

## Metody s parametry

- Těsná vazba (parametry  $t_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$   $\varepsilon_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle$ )  
báze: atomové orbitaly
- Téměř volné elektrony (potenciál je určen parametry např. Fourierovy řady)  
báze: rovinné vlny

## Metody *ab-initio*

potenciál závisí na vlnových funkcích

iterační řešení metodou SCF (self-consistent field)

- Hartree-Fock  
báze: atomové orbitaly
- LDA: Local Density Approximation  
báze: atomové orbitaly a rovinné vlny  
program Wien2k

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \hat{T} : \text{kinetická energie} \quad \hat{V} : \text{potenciální energie}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_Z + \hat{T}_e + \hat{V}_{ZZ} + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee} \quad Z : \text{jádro, } e : \text{elektron}$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace:

$m_Z \gg m_e \rightarrow$  nehybná jádra atomů, pouze elektrony se pohybují.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ze} + \hat{V}_{ee} \quad \left( + \hat{T}_Z = 0; \quad + \hat{V}_{ZZ} = \text{const} \right)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j)$$

Součet příspěvků:

- jednoelektronových (kinetická energie elektronu + interakce elektronu s jádrem)
- dvouelektronových (vzájemná interakce elektronů).

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^{N_Z} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|}$$

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) + \hat{V}_{Ze}(i)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

$$\sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j) \approx \sum_i \hat{C}(i)$$

$$\hat{C}_i(r) = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \approx \int \frac{e\rho(r)}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r'|} dr'$$

2-elektronové interakce jsou nahrazeny 1-elektronovými interakcemi s celkovou elektronovou hustotou.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\dots\Phi_n(r_n)$$

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

$$\hat{h}_i\Phi_i(r_i) = \epsilon_i\Phi_i(r_i)$$

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n$$

Mnohoelektronová funkce  $\Psi$  se vyjádří jako součin 1-elektronových funkcí  $\Phi$ .

Mnohoelektronová Schrödingerova rovnice se rozpadne na  $n$  1-elektronových rovnic.

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^{N_Z} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} + \int \frac{e\rho(r)}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r'|} dr'$$

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) + \hat{V}_{Ze}(i) + \hat{C}_{ee}(i)$$

$\frac{N-1}{N}$  faktor odstraňující self-interakci

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, r_3) = E\Psi(r_1, r_2, r_3)$$

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)$$

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

$$(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3)(\Phi_1\Phi_2\Phi_3) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)\Phi_1\Phi_2\Phi_3$$

Operátor  $h_i$  působí jen na funkci  $\Phi_i$ , takže funkce  $\Phi_{j \neq i}$  můžeme vytknout před operátor  $h_i$ .

$$\Phi_2\Phi_3\hat{h}_1\Phi_1 + \Phi_1\Phi_3\hat{h}_2\Phi_2 + \Phi_1\Phi_2\hat{h}_3\Phi_3 = \varepsilon_1\Phi_1\Phi_2\Phi_3 + \varepsilon_2\Phi_1\Phi_2\Phi_3 + \varepsilon_3\Phi_1\Phi_2\Phi_3$$

$$\Phi_2\Phi_3(\underbrace{\hat{h}_1\Phi_1 - \varepsilon_1\Phi_1}_{=0}) + \Phi_1\Phi_3(\underbrace{\hat{h}_2\Phi_2 - \varepsilon_2\Phi_2}_{=0}) + \Phi_1\Phi_2(\underbrace{\hat{h}_3\Phi_3 - \varepsilon_3\Phi_3}_{=0}) = 0$$

$$\hat{h}_i\Phi_i - \varepsilon_i\Phi_i = 0$$

Elektrony jsou fermiony, funkce  $\Psi$  tedy musí být antisymetrizovaná, tzn. musí změnit znaménko přehodí-li se 2 elektrony:

$$\Psi(r_1, \dots, r_k, \dots, r_j, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n)$$

Tuto podmínku splňuje např. vlnová funkce vyjádřená jako Slaterův determinant:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \left\| \Phi_i(r_j) \right\|$$

$$\left\| \begin{array}{cccc} \Phi_1(r_1) & \Phi_1(r_2) & \cdots & \Phi_1(r_n) \\ \Phi_2(r_1) & \Phi_2(r_2) & \cdots & \Phi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_n(r_1) & \Phi_n(r_2) & \cdots & \Phi_n(r_n) \end{array} \right\|$$

Dosazením **Slaterova determinantu** do **Hartreeho hamiltoniánu** a minimalizací energie (variační princip) dostaneme:

$$\hat{H}_K^{HF} \varphi_K(r_1) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|r_1|} \right] \varphi_K(r_1) + \left[ \sum \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \sum \varphi_J^*(r_2) \varphi_J(r_2) dr_2 \right] \varphi_K(r_1) - \left[ \sum \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \sum \varphi_J^*(r_2) \varphi_K(r_2) dr_2 \right] \varphi_K(r_1) = \epsilon_K \varphi_K(r_1)$$

Pro  $J=K$  je  $C_J=K_{JJ}$  a vyruší se (self-interakce)

$$\hat{H}^{HF} = \hat{T} + \hat{V}_{Ze} + \hat{C}_{ee} + \hat{K}_{ee} = \hat{H}^{Hartree} + \hat{K}_{ee}$$

$\hat{T}$  - Kinetická energie elektronu.

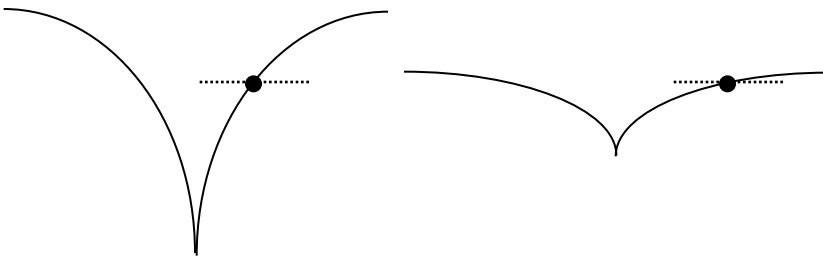
$\hat{V}_{Ze}(r_1)$  - Potenciální energie = potenciál v bodě  $r_1$  vytvořený náboji jader atomů.

$\hat{C}_J(r_1)$  - Coulombický člen = potenciál v bodě  $r_1$  vytvořený elektrony z orbitalu  $J$ .

$\hat{K}_{IJ}(r_1)$  - Výměnný člen = energie spojená s výměnou 2 elektronů (fermionů).

$$\hat{H}^{DFT} = \hat{H}^{Hartree} + \hat{V}_{xc}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0; \quad \hat{V}_{xc}(r) = \hat{V}_{xc}(\rho(r))$$



### DFT: Density Functional Theory

Energie základního stavu je jednoznačně odvozena z elektronové hustoty.

### L(S)DA: Local (Spin) Density Approximation

Korelační energie je závislá na lokální elektronové hustotě.

Závislost korelační energie na elektronové hustotě je vypočtená pro homogenní elektronový plyn s konstantní hustotou.

$$V_{xc} = \int \mu_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) * [\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] dr$$

GGA (Generalized Gradient Approximation): přidává gradientový člen k LDA.

výměnně korelační člen  $V_{xc}$ :

- výměnná energie (přehození 2 elektronů)
- korelační energie
- změna kinetické energie

## LDA+U nebo GGA+U: kombinace DFT a Hartree-Fock

LDA, GGA: podceňují korelační energii, zvláště pro  $d$  a  $f$  elektrony:

- Vychází menší gap, kov místo izolátoru
- $f$  orbitály na Fermiho mezi

Hartree-Fock: přeceňuje korelační energii.

LDA+U, GGA+U: kombinace DFT a stíněný Hartree-Fock

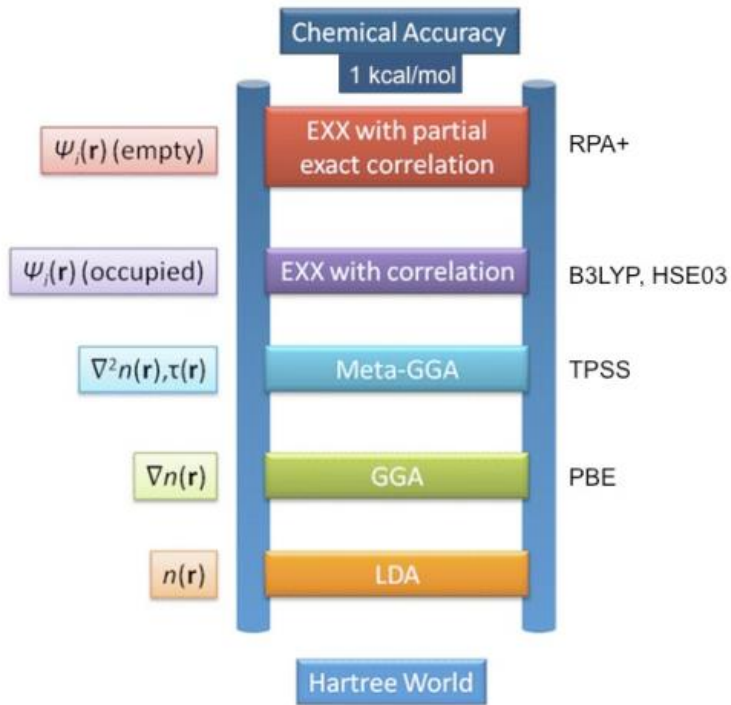
U – konstanta pro E i  $\mathbf{k}$

Přesnější – závislost U na E, příp. i na  $\mathbf{k}$

Výpočetně ale mnohem náročnější

konstantní U ~ 1 iterace / několik minut

U závislé na E ~ 1 iterace / den



<http://www.sas.upenn.edu/~jianmint/Research/>

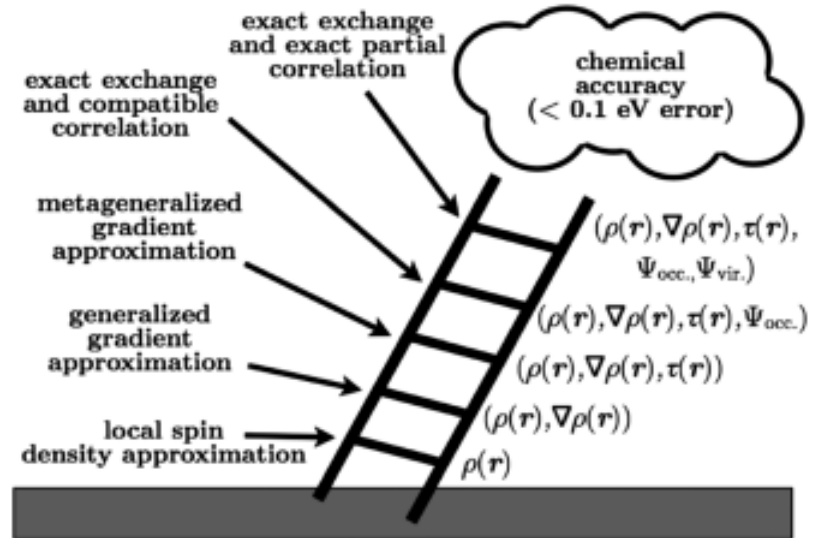


Figure 1.2 Jacob's ladder illustrating the hierarchy of exchange–correlation functionals.

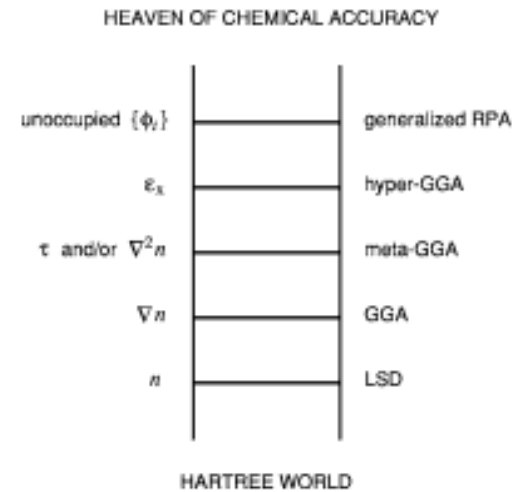


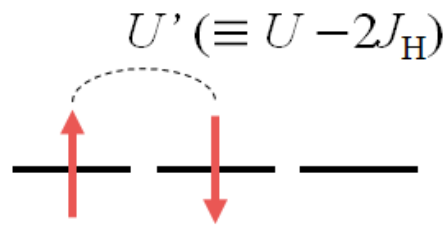
FIG. 1. Jacob's ladder of density functional approximations to the exchange–correlation energy.

# On-site Coulomb repulsion: $U$ and $J_H$

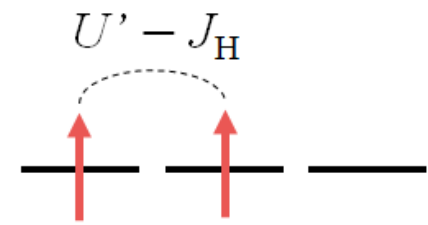
- Using the Kanamori parametrization, including only density-density interactions.
- An ideal case of 3-degenerate orbitals ( $t_{2g}$ ), with two electrons ( $d^2$ ), for simplicity.



same orbital  
different spins



different orbitals  
different spins

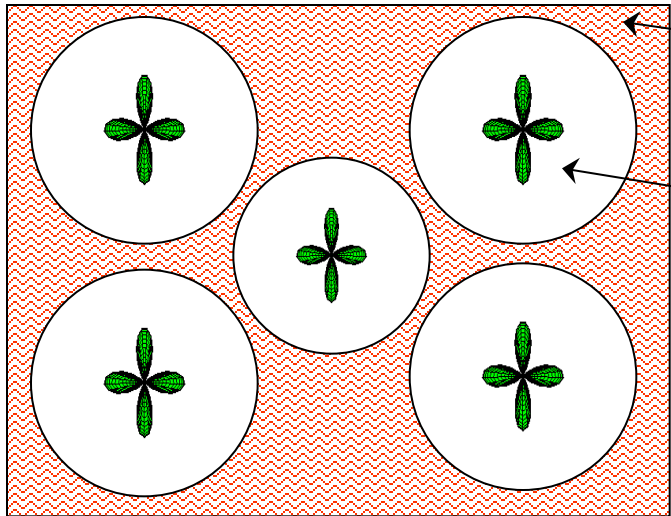


different orbitals  
same spin

- Important for  $d$ ,  $f$  systems

$U$ : on-site Coulomb repulsion  
 $J_H$ : Hund's rule coupling

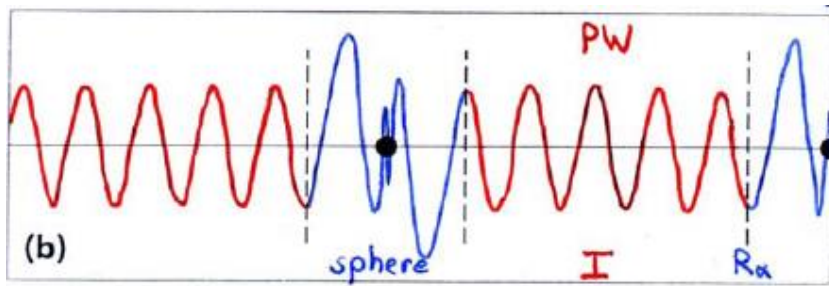
- Program: WIEN2K (TU Vienna, [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at) )
- LAPW: Linearized Augmented Plane Wave



Meziprostor:  
rovinná vlna

$$e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}$$

Atomové sféry: APW/LAPW  
Atomové orbitály navázané na PW



$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left( A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

APW: počítá se pro určitou energii  $E$ , která se ale musí iteračně dopočítat.

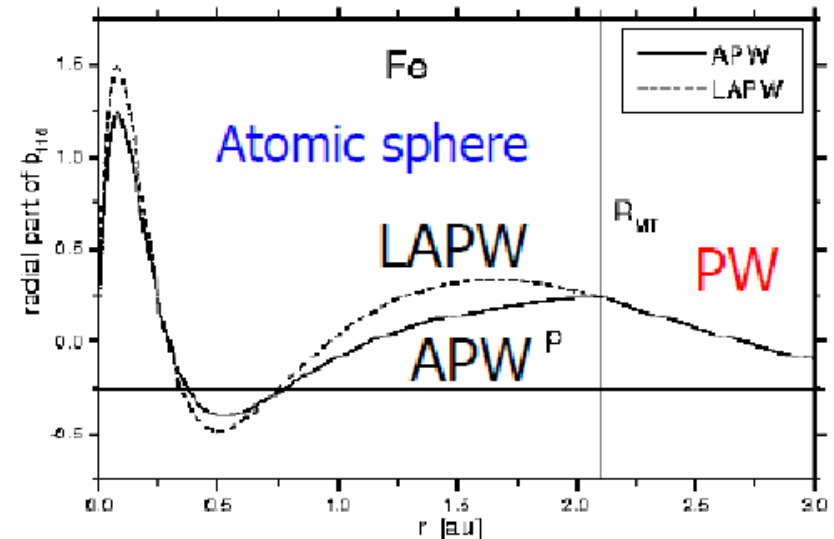
LAPW: Taylorův rozvoj od počátečního  $E_0$ .

LAPW:  $E_0$  je různé pro každé  $l$ .  $E_0$  se v průběhu výpočtu přepočítává jen tehdy, pokud dojde k výraznému posunu  $E$  od  $E_0$ .

$u_l(r', \varepsilon)$  are the numerical solutions of the radial Schrödinger equation in a given spherical potential for a particular energy  $\varepsilon$ .

$Y_{l,m}(r', \varepsilon)$ : Angular part

$A_{l,m}, B_{l,m}$ : are coefficients for matching the plane waves.

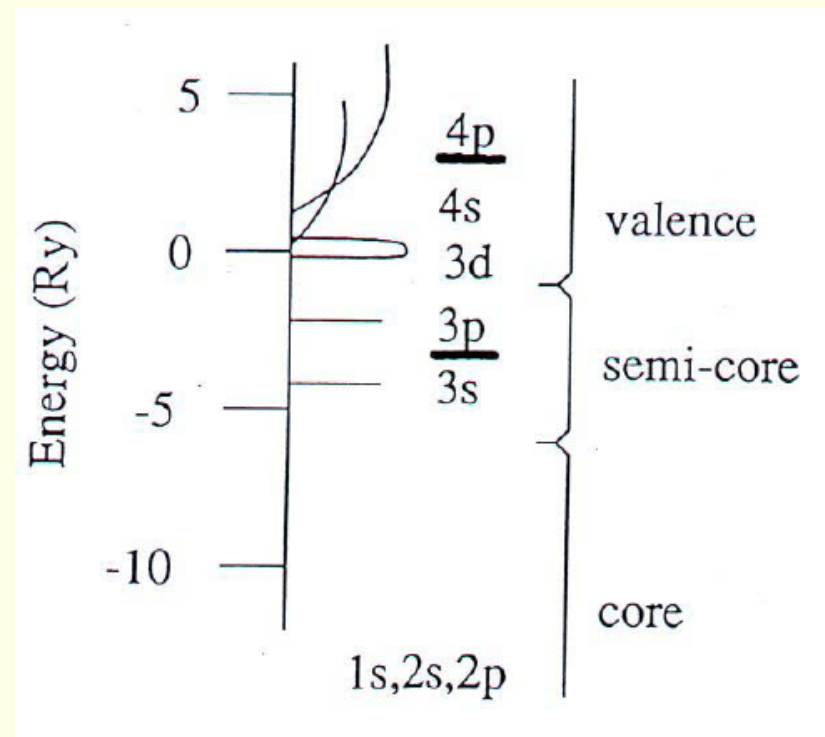




# Core, semi-core and valence states



For example: **Ti**



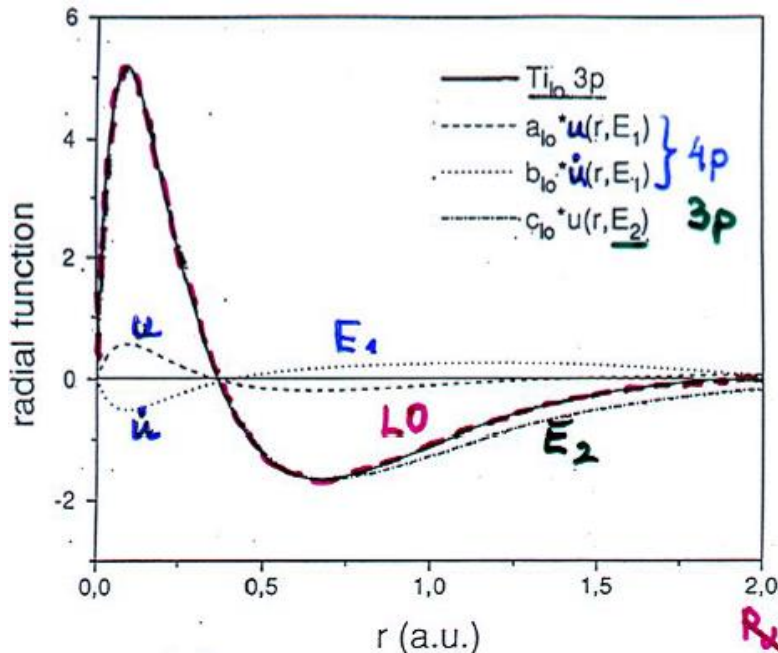
- **Valence states**
  - *High in energy*
  - *Delocalized wavefunctions*
- **Semi-core states**
  - *Medium energy*
  - *Principal QN one less than valence (e.g. in Ti 3p and 4p)*
  - *not completely confined inside sphere*
- **Core states**
  - *Low in energy*
  - *Reside inside sphere*

Semikórové stavy se popisují pomocí Lokálních orbitalů (LO)

$$\phi_{\alpha, LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left( A_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}) + B_{\ell m}^{\alpha, LO} \dot{u}_{\ell}^{\alpha}(r', E_{1, \ell}) + C_{\ell m}^{\alpha, LO} u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{2, \ell}) \right) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

LO - Nulová hodnota a derivace na hranici atomové sféry.

- $E_1$  je rovno  $E_0$  orbitalu s vyšším  $n$ .
- Hybridizuje s valenčními stavy uvnitř atomové sféry.

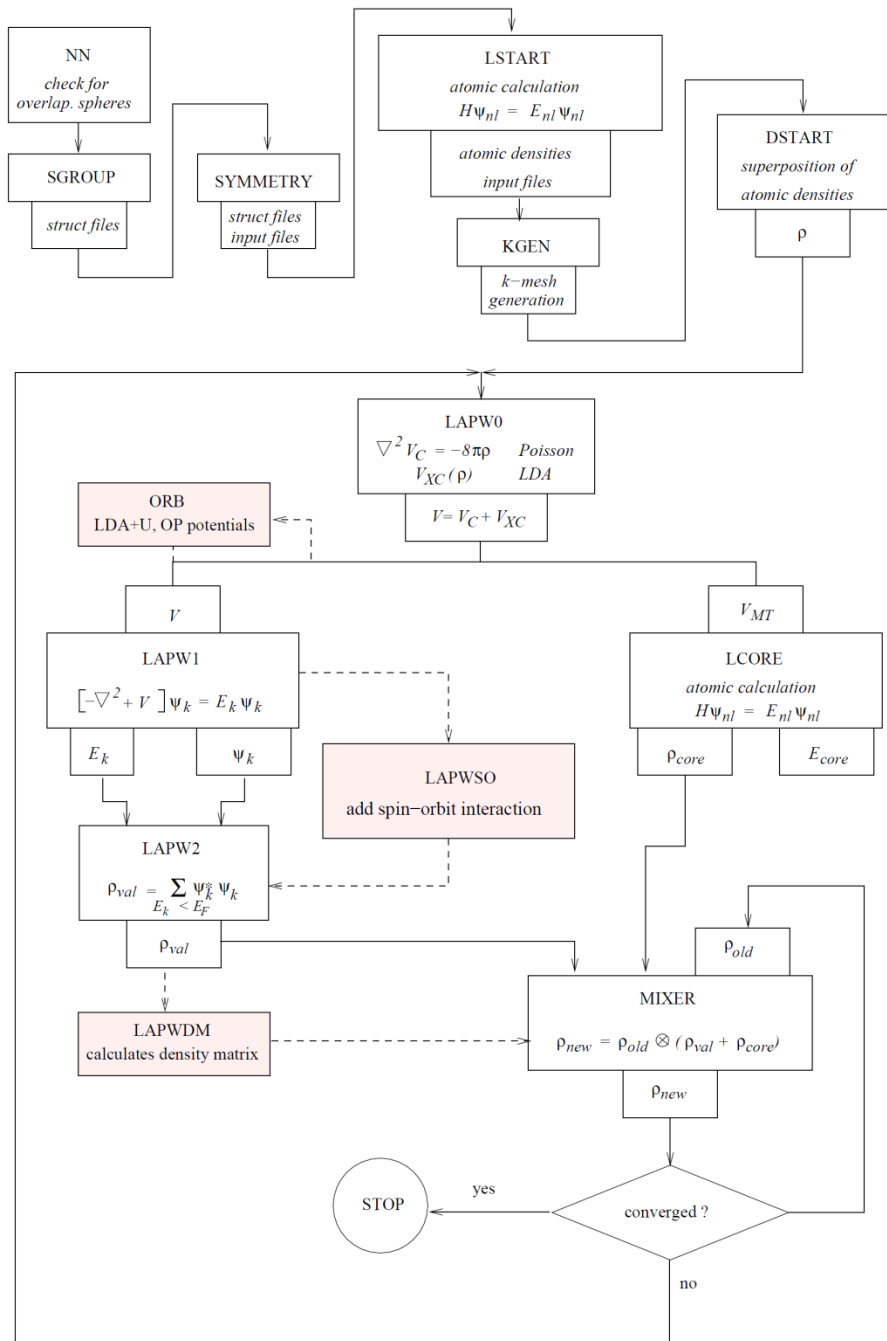


Např.

4p:  $E_1$

3p:  $E_1, E_2$

valenční  
semi-kórový

**Inicializace:**

**NN:** kontroluje atomové sféry

**SGROUP:** kontrola prostorové grupy.

**SYMMETRY:** analýza symetrie, bodové grupy jednotlivých poloh.

**LSTART:** Elektronové hustoty volných atomů, rozdělení orbitalů na vnitřní a valenční.

**KGEN:** vytvoří síť k-bodů.

**DSTART:** vytvoří počáteční elektronovou hustotu složením atomových hustot z LSTART.

**Parametry:**

$R_{MT}$ , počet  $k$ -bodů, počet PW,

rozdělení na vnitřní a valenční orbitály

**SCF:**

**LAPW0:** spočítá potenciál z el. hustoty.

**LAPW1:** spočítá valenční pásy (vlastní čísla a vlastní vektory) v jednotlivých  $k$ -bodech.

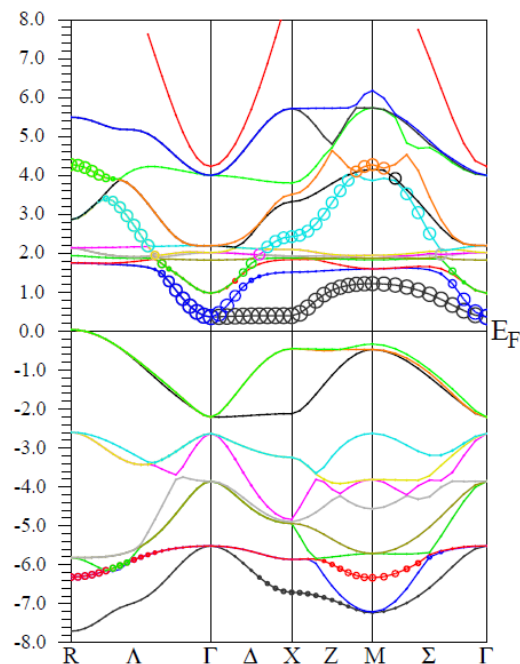
**LAPW2:** spočítá el. hustotu valenčních elektronů z vlastních vektorů.

**LCORE:** spočítá vnitřní stavy

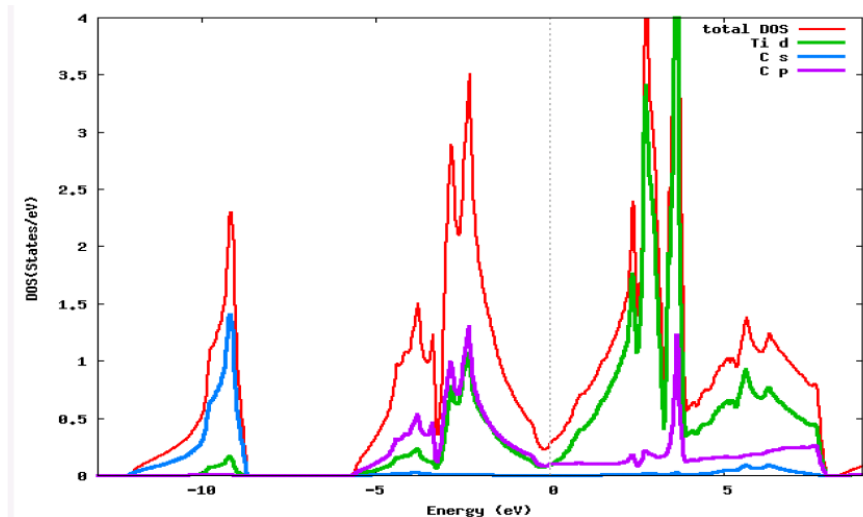
**MIXER:** smíchá vstupní a výstupní el. hustoty, vytvoří výslednou hustotu.

- pásová struktura
  - orbitální charakter

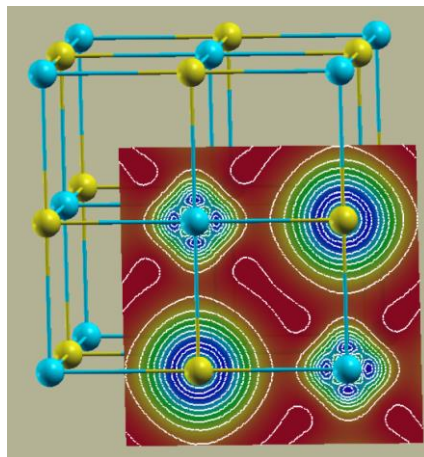
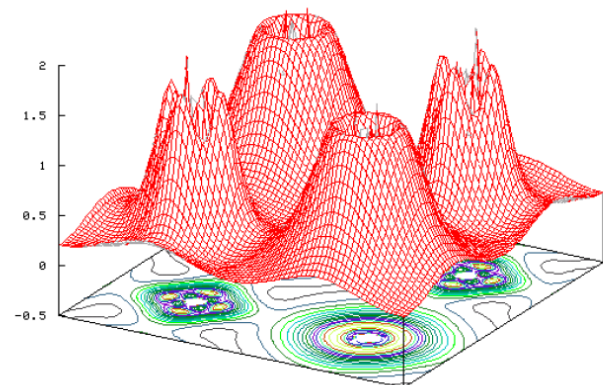
lacr atom 2D-eg size 0.20



- hustota stavů (DOS)
  - celková, pro atomy a orbitály

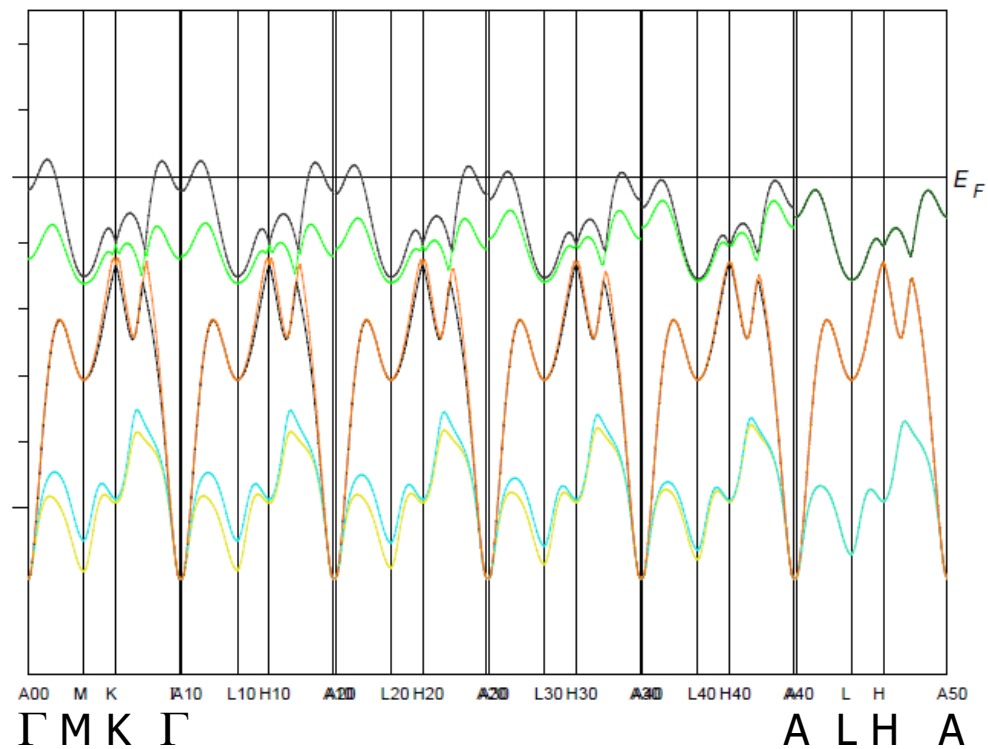
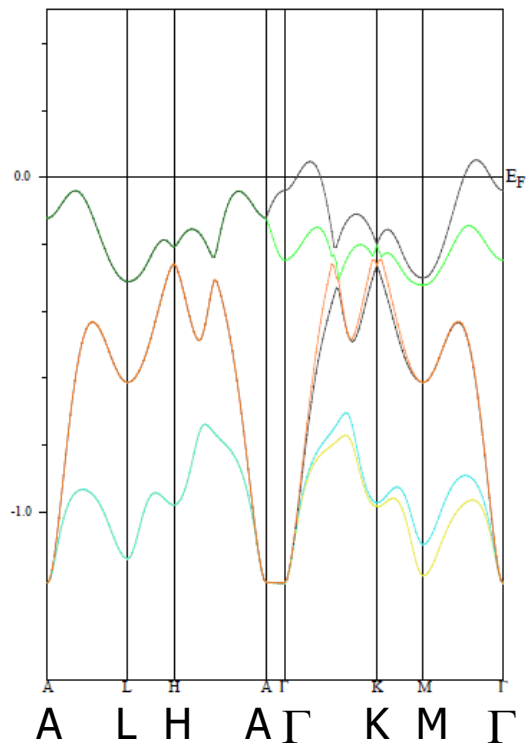
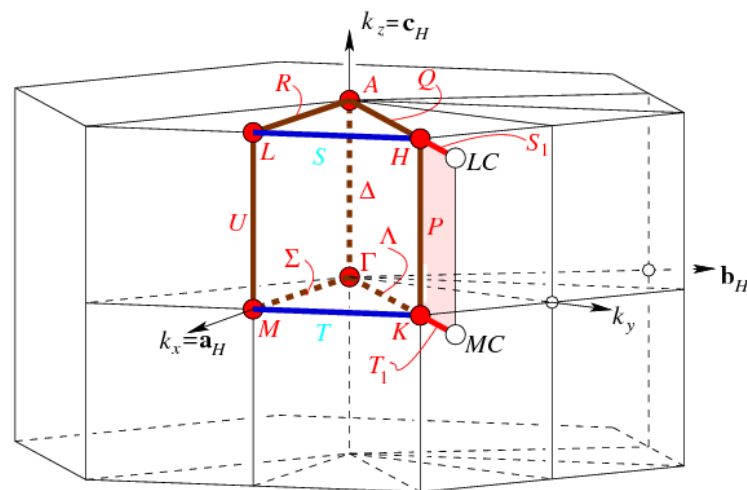
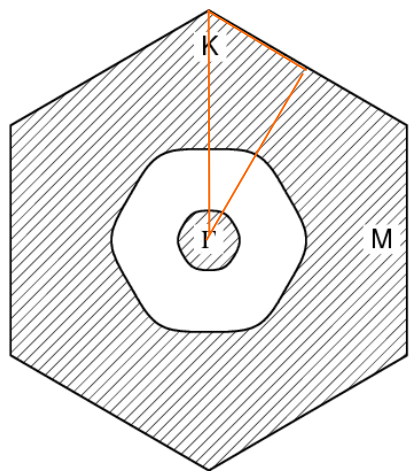


- elektronová hustota



- Fermiho plocha





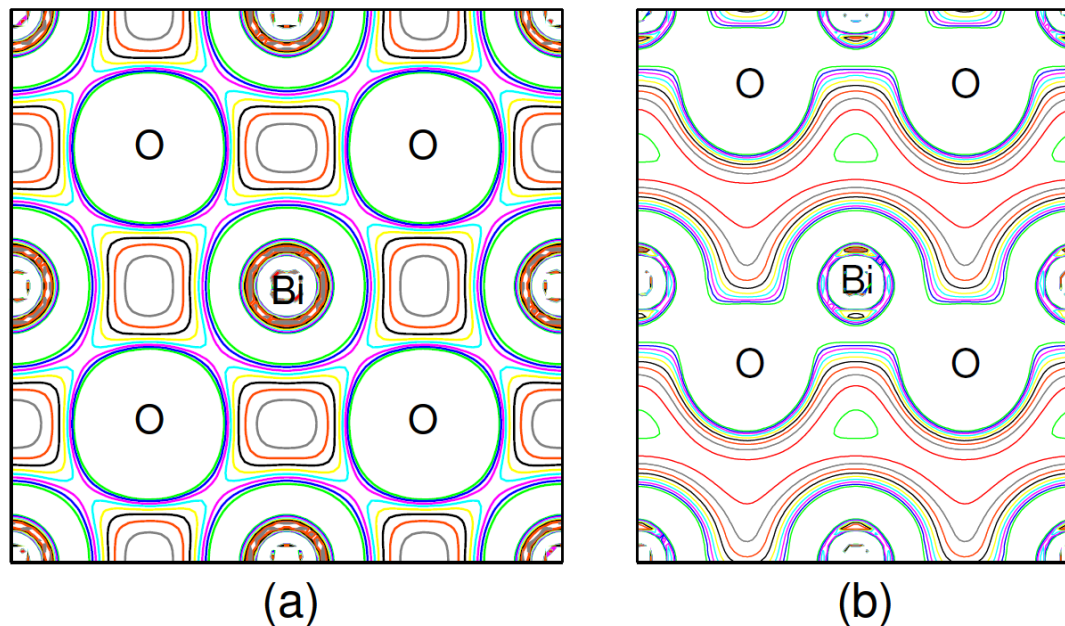


FIG. 2: (Color online) Charge density contour ( $0.01$ - $0.1 e/\text{\AA}^3$  in a step of  $0.01 e/\text{\AA}^3$ ) of  $\text{BiCoO}_3$  in the  $(100)$  plane of (a) the hypothetical ideal cubic structure and of (b) the LS-relaxed structure with the experimental  $c/a$  ratio. The directional Bi-O covalency is apparent in (b).

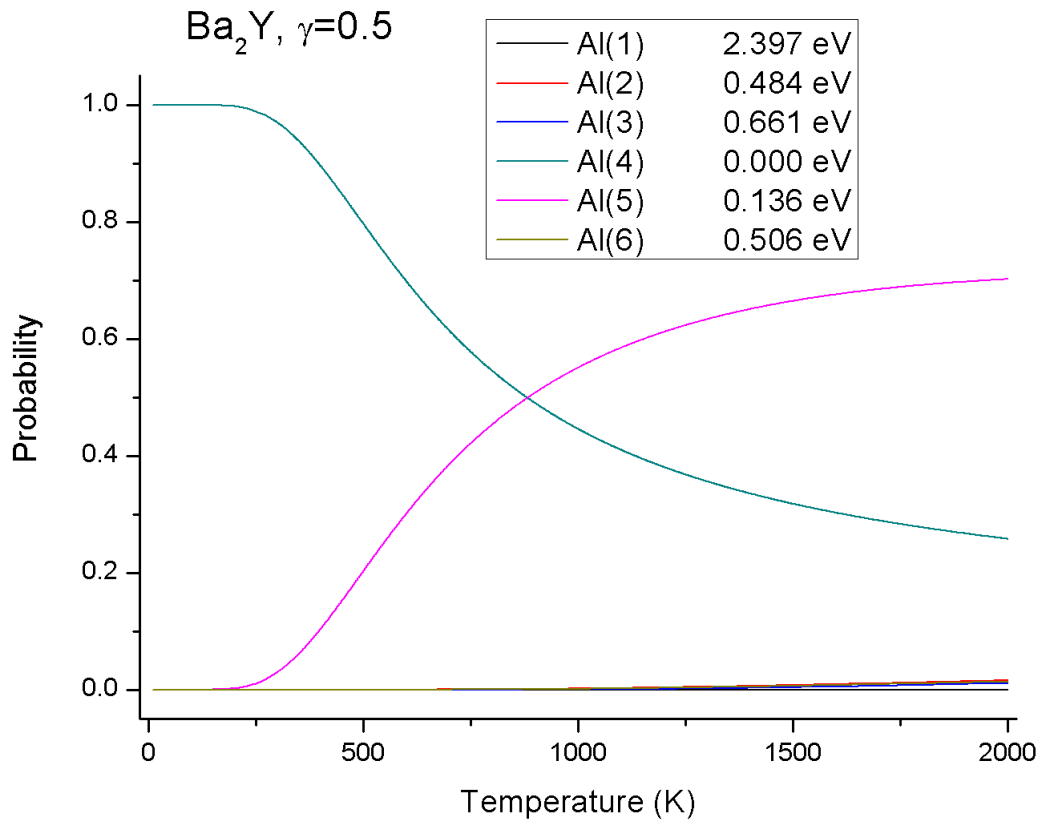
- Magnetické momenty – spinový, orbitální
- Optimalizace struktury, porovnání stability různých struktur
- Preference substituce do určité podmřížky
- Přejechody elektronů mezi energetickými hladinami:
  - vnitřní elektrony – rtg. absorbční a emisní spektra (XAS, XES, EELS)
  - valenční elektrony – optická spektra
- hyperjemné pole, isomerní posun, gradient elektrického pole:
  - NMR, Mössbauer
- Elastické vlastnosti
- S pomocí programu PHONON: fononové spektrum – infračervená spektra, měrné teplo.
- Kohezní energie (pro  $T = 0$  K + měrné teplo)
- elektrický odpor, termoelektrická síla

Př.: substituce Al do Y-hexaferitu  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ .

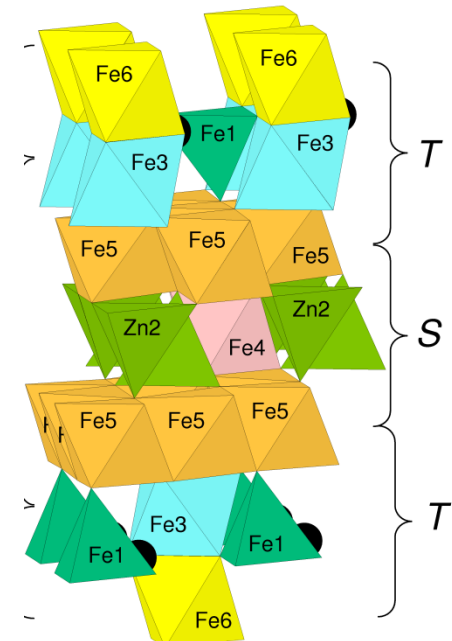
Umístění substitučního atomu (Al) do různých krystalových podmřížek

(Fe) a výpočet celkové energie.

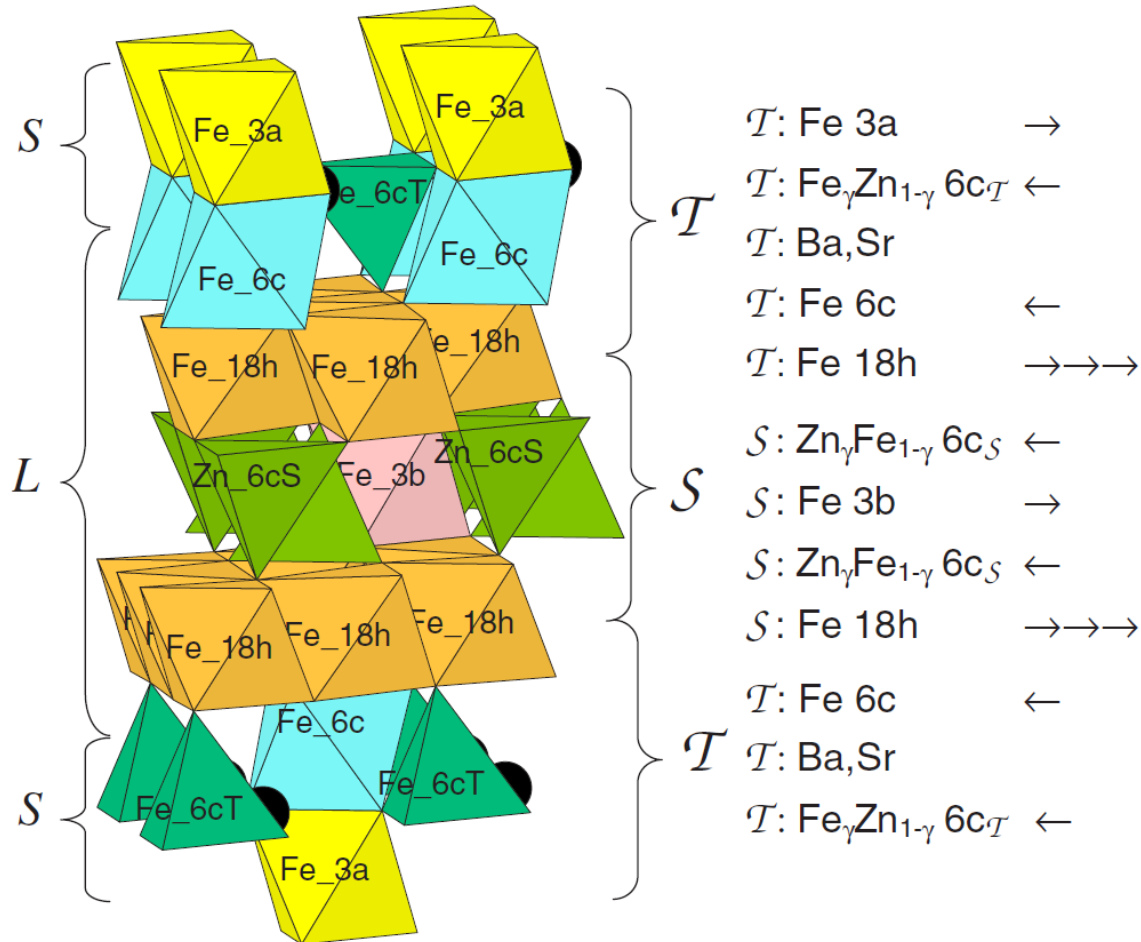
Závislost rozmístění Al do podmřížek na teplotě  
vypočtená pomocí Boltzmannova rozdělení



site	multiplicity	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$	$\Delta E(\text{eV})$
Al(1)	1	-71537.677587	2.397
Al(2)	1	-71537.818165	0.484
Al(3)	2	-71537.805122	0.661
Al(4)	1	-71537.853740	0.000
Al(5)	6	-71537.843736	0.136
Al(6)	1	-71537.816569	0.506



Výpočet energie všech možných orientací spinů v jednotlivých podmřížkách.



Výpočet energie všech možných orientací spinů v jednotlivých podmřížkách.

$$E_{ij} = -J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

$e_{ij}$  - energie magnetické interakce

$J_{ij}$  - výměnný integrál magnetické interakce

$J_{ij} < 0$  - antiferomagnetická interakce  $\uparrow\downarrow$

$J_{ij} > 0$  - feromagnetická interakce  $\uparrow\uparrow$

$$E_0 : \downarrow \uparrow \downarrow \text{---} J_{iA} \text{---} \uparrow_i \text{---} J_{ij} \text{---} \downarrow_j \text{---} J_{jB} \text{---} \uparrow \downarrow \uparrow$$

$$E_i : \downarrow \uparrow \downarrow \text{---} J_{iA} \text{---} \downarrow_i \text{---} J_{ij} \text{---} \downarrow_j \text{---} J_{jB} \text{---} \uparrow \downarrow \uparrow$$

$$E_j : \downarrow \uparrow \downarrow \text{---} J_{iA} \text{---} \uparrow_i \text{---} J_{ij} \text{---} \uparrow_j \text{---} J_{jB} \text{---} \uparrow \downarrow \uparrow$$

$$E_{ij} : \downarrow \uparrow \downarrow \text{---} J_{iA} \text{---} \downarrow_i \text{---} J_{ij} \text{---} \uparrow_j \text{---} J_{jB} \text{---} \uparrow \downarrow \uparrow$$

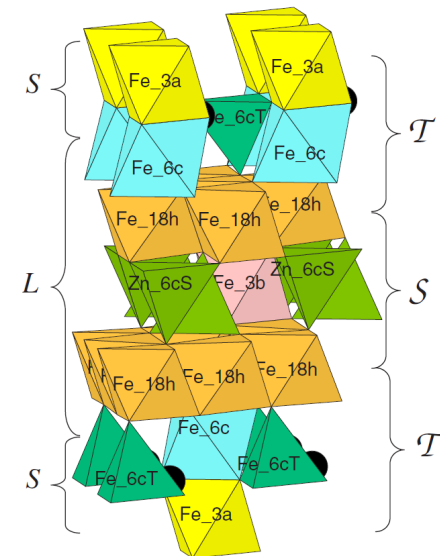
$$+ J_{ij} + J_{iA} \quad (+ E_{ij} + E_{iA})$$

$$+ J_{ij} + J_{jB} \quad (+ E_{ij} + E_{jB})$$

$$+ J_{iA} + J_{jB} \quad (+ E_{iA} + E_{jB})$$

---


$$E_{ij} - E_i - E_j \sim J_{iA} + J_{jB} - J_{ij} - J_{iA} - J_{ij} - J_{jB} \sim -2J_{ij}$$



energie  $E_i$  - otočené spiny pro i. podmřížku

energie  $E_j$  - otočené spiny pro j. podmřížku

energie  $E_{ij}$  - otočené spiny pro obě i. a j. podmřížky

$J_{ij}$  - výměnný integrál magnetické interakce

$S_i, S_j$  - spin i. a j. podmřížky

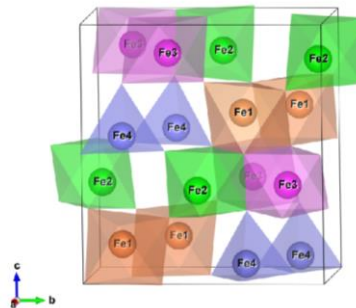
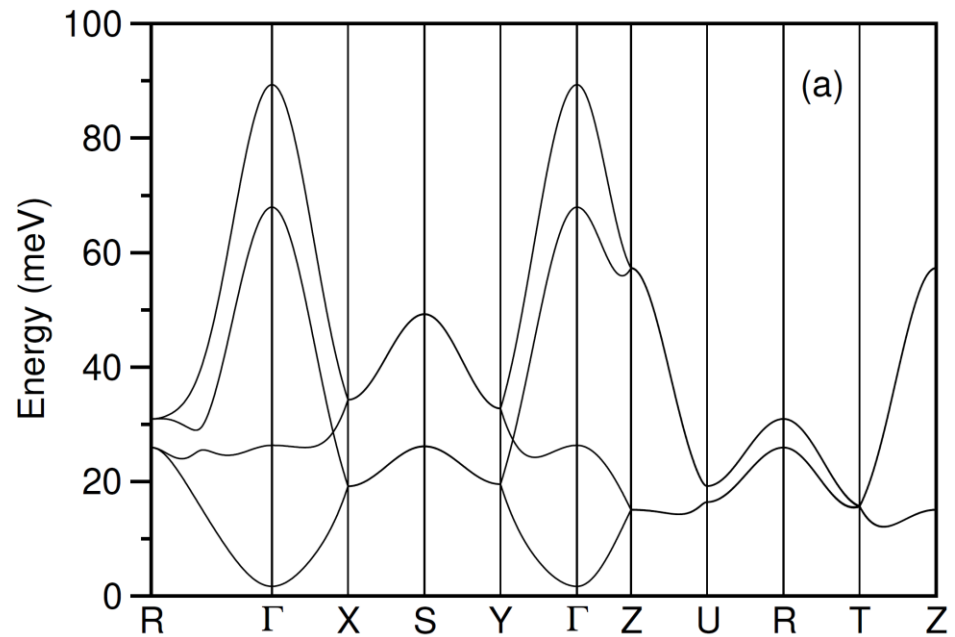
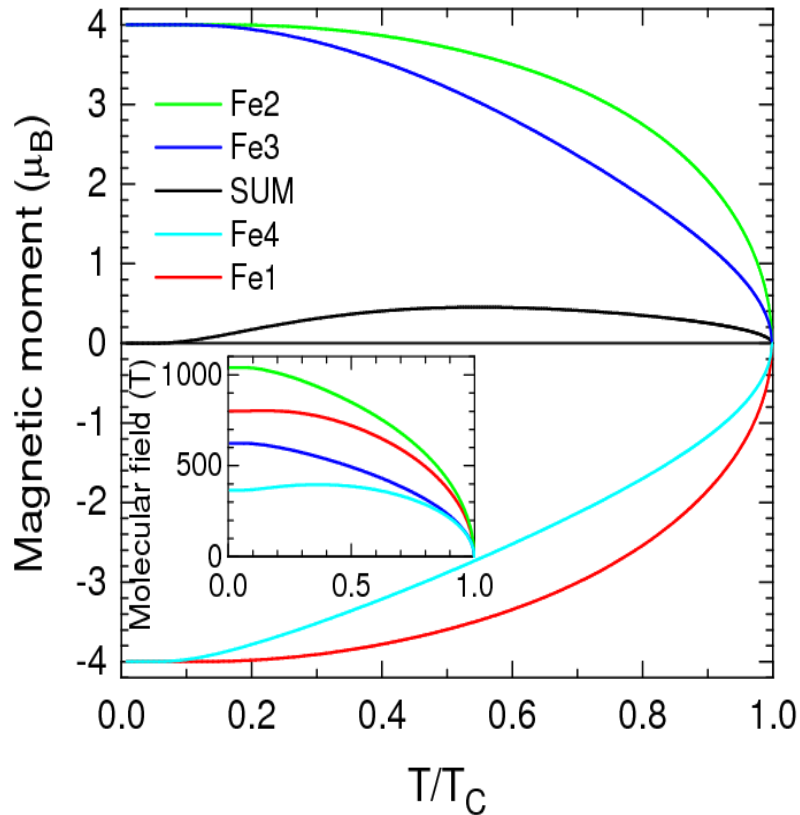
$\sigma_i, \sigma_j$  - orientace spinu ( $\pm 1$ ) i. a j. podmřížky

$n_i, Z_{ij}$  - počet atomů v podmřížce a počet sousedů

$$J_{ij} = \frac{E_{ij} - E_i - E_j}{4S_i S_j n_i Z_{ij} \sigma_i^{(0)} \sigma_j^{(0)}}$$

Z vypočtených výměnných integrálů magnetických interakcí lze vypočítat např.

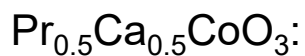
- magnonové spektrum – nízkoenergetické excitace základního magnetického uspořádání – z něj pak vyplývá např. příspěvek magnonů (magnetických excitací) ke specifickému teplu apod.
- teplotní průběh magnetizace.



Elektrony v meziprostoru nelze jednoznačně přiřadit atomům.

AIM: vychází z vypočtené elektronové hustoty bez ohledu na atomové sféry, hledá minima v elektronové hustotě – hranice mezi atomy.

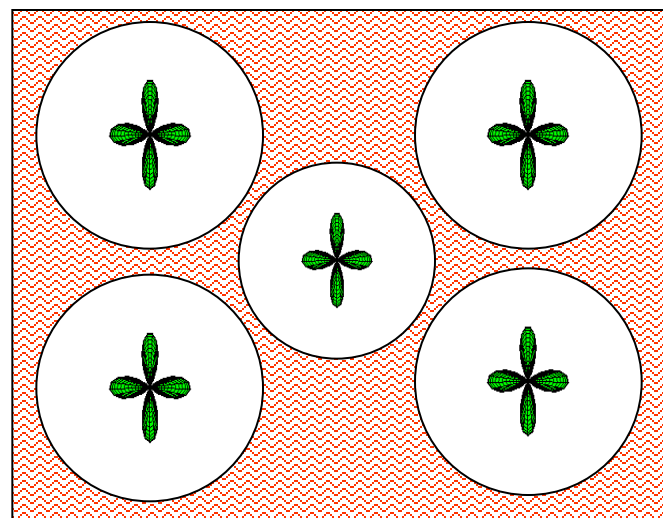
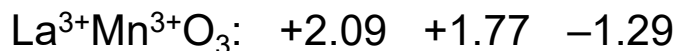
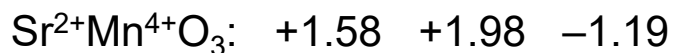
Vypočtené valence se liší od ideálních kvůli hybridizaci mezi kationtem a aniontem v závislosti na rozdílu jejich elektronegativit.



	ideal.	AIM	poměr	$E_n$
Ca	+2	+1.57	0.79	1.0
Pr	+3	+2.10	0.70	1.1
Co	+3.5	+1.52	0.44	1.9
O	-2	-1.12		3.5

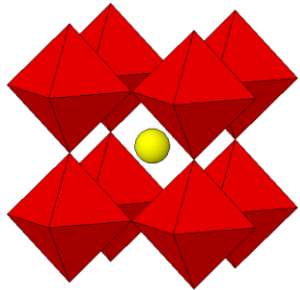


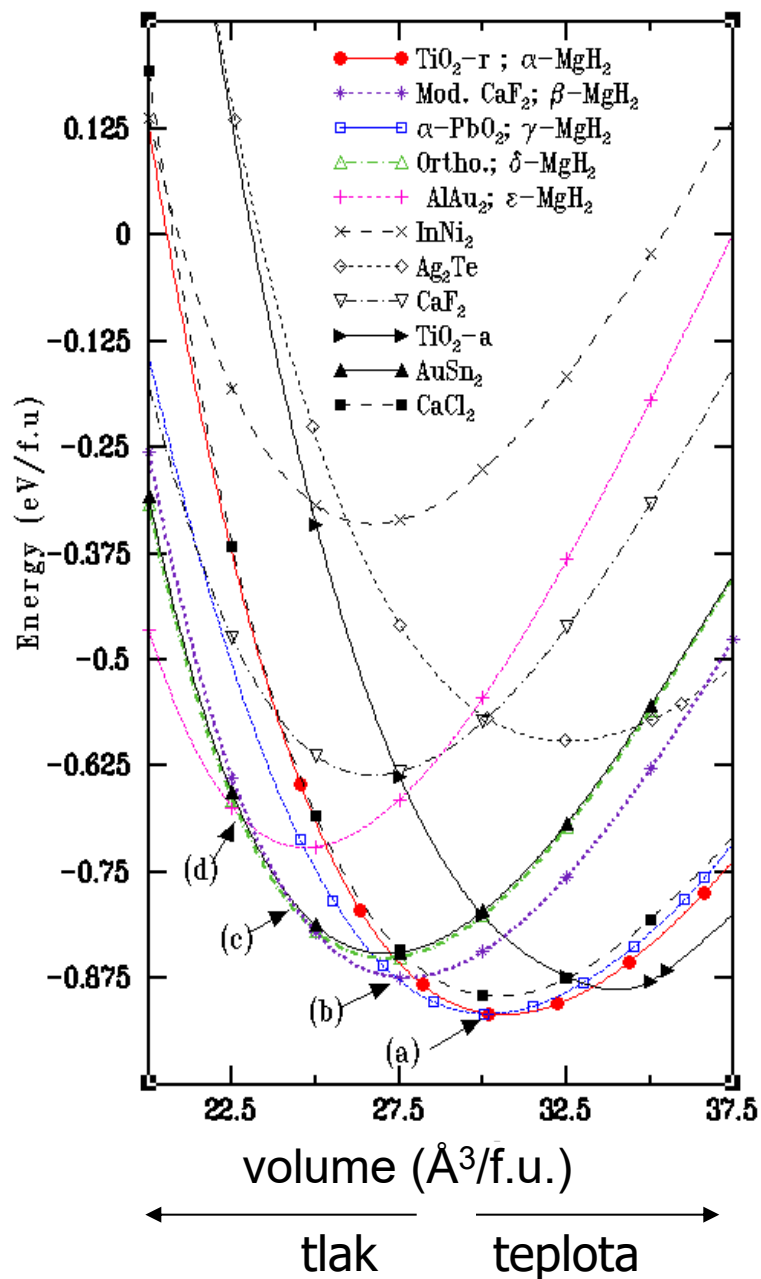
Cs	+1	+0.89		0.7
F	-1	-0.89		4.0



V DFT metodách nelze zadat smíšené obsazení jedné krystalografické polohy (tuhé roztoky).

1. Snížení symetrie a vytvoření superbuňky – jen pro diskrétní hodnoty obsazení
2. Metoda virtuálního atomu – pro atomy s iontovými vazbami, jejichž hustota stavů není na Fermiho mezi.

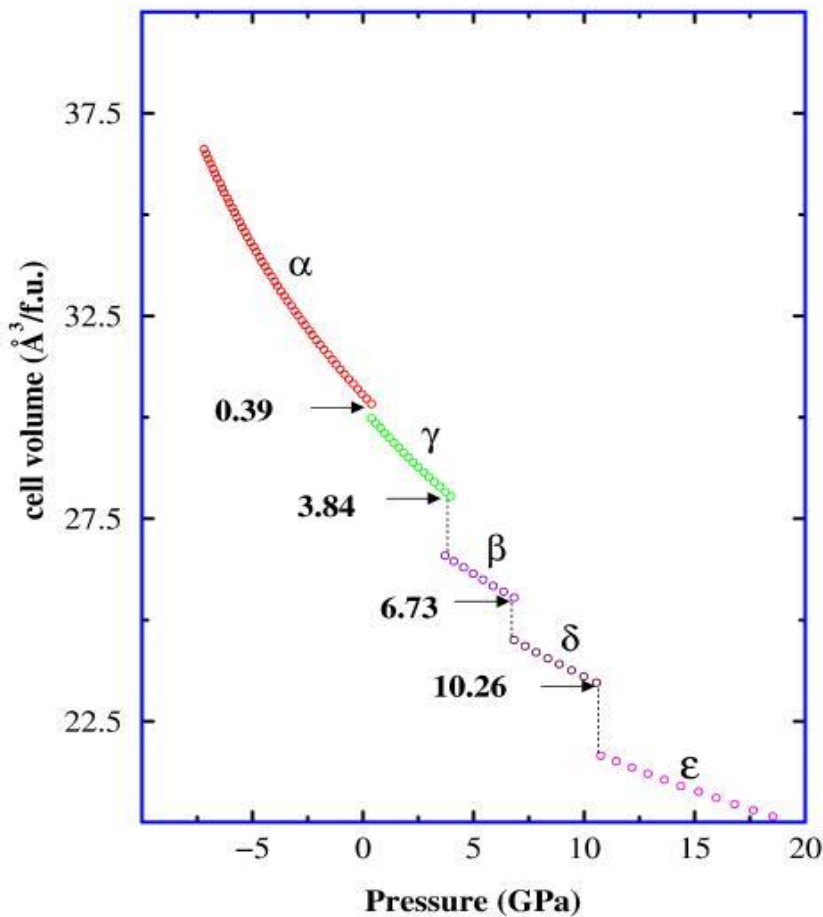
Tuhé roztoky	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	$\text{LaMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$	
Supebuňka:	$\text{La}_3\text{Sr Mn}_4\text{O}_{12}$	$\text{La}_4\text{Mn}_3\text{CoO}_{12}$	
Virtuální atom:	$\text{La}(Z=56.75)\text{MnO}_3$ ( $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}$ )	?	



$$p = \frac{\partial E}{\partial V} \quad (E = pV)$$

$$E \sim aV^2 + bV + c \Rightarrow p \sim 2aV + b = 2a(V - V_0)$$

$$B = V_0 \frac{\partial p}{\partial V} = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$



- Kubická buňka, jednoduchá struktura, jeden typ vazeb – jen změna objemu s  $p$  a  $T$ .
- Struktura nižší symetrie – s  $p$  a  $T$  se může měnit i tvar buňky, tj. poměr stran.
- Různé typy vazeb (iontová, kovalentní, ...) mají různou kompresibilitu pod tlakem a různou roztažnost s teplotou, pro každou buňku s jinými mřížkovými parametry by se měla provést optimalizace poloh atomů.

Teorie v rámci jednoelektronové aproximace:

- Hartree – bez výměnného členu
- Hartree-Fock  $\sim$  Hartree + výměnná energie dle Focka
- DFT (Density Functional Theory)  $\sim$  Hartree + výměnná energie dle teorie DFT

Metody DFT:

- LSDA (Local Spin Density Approximation)
- GGA (Generalized Gradient Approximation)

Metody podle výběru báze:

- Těsná vazba – atomové orbitaly
- Téměř volné elektrony – rovinné vlny
- LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) – lineárně rozšířené rovinné vlny

Metody podle výpočtu příspěvku energie vnitřních elektronů:

- Full-potential
- Pseudopotential

Comparison of a wavefunction in the Coulomb potential:

- of the nucleus (blue)
- of the pseudopotential (red).

The real and the pseudo wavefunction and potentials match above a certain cutoff radius  $r_c$ .

