

Равновесная структура материалов с DFT

1. Мотивация

Для расчета любых свойств материалов необходимо знать их структуру, при этом в некоторых случаях экспериментальные данные неполны или недоступны. В таких случаях поиск равновесной структуры: а) имеет собственную ценность, б) является первым шагом для более продвинутых расчетов.

2. Основы

На лекции кратко обсудили, как решать электронную задачу (см. слайд №5 лекции №1):

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (1)$$

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2)$$

то есть как находить основное состояние при фиксированных ядрах. Для того, чтобы научиться оптимизировать структуру материалов, необходимо вернуться к изначальной задаче:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3)$$

где \mathbf{R}, \mathbf{r} — координаты всех ядер и всех электронов соответственно.

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (4)$$

Чтобы увидеть разницу с электронной задачей, запишем ещё раз электронную задачу, явно указав переменные:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_e(|\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}). \quad (5)$$

3. От общей задачи к отдельным уравнениям для ядер и электронов

Данный переход основывается на идее о том, что электронная подсистема перестраивается значительно быстрее, чем ядерная: Рассмотрим перескок водорода от одной молекулы воды к другой с образованием пары H_3O^+ и OH^- (см. рис. 1). При смещении водорода изменяется потенциал взаимодействия электронной подсистемы с данным протоном. Так как масса протона на три порядка больше массы электрона, электронная подсистема пропорционально быстрее реагирует на изменение потенциала и перестраивается. Таким образом можно считать, что в каждый момент прохождения реакции электронная подсистема находится в своём основном состоянии.

Теперь формализуем идею. Для этого представим полную волновую функцию системы в виде суммы по электронным волновым функциям (решениям электронной задачи), где «коэффициентами» будут ядерные волновые функции:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_k \chi_n(\mathbf{R}) * \Psi_{e_k}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

и далее для простоты выкладок оставим только одно слагаемое, отвечающее основному электронному состоянию:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}) * \chi_n(\mathbf{R}), \quad (7)$$

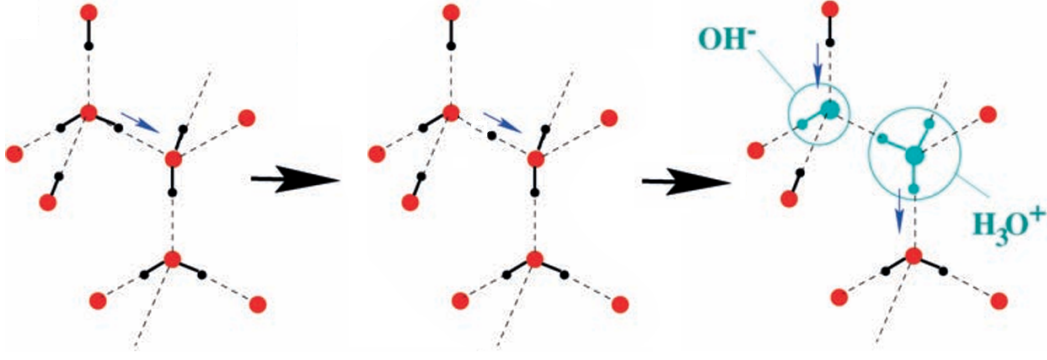


Рис. 1: Образование пары H_3O^+ и OH^- в воде. На основе рис. 2 статьи [2]

и подставим в полное уравнение Шредингера для системы (3):

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e)\Psi_e\chi_n = E_{tot}\Psi_e\chi_n. \quad (8)$$

Домножим слева на электронную волновую функцию:

$$\langle \Psi_e | (\hat{T}_n + \hat{H}_e) | \Psi_e \chi_n \rangle = \langle \Psi_e | E_{tot} | \Psi_e \chi_n \rangle, \quad (9)$$

и упростим выражения в обеих частях:

$$RHS = E_{tot} \langle \Psi_e(\mathbf{r}) | \Psi_e(\mathbf{r}) \chi_n(\mathbf{R}) \rangle = E_{tot} \langle \Psi_e(\mathbf{r}) | \Psi_e(\mathbf{r}) \rangle \chi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \chi_n(\mathbf{R}), \quad (10)$$

$$LHS_{term2} = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \chi_n \rangle = \langle \Psi_e | E_e | \Psi_e \chi_n \rangle = E_e \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle \chi_n = E_e \chi_n, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} LHS_{term1} &= \langle \Psi_e | \hat{T}_n | \Psi_e \chi_n \rangle = \langle \Psi_e | -\frac{\nabla_I^2}{2M_I} | \Psi_e \chi_n \rangle = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | \nabla_I \nabla_I | \Psi_e \chi_n \rangle \\ &= -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | \nabla_I | (\nabla_I \chi_n) \Psi_e + \chi_n (\nabla_I \Psi_e) \rangle = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \chi_n) \Psi_e + 2(\nabla_I \Psi_e)(\nabla_I \chi_n) + (\nabla_I^2 \Psi_e) \chi_n \rangle \\ &= -\frac{1}{2M_I} (\langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \chi_n) \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | 2(\nabla_I \Psi_e)(\nabla_I \chi_n) \rangle + \langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \Psi_e) \chi_n \rangle) = t_1 + t_2 + t_3, \end{aligned} \quad (12)$$

далее упрощая слагаемые в последнем выражении, получим:

$$t_1 = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \chi_n) \Psi_e \rangle = -\frac{1}{2M_I} (\nabla_I^2 \chi_n) \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = \hat{T}_n \chi_n, \quad (13)$$

$$t_2 = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | 2(\nabla_I \Psi_e)(\nabla_I \chi_n) \rangle = -\frac{1}{M_I} \langle \Psi_e | (\nabla_I \Psi_e) \rangle \nabla_I \chi_n := \left(-\frac{A}{M_I} \nabla_I\right) \chi_n, \quad (14)$$

$$t_3 = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \Psi_e) \chi_n \rangle = -\frac{1}{2M_I} \langle \Psi_e | (\nabla_I^2 \Psi_e) \rangle \chi_n := \left(-\frac{B}{2M_I}\right) \chi_n, \quad (15)$$

и, приходим к уравнению

$$\hat{T}_n \chi_n + \left(-\frac{A}{M_I} \nabla_I - \frac{B}{2M_I}\right) \chi_n + E_e \chi_n = E_{tot} \chi_n. \quad (16)$$

Окончательно, возвращая сумму по электронным состояниям в представление волновой функции, получим

$$\hat{T}_n \chi_{n_m} + \sum_k \left(-\frac{A_{mk}}{M_I} \nabla_I - \frac{B_{mk}}{2M_I}\right) \chi_{n_m} + E_{e_m} \chi_{n_m} = E_{tot} \chi_{n_m}, m = 1, \dots \quad (17)$$

Данный результат является крайне важным: мы получили отдельное уравнение на волновую функцию ядер! Значит, возможно итеративно сдвигать ядра и находить основное электронное состояние для нового положения ядер. Однако нужно ответить на вопрос: как решить полученное уравнение?

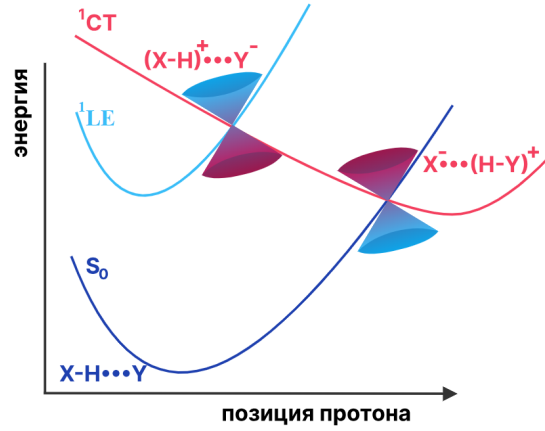


Рис. 2: Два конических пересечения (переходных состояния) для трёх низших энергий некоторой молекулы. Вблизи них приближение Борна-Оппенгеймера неприменимо. Источник: [2]

4. Адиабатическое приближение

Сделаем первый шаг в решении уравнения для волновых функций ядер. Для введённых A_{mk} и B_{mk} можно получить явные выражения. Оказывается, что они пренебрежимо малы, если электронные состояния достаточно удалены по энергии (см. рис. 2) — это условие применимости адиабатического приближения, когда в линейной комбинации для полной волновой функции сохраняется только первое слагаемое (так, как это было сделано для упрощения выкладок выше). Тогда уравнение переходит в

$$\hat{T}_n \chi_n + \left(-\frac{A_{11}}{M_I} \nabla_I - \frac{B_{11}}{2M_I} \right) \chi_n + E_e \chi_n = E_{tot} \chi_n. \quad (18)$$

Легко получить, что $A_{11} = 0$ (как и $A_{mm} = 0$ для любого m). Если дополнительно исключить B_{11} из уравнения для ядерной волновой функции, мы придем к приближению Борна-Оппенгеймера:

$$\hat{T}_n \chi_n + E_e \chi_n = E_{tot} \chi_n. \quad (19)$$

Смысл сделанного приближения заключается в расцеплении динамики ядер и электронов, что приводит к отсутствию обмена энергией между ядрами и электронами, то есть в данном приближении нет электрон-фононного взаимодействия, которое важно, например, для расчета электрического сопротивления или явлений сверхпроводимости.

Можно отметить, что ошибка, связанная с приближением, пропорциональна $(M_I/m_e)^{-1/4}$, где M_I — масса ядра, m_e — масса электрона.

5. Переход к классическому описанию ядер

Сделаем следующий шаг для решения уравнения для ядер. Мы можем перейти от квантового к классическому описанию ядер, что с очень высокой точностью работает для всех, кроме самых легких атомов. При этом уравнение (19) переходит в уравнения Ньютона:

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I, \quad (20)$$

где $I = 1, \dots, K$, K — число ядер,

$$U(\mathbf{R}_I) = U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K) = U_{Coulomb}^{nn} + U_{Coulomb}^{en}. \quad (21)$$

В выражение для потенциальной энергии попали те слагаемые из E_e , которые зависят от координат ядер.

6. Расчет сил, действующих на ядра

Посмотрим внимательнее на полученное при переходе к классическому описанию уравнение. Мы умеем рассчитывать первое слагаемое потенциальной энергии, решая электронную задачу. Второе слагаемое допускает простой подсчет. Однако, на первый взгляд, расчет производной по координате каждого ядра является крайне трудоёмким: необходимо дополнительно как минимум единожды решить электронную задачу для сдвинутых в трех направлениях ядрах, то есть сделать это $3K+1$ раз, для того, чтобы рассчитать производную численно.

Оказывается, что $3K+1$ расчетов можно заменить одним. Это можно увидеть наиболее просто на одномерном примере, когда энергия электронной системы зависит от одного параметра d :

$$\frac{\partial E_e}{\partial d} = \frac{\partial}{\partial d} \int dr \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e = \int dr \left[\frac{\partial \psi_e^*}{\partial d} \hat{H}_e \psi_e + \psi_e^* \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial d} \psi_e + \psi_e^* \hat{H}_e \frac{\partial \psi_e}{\partial d} \right]. \quad (22)$$

Поскольку по построению $\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$, первый и третий члены в правой части можно сгруппировать, и уравнение упрощается следующим образом:

$$\frac{\partial E_e}{\partial d} = \int dr \psi_e^* \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial d} \psi_e + 2E_e \frac{\partial}{\partial d} \int dr \psi_e^* \psi_e. \quad (23)$$

Так как собственная функция ψ_e нормирована, второй член является производной константы и обращается в нуль. В итоге остаётся:

$$\frac{\partial E_e}{\partial d} = \int dr \psi_e^* \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial d} \psi_e. \quad (24)$$

Это означает, что когда нам нужно вычислить производную потенциальной энергии по какому-либо параметру, мы можем вычислить среднее значение производной электронного гамильтониана по этому параметру. Единственное предположение, лежащее в основе уравнения (24), состоит в том, что ψ_e является собственным состоянием гамильтониана; поэтому результат является весьма общим и не зависит от конкретной рассматриваемой системы. Это результат называется теоремой Гельмана — Фейнмана.

Применяя полученный результат, мы получим рабочее уравнение для расчета сил:

$$\mathbf{F}_I = Z_I \left[\int \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} d\mathbf{r} - \sum_{J \neq I} \frac{Z_J (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \right], \quad (25)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность, получаемая из решения электронной задачи. Можно заметить, что полученное выражение совпадает с получаемым в электростатической теории.

7. Рабочий алгоритм расчета равновесной структуры

В предыдущем разделе мы получили последний элемент, необходимый для решения уравнения для ядер. Таким образом, мы можем итеративно решать электронную и ядерную задачи, начиная с некоторой начальной структуры, и до тех пор, пока не найдем равновесную структуру — такую, где силы равняются нулю (см. рис. 3).

Одним из идейно простых способов получения минимума поверхности потенциальной энергии (равновесной структуры) сводится к введению в систему искусственной силы трения, действующей на ядра, что позволит системе остановиться в точке минимума, а не пройти его по инерции. Такой метод называется демпфированной динамикой:

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{2M_I}{\tau} \frac{d\mathbf{R}_I}{dt}, \quad (26)$$

где $\tau \propto \frac{1}{\eta}$, η — коэффициент трения.

Для обновления позиций ядер можно использовать, например, схему Верле, которая для одномерного случая выглядит следующим образом:

$$M \frac{x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}}{\Delta t^2} = F(x_i) - \frac{2M}{\tau} \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2\Delta t}, \quad (27)$$

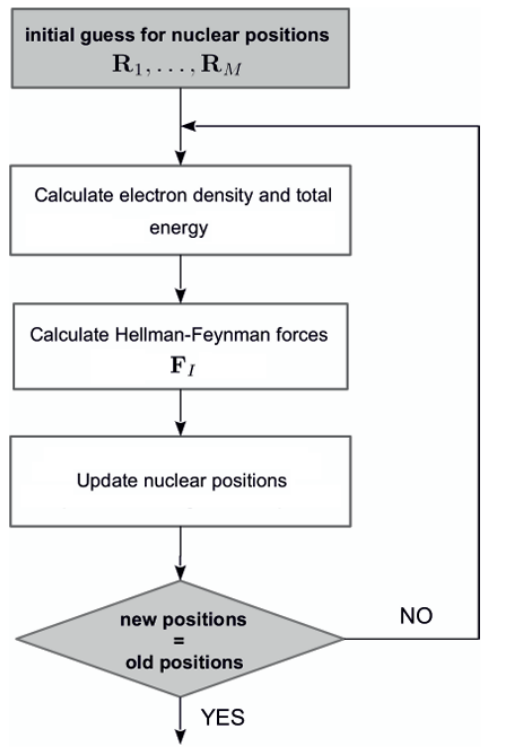


Рис. 3: Алгоритм расчета равновесного состояния. Источник: [1]

где $x_i = x(t_i)$, и откуда

$$x_{i+1} = \frac{2}{1+\eta}x_i - \frac{1-\eta}{1+\eta}x_{i-1} + \frac{(\Delta t)^2}{M(1+\eta)}F(x_i). \quad (28)$$

Упражнение. Рассчитать по предложенному алгоритму равновесную длину связи молекулы H_2^+ . Подробности см. в задаче 4.7 книги [1].

8. Обсуждение и примеры

См. рис. 4-6.

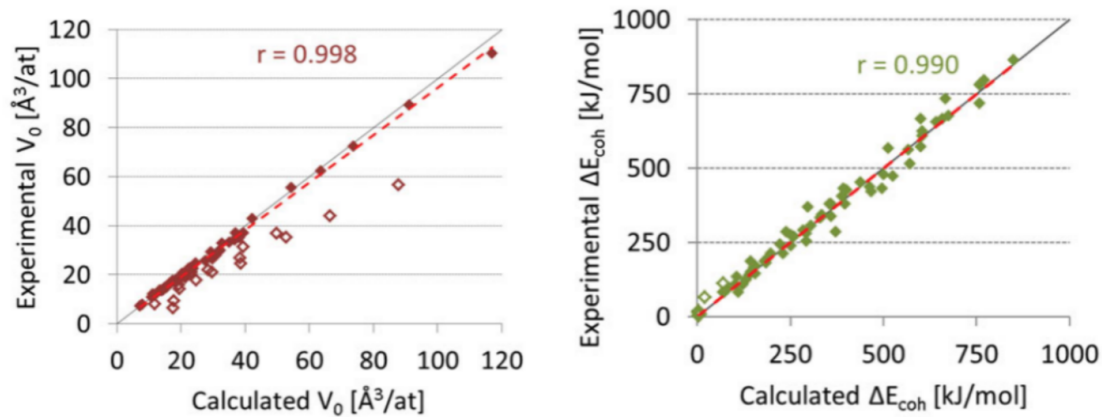


Рис. 4: Сравнение рассчитанных объемов и энергий когезии с использованием DFT/PBE и экспериментальных данных. Источник: [4]

H										He							
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
4%	8%	ΔE_{coh}										6%	5%	6%	17%	40%	31%
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4%	2%											0%	3%	1%	6%	3%	7%
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
8%	3%	5%	12%	11%	3%	30%	12%	16%	8%	1%	20%	7%	4%	1%	6%	10%	80%
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
10%	7%	5%	0%	9%	9%	1%	2%	2%	6%	16%	37%	9%	0%	2%	10%	15%	84%
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
11%	1%	8%	3%	2%	1%	2%	3%	0%	9%	19%	69%	20%	4%	5%	8%		81%

H										He							
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
4%	2%											2%	39%	36%	16%	30%	33%
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4%	3%											2%	1%	11%	51%	37%	43%
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1%	5%	4%	4%	6%	4%	11%	6%	4%	2%	0%	0%	2%	3%	3%	10%	20%	45%
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
1%	5%	4%	2%	2%	1%	1%	1%	1%	2%	3%	6%	3%	5%	3%	1%	30%	49%
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
2%	2%	3%	3%	2%	1%	1%	1%	0%	1%	3%	22%	7%	4%	5%	3%		

Рис. 5: Относительные ошибки рассчитанных объёмов и энергий когезии кристаллов различных элементов с использованием DFT/PBE. Источник: [4]

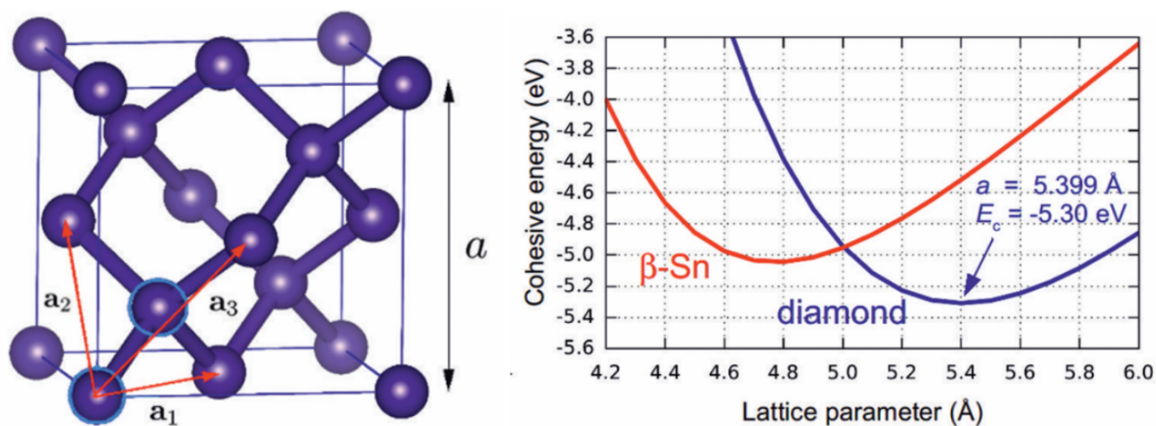


Рис. 6: Пример зависимости энергии от параметра решетки для двух фаз кремния для DFT/LDA: экспериментальное значение равновесного параметра 5.43 Å, ошибка 0.6%, экспериментальное значение энергии когезии 4.62 эВ, ошибка 15%. Результаты для DFT/PBE: $a=5.466$, [5], $E_a=4.59$ эВ, относительная ошибка 0.7% для обеих величин. Источник: [1]

9. Использованные ресурсы

1. Giustino F. Materials modelling using density functional theory: properties and predictions. – Oxford University Press, 2014. Главы 4, 5
2. Marx D. Proton transfer 200 years after von Grotthuss: Insights from ab initio simulations //ChemPhysChem. – 2006. – Т. 7. – №. 9. – С. 1848-1870.
3. Научно-популярная статья Антона Моргунова, <https://blog.bc-pf.org/born-oppenheimer-approximation/>
4. Lejaeghere K. et al. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals //Critical reviews in solid state and materials sciences. – 2014. – Т. 39. – №. 1. – С. 1-24.
5. Csonka G. I. et al. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – Т. 79. – №. 15. – С. 155107.