

Metody výpočtu elektronové struktury

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2025

- 1 Úvod
- 2 Metody založené na báзовých funkcích
- 3 Metody založené na diskretizaci 3D prostoru

- 1 Úvod
- 2 Metody založené na bázových funkcích
- 3 Metody založené na diskretizaci 3D prostoru

- Objasnili jsme si teorii funkcionálu hustoty a z ní vyplývající Kohnovy-Shamovy rovnice.
- Ukázali jsme si některé často používané výměnné-korelační funkcionály.
- Můžeme tedy v principu přikročit k praktickým výpočtům pro konkrétní materiály (či PL).
- K tomu však potřebujeme vědět, jaké možnosti máme a jaká je nejvhodnější metoda pro náš účel.
- Metod je veliké množství a liší se ve fyzikálním principu, přesnosti, efektivitě, výpočetních nárocích, numerické implementaci, ale také oblíbenosti mezi vědci či určité eleganci s jakou je prezentována (či odvozena).
- Nejlepší je mít svou vlastní metodu . . .

Rozdělení výpočetních metod

- V zásadě existují dva přístupy k řešení KS rovnic:
 - rozvoj KS orbitalů do vhodných bázových funkcí anebo
 - řešení KS rovnic přímo ve 3D prostoru (3D mříž).
- Dále záleží na tom, zda bereme v úvahu všechny elektrony (*all electron*) a nebo jen pásové elektrony (pseudopotenciál, *pseudopotential*).
- Existují také metody bez KS orbitalů (*orbital free DFT*), kdy minimalizujeme funkcionál $E[n]$ přímo vzhledem k elektronové hustotě (optimalizace struktury PL).
- Když získáme hustotu n (n_{\uparrow} , n_{\downarrow}) můžeme v principu určit každou fyzikální charakteristiku studovaného systému v základním stavu (viz HK teorémy).
- Existují i metody výpočtu ES pomocí postupů založených na teorii pole (Greenovy funkce, druhé kvantování).

Co s tím?

- Z výpočtu můžeme získat mnoho fyzikálních veličin.
- Některé z nich jsou v principu porovnatelné s experimentem.
- Jiné těžko anebo vůbec.
- Mřížové parametry pro pevné látky se dají spočítat i naměřit celkem snadno, takže porovnání výpočtu (teorie) s experimentem je celkem přímočaré (pozor ale na rozdílné teploty).
- V případě relaxace atomů v okolí vakance v kovech je to daleko obtížnější.
 - Výpočet není obtížný (relaxace atomových poloh).
 - Z experimentálního hlediska pravděpodobně neexistuje přímá metoda na zjištění relaxací v okolí (izolované) vakance (kromě povrchů, kde je možné použít STM).

- Pozitronová anihilace může pomoci, protože velikost relaxace ovlivňuje délku doby života zachycených pozitronů.
 - Na druhé straně záchyt pozitronu ovlivní velikost relaxací.
 - V současné době není ovšem k dispozici realistický korelační potenciál pro pozitrony, který by tento efekt mohl kvantifikovat s dostatečnou přesností.
 - Experimentálně může být problém v tom, že pozitrony 'vidí' i další defekty.
-
- Poučení z toho plyne, že výpočet musí být relevantní, tj. správně reflektovat experimentální situaci (vím, co počítám).
 - Experiment by však měl produkovat výsledky, které mohou být porovnány s výpočtem/teorií (vím, co měřím).

Jednotlivé kroky při řešení KS rovnic

- 1 Startovací hustota (a potenciál)
- 2 Volba sítě k -bodů v recipročním prostoru
- 3 Řešení Poissonovy rovnice a určení V_{coul} (pokud není znám z bodu 1) a V_{xc}
- 4 Cyklus přes k -body
 - Sestavení KS hamiltoniánu
 - Diagonalizace hamiltoniánu (nalezení vlastních stavů a energií)
- 5 Určení Fermiho energie a nové hustoty
- 6 (Výpočet pro elektrony vnitřních slupek)
- 7 Mixování staré a nové hustoty
- 8 Test selfkonzistence (konec výpočtu anebo pokračování bodem 3)
 - O opakování operací mezi body 3 – 8 hovoříme jako o selfkonzistentním cyklu.
 - Po skončení výpočtu můžeme určit celkovou energii a další vlastnosti.
 - Je možné vypočítat síly na atomy a optimalizovat strukturu (v sérii dalších výpočtů).

- 1 Úvod
- 2 Metody založené na bázových funkcích**
- 3 Metody založené na diskretizaci 3D prostoru

- Bázové funkce by měly být z hlediska efektivity výpočtu buď nějakým způsobem přizpůsobeny danému systému/PL (např. atomové orbitaly) a nebo by měly být hodně jednoduché (např. rovinné vlny).
- Další možností je kombinovat oba přístupy, tj. rozdělit systém na oblasti, kde použijeme střídavě funkce přizpůsobené a jednoduché, které jsou určitým způsobem 'přidružené' k funkcím prvního typu.
- Pokud uvážíme Blochův teorém, můžeme jako bázové funkce použít Blochovy vlny.
- Vhodná volba bázových funkcí zásadním způsobem ovlivňuje numerickou účinnost výpočtu elektronové struktury.
- Bez ohledu na typ zvolených bázových funkcí je postup následující:

Obecný postup

- 1 Pro každý zvolený \mathbf{k} -bod z reciprokého prostoru (první Brillouinovy zóny) vezmeme sadu (normalizovaných) Blochových vln

$$\phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{pro } j = 1, \dots, M_{\mathbf{k}}. \quad (1)$$

- 2 Řešíme KS rovnici, která se pro Blochovu vlnu $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ redukuje na $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -rovnici

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

- 3 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ si rozvineme do řady pomocí funkcí $u_{j\mathbf{k}}$ s koeficienty $c_{j\mathbf{k}}$, tj.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{M_{\mathbf{k}}} c_{j\mathbf{k}} u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

- 4 Pokud si označíme $H_{qsk} = \langle u_{q\mathbf{k}} | \hat{H}_{\mathbf{k}} | u_{s\mathbf{k}} \rangle$ a $S_{qsk} = \langle u_{q\mathbf{k}} | u_{s\mathbf{k}} \rangle$ a zavedeme odpovídající matice $\{H_{qsk}\} \rightarrow \mathbb{H}_{\mathbf{k}}$ a $\{S_{qsk}\} \rightarrow \mathbb{S}_{\mathbf{k}}$, dostaneme místo diferenciální $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -rovnice zobecněnou rovnici na vlastní čísla

$$\mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbb{C}_{\mathbf{k}} = \epsilon(\mathbf{k}) \mathbb{S}_{\mathbf{k}} \mathbb{C}_{\mathbf{k}}, \quad (4)$$

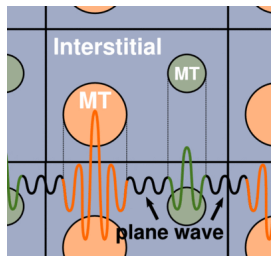
kde vektor $\mathbb{C}_{\mathbf{k}}$ je vytvořen z koeficientů $c_{j\mathbf{k}}$.

Obecný postup

- Poznámky:
 - Pro každý k -vektor můžeme mít poněkud odlišnou velikost báze.
 - Matice \mathbb{S}_k se nazývá překryvová matice. Pokud jsou funkce u_{jk} ortonormální, je \mathbb{S}_k jednotková matice a problém na vlastní čísla je jednodušší.
 - Mnohdy není třeba najít všechny vlastní stavy a energie odpovídajícího problému na vlastní čísla, ale pouze tolik, abychom mohli zaplnit elektrony stavy až do Fermiho energie.
 - Na efektivní řešení problému na vlastní čísla pro velké matice existují speciální numerické algoritmy.
(S nadsázkou lze říci, že to je také celá věda.)
 - Velikost matic se pohybuje v závislosti na typu bazových funkcí a počtu atomů v buňce od několika desítek do několika desítek tisíc.
 - Čas nutný k nalezení vlastních energií a stavů obvykle narůstá s velikostí matice jako M_k^2 až M_k^3 , což není příliš uspokojivé.
 - V průběhu selfkonzistentního výpočtu se mohou (ale nemusí) bazové funkce měnit.
- Následně uvedeme jeden příklad metody založené na bazových funkcích.

Metoda LAPW

- LAPW znamená *linearized augmented plane wave* neboli 'linearizovaná přidružená rovinná vlna'.
- Metoda LAPW je implementována v programovém balíku WIEN2k, který je dostupný na KFNT.
- Princip metody LAPW spočívá v rozdělení krystalu na dvě disjunktní oblasti:
 - MT: sféry v okolí atomových jader (zahrnující podstatnou část elektronového obalu atomů) a
 - IS: oblast mezi těmito nepřekrývajícími se sférami, tj. intersticiální prostor.



- V oblastech MT (*muffin-tin*) mají bázové funkce podobný charakter jako v atomech (viz níže).
- V oblastech IS (*interstitial*) jsou bázové funkce rovinné vlny.
- Na površích MT sfér jsou oba typy funkcí spojitě napojeny včetně derivací.

- Elektrony všech atomů si rozdělíme na vnitřní a pásové podle velikosti jejich energie v izolovaných atomech
- Obvyklá energie pro takové rozdělení je v intervalu -50 až -100 eV, přičemž záleží na typu atomů.
- Vnitřní elektrony jsou jen trochu ovlivněny okolím, takže je považujeme za lokalizované a řešíme pro ně pouze radiální Schrödingerovu rovnici a předpokládáme, že na povrchu MT sfér jejich vlnové funkce vymizí (takže je nepotřebujeme napojovat na rovinné vlny).
- Pásové elektrony mají nenulovou pravděpodobnost výskytu v celé buňce, takže musíme uvážit i jejich chování v intersticiální oblasti.
- Jednotlivé MT sféry pro všechny atomy si označíme MT^α pro $\alpha = 1, 2, \dots, N_a$ (N_a je počet atomů v buňce).

- Obecný matematický LAPW zápis bázové funkce pro pásové elektrony je pak následující

$$\phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{IS} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}_n} v_l^\alpha(r_\alpha; E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}_n} \dot{v}_l^\alpha(r_\alpha; E_l^\alpha) \right] Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}_\alpha}{r_\alpha}\right) & \mathbf{r} \in \text{MT}^\alpha, \end{cases} \quad (5)$$

kde

– $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ a $\mathbf{K}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ je mřížový vektor z reciproké mříže ($\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$);

– $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$ a \mathbf{R}_α určuje polohu jádra atomu α , $r_\alpha = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|$ (MT $^\alpha$ je centrováno v bodě \mathbf{R}_α);

– $v_l^\alpha(r_\alpha; E_l)$ je řešení radiální Schrödingerovy rovnice pro zadané α , l a E_l^α , přičemž potenciál je sféricky vystředovaný pro každé α ;

$\dot{v}_l^\alpha(r_\alpha; E_l^\alpha) = \partial v_l^{\alpha l}(r_\alpha; E) / \partial E |_{E=E_l^\alpha}$, tj. energetická derivace v_l ,

– Ω je objem buňky.

- Jako E_l^α jsou obvykle voleny středy energetických pásů pro daný atom α a orbitální charakter l (např. pro Al jsou relevantní parametry pro pásy $3s$ a $3p$; elektrony $1s$, $2s$ a $2p$ jsou považovány za vnitřní).
- Radiální funkce v_l^α jsou normalizované uvnitř MT^α s poloměrem R_{MT}^α na 1 ($\int_0^{R_{MT}^\alpha} dr r^2 [v_l^\alpha(r)]^2 = 1$).
- Zároveň jsou funkce v_l^α a \dot{v}_l^α ortogonální, tj. $\int_0^{R_{MT}^\alpha} dr r^2 v_l^\alpha(r) \dot{v}_l^\alpha(r) = 0$.
- Pro plynulé navázání funkcí $\phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$ mezi MT a IS oblastmi použijeme rozvoj rovinné vlny do sférických harmonik:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\mathbf{k}/k) Y_{lm}(\mathbf{r}/r), \quad (6)$$

kde j_l jsou sférické Besselovy funkce (prvního druhu), $|\mathbf{k}| = k$ a $|\mathbf{r}| = r$, \mathbf{k}/k a \mathbf{r}/r jsou jednotkové vektory ve směru \mathbf{k} a \mathbf{r} .

- Pokud bychom nyní provedli takové navázání prakticky s použitím algebraických úprav (a derivace $\phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$ v oblastech MS a IS), dostali bychom následující vztahy pro koeficienty A a B :

$$A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}_n} = 4\pi i^l e^{i\mathbf{R}_\alpha \cdot \mathbf{k}_n} Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n/k_n) / (W\sqrt{\Omega}) \times \quad (7)$$
$$\times \left[\dot{v}_l^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) j'_l(k_n R_{\text{MT}}^\alpha) - \dot{v}_l'^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) j_l(k_n R_{\text{MT}}^\alpha) \right]$$

$$B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}_n} = 4\pi i^l e^{i\mathbf{R}_\alpha \cdot \mathbf{k}_n} Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n/k_n) / (W\sqrt{\Omega}) \times \quad (8)$$
$$\times \left[v_l'^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) j_l(k_n R_{\text{MT}}^\alpha) - v_l^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) j'_l(k_n R_{\text{MT}}^\alpha) \right]$$

s Wronskiánem

$$W = \dot{v}_l^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) v_l'^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) - v_l^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha) \dot{v}_l'^\alpha(R_{\text{MT}}^\alpha). \quad (9)$$

- V rovnicích (7), (8) a (9) jsme zkrátili zápis $v_l^\alpha(r_\alpha; E_l^\alpha)$ na $v_l^\alpha(r_\alpha)$; podobně pro \dot{v}_l^α a derivace obou funkcí podle r .

Metoda LAPW

- Rozvoj (6) má ∞ členů, nicméně v praktických výpočtech se musíme omezit na rozvoj do nějakého konečného l_{max} ; pro LAPW bázi obvykle $l_{max} = 10 - 12$.
- Funkce v_l (a \dot{v}_l) pro $l > 4$ nemají mnoho fyzikálního smyslu, ale rozšiřují 'schopnosti' báze vystihnout realitu.
- Obrázek demonstruje LAPW bazové funkce v Cu (zobrazeno je $|\phi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})|^2$ v rovině $\{110\}$ pro dva různé \mathbf{k} -body):

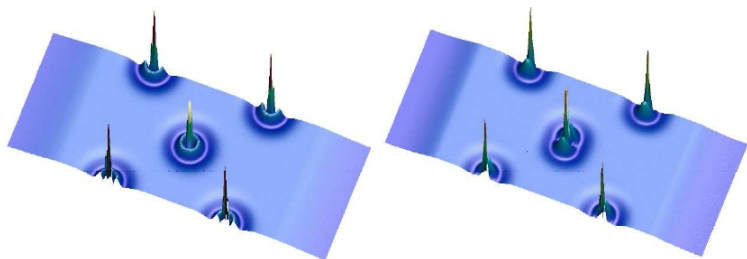


Figure 8. Square of the LAPW basisfunction generated for $\mathbf{G} = 0$ and \mathbf{k} at the origin ($\bar{\Gamma}$ -point) (left) and boundary (\bar{M} -point) (right) of the Brillouin zone of a 3-layer thin film of Cu(100). The cuts are taken in the $\{110\}$ plane. The basisfunctions are optimally suited to represent $4s$ states of Cu (left) and $4p$ states (right).

- Kromě omezení na l_{max} existuje i omezení na rozsah vektorů \mathbf{K}_n v reciprokém prostoru.
- Obvykle se rozsah stanovuje podmínkou

$$\min_{\alpha} \{R_{MT}^{\alpha}\} \max_n \{\mathbf{K}_n\} = C_K,$$

kde konstanta C_K je v rozmezí 6 – 10 v závislosti na studovaném systému a požadované přesnosti výpočtu.

- Analogicky k reprezentaci báзовých funkcí rozvíjíme i potenciál a hustotu.
- Pro elektronovou hustotu tedy máme

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}_m} n_{\mathbf{K}_m} e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{IS} \\ \sum_{LM} n_{LM}^{\alpha}(r) Y_{LM}(\mathbf{r}/r) & \mathbf{r} \in \text{MT}^{\alpha}. \end{cases} \quad (10)$$

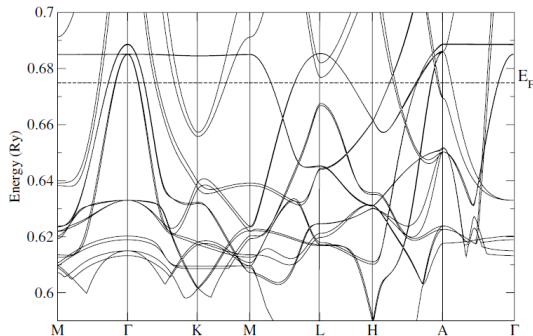
V tomto vztahu jsou koeficienty $n_{\mathbf{K}_m}$ a radiální funkce $n_{LM}^{\alpha}(r)$ Fourierovými a LM komponentami rozvoje hustoty.

- Pro potenciál máme stejný rozvoj, kde jsou veličiny $n_{\mathbf{K}_m}$ a $n_{LM}^{\alpha}(r)$ nahrazeny $V_{\mathbf{K}_m}$ a $V_{LM}^{\alpha}(r)$.

- Jelikož nemá potenciál žádné tvarové omezení, nazývá se podobný přístup “*full potential*” a celá metoda pak ‘full potential LAPW’ (FPLAPW).
- To je relativně velká vymoženost, protože v počátcích výpočtů elektronové struktury se často používaly aproximace, kdy rozvoj (10) byl omezen v obou oblastech pouze na první člen (V_0 a $V_{00}(r)$, tj. tzv. “*muffin-tin*” aproximace).
- Přesto je nutné rozvoj (10) omezit; typicky je $\max_m |\mathbf{K}_m| \approx 12$ a $L_{max} = 6$.
- Většina studovaných systémů má nějakou bodovou symetrii a z toho plyne další omezení na rozvoj $\sum_{LM} \dots$ a některé členy vypadnou.
- Například pro atom s kubickým okolím je nutno uvážit pouze členy V_{00} , V_{40} , $V_{4\pm 4}$, V_{60} a $V_{6\pm 4}$ (ve vhodné soustavě souřadné), což snižuje nezanedbatelně složitost výpočtu.

Metoda LAPW

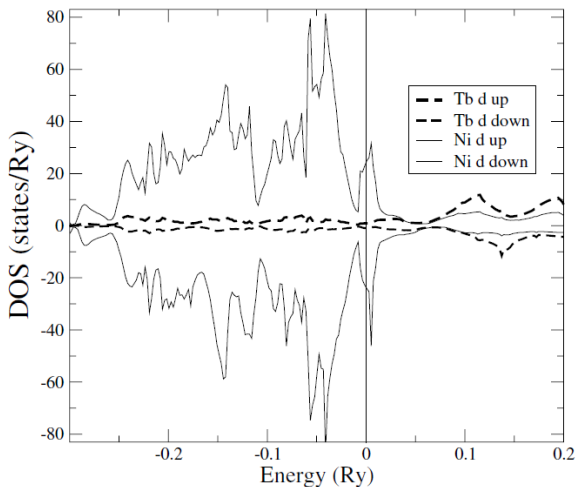
- Příklad: TbNi₅ – výpočet elektronové struktury, hustoty stavů a určení Fermiho plochy pomocí metody FPLAPW (PRB **74** (2006) 094419).
- Elektronová struktura pro feromagnetický stav:



Krystalová struktura stejná jako pro PrNi₅, kov, 4*f* stavy jsou vnitřní (*core*), vliv spinové polarizace je patrný.

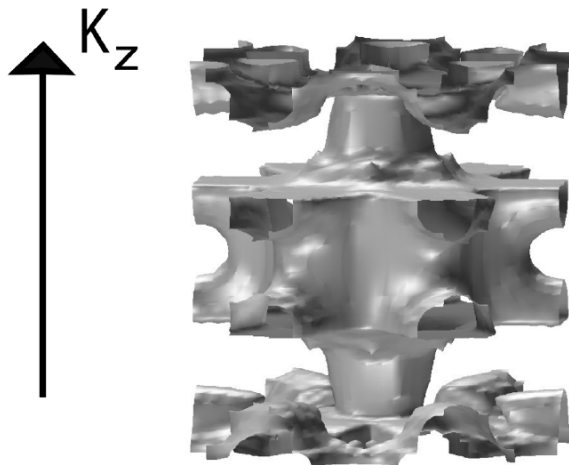
Magnetická struktura je složitá: feromagnetická nebo spirálová (závisí na teplotě).

- Hustota stavů pro feromagnetický stav:



Príspevek k magnetismu od d stavů je malý, magnetismus pochází dominantně od $4f$ elektronů.

- Fermiho plocha pro paramagnetický stav:

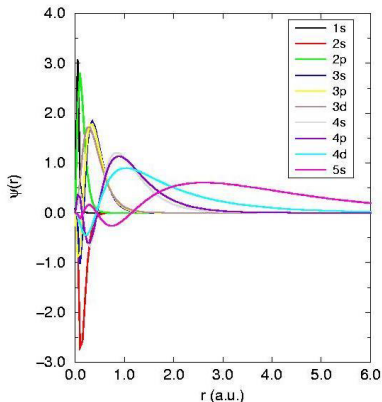


Intermetalické sloučeniny 4*f* prvků mohou mít velice zajímavé tvary Fermiho ploch.

- LAPW je jedna z nejpřesnějších metod výpočtu elektronové struktury a souvisejících fyzikálních vlastností.
- LAPW je však výpočetně velice náročná metoda obzvláště v provedení FPLAPW.
- Na světě existuje více implementací FPLAPW: WIEN2k, EXCITING, Elk a další více či méně 'privátní' implementace.
- V posledních ca 15-20 letech byla metoda LAPW dále vylepšována:
 - částečný přechod k APW bázi ($B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}_n} = 0$),
 - zavedení tzv. lokálních orbitalů,což výpočetní náročnost poněkud snížilo bez omezení přesnosti.
- V dnešní době FPLAPW umožňuje provádět i *ab initio* molekulární dynamiku.
- Pokud je třeba vyšší rychlost či vyšší efektivita, je nutno použít jinou metodu.
- Jednou z možností jsou metody založené na pseudopotenciálu (PP).

Proč pseudopotenciál?

- Různé metody výpočtu elektronové struktury používají složité funkce a manipulace s nimi je složitá (např. počítání maticových elementů hamiltoniánu).
- Naproti tomu s rovinnými vlnami se pracuje velice jednoduše.
- Problém je v tom, že na reprezentaci vlnových funkcí kolem jader, kde má potenciál singularitu typu $-Z/r$, bychom potřebovali velké množství rovinných vln.
- Obrázek pro dokumentaci ukazuje radiální vlnové funkce v atomu stříbra.



Proč pseudopotenciál?

- Řešení spočívá v tom, že vyrobíme potenciál (= pseudopotenciál), který nemá singularitu v počátku (je 'hladší'), což povede i na hladší (méně oscilující) vlnové funkce v okolí počátku.
- Nicméně zaplatíme za to určitou ztrátou přesnosti a tím, že v blízkém okolí jader nebudou takové vlnové funkce (= pseudo vlnové funkce) realistické.
- To dokumentuje následující schematický obrázek:

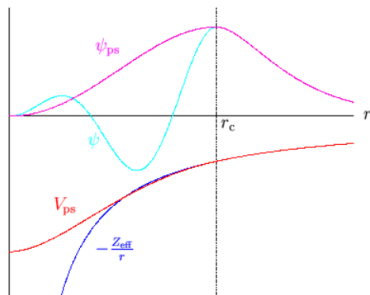


Figure 3.2: Schematic diagram of the relationship between all-electron and pseudo-potentials and wave-functions.

Konstrukce pseudopotenciálu

- Začneme atomem, který má hamiltonián \hat{H}_a a vnitřní elektrony popsanými vlnovými funkcemi $|\chi_i\rangle$ a energiemi E_i .
- Stav nějakého valenčního elektronu si označíme $|\psi\rangle$ a pokusíme se zkonstruovat 'pseudo-stav' $|\varphi\rangle$ podle předpisu

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_{i \in \text{core}} a_i |\chi_i\rangle, \quad (11)$$

tj. jako bychom odečetli nehladké funkce od $|\psi\rangle$.

- Jelikož $|\psi\rangle$ musí být ortogonální ke všem $|\chi_i\rangle$, platí

$$0 = \langle \chi_i | \psi \rangle = \langle \chi_i | \varphi \rangle + a_i, \quad (12)$$

pokud uvážíme (11).

- Můžeme tedy psát, že

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_{i \in \text{core}} \langle \chi_i | \varphi \rangle |\chi_i\rangle. \quad (13)$$

Konstrukce pseudopotenciálu

- Pokud nyní dosadíme do Schrödingerovy rovnice $\hat{H}_a E = E|\psi\rangle$ dostáváme

$$\hat{H}_a|\varphi\rangle - \sum_{i \in \text{core}} E_i \langle \chi_i | \varphi \rangle | \chi_i \rangle = E|\varphi\rangle - E \sum_{i \in \text{core}} \langle \chi_i | \varphi \rangle | \chi_i \rangle. \quad (14)$$

- Tuto rovnici můžeme dále přepsat do tvaru

$$\hat{H}_a|\varphi\rangle + \sum_{i \in \text{core}} (E - E_i) \langle \chi_i | \varphi \rangle | \chi_i \rangle = E|\varphi\rangle, \quad (15)$$

což dále přepíšeme jako

$$\left[\hat{H}_a + \sum_{i \in \text{core}} (E - E_i) | \chi_i \rangle \langle \chi_i | \right] | \varphi \rangle = E|\varphi\rangle, \quad (16)$$

a tato rovnice už svým tvarem připomíná Schrödingerovu rovnici.

Konstrukce pseudopotenciálu

- Pokud si dále rozepíšeme $\hat{H}_a = \hat{T} + \hat{V}_a$ a označíme

$$\hat{V}_{nl} = \sum_{i \in \text{core}} (E - E_i) |\chi_i\rangle \langle \chi_i|, \quad (17)$$

můžeme definovat operátor pseudopotenciálu

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V}_a + \hat{V}_{nl}. \quad (18)$$

- Rovnice (16) pak přejde do požadovaného tvaru

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ps})|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle. \quad (19)$$

- Operátor \hat{V}_{nl} je nelokální, což vidíme dobře ze souřadnicové reprezentace

$$\hat{V}_{nl}\varphi(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \hat{V}_{nl} | \varphi \rangle = \sum_{i \in \text{core}} (E - E_i) \chi_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \chi_i^*(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \quad (20)$$

a v důsledku toho je i \hat{V}_{ps} nelokální.

Konstrukce pseudopotenciálu

- Potenciál V_{nl} je 'lokalizován' v oblasti vnitřních elektronů, je odpuzivý a vyruší část silného coulombického potenciálu jádra (obsaženého ve V_a).
- Tím se výsledný potenciál $V_a + V_{nl}$ stane hladším.
- Dále vidíme, že 'pseudo-stav' $|\varphi\rangle$ má stejnou energii jako skutečný stav $|\psi\rangle$ (což byl i záměr).
- Pokud atomy interagují, energie vlastních (valenčních) stavů se změní, ale pokud tato změna $\delta E \ll E - E_i$, můžeme ve \hat{V}_{nl} ponechat původní E (viz (17)) a bude to stále rozumná aproximace (neboť obvykle $E - E_i \approx -E_i$).
- To tedy byl stručný úvod do konstrukce pseudopotenciálu.
- Zkonstruovat fungující pseudopotenciál je netriviální problém a existuje mnoho různých přístupů: *ultrasoft* (ultra mělké?), *norm-conserving* (zachovávající normu), PAW = (*projected augmented wave*), atd.

Výpočty pomocí metody pseudopotenciálu

- Bázovými funkcemi pro výpočty s pseudopotenciálem jsou rovinné vlny ($e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} / \sqrt{\Omega}$).
- Čím je potenciál 'měkčí', tím méně rovinných vln je potřeba.
- Je nutno začít s vhodným potenciálem, tj. otestovat si ho, aby dával přijatelné výsledky pro studovaný systém, např. porovnáním s *all electron* metodou.
- Existuje mnoho kódů pro takové výpočty: VASP = *Vienna ab initio simulation package* (Rakousko), ABINIT (Belgie), SIESTA (Španělsko), QuantumEspresso (Itálie), ...
- Obecně jsou PP kódy vhodné na relaxace struktur, molekulární dynamiku, systémy s mnoha atomy apod.

- 1 Úvod
- 2 Metody založené na bázových funkcích
- 3 Metody založené na diskretizaci 3D prostoru**

- Existují dvě základní diskretizační metody pro Schrödingerovu rovnici: konečné diference a konečné prvky.
- Je možné diskretizovat i bázové funkce, ale pak už řešení rovnice není přímo v reálném prostoru.
- Metoda konečných diferencí je koncepčně jednoduchá a budeme se jí dále zabývat.
- V buňce krystalu, kde provádíme řešení, si zvolíme ekvidistantní síť podél všech směrů.
- Pokud jsou translační vektory $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ a počet odpovídajících dělicích intervalů sítě je (N_1, N_2, N_3) , budou body 3D sítě uvnitř buňky popsány vektory

$$\mathbf{r}(i_1, i_2, i_3) = i_1 \mathbf{a}_1 / N_1 + i_2 \mathbf{a}_2 / N_2 + i_3 \mathbf{a}_3 / N_3, \quad (21)$$

kde $i_j = 0, 1, 2, \dots, N_{i_j}$ pro $j = 1, 2, 3$.

- 3D síť má tedy svůj počátek v počátku souřadnicové soustavy ($\mathbf{r} = 0$).
- Tím jsme diskretizovali reálný prostor (uvnitř buňky).

- Odvodili jsme si dříve $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -rovnici pro $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ z Blochovy vlny $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

kde potenciál $V(\mathbf{r})$ je periodický a je součtem coulombického a výměnného-korelačního potenciálu ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$).

- Při přechodu na atomové jednotky dostaneme

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) - i\mathbf{k} \cdot \nabla + \frac{\mathbf{k}^2}{2} \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

- Operátor uvnitř [...] obsahuje dva diferenciální operátory: ∇^2 a ∇ a ty potřebujeme 'diskretizovat', tj. zapsat je pomocí numerických derivací na 3D síti, kterou jsme zkonstruovali v předchozím kroku.
- Nejdříve se zaměříme na $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$, což platí pro ortogonální buňku, na kterou se nyní omezíme.

- Z numerické matematiky je známo, že druhé derivace je možné spočítat (aproximovat) na ekvidistantní síti (pro jeden rozměr) jako

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} u(x_1, x_2, x_3) &\approx \\ &\approx [u(x_1+d_1, x_2, x_3) - 2u(x_1, x_2, x_3) + u(x_1-d_1, x_2, x_3)] / d_1^2, \end{aligned} \quad (24)$$

kde $d_1 = a_1/N_1$; pro bod x_1 tedy potřebujeme dva sousední body sítě.

- Obdobně bychom postupovali pro derivace vzhledem x_2 a x_3 .
- Vztah (24) není příliš přesný; lepší je v tomto směru pětibodová formule

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} u(x_1, x_2, x_3) &\approx \\ &\approx [-u(x_1+2d_1, x_2, x_3) + 16u(x_1+d_1, x_2, x_3) - 30u(x_1, x_2, x_3) + \\ &\quad + 16u(x_1-d_1, x_2, x_3) - u(x_1-2d_1, x_2, x_3)] / 12d_1^2. \end{aligned} \quad (25)$$

- V praxi se používají obvykle 5, 7 a 9 bodové formule.
- Pokud bod $(x_1 \pm d_1, x_2, x_3)$ (nebo $(x_1 \pm 2d_1, x_2, x_3)$) padne mimo buňku, použijeme periodicitu $u(\mathbf{r})$; např. $x_1+d_1 \rightarrow d_1$.

- Analogicky získáme pro první složku gradientu (pětibodová formule)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} u(x_1, x_2, x_3) &\approx \\ &\approx [-u(x_1+2d_1, x_2, x_3) + 8u(x_1+d_1, x_2, x_3) - \\ &\quad - 8u(x_1-d_1, x_2, x_3) + u(x_1-2d_1, x_2, x_3)] / 12d_1. \end{aligned} \quad (26)$$

- Při výpočtu derivací opět použijeme periodicity $u(\mathbf{r})$.
- Působení operátoru ∇^2 (nebo $\mathbf{k} \cdot \nabla$) si můžeme představit jako násobení jisté matice a vektoru.
- Pokud se na chvíli omezíme jen na 1D případ a budeme uvažovat tříbodovou formuli (24), bude působení ∇^2 vypadat následovně

$$\nabla^2 u(x_1) \rightarrow \begin{pmatrix} c_0 & c_1 & 0 & \dots & 0 & c_1 \\ c_1 & c_0 & c_1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & c_0 & c_1 \\ c_1 & 0 & 0 & \dots & c_1 & c_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(0) \\ u(d_1) \\ \vdots \\ u((N_1-2)d_1) \\ u((N_1-1)d_1) \end{pmatrix}, \quad (27)$$

kde $c_0 = -2/d_1^2$ a $c_1 = 1/d_1^2$.

- Zároveň jsme uvážili, že $u(N_1) = u(0)$, takže stačí do vektoru zahrnout jen síťové body $0, 1, \dots, N_1 - 1$.
- Obdobnou matici bychom dostali pro člen $\mathbf{k} \cdot \nabla$.
- Pokud bychom uvážili vícebodové formule, tak bude mimo diagonálu více prvků.
- Potenciál $V(x)$ můžeme pak reprezentovat diagonální maticí a člen $\frac{1}{2}\mathbf{k}^2$ jako jednotkovou matici $\times \frac{1}{2}\mathbf{k}^2$.
- Takto bychom sestavili matici odpovídající hamiltoniánu ($\mathbb{H}_{\mathbf{k}}$).
- Maticová rovnice na vlastní čísla by byla

$$\mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbb{U}_{\mathbf{k}} = \epsilon(\mathbf{k}) \mathbb{U}_{\mathbf{k}}, \quad (28)$$

kde $\mathbb{U}_{\mathbf{k}}$ je vektor $(u(0), u(d_1), u(2d_1) \dots)$ pro zadané \mathbf{k} .

- Pro 3D případ bychom museli 'přemapovat' $u(x_1, x_2, x_3)$ na 1D vektor \mathbb{U} a podobnou operaci bychom provedli pro matici hamiltoniánu (\mathbb{H}).
- Nakonec bychom dostali opět maticovou rovnici na vlastní čísla ve tvaru (28).

- Pro řešení rovnice (28) bychom mohli použít v principu stejné metody jako pro řešení podobné úlohy v případě, kdy použijeme bázové funkce.
- Je třeba si však uvědomit, že dimenze matice \mathbb{H} je obrovská ($\sim 10^6$ i více), což by znamenalo obrovské výpočetní nároky.
- Matice však nemusejí zabírat příliš místa v paměti počítače, neboť jsou to tzv. *řídke matice*.
- Řešení této situace spočívá v použití variačního principu.
- Je dobré si uvědomit, že $\langle u_{\mathbf{k}} | \hat{H}_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}} \rangle$ můžeme zapsat jako $\mathbb{U}_{\mathbf{k}} \mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbb{U}_{\mathbf{k}}$ a že $u_{\mathbf{k}}$ minimalizuje $\langle u_{\mathbf{k}} | \hat{H}_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}} \rangle$ (pro $u_{\mathbf{k}}$ normalizované).
- Můžeme tedy minimalizovat $\mathbb{U}_{\mathbf{k}} \mathbb{H}_{\mathbf{k}} \mathbb{U}_{\mathbf{k}}$ vzhledem k $\mathbb{U}_{\mathbf{k}}$.
- Na takovou úlohu existují efektivní algoritmy, které jsou rychlejší než přímá diagonalizace $\mathbb{H}_{\mathbf{k}}$, a zároveň získáme více vlastních stavů a energií, než jenom základní stav.
- Jedním z nich je metoda sdruženého gradientu (*conjugate gradient*).
- Poslední vývoj: knihovna PRIMME (<http://www.cs.wm.edu/~andreas/software/>).

Selfkonzistentní cyklus

- *Real space* metody využívají téměř výhradně pseudopotenciál, čímž se odstraní singularita coulombického potenciálu v místě jaderných poloh.
- Řešení Poissonovy rovnice ($\Delta V_{Coul}(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})/\epsilon_0$) vede na soustavu lineárních rovnic typu $\mathbb{A} \mathbb{V}_{Coul} = -\mathbb{N}/\epsilon_0$, kterou je možno řešit pomocí iterativních algoritmů (nikoli inverzí matice \mathbb{A}).
- Selfkonzistentní cyklus pak probíhá standardním způsobem.
- Poznámky:
 - Efektivitu konečných diferencí je možné vylepšit metodou konečných prvků (adaptivní síť).
 - Diskretizace reálného prostoru vede (může vést) na metody typu $O(N)$.
 - *Real space* metody jsou výhodné v tom směru, že můžeme mít bez dalšího složitého počítání ihned $n(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, atd. na 3D síti pro účel vizualizace.
 - Integrace veličin jako $n(\mathbf{r})$ (či $n_+(\mathbf{r})$) je velice jednoduchá.