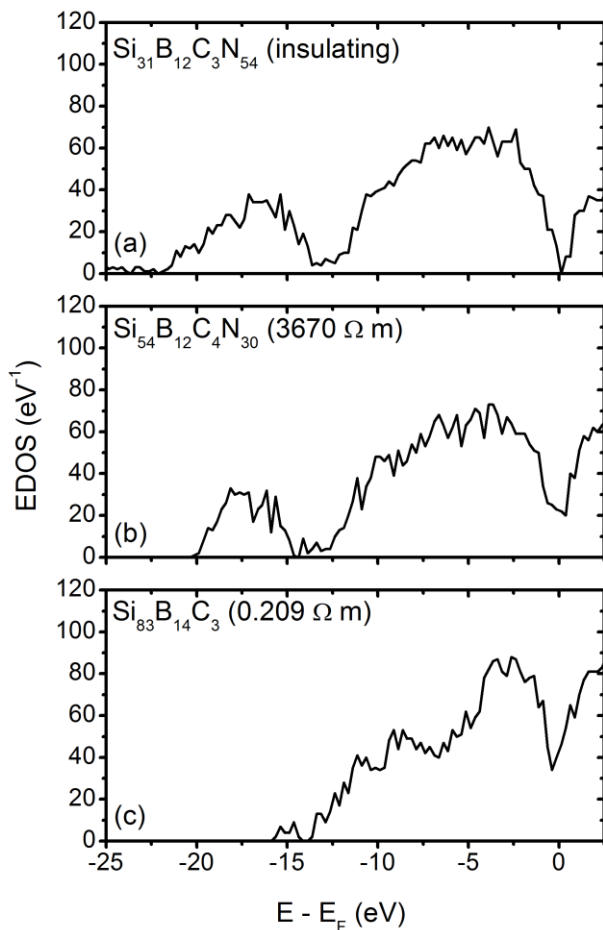
Ukázka pro stejnou symetrii (O_h) jakou má molekula WF_6 z minulého slidu

Stav	W 5s	W 5p			W 5d					W 6s	W 6p			H 1s
		pz m=0	px m=±1	py m=±1	dz ² m=0	dxz m=±1	dxy m=±1	dz ² -y ² m=±2	dx ² -y ² m=±2		pz m=0	px m=±1	py m=±1	
1	0.9731	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003	0	0	0	0.004
2	0	0.3312	0.3312	0.3312	0	0	0	0	0	0	0.0002	0.0002	0.0002	0.001
3	0	0.3312	0.3312	0.3312	0	0	0	0	0	0	0.0002	0.0002	0.0002	0.001
4	0	0.3312	0.3312	0.3312	0	0	0	0	0	0	0.0002	0.0002	0.0002	0.001
5	0.0059	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4306	0	0	0	0.0872
6	0	0	0	0	0.3672	0	0	0.3672	0	0	0	0	0	0.0418
7	0	0	0	0	0.3672	0	0	0.3672	0	0	0	0	0	0.0418
8	0	0	0	0	0	0.331	0.331	0	0.331	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0.331	0.331	0	0.331	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0.331	0.331	0	0.331	0	0	0	0	0

- W (6 valenčních + 8 semicore el.) + 6 × H (1 el.) = 20 el. = 10 obsazených stavů
- 8 semicore el. se skutečně vazeb neúčastní - lokalizováno skoro jen na W 5s a 5p
- El. konfigurace izolovaného atomu W je $5d^46s^2$ (tj. v 6p nesedí nikdo), ve vázaném systému také (skoro) nikdo.
- Jak uvedeno výše, pro vznik kovalentních vazeb (a tím i stabilitu molekuly) je obsazenost "lichého" orbitalu klíčová (hybridizací "sudých" orbitalů 's' a 'd' vznikne jen "nesměrový" orbital centrováný na W atomu). Molekula WH_6 proto v uvažované oktahedrální symetrii neexistuje (existuje v jiné).

Příklad 3 - SiBCN

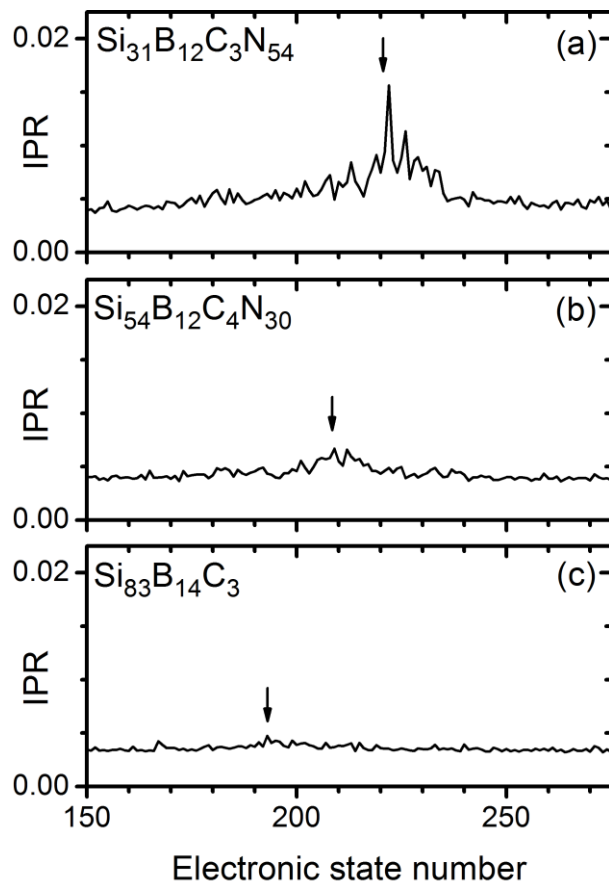
(vliv obsahu N)



- S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (kolem $E = E_F$), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita

Příklad 3 - SiBCN

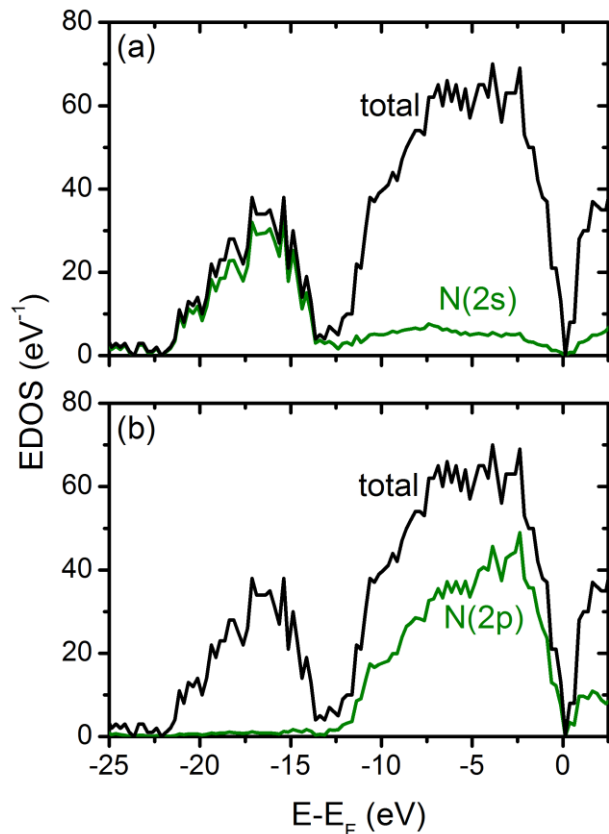
(vliv obsahu N)



- S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (kolem $E = E_F$), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita
- V souladu s tím klesá i Inverse Participation Ratio (IPR) kolem Fermiho meze - stavy jsou delokalizovanější, tj. elektrony pohyblivější

Příklad 3 - SiBCN

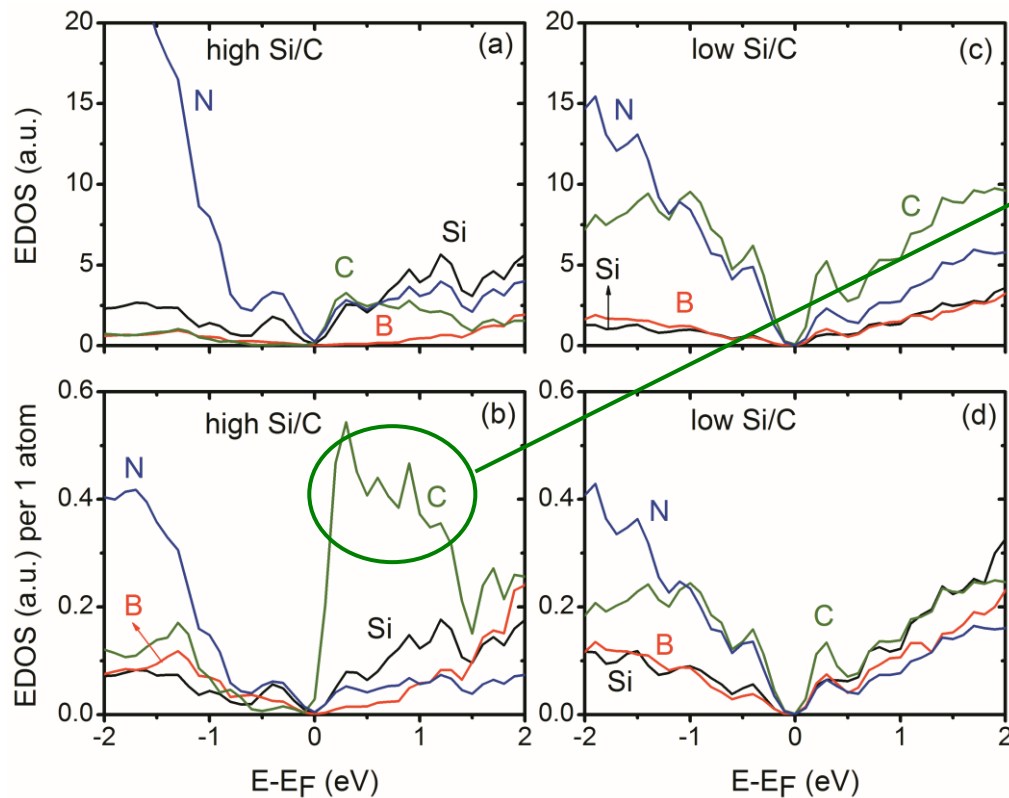
(vliv obsahu N)



- S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (kolem $E = E_F$), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita
- V souladu s tím klesá i Inverse Participation Ratio (IPR) kolem Fermiho meze - stavy jsou deloklaizovanější, tj. el. pohyblivější
- Není divu že je obsah N klíčový, když většina valenčních stavů je lokalizovaných na dusíku (prvek s nejvyšší elektronegativitou)

Příklad 4 - SiBCN

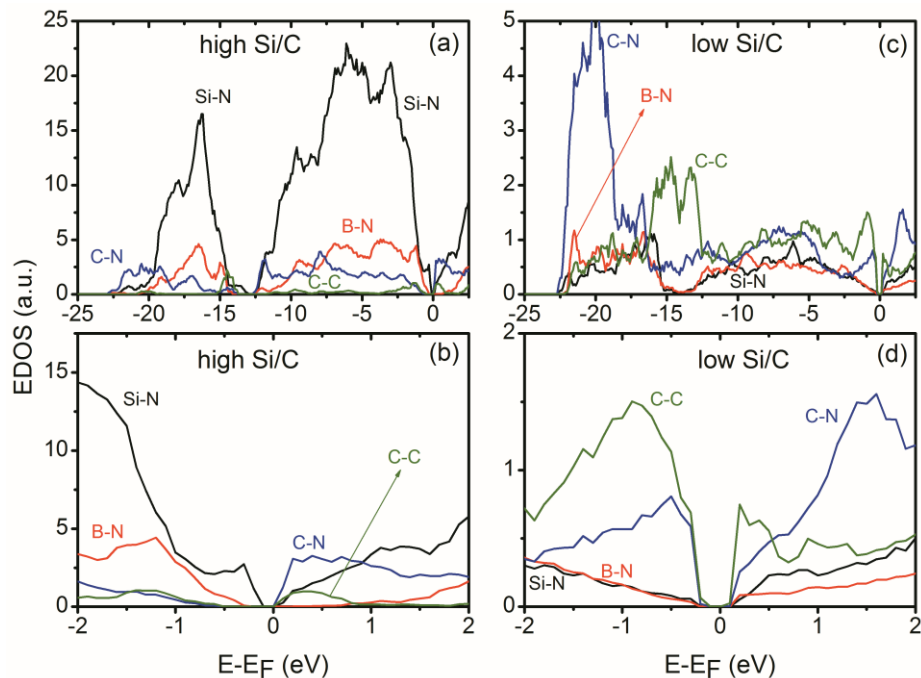
$\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ ("high Si/C") a $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$ ("low Si/C")



- Stavy kolem E_F (zejména nad E_F) jsou na C lokalizovány mnohem více než odpovídá jeho obsahu

Příklad 4 - SiBCN

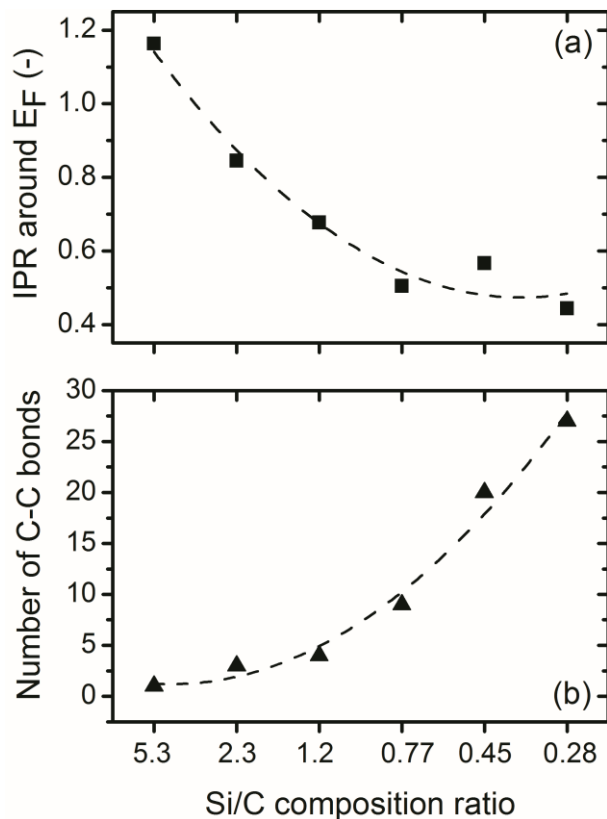
$\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ ("high Si/C") a $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$ ("low Si/C")



- Stavky kolem E_F (zejména nad E_F) jsou na C lokalizovány mnohem více než odpovídá jeho obsahu
- Totéž platí pro vazby C-C (lokazace stavu na vazbě ~ součin lokalizací na vázaných prvcích)

Příklad 4 - SiBCN

$\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ ("high Si/C") a $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$ ("low Si/C")



- Stavy kolem E_F (zejména nad E_F) jsou na C lokalizovány mnohem více než odpovídá jeho obsahu
- Totéž platí pro vazby C-C (lokazace stavu na vazbě ~ součin lokalizací na vázaných prvcích)
- Lze tedy předpovědět obsah C který již vede na nenulovou vodivost (nízké IPR \Rightarrow delokalizované stavy \Rightarrow pohyblivé nosiče náboje) a není přitom zbytečně vysoký (což např. škodí oxidační odolnosti)

Hidden structure

Phys. Status Solidi A, 1–6 (2010) / DOI 10.1002/pssa.200982877



Hidden structure in amorphous solids

F. Inam¹, James P. Lewis², and D. A. Drabold^{*1,3}

¹Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA

²Department of Physics, West Virginia University, Morgantown, West Virginia 26506, USA

³Trinity College, Cambridge CB2 1TQ, UK

Received 6 August 2009, revised 6 November 2009, accepted 8 November 2009

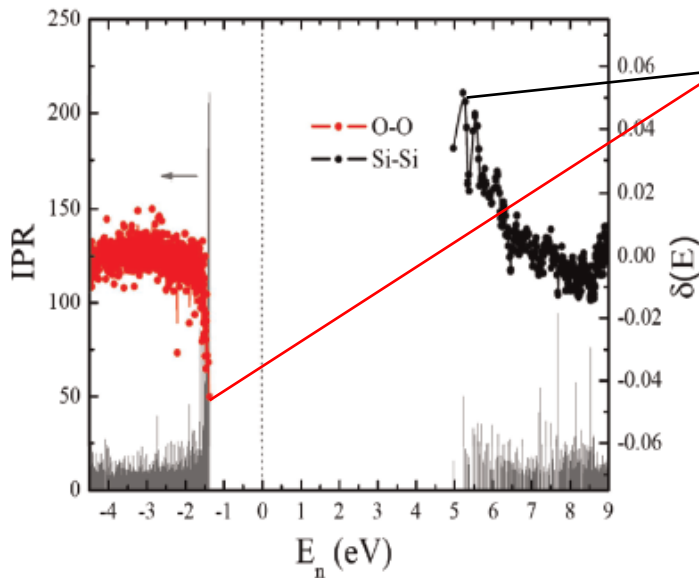
Published online 5 February 2010

PACS 31.15.ae, 61.43.Bn, 61.43.Dg, 71.23.Cq

*Corresponding author: e-mail drabold@ohio.edu, Phone: (+1) 740 593 1715, Fax: (+1) 740 593 0433

Recent theoretical studies of amorphous silicon (a-Si) [Pan et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 206403 (2008)] have revealed subtle but significant structural correlations in network topology: the tendency for short (long) bonds to be spatially correlated with other short (long) bonds). These structures were linked to the

electronic band tails in the optical gap. In this paper, we further examine these issues for a-Si, and demonstrate that analogous correlations exist in amorphous SiO₂, and in the organic molecule, β -carotene. We conclude with a discussion of the origin of the effects and its possible generality.



Nadále nás zajímá zejména lokalizace stavů kolem Fermiho meze

V této souvislosti lze zkoumat ještě skrytější fenomény než výše, třeba lokalizaci

- pod E_F na krátkých vazbách a
- nad E_F na dlouhých vazbách

Různý charakter jednotlivých orbitalů

- Příkladem budiž kubický (rocksalt) TiC a jeho střižový modul
- čtvrtý orbital je relativně směrový (kvalentní) \Rightarrow zvyšuje C_{44}
- pátý orbital je relativně nesměrový (kovový) \Rightarrow snižuje C_{44}

K úplnému obsazení čtvrtého orbitalu (orb. ve čtvrtém pásu) dojde pro 8.4 valenčního elektronu na primitivní buňku. TiC jich má 8, TiN jich má 9. Maximální střižový modul (\Rightarrow maximální tvrdost) má tudíž tuhý roztok $\text{TiC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$.

Naopak Cr má o dva valenční el. víc než Ti \Rightarrow zmíněný čtvrtý orbital je zaplněn pro CrN i CrC \Rightarrow max. pro $\text{CrC}_x\text{N}_{1-x}$ nenastává.

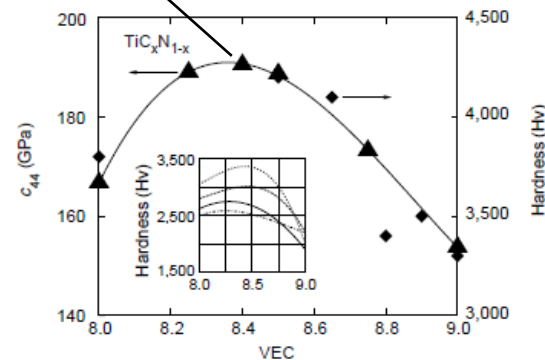
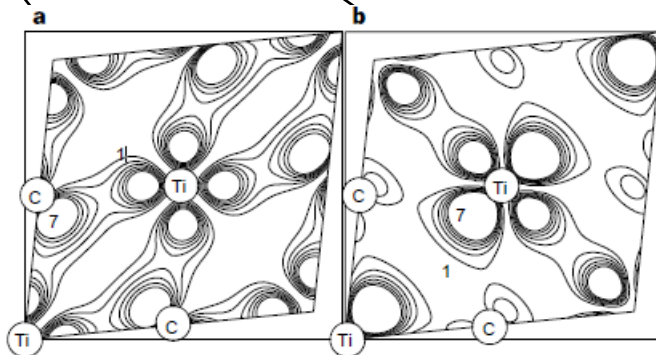
Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides

Seung-Hoon Jhi*, Jisoon Ihm†, Steven G. Louie† & Marvin L. Cohen†

* Department of Physics and Center for Theoretical Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

† Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720-7300, USA

and Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA



Cvičení po 7. přednášce

Stažení pseudopotenciálu pro kyslík, např. `O.pbe-van_ak.UPF`

7 vstupních souborů pro výpočet elektronové struktury základního stavu (což je triplet, tj. spiny nejsou spárovány!) molekuly O_2 pomocí balíku Quantum Espresso

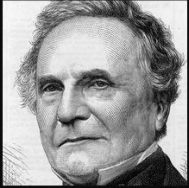
Soubor `.job` umožňující provedení těchto sedmi výpočtů na superpočítači (v Metacentru)

Provedení simulací, analýza výstupních souborů, vliv parametrů výpočtů

Vykreslení hustoty náboje (popř. spinů) programem VMD

Konec

Charles Babbage



On two occasions I have been asked, 'Pray, Mr. Babbage, if you put into the machine wrong figures, will the right answers come out?' I am not able rightly to apprehend the kind of confusion of ideas that could provoke such a question.

AZ QUOTES

The only legitimate use of a computer is to play games.

— Eugene Jarvis —

AZ QUOTES