

WIEN2K: optimalizace struktury

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2025

V rámci dané krystalové symetrie máme volné parametry:

- mřížové parametry (vždy alespoň jeden)
- vnitřní parametry atomových poloh
(pro jednoduché struktury někdy nejsou žádné volné vnitřní parametry)

Rovnovážná struktura je dána minimální energií vůči těmto parametrům.
... a obvykle přesně nesedí se strukturou z experimentů (difrakce). Proč?

- vliv teploty a teplotní roztažnosti - DFT výpočet $\equiv 0$ K
- vliv použitého XC potenciálu
 - GGA často přeceňuje objem o několik % ("underbinding")
 - LDA naopak
- nižší přesnost určení některých atomových poloh v rtg difrakci (lehké prvky)

Optimalizace vnitřních a mřížových parametrů je ve WIEN2K oddělená:

- vnitřní parametry → minimalizace sil pomocí `run_lapw -min`
- mřížové parametry → nezávislé výpočty pomocí `x optimize`

Typicky se pro každý set mřížových parametrů optimalizují i ty vnitřní.

Přesné mřížové parametry vyžadují lepší bázi (vyšší RK_{\max}) než síly.

Konečné výsledky bychom vždy měli brát z výpočtu pro zoptimalizovanou strukturu (=strukturu rovnovážnou z pohledu výpočtu), třebaže se tato struktura mírně liší od té určené experimenty!

Jinak hrozí, že namísto normálních podmínek studujeme (nezamýšleně) náš systém např. v jednoosém nebo záporném tlaku.

- Spočtenou závislost na mřížových parametrech lze analyzovat pomocí stavových rovnic použitím `eplo_t_lapw`.

- Např. z E_{tot} vs. V popsanou Birchovou-Murnaghanovou stavovou rovnicí
$$E_{\text{tot}}(V) = E_0 + \frac{9}{16} V_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \left[B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \right) - B'_0 \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \right],$$

lze určit rovnovážný objem V_0 , tlak p pro daný objem V , modul pružnosti B_0 , apod.:

$$p(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right)$$

- Stabilitu různých struktur stejného složení (polymorfů) pak můžeme studovat srovnáním spočtených entalpií $H(V) = E_{\text{tot}}(V) + pV$