

# Kvantově-mechanické (*ab initio*) výpočty

(základní principy a vybrané aplikace)



# Teorie funkcionálu hustoty (1964)

## Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



$\Psi_K$  2015 CONFERENCE

<http://nano-bio.ehu.es/psik2015/>

Ab initio (from the electronic structure)  
calculations of processes in materials.



San Sebastian, Spain, 1200 účastníků

# Teorie funkcionálu hustoty (1964)

Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



16 000 článků s výsledky

kvantově-mechanických

výpočtů ročně

friak@ipm.cz

# Teorie funkcionálu hustoty (1964)

## Density Functional Theory = DFT

the WHITE HOUSE PRESIDENT BARACK OBAMA

Contact Us | Get Email Updates | 



BRIEFING ROOM

ISSUES

THE ADMINISTRATION

PARTICIPATE

1600 PENN

Search



Home • About the Materials Genome Initiative



## Materials Genome Initiative

About

Goals

Examples

News & Announcements

Federal Programs

External Stakeholder Activities

Contact Us

To help businesses discover, develop, and deploy new materials to meet their needs faster, we're launching what we call the Materials Genome Initiative. The invention of silicon circuits and lithium-ion batteries made computers and iPods and iPads possible -- but it took years to get those technologies from the drawing board to the marketplace. We can do it faster.

— President Obama, June 2011 at Carnegie Mellon University





# Víceúrovňová realita



# Výpočetní materiálová věda



nečistoty  $10^{-5}$  at. %

nečistoty  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  wt. %

# Kvantově-mechanický popis systémů

Mnoha-částicová many-body ( $\sim 10^{23}$  per  $\text{cm}^3$ ) Schrödingerova rovnice:

$$H \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\})$$

energie systému  
parametry (např. spin) částic  
polohy částic (elektronů a jader)  
vlnová funkce systému (stacionární stavy)  
Hamiltonián systému částic

frizak@ipm.cz

# Kvantově-mechanický popis systémů

Mnoha-částicová many-body ( $\sim 10^{23}$  per  $\text{cm}^3$ ) Schrödingerova rovnice:

$$H \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\})$$

$3 \cdot 10^{23}$ -rozměrná (dimenzorní) **mnoha-částicová** vlnová funkce

- analytické řešení neexistuje a asi ani nikdy nebude existovat

- jediná možná řešení jsou numerická

- **1 atom Fe**, 70 rotových bodů na rozměr ...  $10^{3 \cdot (26+1)}$  bytů

(1 DVD  $\sim 10^{10}$  bytů) ...  $10^{71}$  DVDs ...

- ani numerické řešení tedy není ani myslitelné a ani nemá smysl

- je třeba dalších přiblížení (aproximací)!



# Kvantově-mechanický popis systémů

Mnoha-částicová many-body ( $\sim 10^{23}$  per  $\text{cm}^3$ ) Schrödingerova rovnice:

$$H \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\sigma_i\})$$

$H$  Hamiltonián systému částic  
 $\Psi$  vlnová funkce systému (stacionární stavy)  
 $\{\mathbf{r}_i\}$  polohy částic (elektronů a jader)  
 $\{\sigma_i\}$  parametry (např. spin) částic  
 $E$  energie systému

Born-Oppenheimerova aproximace: protože jsou jádra jsou mnohem těžší než elektrony, pohybují se elektrony ve statické konfiguraci jader („decoupling“). Dále se budou pod  $i$  chápat jen elektrony (pokud neřekneme explicitně jinak).

# Teorie funkcionálu hustoty (1964)

## Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



**Teorémy Hohenberg a Kohna:**

### 1) Existenční

$\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho'(\mathbf{r})$  ... jedno-částicové elektronové hustoty nedegenerovaného systému ve vnějším polích  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ,  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r}) \iff V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + C$$

Klíčový vztah: 1-1 relace mezi vnějším potenciálem a hustotou elektronů

Elektronová hustota (**což je 3D funkce !!!**) poskytuje úplný popis systému.

Všechny vlastnosti základního stavu systému lze určit z elektronové hustoty.

# Teorie funkcionálu hustoty (1964)

## Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



Teorémy Hohenberg a Kohna:

### 2) Variační

N-částicová elektronová hustota:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) = N$$

Energie  $E$  nabývá **minimu** pro elektronovou hustotu **zakladního stavu**.

$$E[\rho(\mathbf{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$$

Pro popis N-částicového systému je místo 3N-rozměrné vlnové funkce použita 3-rozměrné elektronová hustota.

# Funkcionál celkové (totální) energie

Energie je univerzální (a unikátním) **funkcionálem** 1-částicové hustoty:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E[\rho(\mathbf{r})] = \\ &= T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned}$$

Tvar tohoto funkcionálu **není** **potřebně znám**, ale lze jej alespoň rozdělit na kinetickou energii elektronů  $T_e$ , potenciální energii vnitřních/vnějších polí  $U_{\text{ext}}$  a interakci elektronů  $U_{ee}$  obsahující všechny „neklasické“ členy. Přesné tvary funkcionálů  $U_{\text{ext}}$  a interakci elektronů  $U_{ee}$  ale stejně **nejsou známy**.

Rozdělme si tedy tu energii na známé a neznámé části ...



# Teorie funkcionálu hustoty (1965)

## Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



Kohn a Sham v roce 1965 navrhli 1-částicové vlnové funkce jako tzv. self-konzistentní řešení (Kohn-Sham) rovnic:

$$\left( \hat{T}_e + \hat{V}_{ei}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

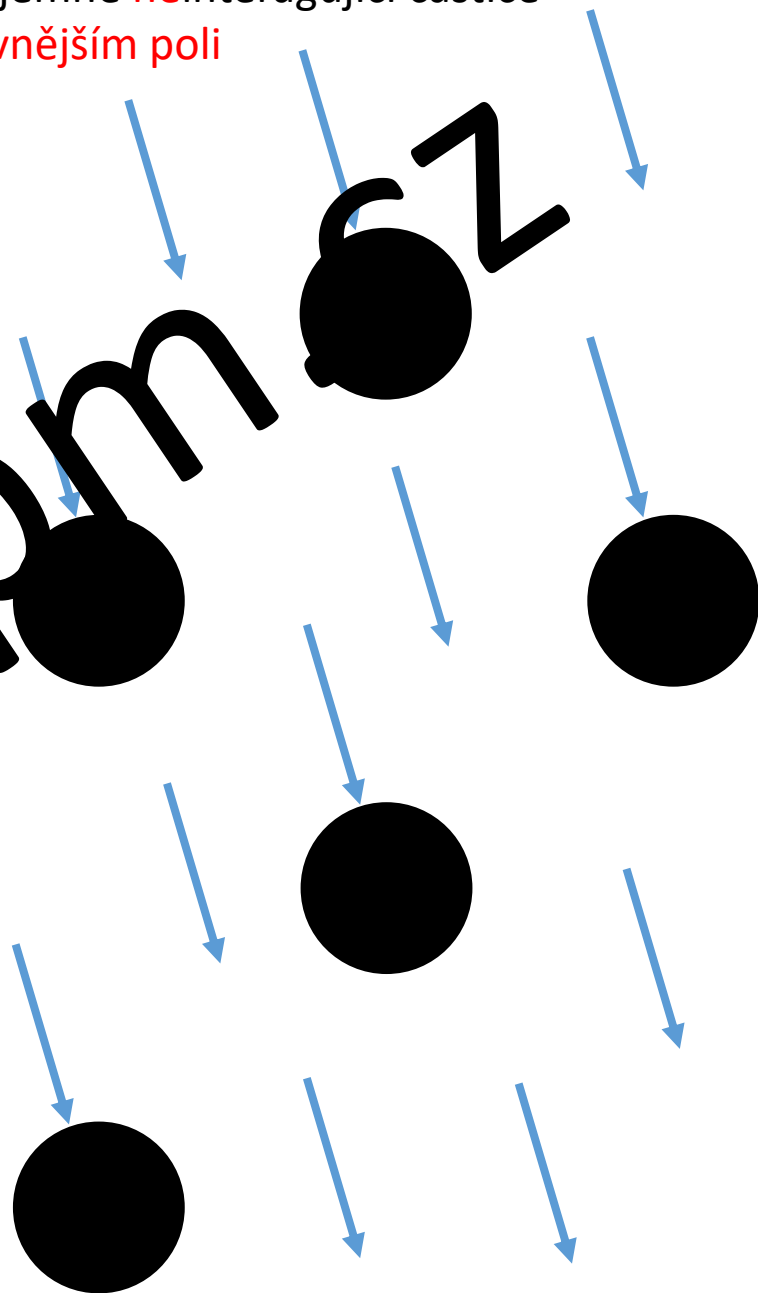
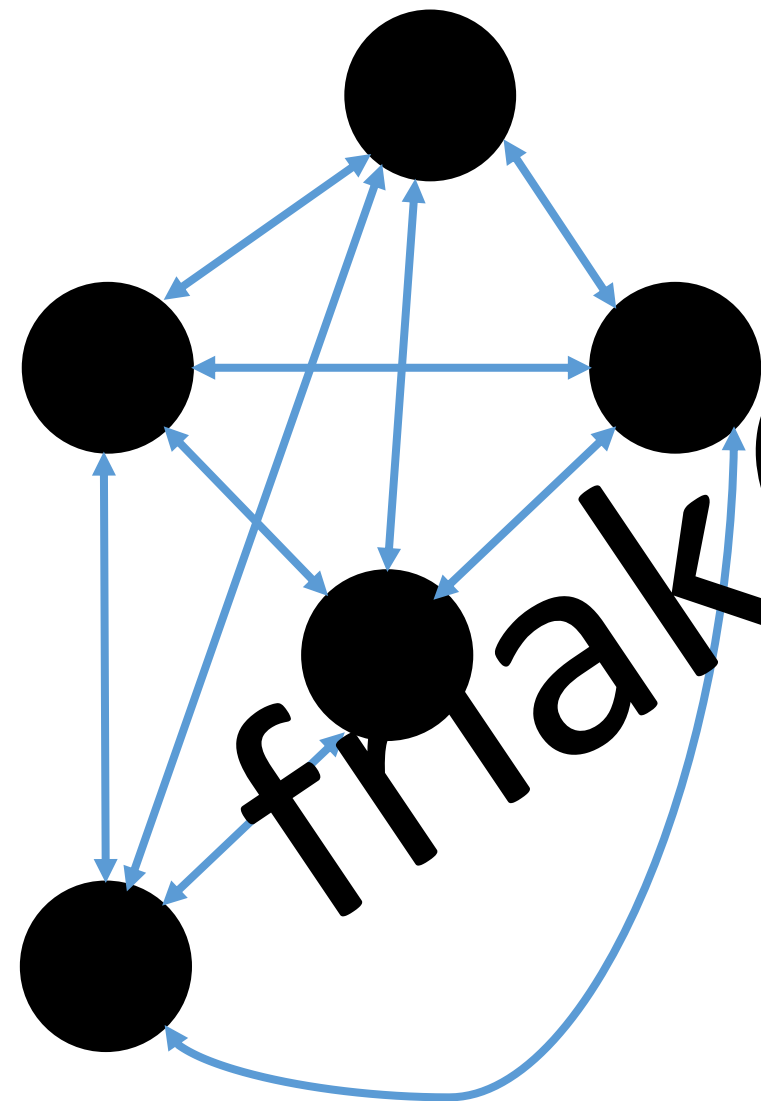
a hustotu:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}),$$

se všemi kvantovými efekty shrnutými do neznámého (!) funkcionálu výměnné a korelační (exchange-correlation) energie  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . 1-částicové vlnové funkce jsou rozvinuty do řady „vhodných“ bázových funkcí.

Vzájemně interagující částice

Vzájemně **ne**interagující částice  
ve vnějším poli



# Teorie funkcionálu hustoty (1965)

## Density Functional Theory = DFT

Prof. Walter Kohn  
(UCSB), Nobelova  
cena za chemii (1998)



Kohn a Sham v roce 1965 navrhli 1-částicové vlnové funkce jako tzv. self-konzistentní řešení (Kohn-Sham) rovnic:

$$\left( \hat{T}_e + \hat{V}_{ei}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

a hustotu:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}),$$

se všemi kvantovými efekty shrnutými do neznámého (!) funkcionálu výměnné a korelační (exchange-correlation) energie  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . 1-částicové vlnové funkce jsou rozvinuty do řady „vhodných“ bázových funkcí.

# Přiblížení funkcionálu výměnné a korelační energie

Přibližný tvar funkcionálu výměnné a korelační energie

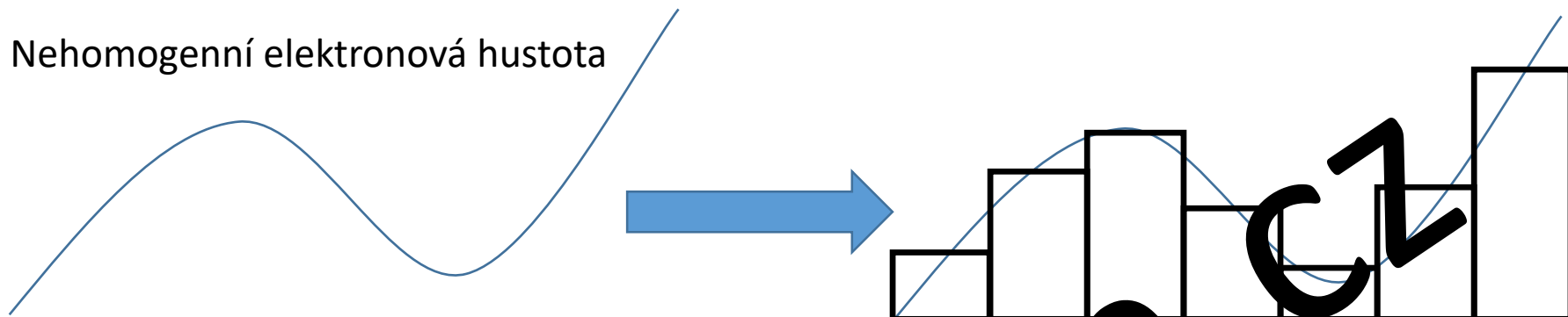
$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

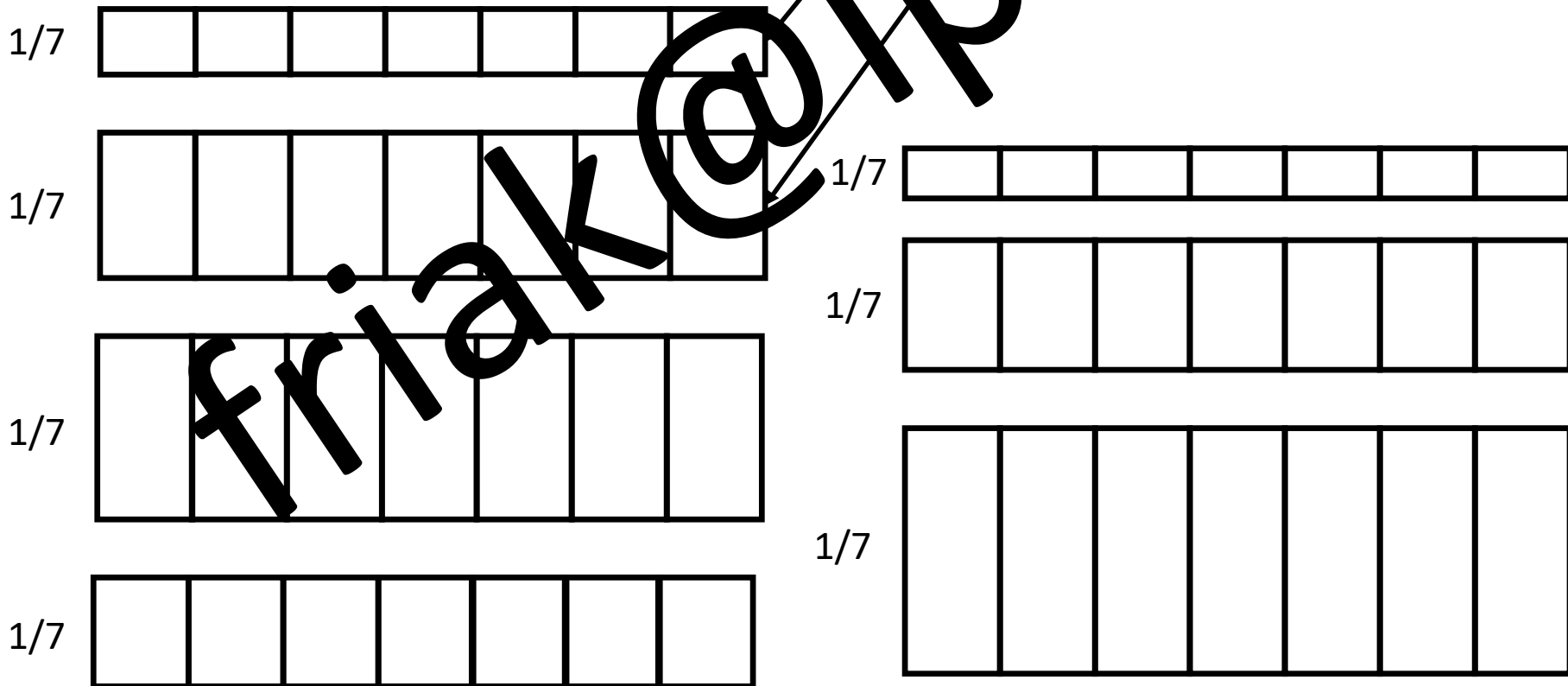
se nazývá přiblížení lokální hustoty (**LDA**, Local Density Approximation) a má různé parametrizace  $\varepsilon_{xc}$ . Jedna z nich vychází z výpočtů elektronového plynu metodou Monte Carlo (výpočty mnohanásobných integrálů 3N-rozměrných vlnových funkcí systému elektronů s konstantní hustotou).



Nehomogenní elektronová hustota



Homogenní hustota elektronového plynu



# Přiblížení funkcionálu výměnné a korelační energie

Přibližný tvar funkcionálu výměnné a korelační energie

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

se nazývá přiblížení lokální hustoty (**LDA**, Local Density Approximation) a má různé parametrizace  $\varepsilon_{xc}$ . Jedna z nich vychází z výpočtů elektronového plynu metodou Monte Carlo (výpočty mnohanásobných integrálů 3N-rozměrných vlnových funkcí systému elektronů s konstantní hustotou). Pozdější obsahují i členy pro gradientové korekce (Generalized Gradient Approximation, **GGA**).

Existuje tvar pro případ magnetických systémů

$$\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))$$

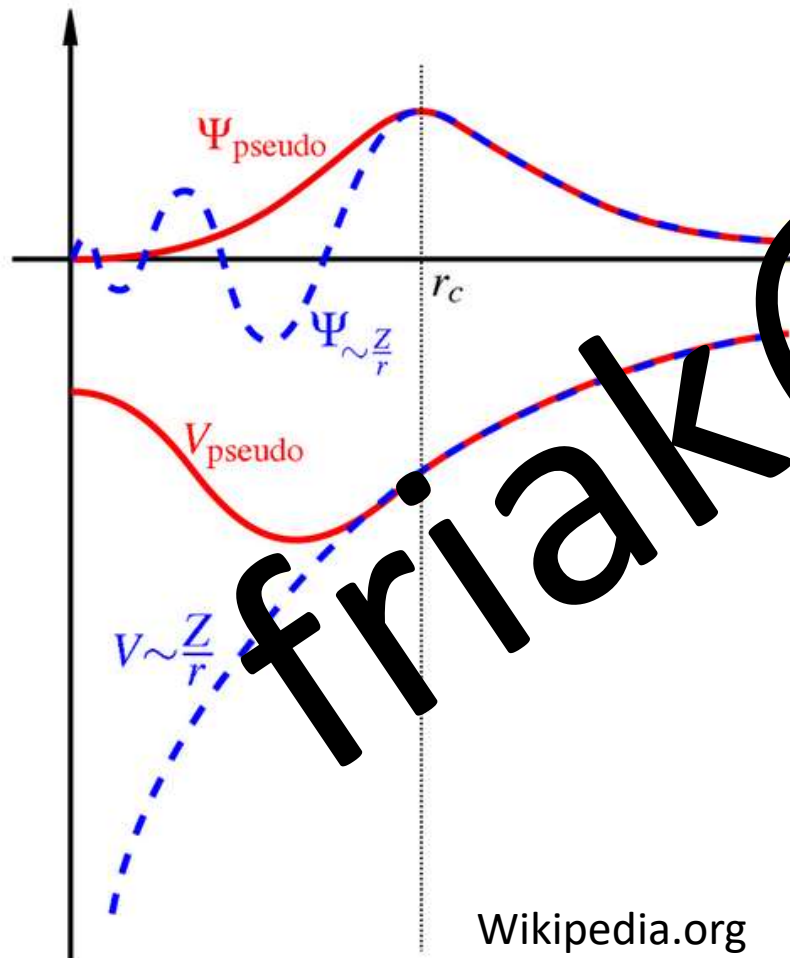
# Ab initio implementace a programy

- bázové funkce: lokalizované (chemie), rovinné vlny (krystaly), nebo jejich kombinace
- elektrony: všechny zahrnuty nebo jen vnější (metoda pseudopotentialů)
- počítají se vlastnosti základního stavu, excitovaných stavů, dynamika, ...
- programy jsou jak zdarma, tak placené

friak@ipm.cz

# Ab initio implementace a programy

- bázové funkce: lokalizované (chemie), rovinné vlny (krystaly), nebo jejich kombinace
- elektrony: všechny zahrnuty nebo jen vnější (metoda pseudopotenciálů)





# DFT programy (wikipedia.org)

Package	License†	Language	MPI	OpenMP	GPU	I/O libraries	Parallel I/O
ABINIT	Free, GPL	Fortran	Yes	Yes	Yes, CUDA	Yes, HDF5, NetCDF	Yes, Fortran and HDF5
ACES	Free, GPL	Fortran, C++	Unknown	Unknown	Yes	Unknown	Unknown
ADF, Amsterdam Modeling Suite	Commercial	Fortran	Unknown	Unknown	Yes, CUDA	Yes, HDF5, custom	Unknown
AMPAC	Academic	Unknown	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
Atomistix ToolKit (ATK)	Commercial	C++, Python	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
BerkeleyGW <sup>[1]</sup>	Free, GPL	Fortran	Yes	Yes	Yes	Unknown	Unknown
BigDFT	Free, GPL	Fortran	Yes	Yes	Yes	Unknown	Unknown
BrianQC <sup>[2]</sup>	Commercial	C++, CUDA	Unknown	Unknown	Yes	Unknown	Unknown
CADPAC	Academic	Fortran	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
CASINO (GMC)	Academic	Fortran 2003	Yes	Yes	Yes, OpenACC	No	No
CASTEP	Academic, commercial	Fortran 95, Fortran 2003	Yes	Yes	No	Unknown	Unknown
CFOUR (fork van ACES)	Academic	Fortran, C++	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
COLUMBUS	Academic	Fortran	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
CONQUEST	Free, MIT	Fortran 90	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
CP2K	Free, GPL	Fortran 90	Yes	Yes	Yes, CUDA and OpenCL	Unknown	Unknown
CPMD	Academic	Fortran	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
CRYSTAL	Academic (AT), Commercial (G)	Fortran	Unknown	Unknown	No	Unknown	Unknown
Dalton	Free, MIT	Fortran	Yes	Yes, LSDalton	No	Unknown	Unknown
DFTK <sup>[3][4]</sup>	Free, MIT	Julia	Yes	Yes	No	Yes, HDF5	No
DIRAC	Commercial	Fortran 77, Fortran 90, C	Yes	No	No	Unknown	Unknown
DMol3	Commercial	Fortran 90	Yes	Unknown	No	Unknown	Unknown
FLEUR <sup>[5]</sup>	Free, MIT	Fortran 95	Yes	Yes	Yes, OpenACC, CuBLAS	Yes, HDF5, custom	Yes, HDF5
FHI-aims	Academic, commercial	Fortran	Yes	Unknown	Yes	Unknown	Unknown

...

VASP	Academic (AT), Commercial	Fortran	Yes	Yes	Yes	Unknown	Unknown
WIEN2k	Commercial	Fortran, C	Yes	Yes	No	Unknown	Unknown
Yambo	Free, GPL	Fortran	Yes	Yes	Yes, CUDA	Yes, HDF5, NetCDF	Yes, HDF5
Package	License†	Language	MPI	OpenMP	GPU	I/O libraries	Parallel I/O

# DFT programy (wikipedia.org)

Quantum chemistry and solid-state physics characteristics [\[ edit \]](#)

Package	Basis	Periodic <sup>‡</sup>	MD	Semi-emp.	HF	TDHF	Post-HF	MP	MRCI	CC	DFT	TDDFT	GWA
ABINIT	PW	3d	Yes	No	No	Unknown	No	No	No	No	Yes	Yes	Yes Slater-type_orbital
ACES	GTO	No	No	No	Yes	Unknown	Yes	Unknown	No	up to Q	Yes	Unknown	Unknown
AMS: ADF, BAND, DFTB	STO, NAO	Any	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
AMPAC	Unknown	Unknown	No	Yes	No	Unknown	No	Unknown	No	No	No	Unknown	Unknown
Atomistix ToolKit (ATK)	NAO, EHT, PW	Any9	Yes	Yes	No	Unknown	No	Unknown	No	No	No	Unknown	Unknown
BigDFT	Wavelet	any	Yes	No	Yes	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
BrianQC	GTO	No	Yes	No	Yes	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
CADPAC	GTO	No	No	No	Yes	Unknown	Yes	Unknown	No	up to D	Yes	Unknown	Unknown
CASINO (QMC)	GTO, PW, Spline, Grid, STO	any	No	No	No	No	Yes	No	No	No	No	No	No
CASTEP	PW	3d	Yes	No	Yes5	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
COLUMBUS	GTO	No	No	No	Yes	Unknown	Yes	Unknown	Yes	No	No	Unknown	Unknown
CONQUEST	NAO, Spline	3d	Yes	No	Yes5	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
CP2K	HybridGTO, PW	any	Yes	Yes	Yes	Unknown	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
CPMD	PW	any	No	No	Yes	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
CRYSTAL	GTO	any	Yes	No	Yes	Unknown	Yes10	Yes	No	No	Yes	Yes	No
Dalton	GTO	any	No	No	Yes	Unknown	Yes	Unknown	Yes	up to (T)	Yes	Unknown	Unknown
DFTK <sup>[7]</sup>	PW	any	No	No	No	No	No	No	No	No	Yes	No	No
DIRAC	GTO	No	No	No	Yes	Unknown	Yes	Yes	Yes	up to (T)	Yes	Yes	No
DMol3	NAO	any	No	No	No	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	Yes	Unknown
FHI-aims	NAO	any	Yes	No	Yes	Unknown	Yes	Yes	No	No	Yes	Unknown	Yes
FreeON (formerly PC GAMESS-SCF)	GTO	any	Yes	No	Yes	Unknown	Yes	Unknown	No	No	Yes	Unknown	Unknown
Firefly (formerly PC GAMESS)	GTO	No	Yes	Yes	Yes	Unknown	Yes	Unknown	Yes16	No	Yes	Unknown	Unknown
...													
TURBOMOLE	GTO	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No	up to (T)	Yes	Yes	Yes
VASP	PW	3d	Yes	No	Yes	Unknown	Yes	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
WIEN2k	FP-(L)APW+lo	3d	Yes	No	Yes	Unknown	No	Unknown	No	No	Yes	No	Yes
Yambo	PW	3d	No	No	Yes	Yes	Yes	Unknown	No	No	No	No	Yes
Package	Basis	Periodic <sup>‡</sup>	MD	Semi-emp.	HF	TDHF	Post-HF	MP	MRCI	CC	DFT	TDDFT	GWA

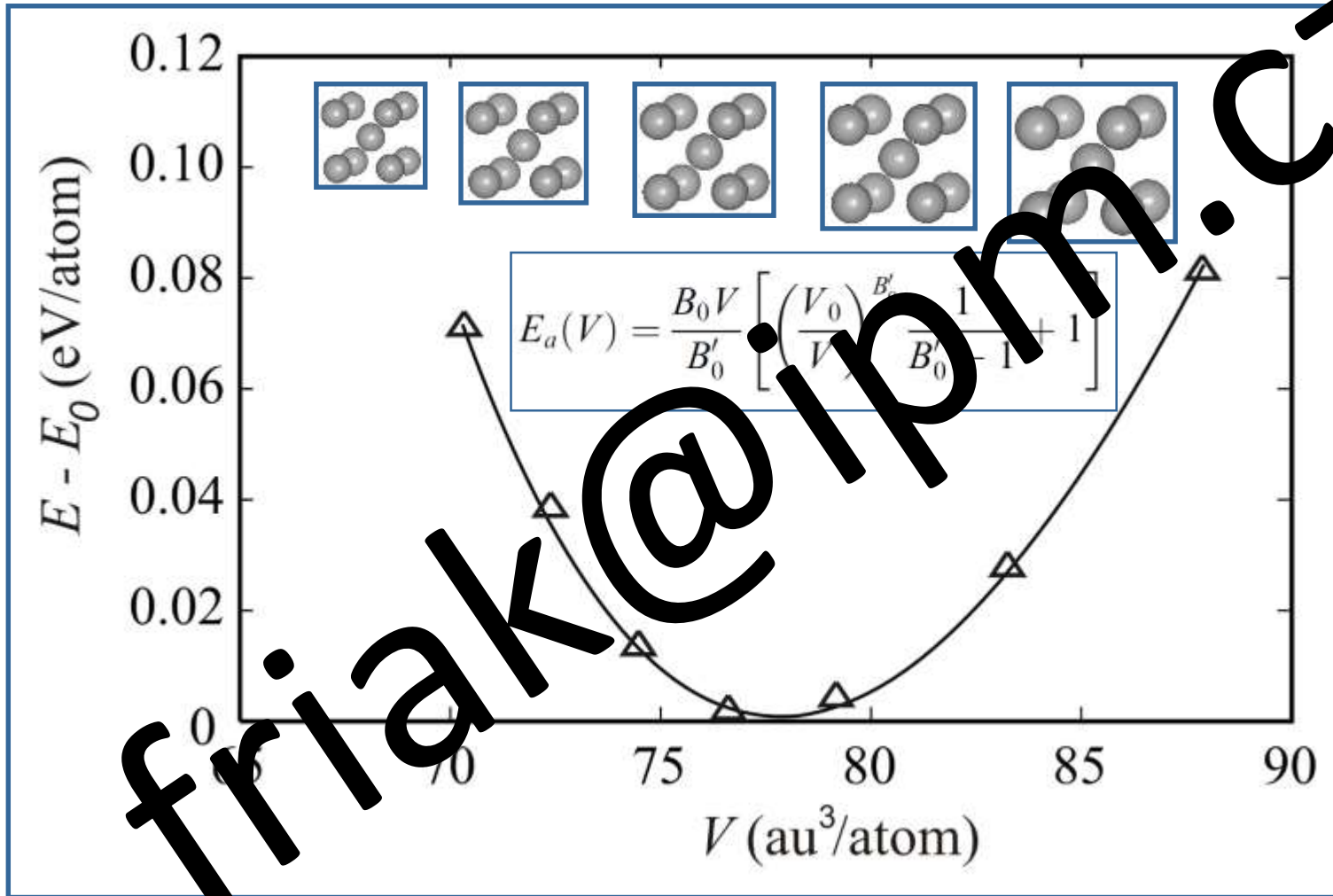
# Ab initio implementace a programy

- bázové funkce: lokalizované (chemie), rovinné vlny (krystaly), nebo jejich kombinace
- elektrony: všechny zahrnuty nebo jen vnější (metoda pseudopotenciálů)
- počítají se vlastnosti základního stavu, excitovaných stavů, dynamika, ...
- programy jsou jak zdarma, tak placené

## Několik vybraných příkladů

- Abinit: zdarma, rovinné vlny, pseudopotenciály
- VASP: placený, rovinné vlny, (velmi speciální PAW) pseudopotenciály
- WIEN2k: placený, kombinovaná báze: rovinné vlny + lokalizované atomové orbitály + „extra“ orbitály, všechny elektrony (kontrolní/ověřovací „bench-marking“ výpočty)
- FHI-AIMS: speciální numerická báze (lokalizované systémy i krystaly), všechny elektrony
- Gaussian: placený, lokalizované bázové funkce (pro molekuly), všechny elektrony

# Příklady výpočtů: bcc Fe



typ atomů  
(složení)



polohy  
atomů



vlastnosti  
materiálu



# Kontrola výsledků pro čisté prvky

Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39:1–24, 2014

Published with license by Taylor & Francis

ISSN: 1040-8436 print / 1547-6561 online

DOI: 10.1080/10408436.2013.772503



## Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals

K. Lejaeghere,<sup>1</sup> V. Van Speybroeck,<sup>1</sup> G. Van Oost,<sup>2</sup> and S. Cottelier<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, BE-9000 Ghent, Belgium

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

$$E_a(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0} \frac{1}{1} \right]$$

B	C	N	O	F	Ne
166	194	205	12	15	225
hr36	hp4	cp8	m54	m58	cf4
Al	Si	P	S	Cl	Ar
225	227	64	70	64	225
cf4	cf8	os8	of128	os8	cf4
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
64	227	166	152	64	225
os8	cf8	hr6	hp3	os8	cf4
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
139	227	166	152	64	225
tl2	cf8	hr6	hp3	os8	cf4
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
194	225	166	221		225
hp2	cf4	hr6	cp1		cf4

friak@ipm.cz

# Kontrola výsledků pro čisté prvky

Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39:1–24, 2014

Published with license by Taylor & Francis

ISSN: 1040-8436 print / 1547-6561 online

DOI: 10.1080/10408436.2013.772503



## Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals

K. Lejaeghere,<sup>1</sup> V. Van Speybroeck,<sup>1</sup> G. Van Oost,<sup>2</sup> and S. Cottelier<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, BE-9000 Ghent, Belgium

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

$$E_a(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0} + 1 \right]$$

friak@ipm.cz

H																	He
194																	194
hp4																	hp2
Li	Be															Ne	
166	194															225	
hr9	hp2															cF4	
Na	Mg															Ar	
166	194															225	
hr9	hp2															cF4	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
229	225	194	194	229	229	217	229	194	225	225	194	64	227	166	152	64	225
cl2	cF4	hp2	hp2	cl2	cl2	cl58	cl2	hp2	cF4	cF4	hp2	oS8	cF8	hr6	hp3	oS8	cF4
Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
229	225	194	194	229	229	194	194	225	225	225	194	227	166	152	64	225	
cl2	cF4	hp2	hp2	cl2	cl2	hp2	hp2	cF4	cF4	cF4	hp2	tl2	cF8	hr6	hp3	oS8	cF4
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
229	229	194	194	229	229	194	194	225	225	225	139	194	225	166	221		225
cl2	cl2	hp2	hp2	cl2	cl2	hp2	hp2	cF4	cF4	cF4	tl2	hp2	cF4	hr6	cP1		cF4

# Kontrola výsledků pro čisté prvky

Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39:1–24, 2014

Published with license by Taylor & Francis

ISSN: 1040-8436 print / 1547-6561 online

DOI: 10.1080/10408436.2013.772503



## Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals

K. Lejaeghere,<sup>1</sup> V. Van Speybroeck,<sup>1</sup> G. Van Oost,<sup>2</sup> and S. Cottelier<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, BE-9000 Ghent, Belgium

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9000 Zwijnaarde, Belgium

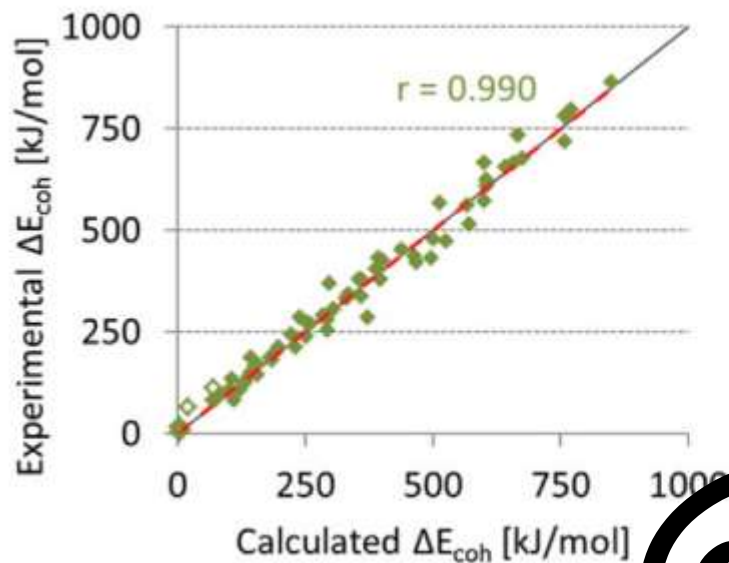
$$E_a(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0} + 1 \right]$$

frizak@ipm.cz

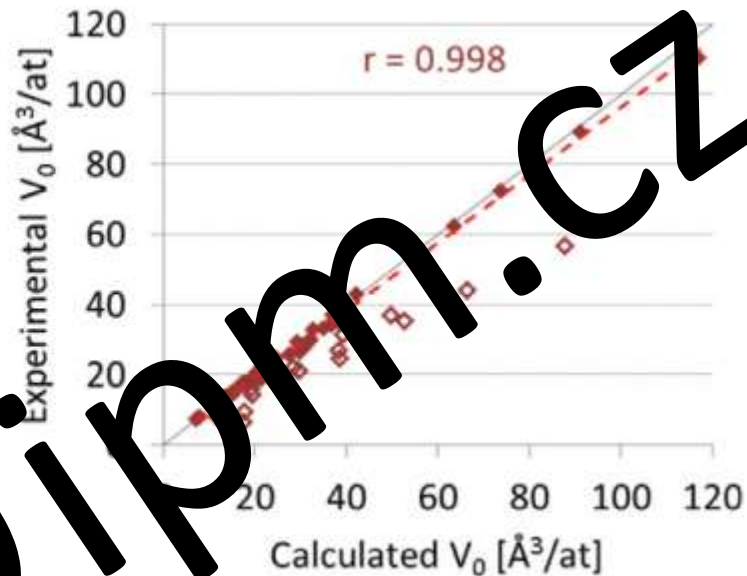
H																	He
194																	194
hp4																	hp2
Li	Be															Ne	
166	194															225	
hr9	hp2															cF4	
Na	Mg															Ar	
166	194															225	
hr9	hp2															cF4	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
229	225	194	194	229	229	217	229	194	225	225	194	64	227	166	152	64	225
cl2	cF4	hp2	hp2	cl2	cl2	cl58	cl2	hp2	cF4	cF4	hp2	oS8	cF8	hr6	hp3	oS8	cF4
Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
229	225	194	194	229	229	194	194	225	225	225	194	227	166	152	64	225	
cl2	cF4	hp2	hp2	cl2	cl2	hp2	hp2	cF4	cF4	cF4	hp2	tl2	cF8	hr6	hp3	oS8	cF4
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
229	229	194	194	229	229	194	194	225	225	225	139	194	225	166	221		225
cl2	cl2	hp2	hp2	cl2	cl2	hp2	hp2	cF4	cF4	cF4	tl2	hp2	cF4	hr6	cP1		cF4



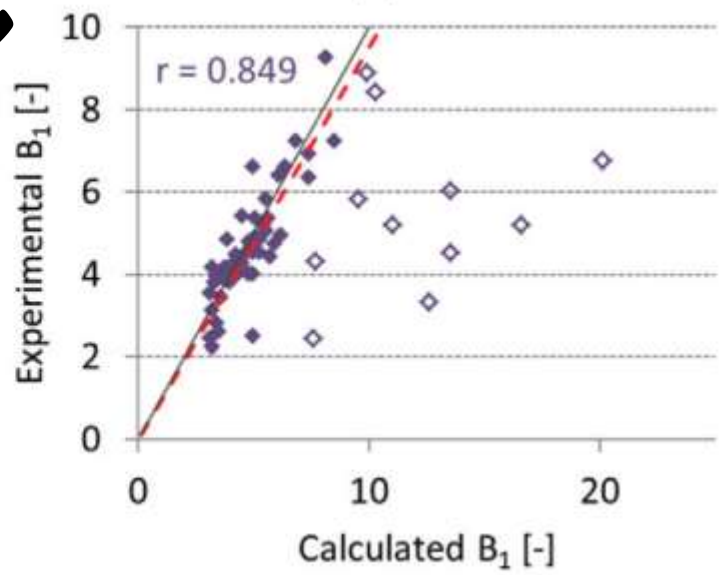
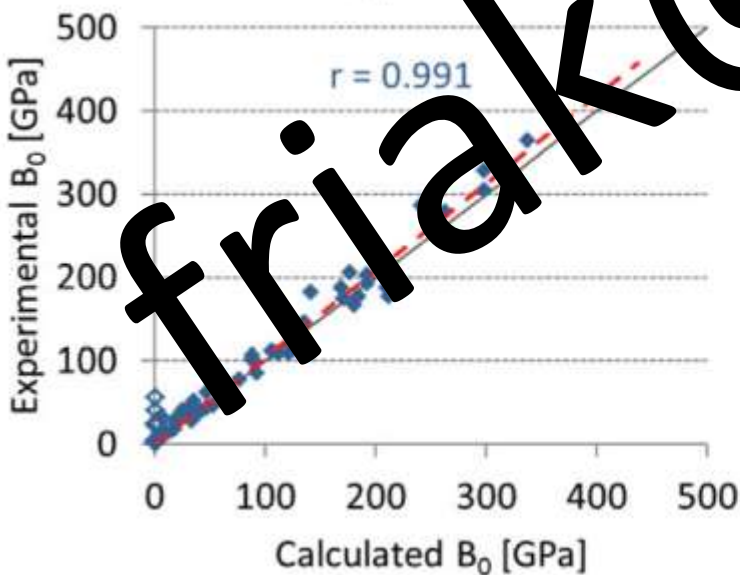
# Kontrola výsledků pro čisté prvky



(a)



(b)



# Kontrola výsledků pro čisté prvky

Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39:1–24, 2014

Published with license by Taylor & Francis

ISSN: 1040-8436 print / 1547-6561 online

DOI: 10.1080/10408436.2013.772503



## Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals

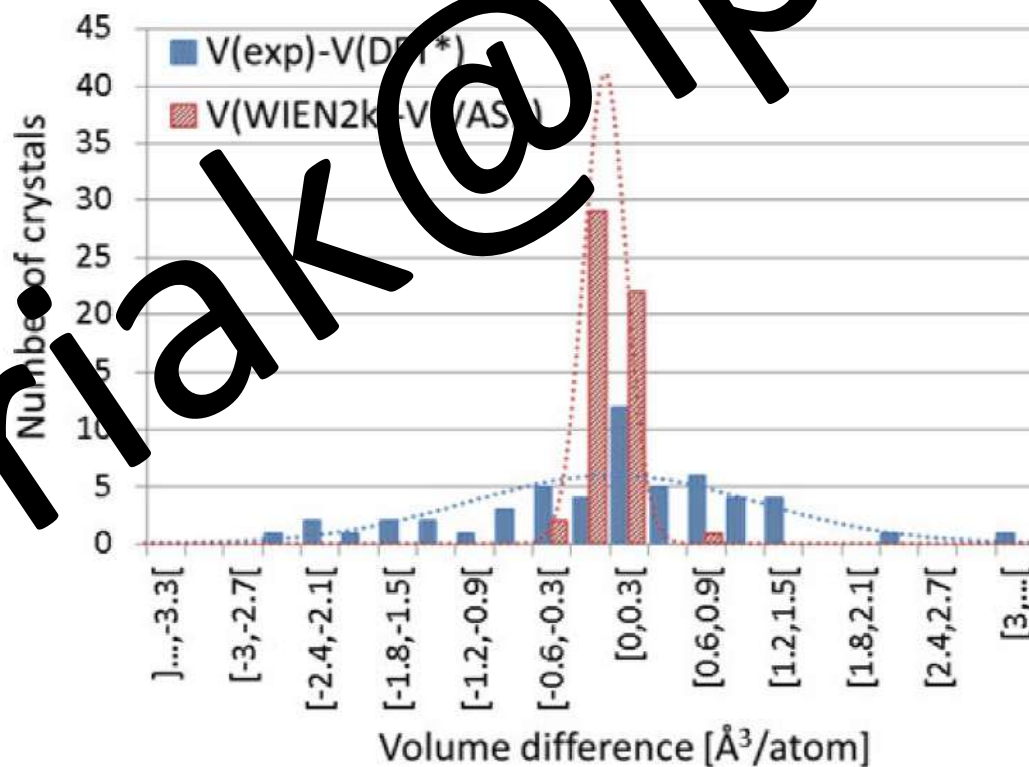
K. Lejaeghere,<sup>1</sup> V. Van Speybroeck,<sup>1</sup> G. Van Oost,<sup>2</sup> and S. Cottenier<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Center for Molecular Modeling, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9052 Zwijnaarde, Belgium

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, BE-9000 Ghent, Belgium

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ghent University, Technologiepark 903, BE-9052 Zwijnaarde, Belgium

Zwijnaarde, Belgium



PERIODICKÉ

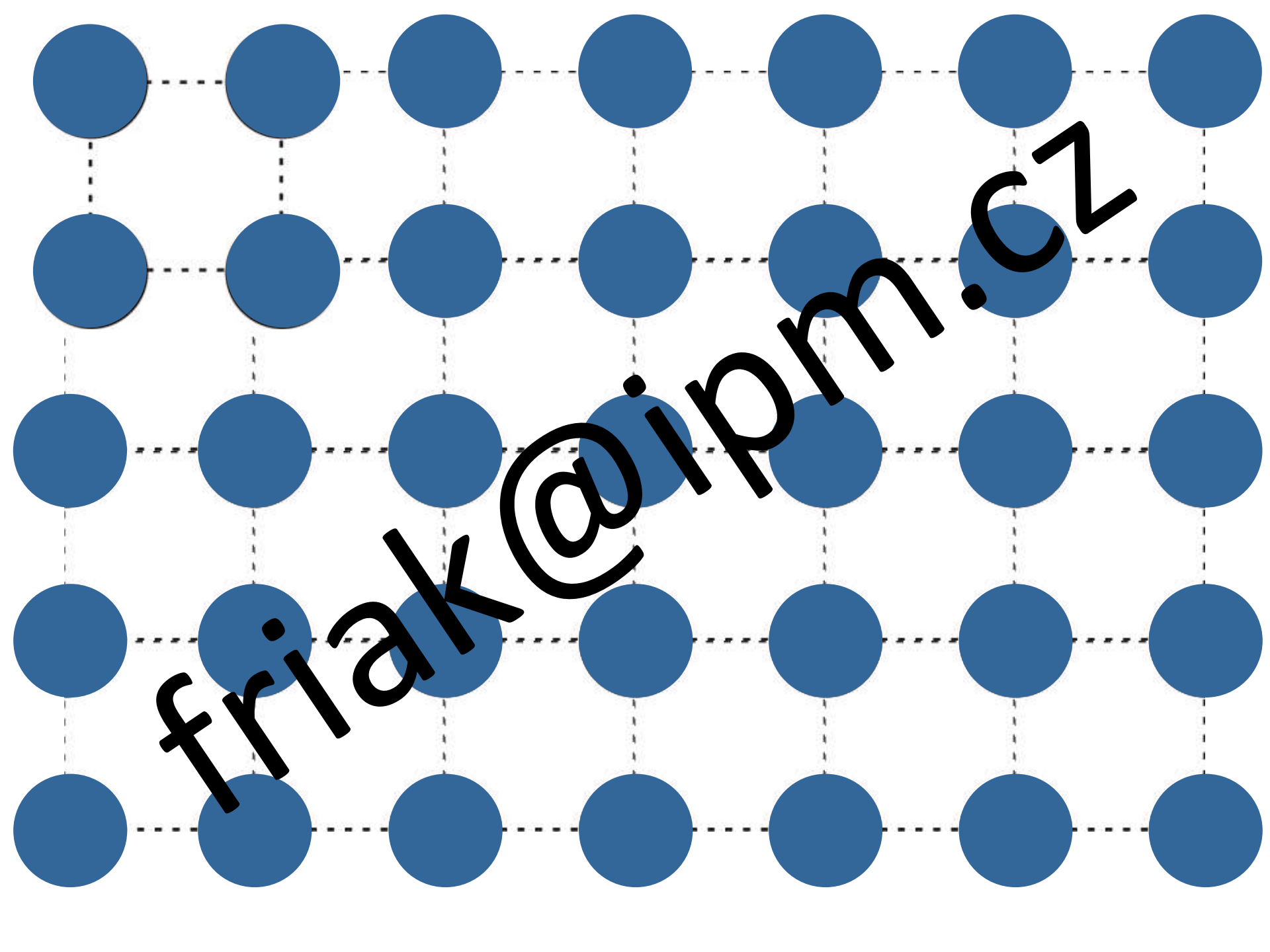
OKRAJOVÉ

PODMÍNKY

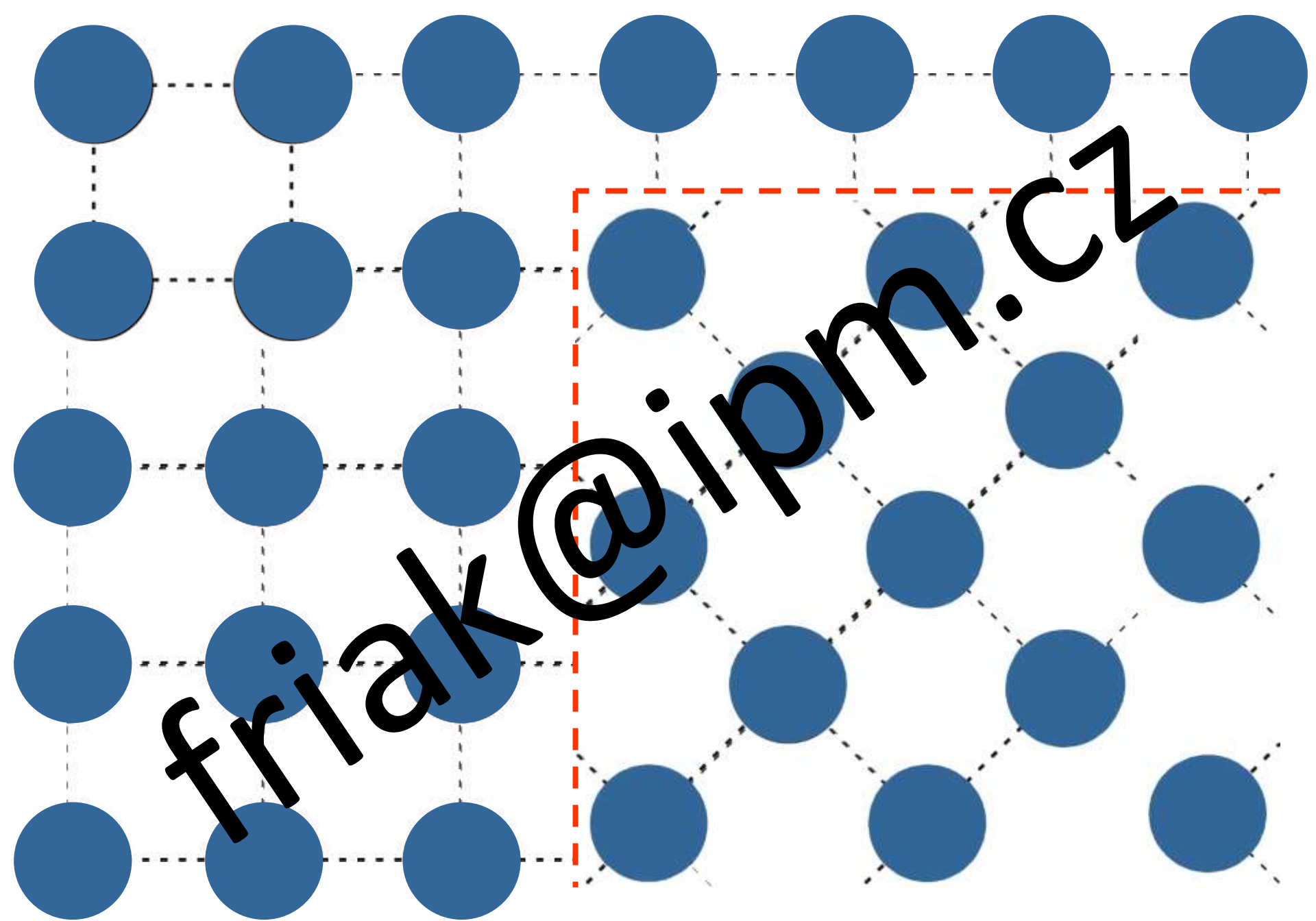
friaak@ipm.cz



friak@ipm.cz

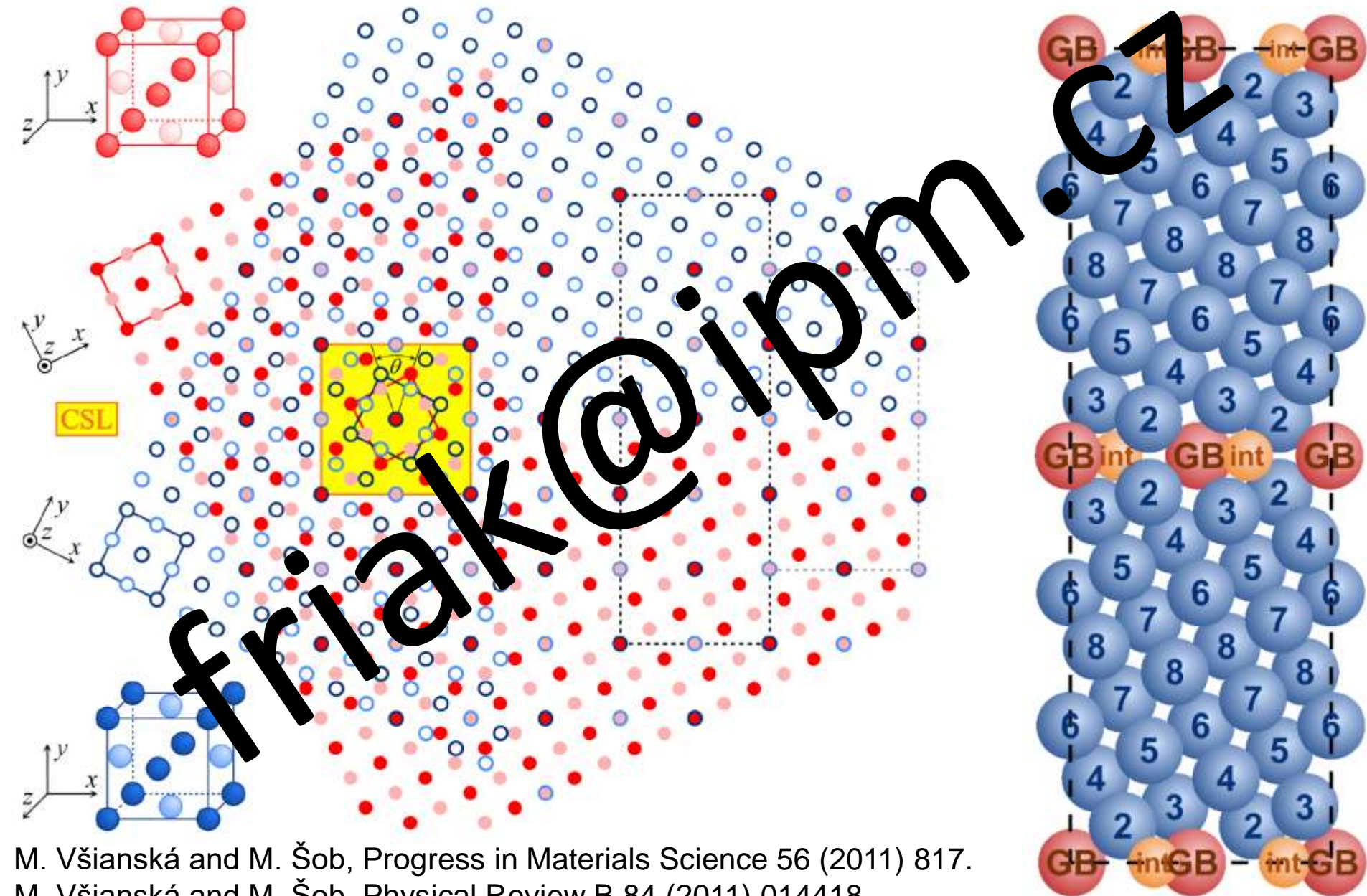


friaak@ipm.cz



Rozlehlé defekty: hranice zrn, vrstevné chyby, **povrchy**, ...

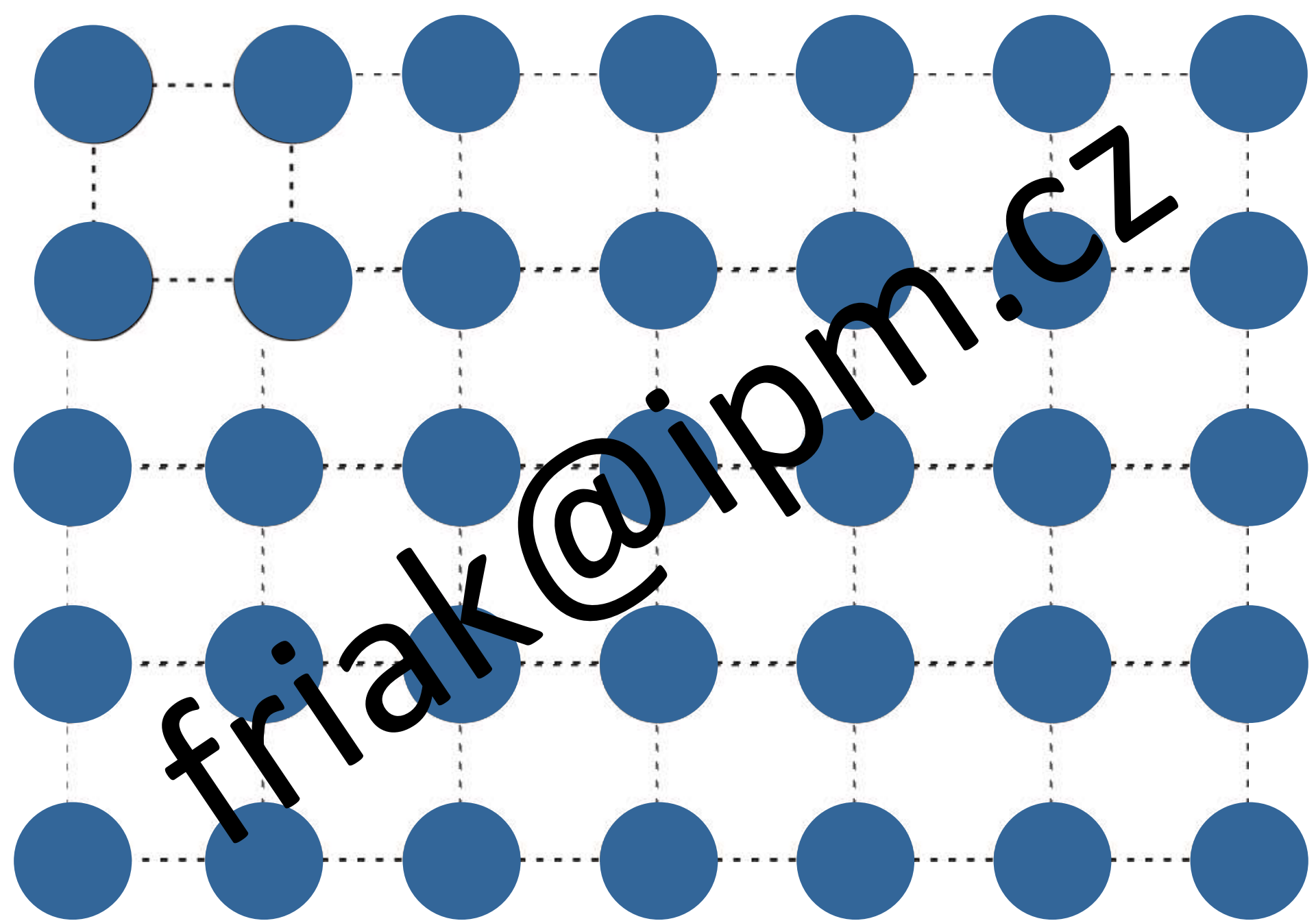
# Ni $\Sigma 5$ (210) výpočetní superbuňka



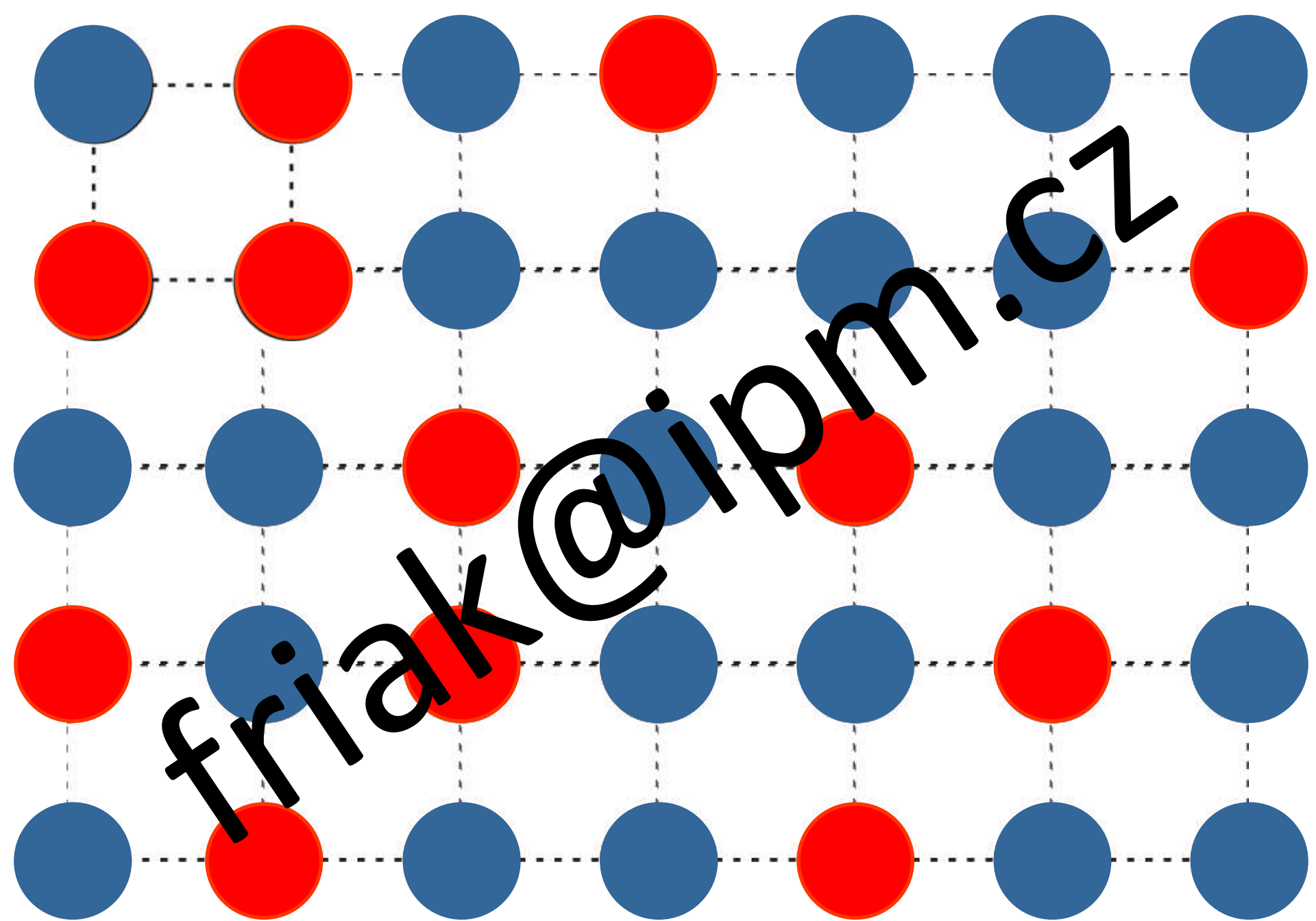
M. Všiánská and M. Šob, Progress in Materials Science 56 (2011) 817.

M. Všiánská and M. Šob, Physical Review B 84 (2011) 014418.





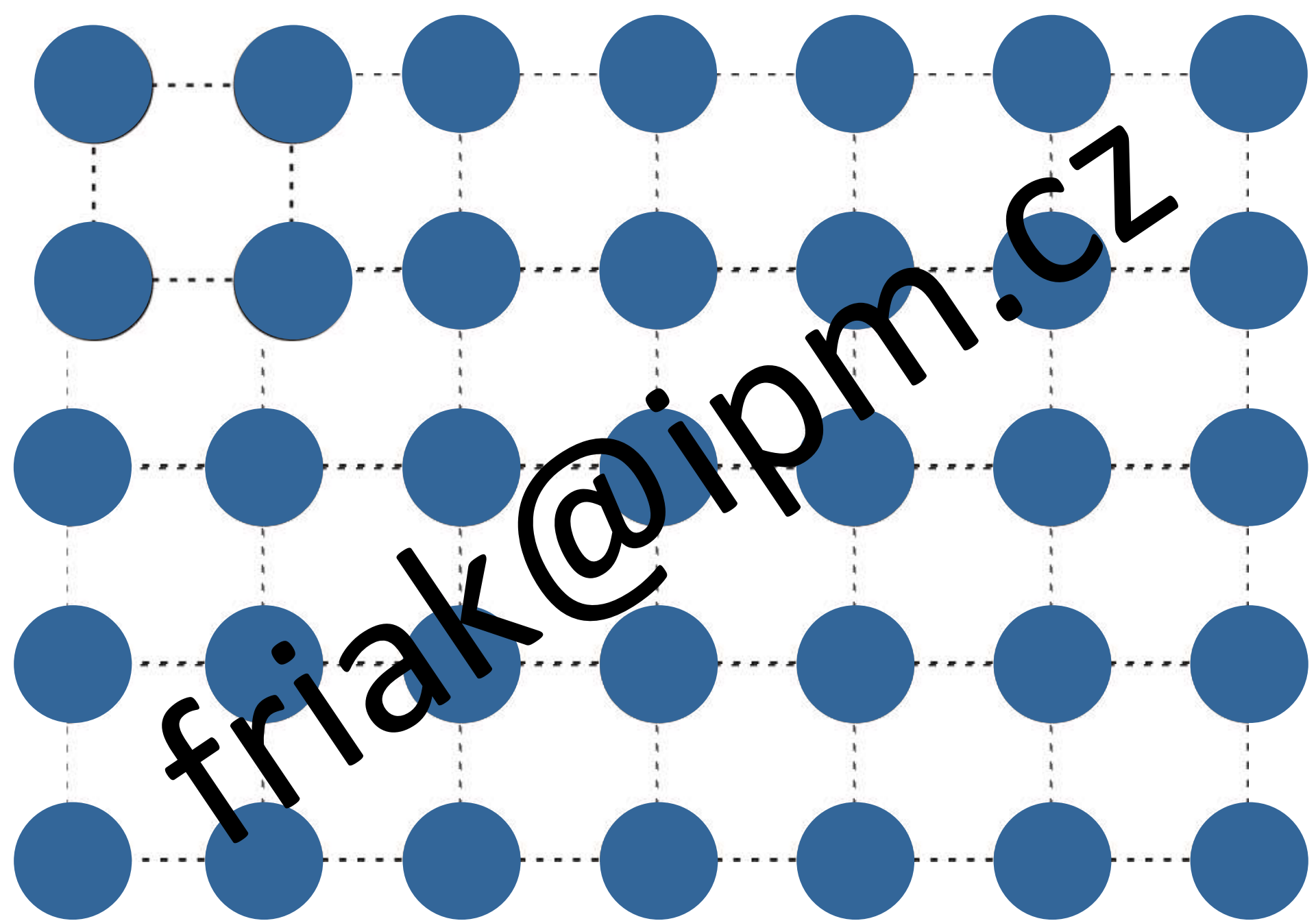
Statický bezdefektní krystal



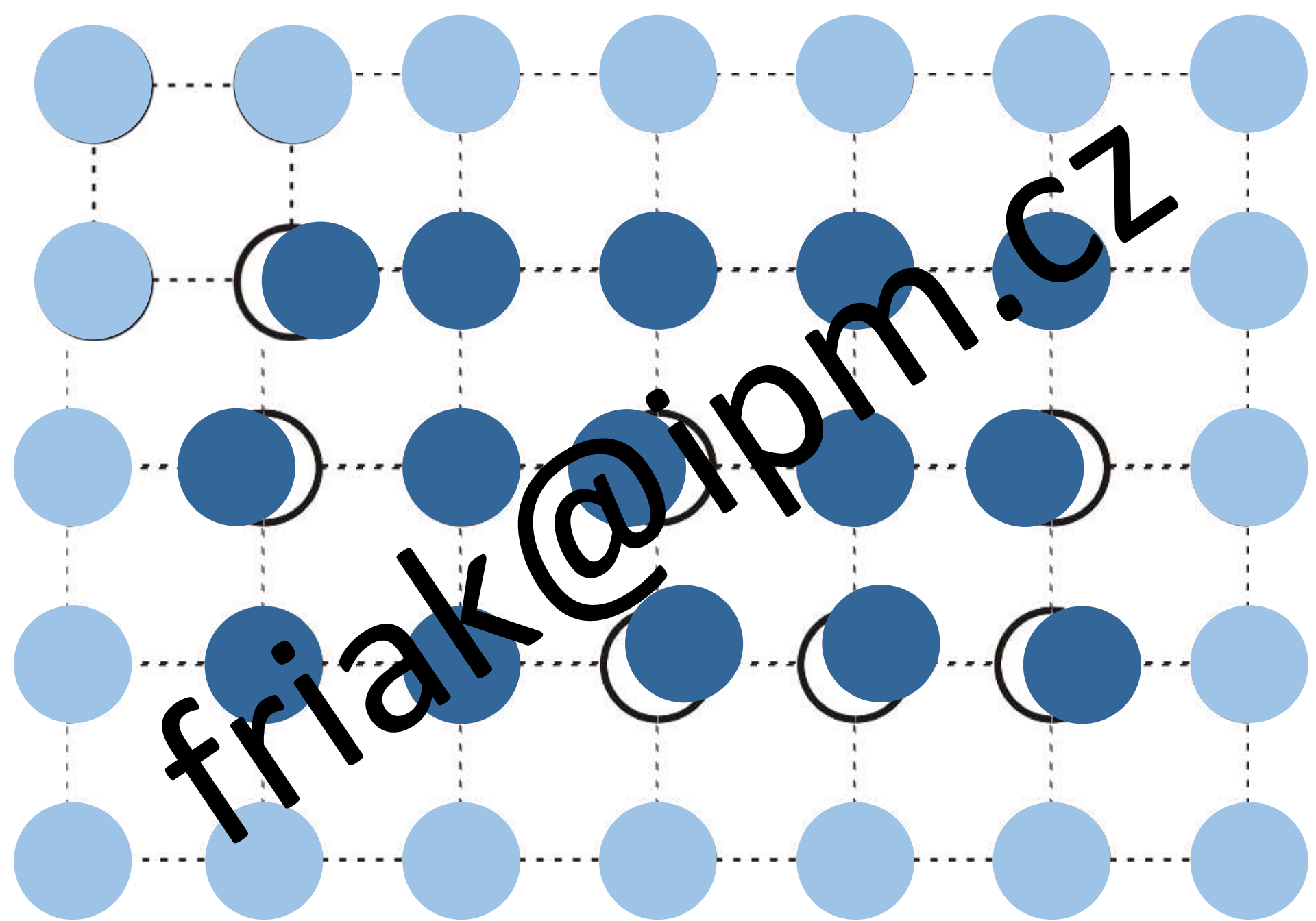
friak@ipm.cz

Statický bezdefektní krystal neuspořádaného tuhého roztoku 2 prvků

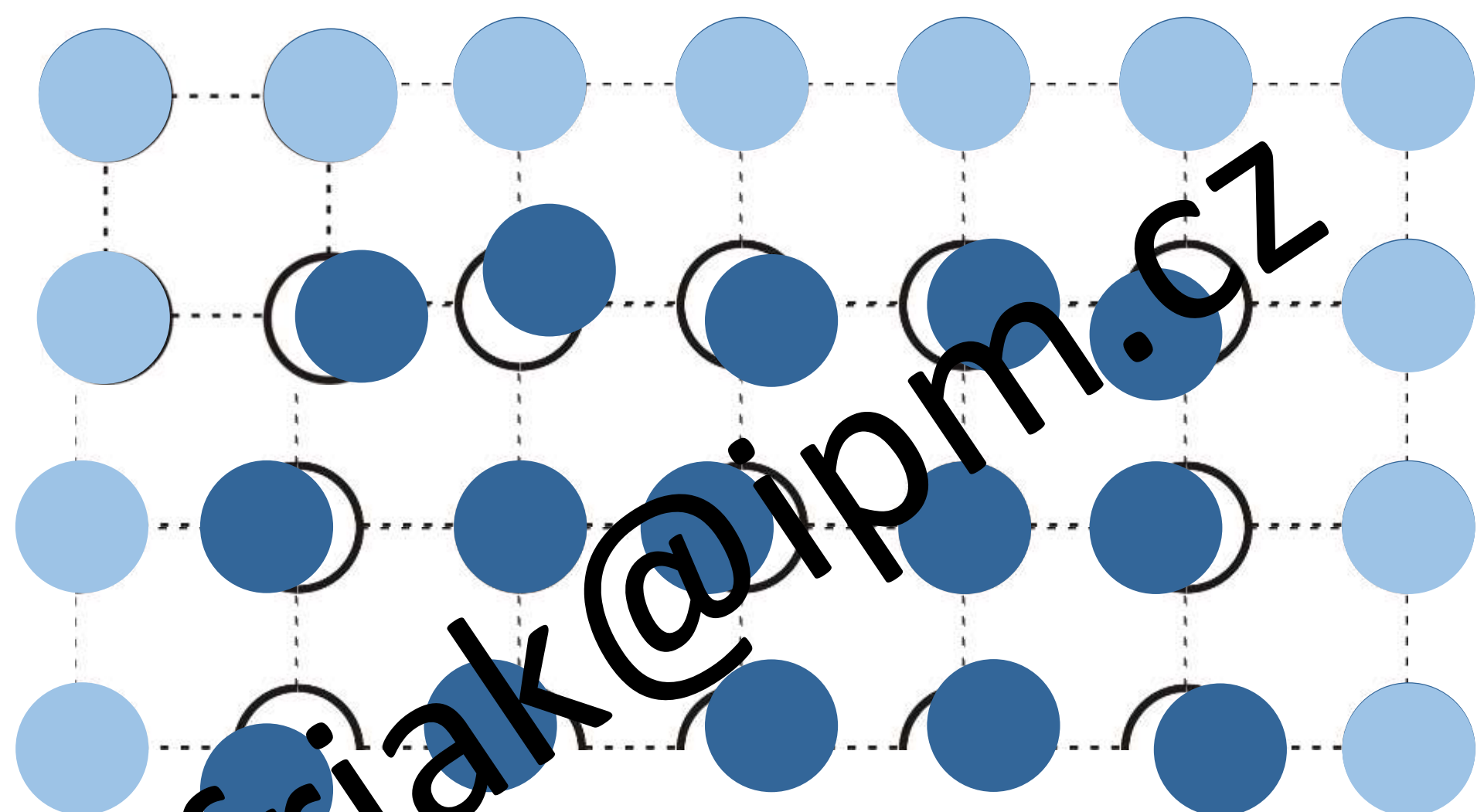




Statický bezdefektní krystal



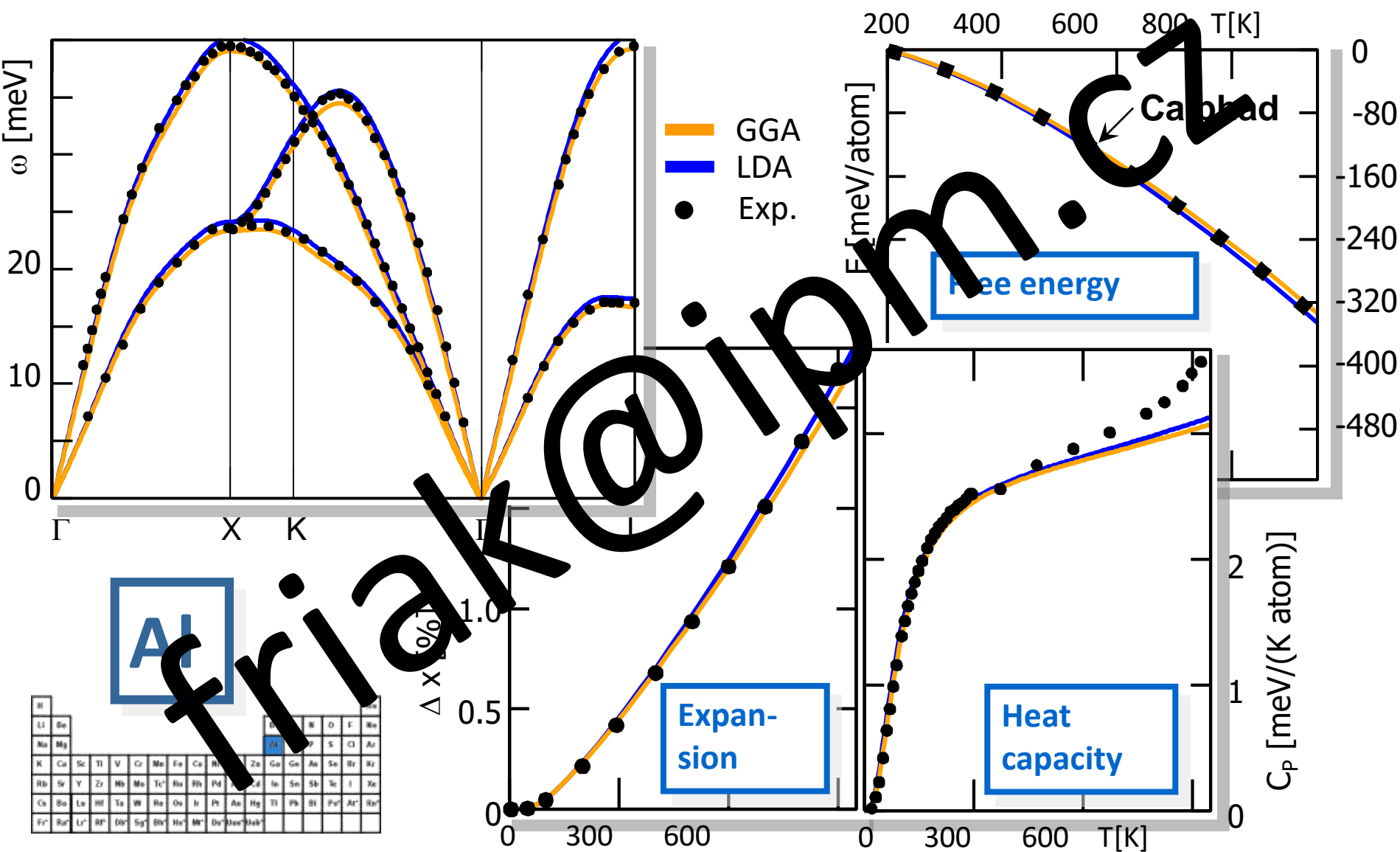
**Tepelně vibrující bezdefektní krystal**

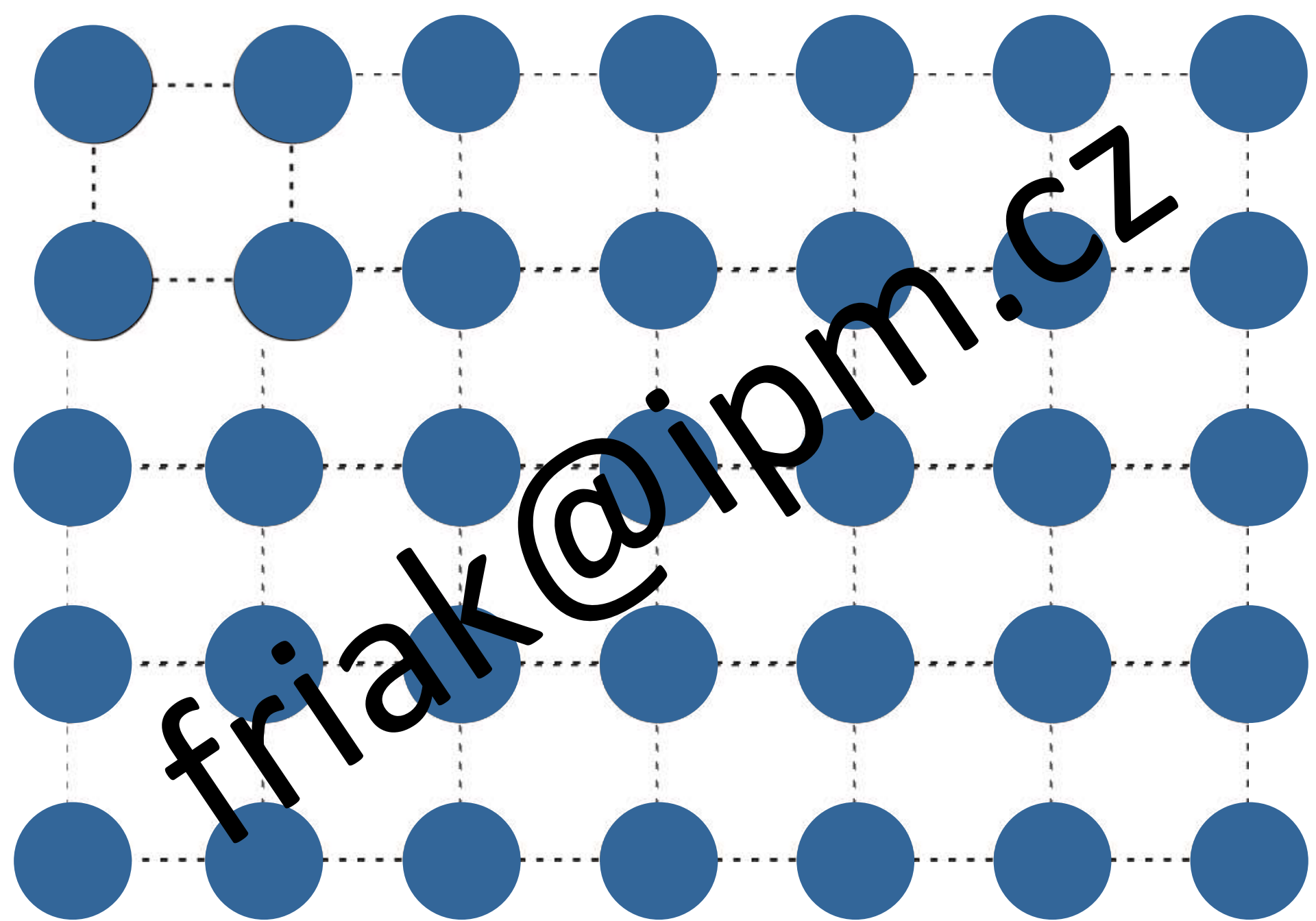


→ Síly působící na atomy → dynamická matice → fononové spektrum → termodynamické vlastnosti

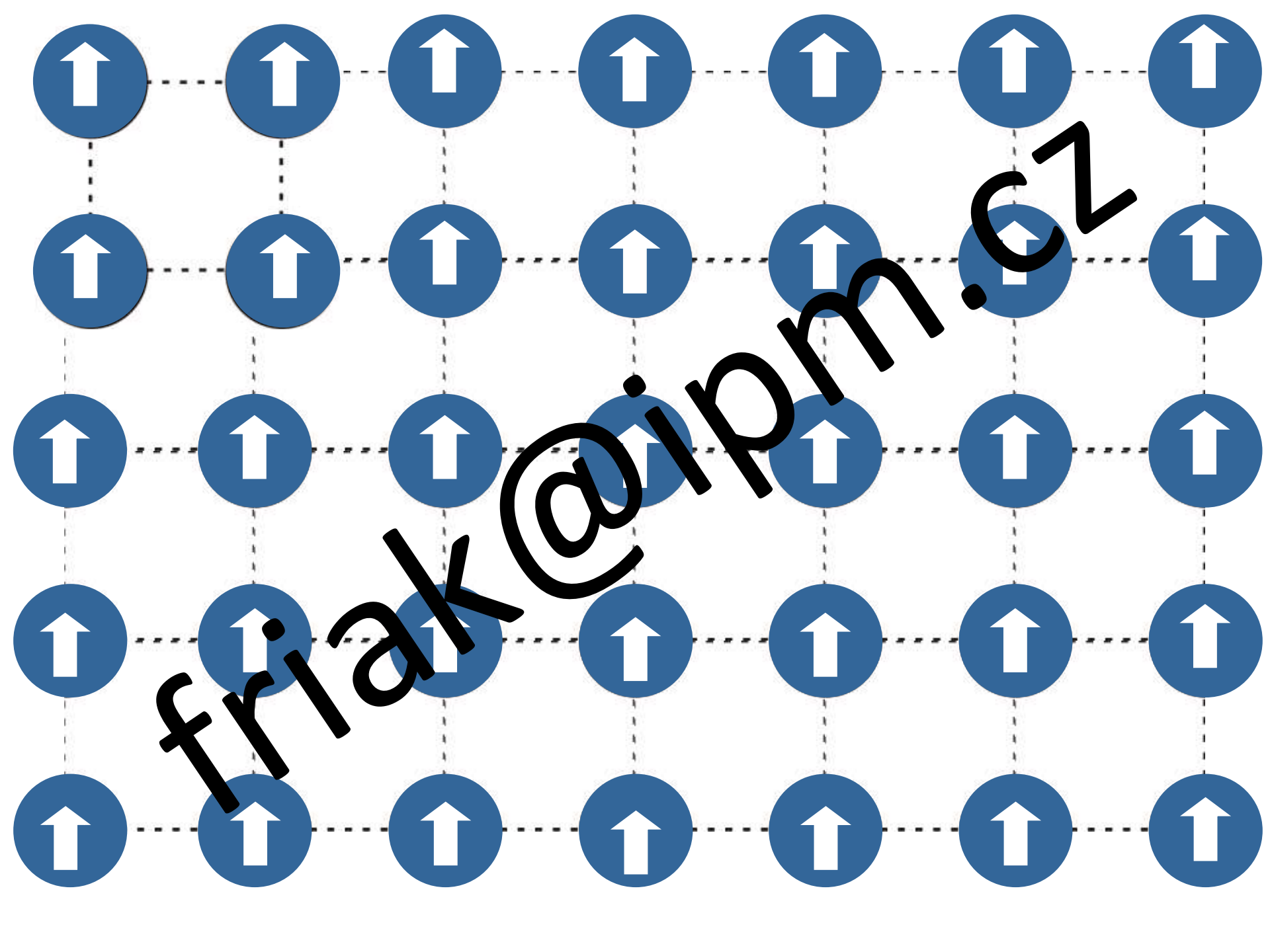
### Tepelně vibrující bezdefektní krystal

# Fononové spektrum hliníku





Statický bezdefektní krystal







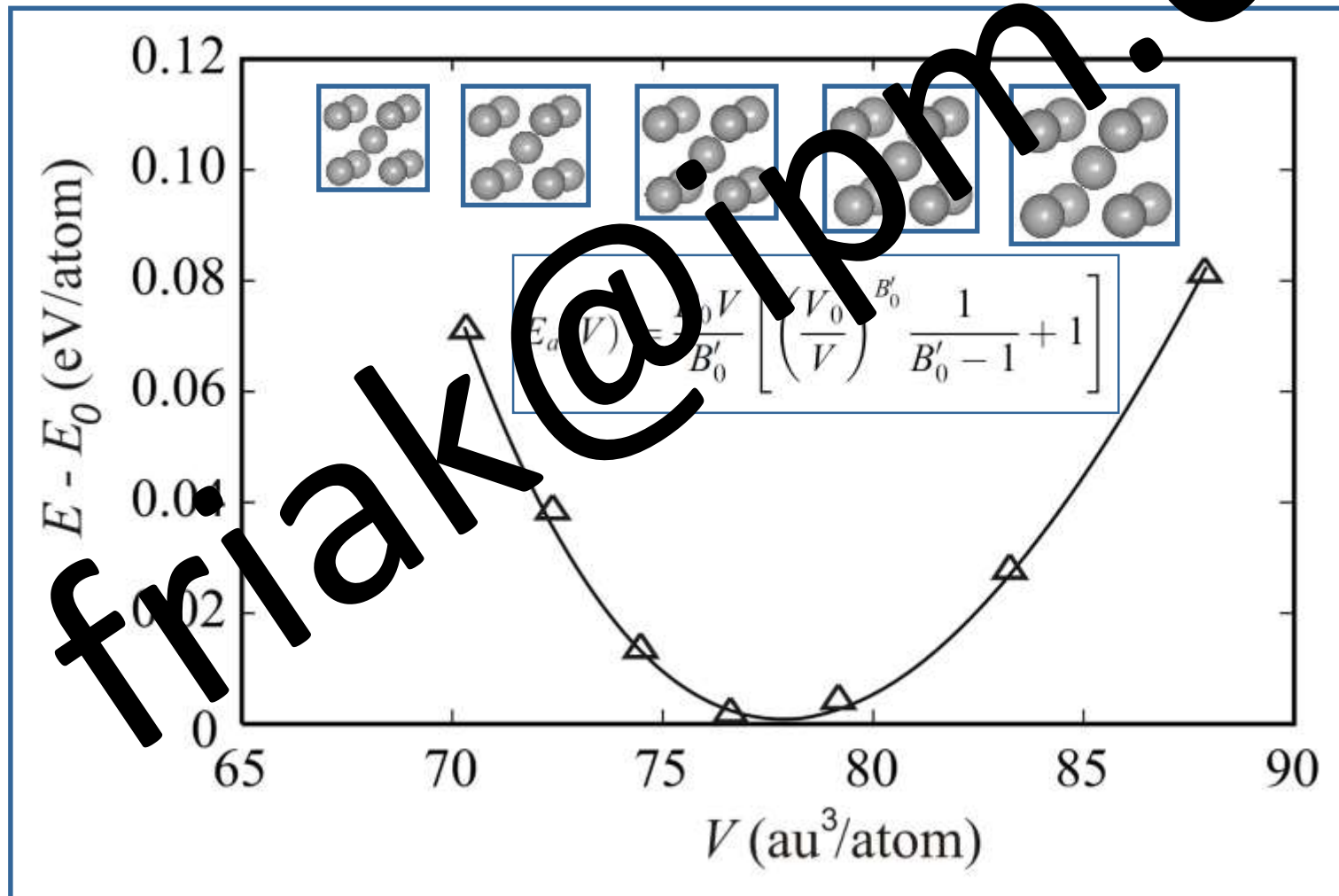


# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: energie,  
elektronová hustota, ...



Fáze (krystalografická,  
magnetická, ...)

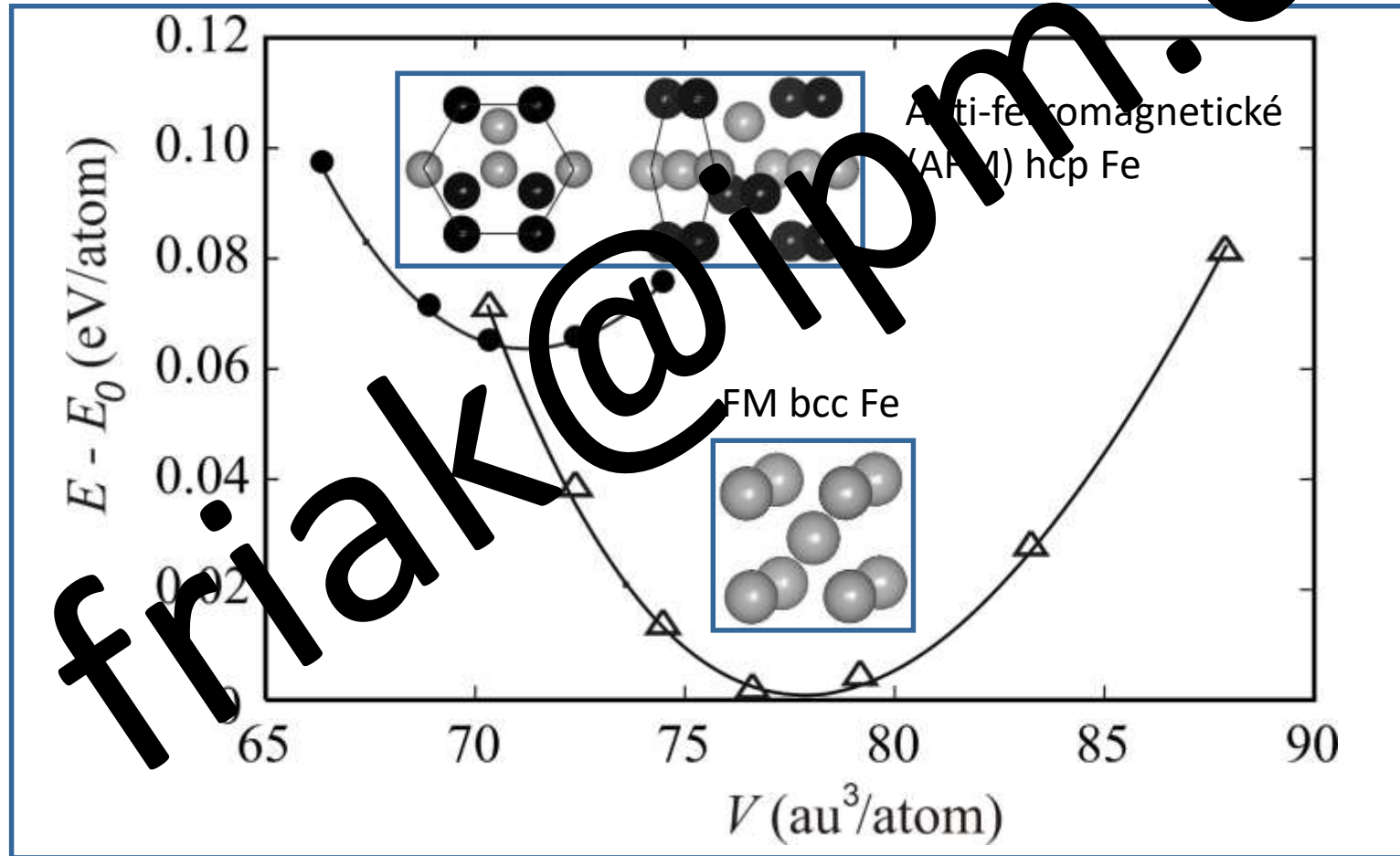


# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: energie,  
elektronová hustota, ...



Fáze (krystalografická,  
magnetická, ...)

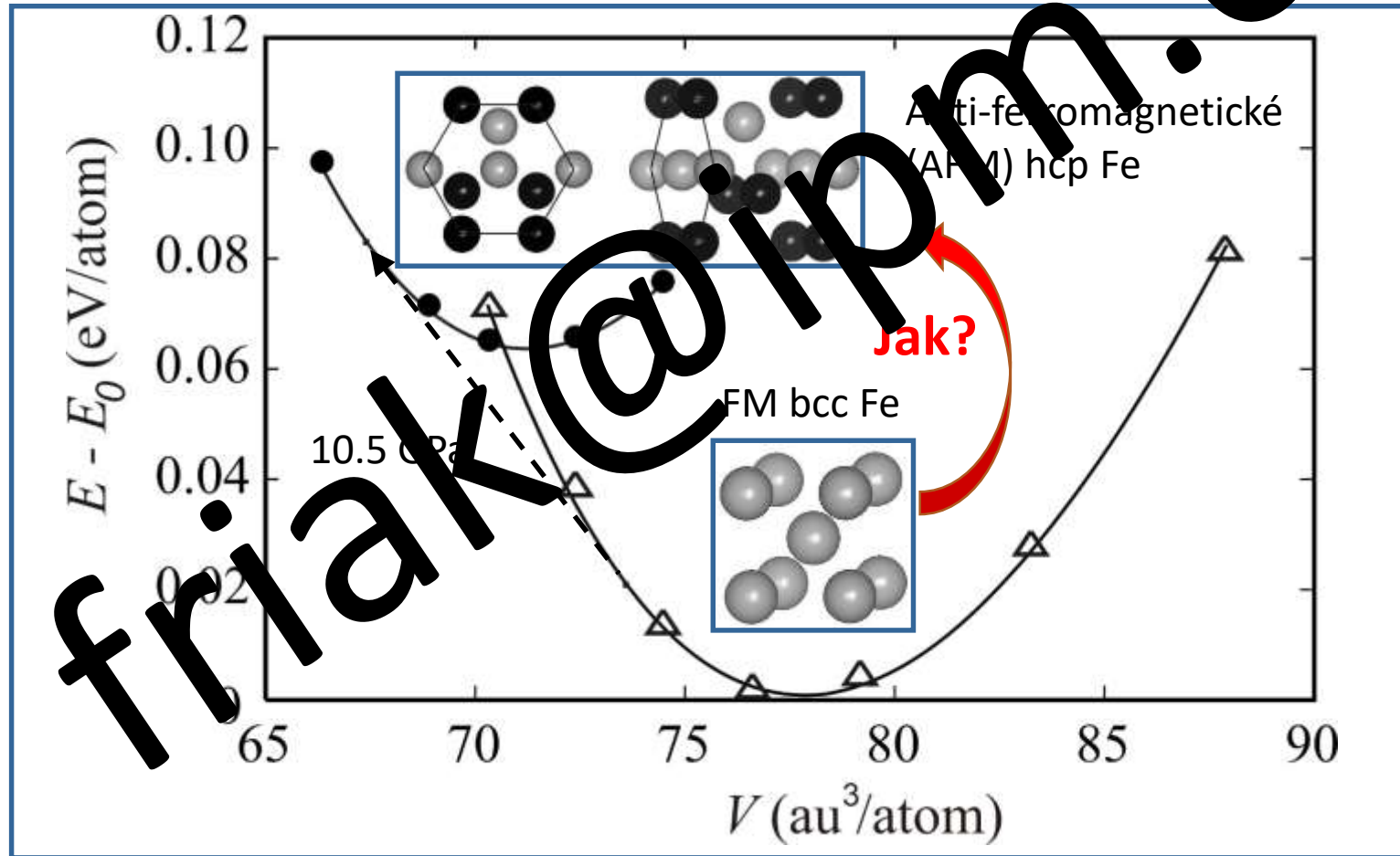


# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: **energie**,  
elektronová hustota, ...



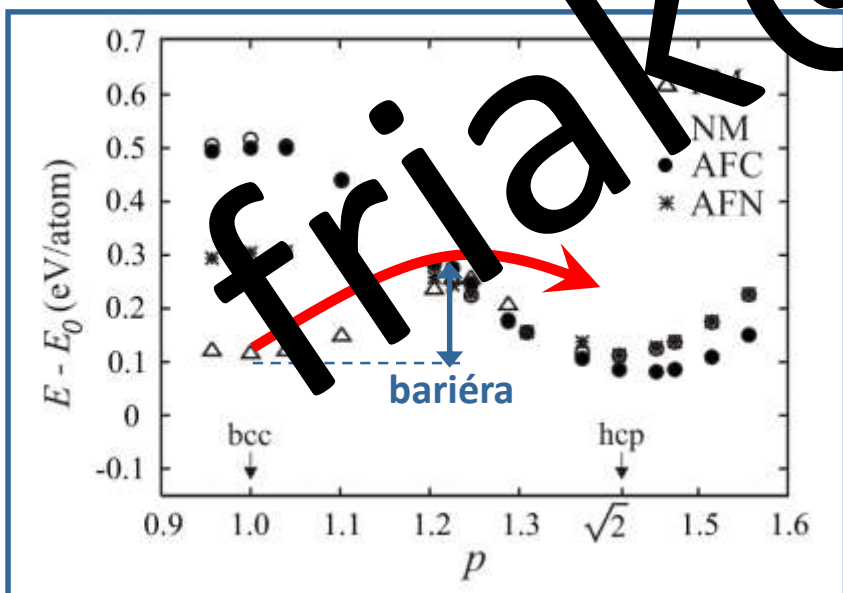
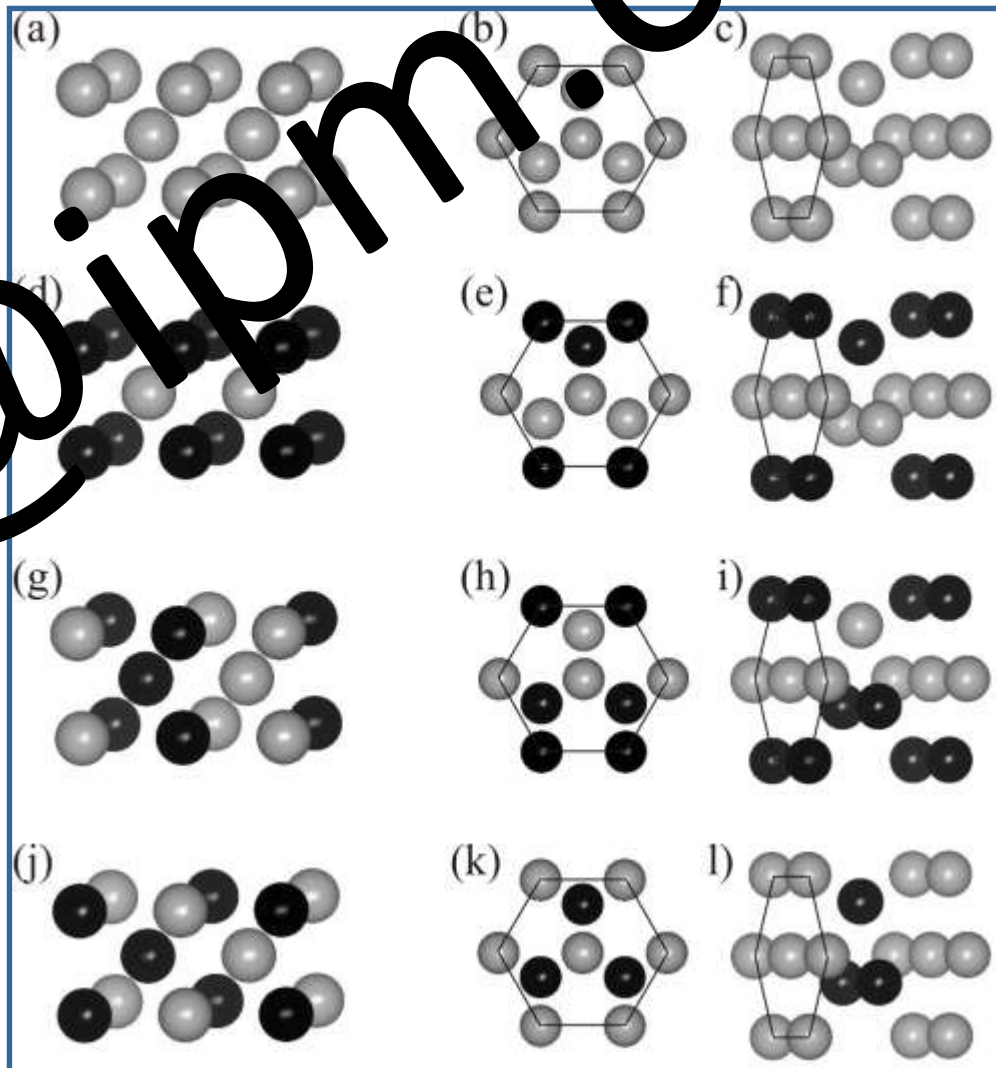
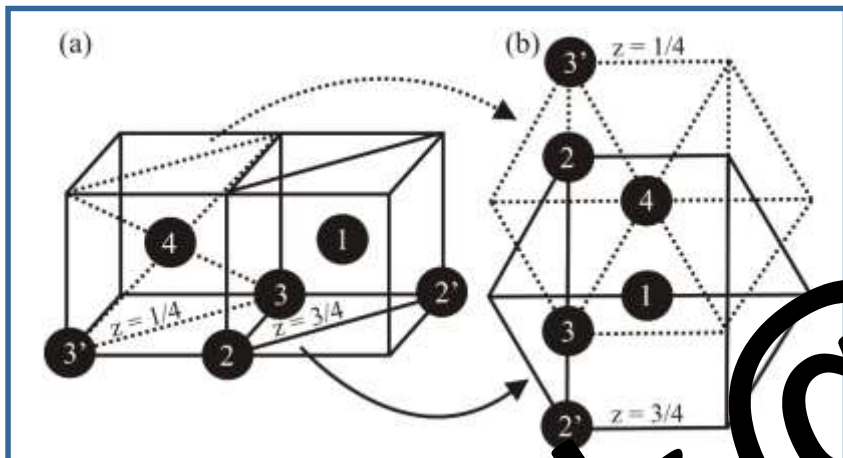
**Fázové transformace**  
(strukturní, magnetické, ...)



# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: **energie**,  
elektronová hustota, ...

**Fázové transformace**  
(strukturní, magnetické, ...)

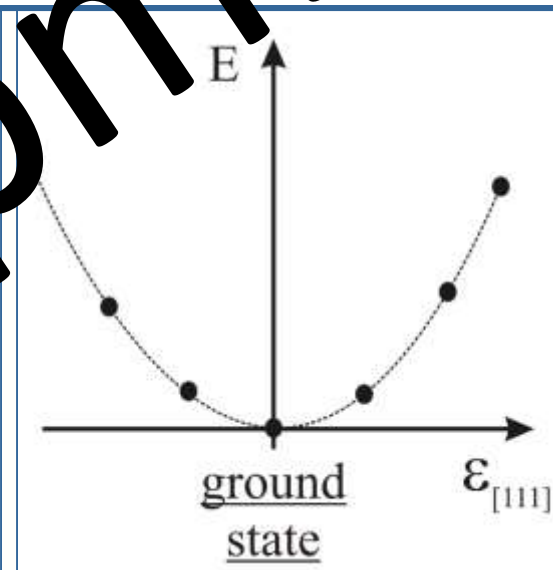
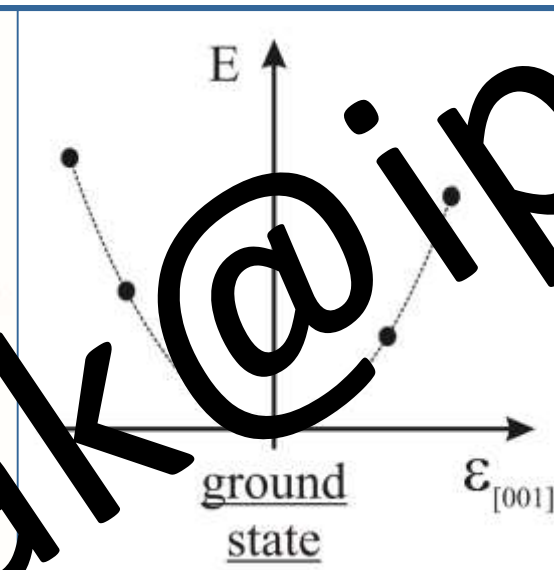
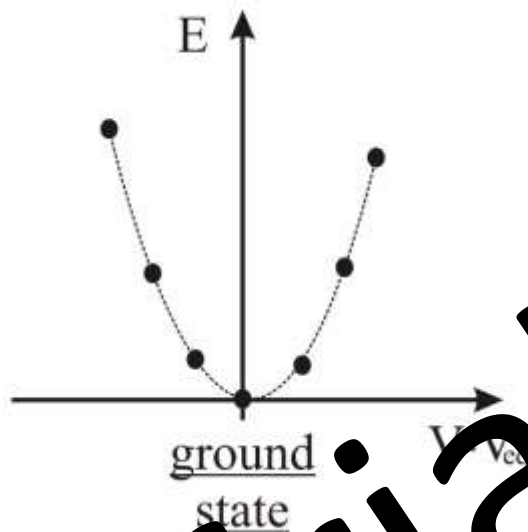


# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: energie,  
elektronová hustota, ...



Elastické konstanty  $C_{ij}$   
(mono-/polykrystalické)



$$B = \frac{1}{V_{\text{eq}}} \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

$$C' = \frac{1}{V_{\text{eq}}} \frac{\delta^2 E}{\delta \epsilon_{[001]}^2}$$

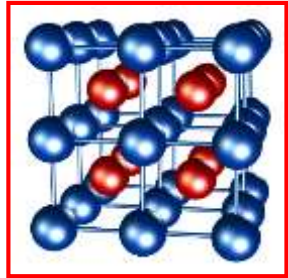
$$C_{44} = \frac{1}{V_{\text{eq}}} \frac{\delta^2 E}{\delta \epsilon_{[111]}^2}$$

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$$

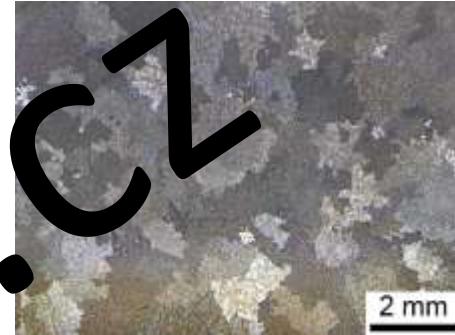
$$C' = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$



# Vybraná použití *ab initio* výpočtů



mono-krystalické  
 $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $B_0$



nano úroveň

isotropní  
medium  
popsané sruškovým modulem  $\mu_H$

makro úroveň

polykrystalický  
Youngův modul

$$Y = \frac{9B_0\mu_H}{3B_0 + \mu_H}$$
$$\nu = \frac{1}{2} \frac{3B_0 - 2\mu_H}{3B_0 + \mu_H}$$

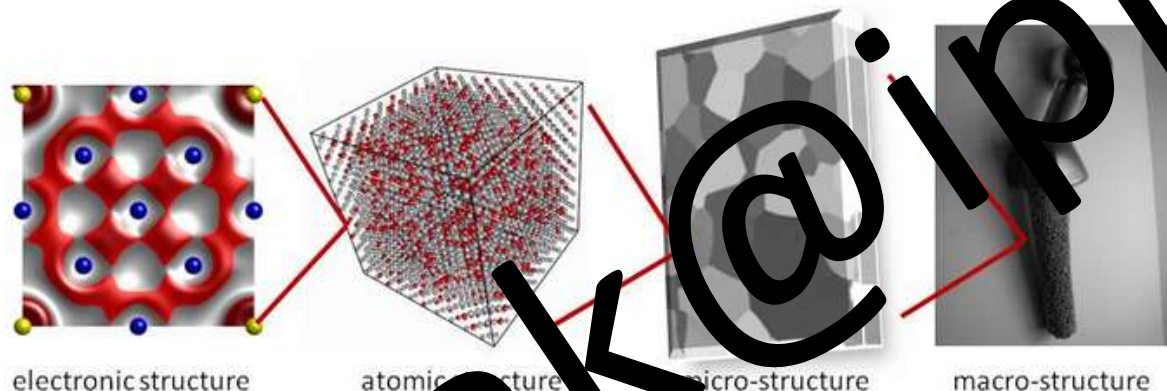
# Víceškálová elasticita

## SC-EMA

Self-Consistent Calculations - Elasticity of Multi-phase Aggregates

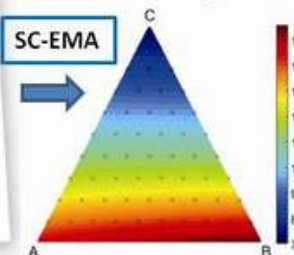
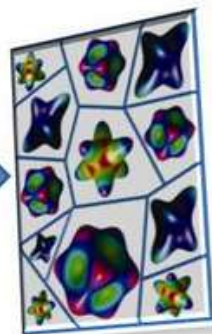
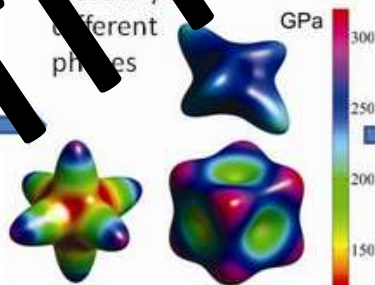
Home Application tool User's manual About Gallery Terms of use News Authors

scema.mpie.de



approaches to the elasticity follow the increase in the length scale and complexity

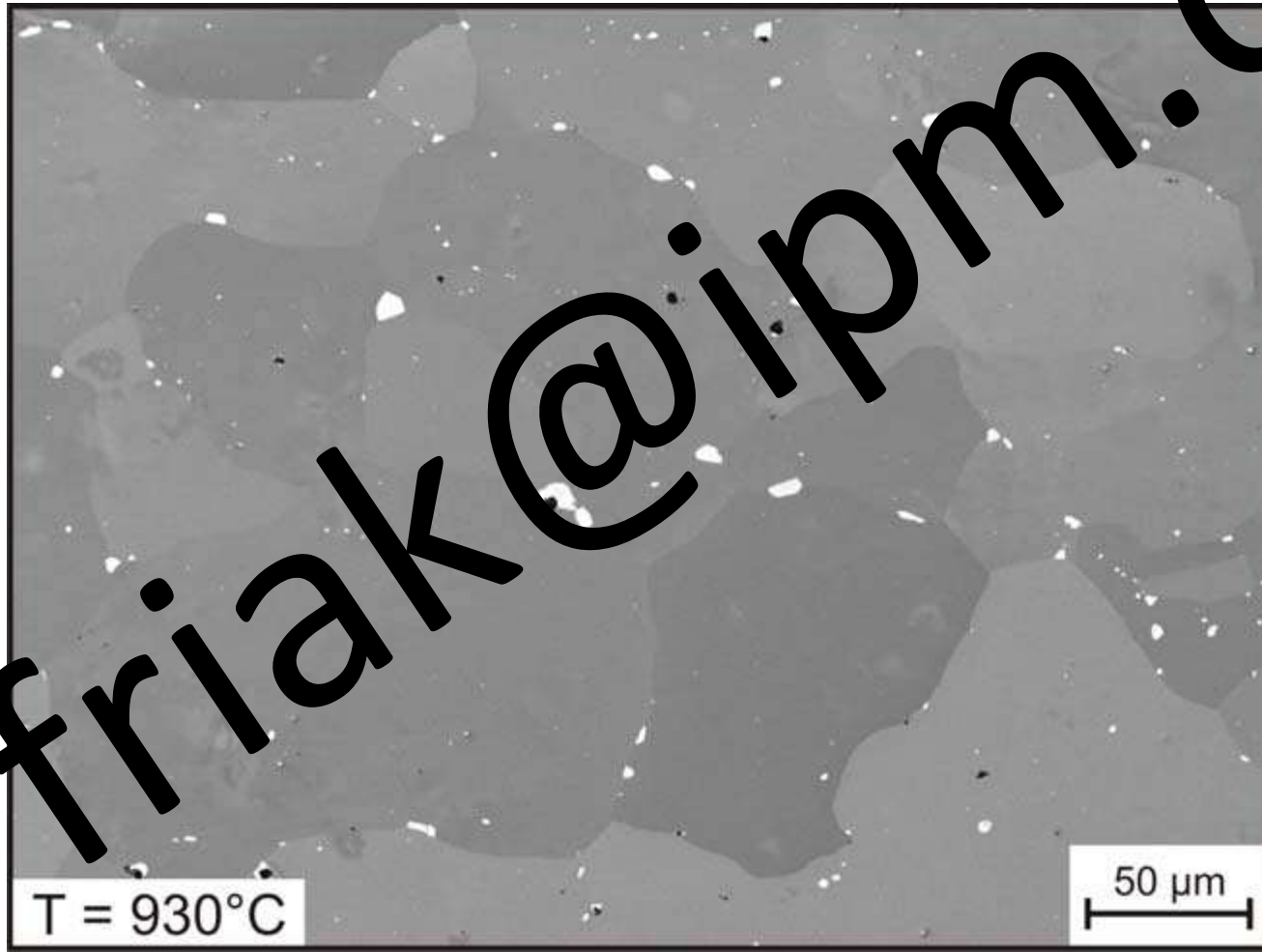
Schrödinger equation  
 $H\psi = E\psi$



Main features:

- 1) single-phase homogenization (also non-cubic)
- 2) multi-phase homogenization
- 3) single-crystalline Young's modulus
- 4) single-crystalline area modulus of elasticity (cubic)

Vybraná použití *ab initio* výpočtů:  
vícefázové oceli



Courtesy of  
RUB 2229

# Vybraná použití *ab initio* výpočtů: vliv vnějšího tlaku

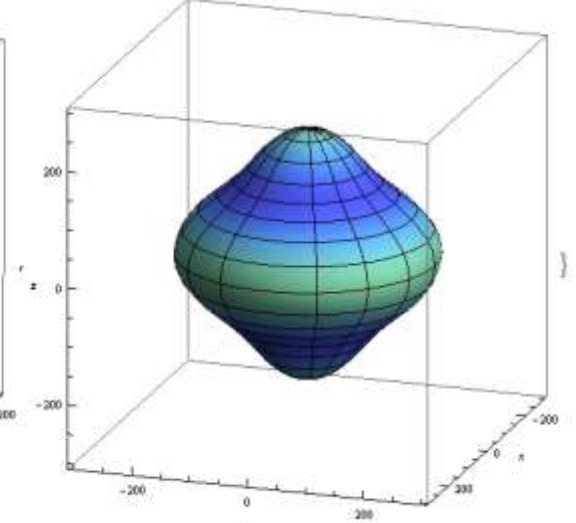
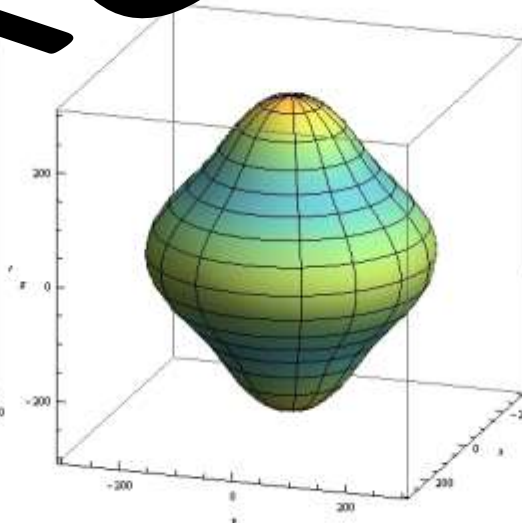
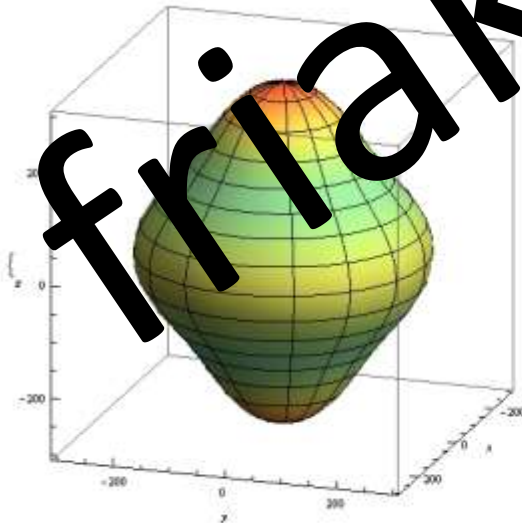
V tzv. quasi-harmonickém přiblížení odpovídá vyšší objem vyšší teplotě.

Směrová závislost mono-krystického Youngova modulu:

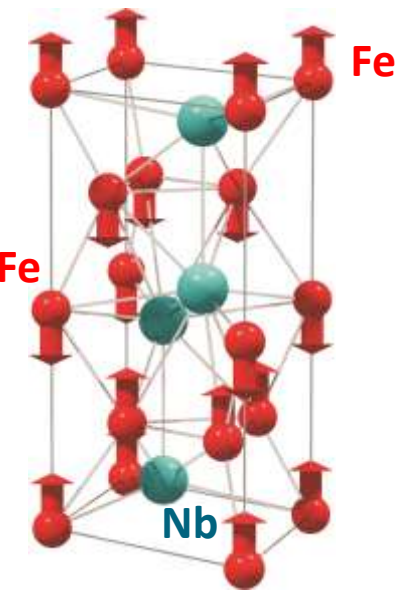
$V = 0.986 \% V_{eq}$

Rovnovážený objem  $V_{eq}$

$V = 1.027 \% V_{eq}$



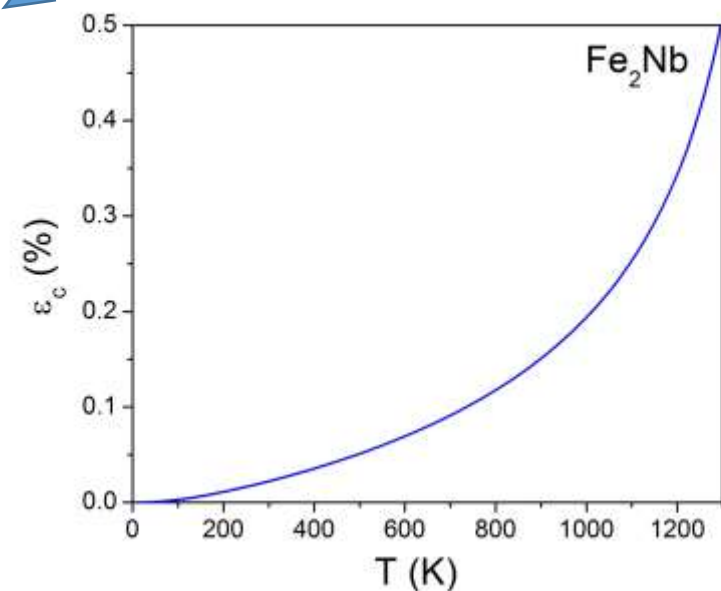
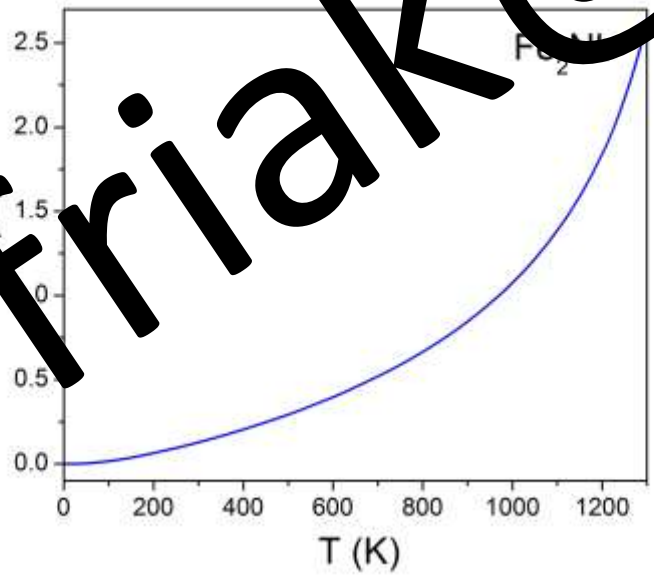
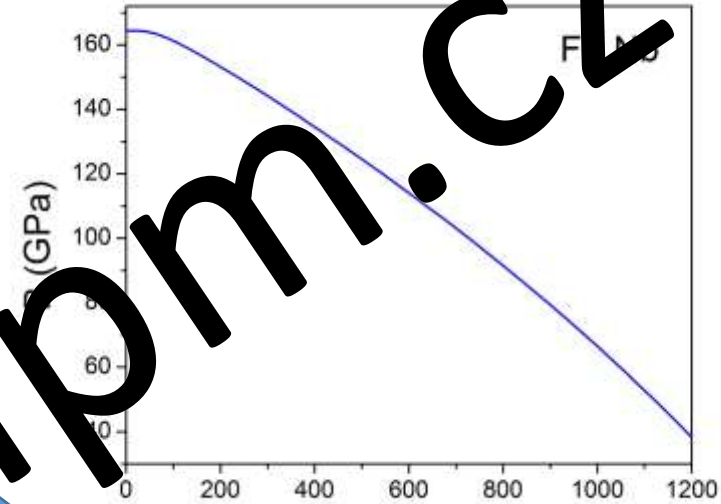
# Vybraná použití *ab initio* výpočtů: vliv teploty



Elasticita

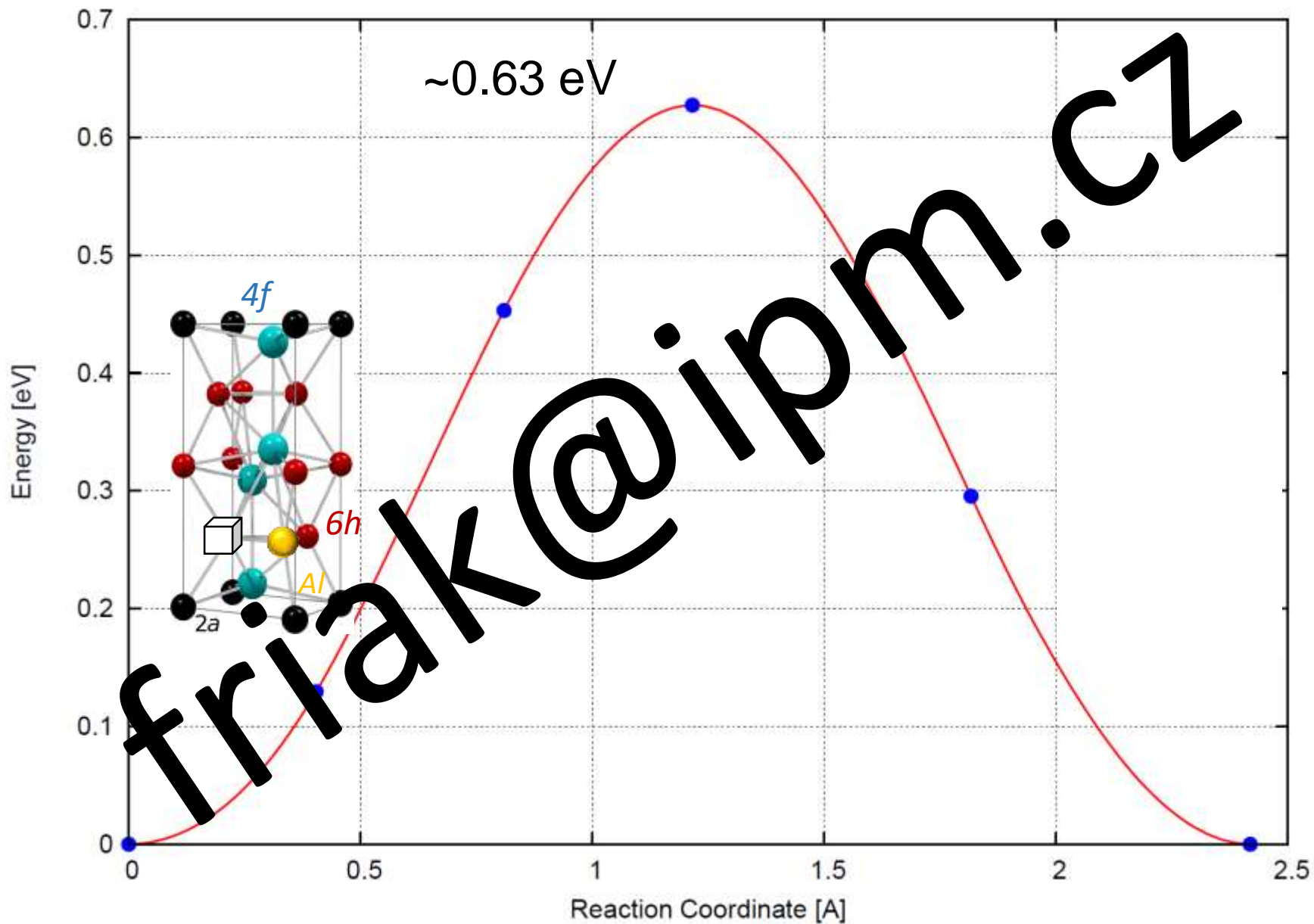


Tepelná roztažnost



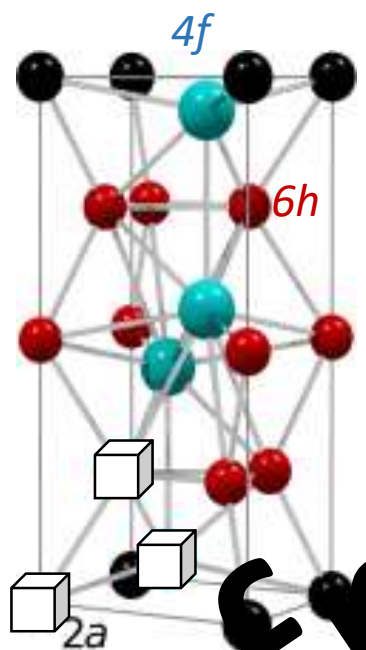
friaak@ipm.cz



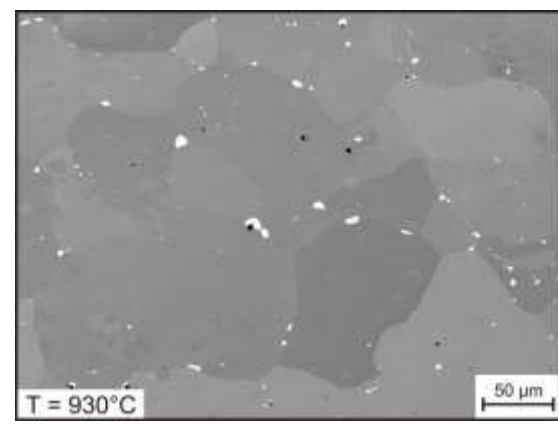




# Vybraná použití *ab initio* výpočtů: difuzní procesy



Thermodynamické vlastnosti	Energie (eV)	950 (C)	Boltzmannova statistika:
Vakance na podmřížce 4f	2.84	->	$2.0 * 10^{-12}$
Vakance na podmřížce 2a	2.59	->	$2.1 * 10^{-11}$
Vakance na podmřížce 6h	2.13	->	$1.7 * 10^{-9}$



Courtesy of RUB 2229

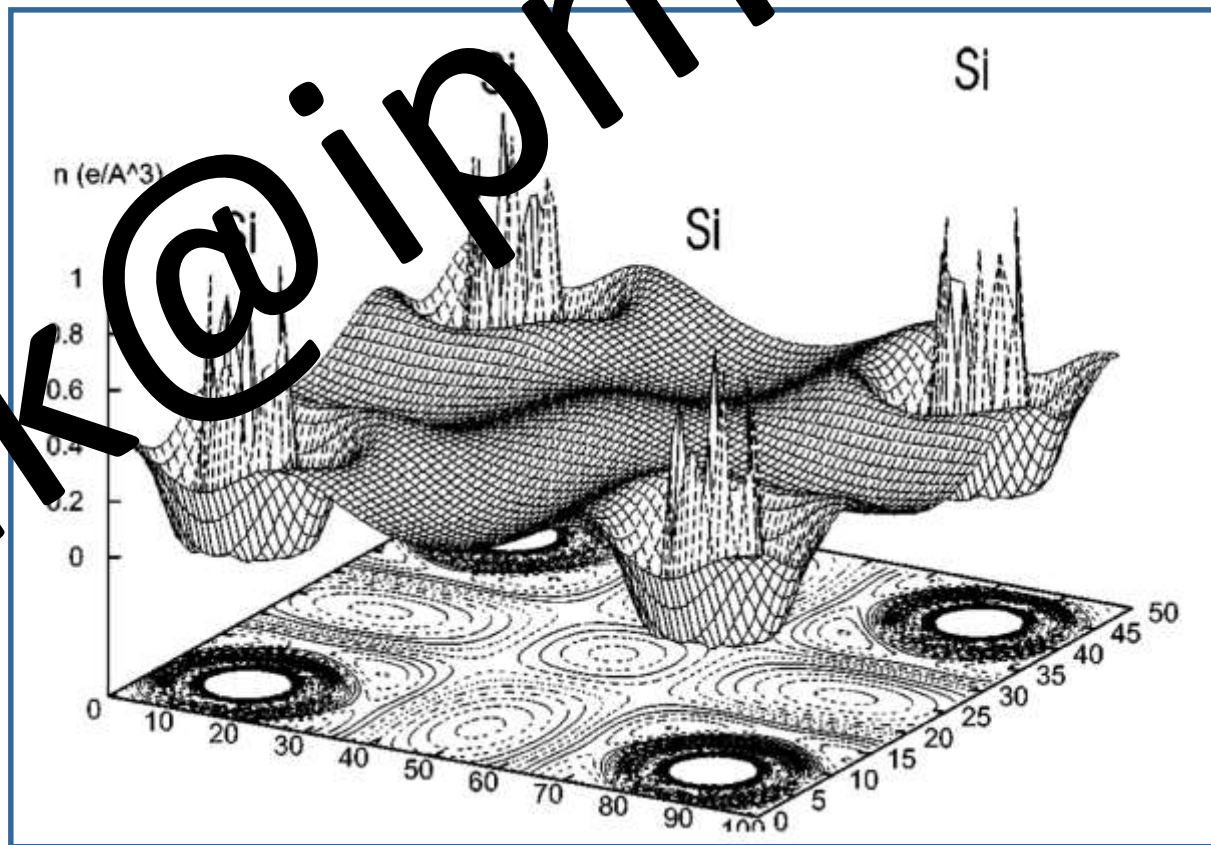
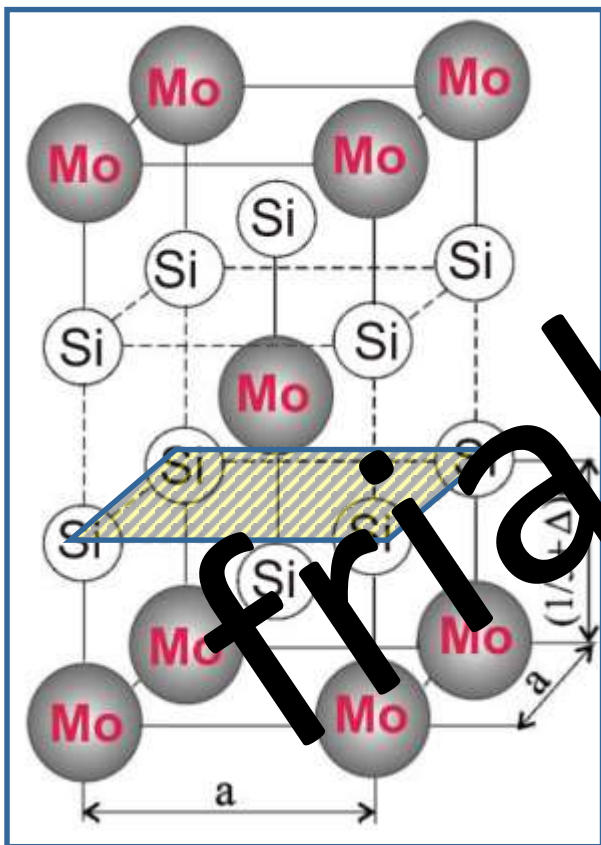
# Kvantově-mechanické výpočty

- Předpovědi jsou v principu přesné
- Nepřesnosti kvůli aproximacím (jak v metodách, tak v definici systému)
- Předpovědi parametrů fází (struktura, ...)
- $T > 0K$  díky statistické mechanice a termodynamice
- Makroskopické elastické vlastnosti (mikro, homogenizačním metodám)
- Difúzní bariéry, parametry transformací
- Výpočty hypotetických látek
- Spolehlivé chemické trendy
- Výpočty extrémních podmínek ( $p=TPa$ )
- Data pro parametrizaci potenciálů
- Virtuální design materiálu (lépe, rychleji a laciněji než experimentálně)
- Nezávislé simulace individuálních jevů jinak působících současně

# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

Hlavní výstup: energie,  
elektronová hustota, ...

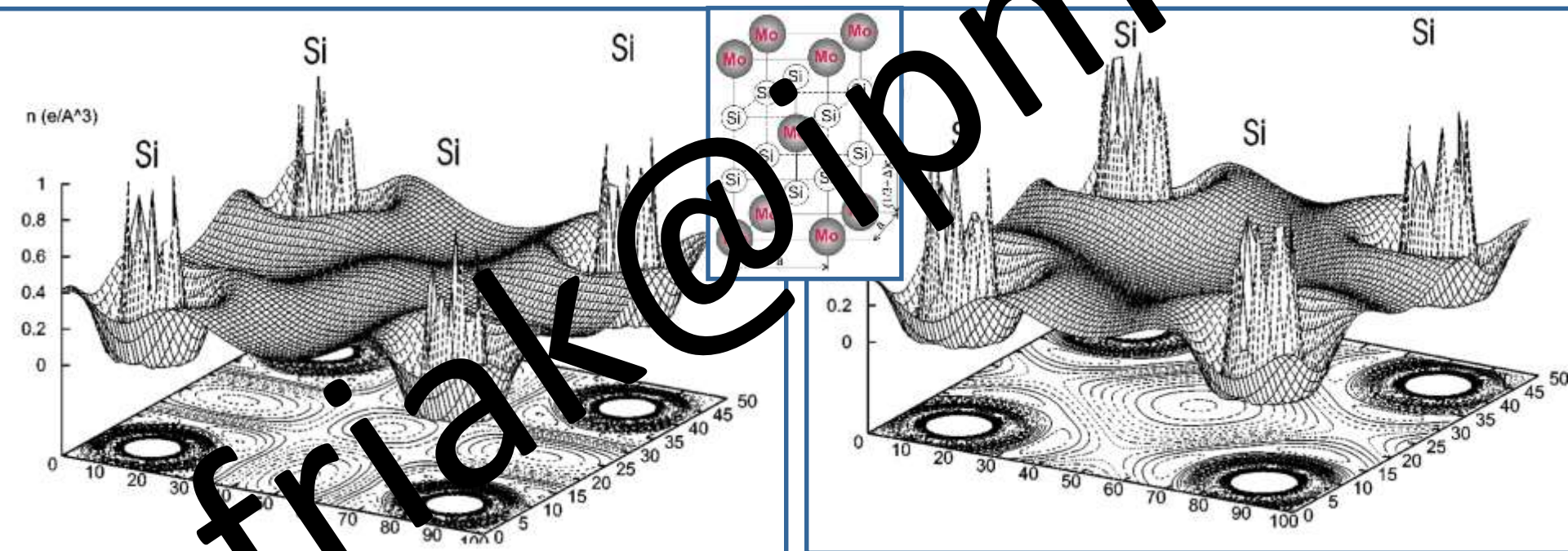
Typ chemické vazby  
(kovová, kovaletní,...)



# Vybraná použití *ab initio* výpočtů

**Hlavní výstup:** energie,  
**elektronová hustota**, ...

**Typ chemické vazby**  
(kovová, kovaletní,...)



Před prodloužením

... a po prodloužení.

# Kvantově-mechanické výpočty

- Předpovědi jsou v principu přesné
- Nepřesnosti kvůli aproximacím (jak v metodách, tak v definici systému)
- Předpovědi parametrů fází (struktura, ...)
- $T > 0K$  díky statistické mechanice a termodynamice
- Makroskopické elastické vlastnosti, ink, homogenizačním metodám
- Difúzní bariéry, parametry transformací
- Výpočty hypotetických látek
- Spolehlivé chemické trendy
- Výpočty extrémních podmínek ( $p=TPa$ )
- Data pro parametrizaci potenciálů
- Virtuální design materiálu (lépe, rychleji a laciněji než experimentálně)
- Nezávislé simulace individuálních jevů jinak působících současně
- Omezení na počet atomů ... cca. 1000
- Aproximace jsou nutností (jak v metodách, tak v definici systému)
- Nepřesné předpovědi: 50 % zakázaný pás
- Složitý popis vzájemně interagujících jevů
- Omezení kvůli periodickým podmínkám
- Omezení bázovými funkcemi
- Netriviální popis excitovaných stavů



# Problémy: špatně definované „vzorky“



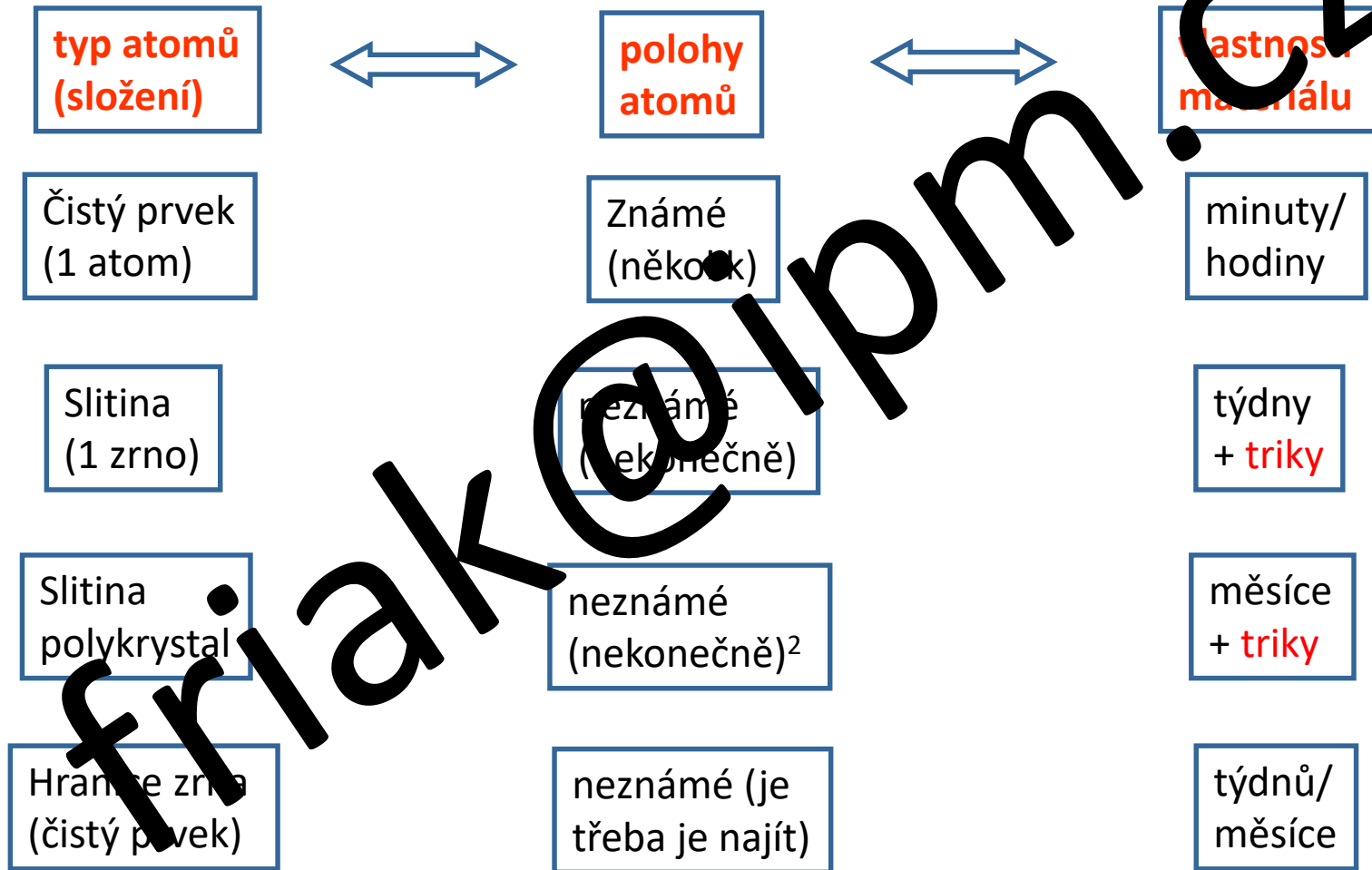
Nečistoty:  $10^{-5}$  at. %

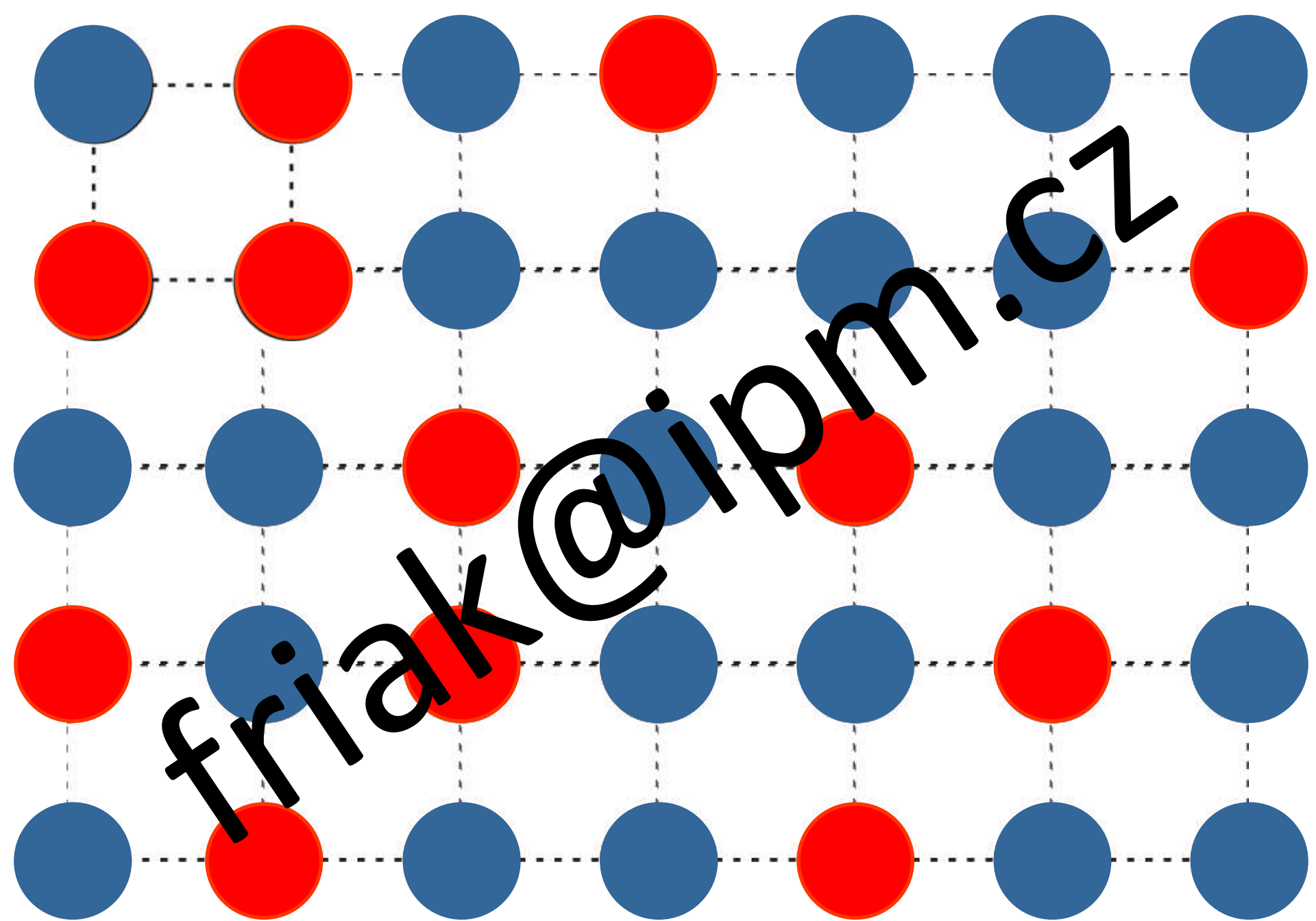


Nečistoty: až  $10^{-1}$  wt. %

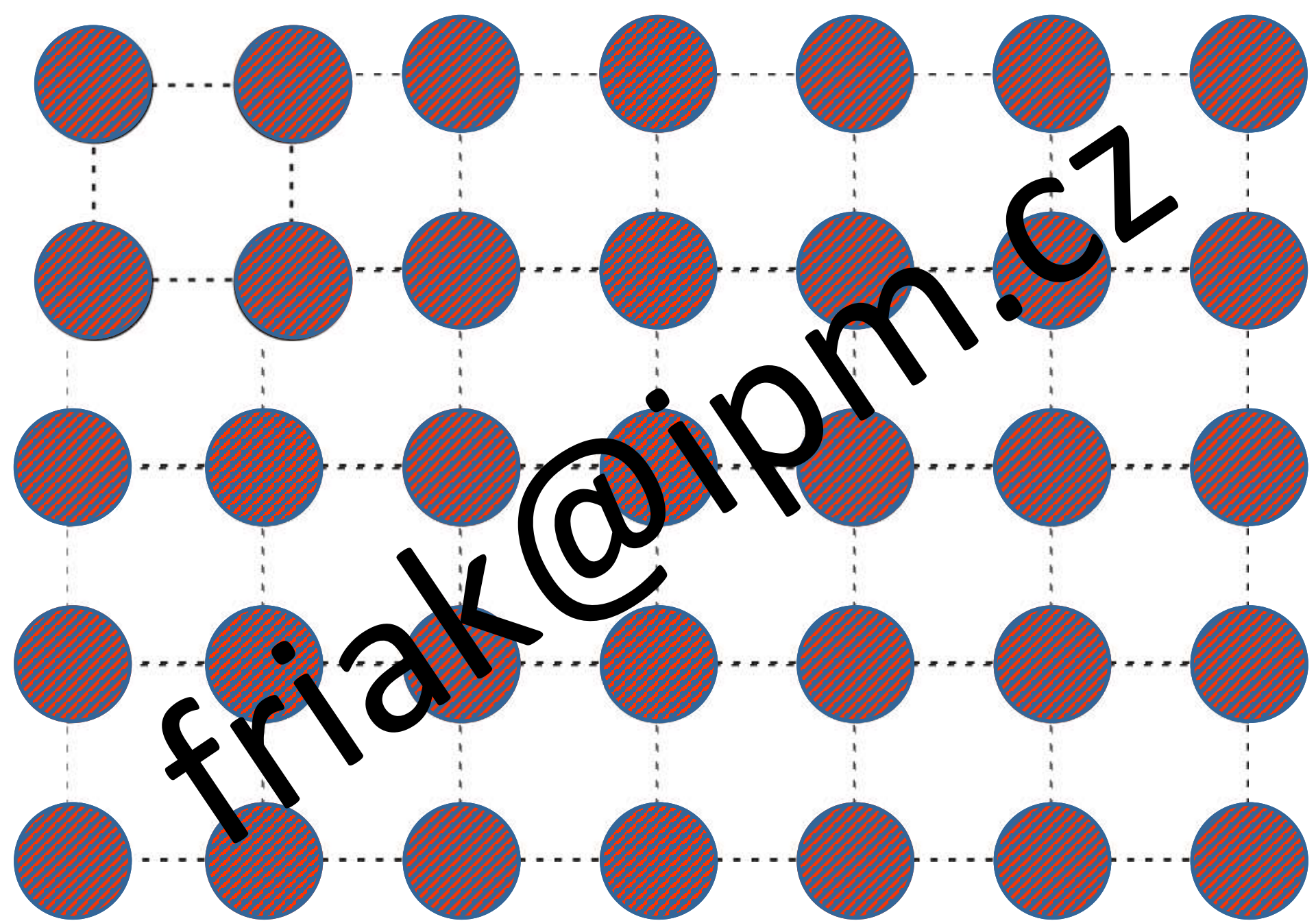


# Příklady doby výpočtů





Statický bezdefektní krystal neuspořádaného tuhého roztoku 2 prvků



**Přiblížení virtuálního krystalu (virtual crystal approximation)**

## Typy neuspořádanosti

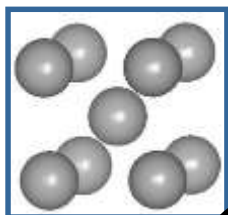
### 1) chemická:

- substitucionální nebo
- intersticiální tuhé roztoky,

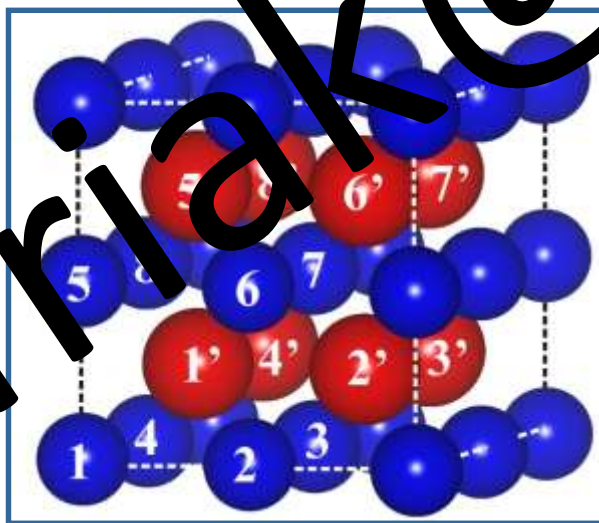
### 2) topologická: defekty, chyby

## Super-buňky

(lokální efekty jsou zahrnuty)

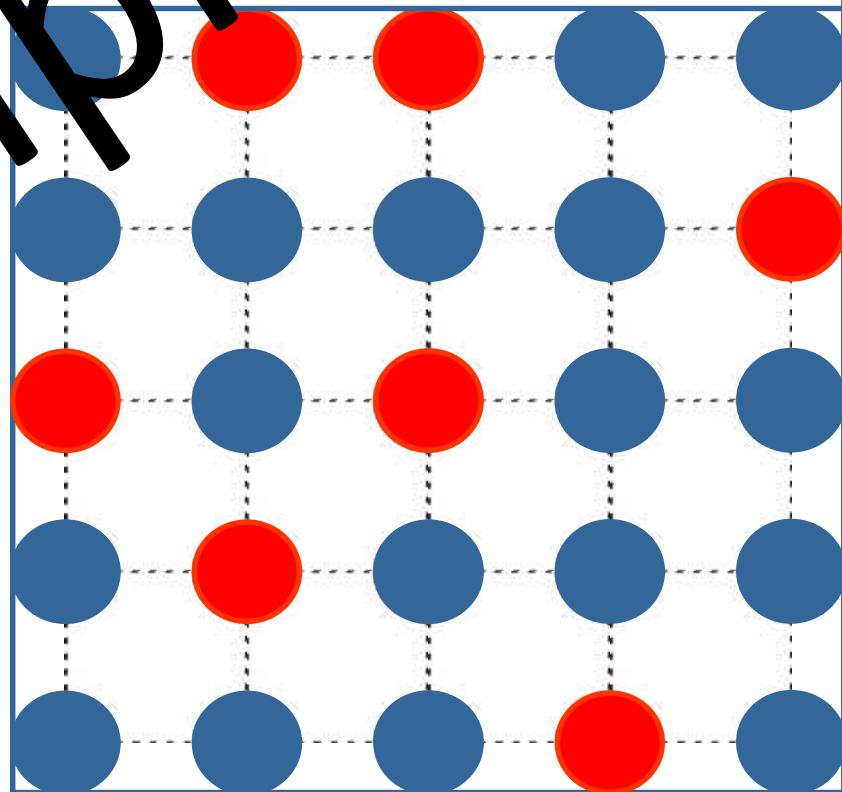


0, 50, and  
100 at.%



1/16, 2/16, 3/16, ..., 15/16

tvary (ne i vnitřně)  
“nesymetrické” super-buňky:



# Kvantově-mechanické výpočty

- Předpovědi jsou v principu přesné
- Nepřesnosti kvůli aproximacím (jak v metodách, tak v definici systému)
- Předpovědi parametrů fází (struktura, ...)
- $T > 0K$  díky statistické mechanice a termodynamice
- Makroskopické elastické vlastnosti díky homogenizačním metodám
- Difúzní bariéry, parametry transformací
- Výpočty hypotetických látek
- Spolehlivé chemické trendy
- Výpočty extrémních podmínek ( $p=11G$ )
- Data pro parametrizaci potenciálů
- Virtuální design materiálů (lépe, rychleji a laciněji než experimentálně)
- Nezávislé simulace individuálních jevů jinak působících současně
- Omezení na počet atomů ... ca. 1000
- Aproximace jsou nutností (jak v metodách, tak v definici systému)
- Nepřesné předpovědi: 50 % zakázaný pás
- Složitý popis vzájemně interagujících jevů
- Omezení kvůli periodickým podmínkám
- Omezení bázovými funkcemi
- Virtuální popis excitovaných stavů
- Provázání s metodami na vyšších úrovních (transfer materiálových parametrů)
- Rychlý rozvoj výpočetní techniky, nových metod a numerických implementací
- Nové experimentální metody s atomárním rozlišením (k verifikaci aproximací)

# Data storing and mining



materialsproject.org



## The Materials Project

## E-CAM

European HPC Centre of Excellence

[www.e-cam2020.eu](http://www.e-cam2020.eu)



DRIVING THE EXASCALE TRANSITION

[www.max-centre.eu](http://www.max-centre.eu)



## THE NOMAD LABORATORY

A EUROPEAN CENTRE OF EXCELLENCE

[www.nomad-coe.eu](http://www.nomad-coe.eu)

## OQMD:

*The Open Quantum Materials Database*

Home Materials Analysis Documentation Download

[www.oqmd.org](http://www.oqmd.org)

**Newsflash:** OQMD v1.1 is out! (Download it [here.](#))



# Example of data mining: oqmd.org

## OQMD:

*An Open Quantum Materials Database*

Home Materials Analysis Documentation Download

## Welcome to the Open Quantum Materials Database

The OQMD is a database DFT calculated thermodynamic and structural properties. We are providing this online interface for convenient, small scale access; however for more powerful utilization we recommend downloading the entire database and the API for interfacing with it detailed in the link below.

### Current status

Database contains DFT calculations of 285780 compounds!

### You can...

- Search for materials by composition,
- Create phase diagrams using database thermochemical data,
- Determine ground state compositions,
- Visualize crystal structures, or
- Download the entire database for your own use!

Tweet @TheOQMD to ask what is stable at a composition, or to get a simple phase diagram!

The image displays two screenshots of tweets from Chris Wolverton (@ChrisWolverton1) on Twitter, demonstrating the use of the Open Quantum Materials Database (OQMD). Both tweets include a 'Following' button for the OQMD account (@TheOQMD).

**Left Tweet:** A tweet from @ChrisWolverton1 asking for a phase diagram for Pb-Te-Sr-Se. The response from @TheOQMD is: "@ChrisWolverton1 here is your Pb-Te-Sr-Se #phasediagram!".

**Right Tweet:** A tweet from @ChrisWolverton1 asking for the stability of LiFeO2. The response from @TheOQMD is: "@ChrisWolverton1 LiFeO2: stable, dH=-1.98 eV/at E\_g=1.54 V=9.03A^3/at".

# Example of data mining: oqmd.org

Tweet @TheOQMD to ask what is stable at a composition, or to get a simple phase diagram!

Chris Wolverton @ChrisWolverton1 · Apr 4  
@TheOQMD phasediagram Pb-Te-Sr-Se

OQMD @TheOQMD Following

@ChrisWolverton1 here is your Pb-Te-Sr-Se #phasediagram!

Chris Wolverton @ChrisWolverton1 · Mar 14  
@TheOQMD LiFeO2

OQMD @TheOQMD Following

@ChrisWolverton1 LiFeO2: stable, dH=-1.98 eV/at E\_g=1.54 eV=9.03A^3/at

The OQMD was created in Chris Wolverton's group at Northwestern University.

Contact us by [e-mail](#)

If you are using any results from this website, please reference this work as shown [here](#)

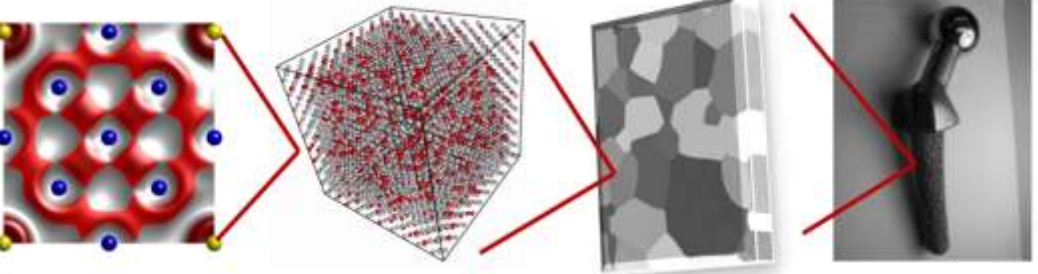
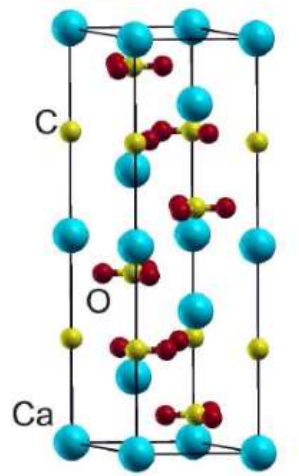
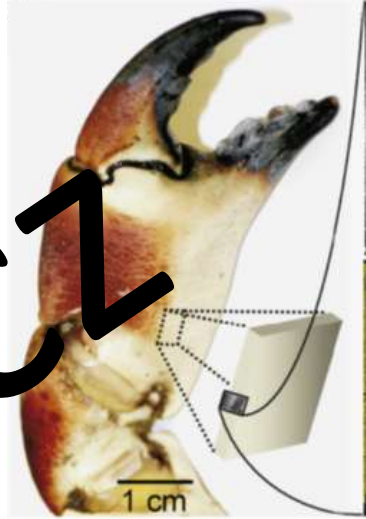
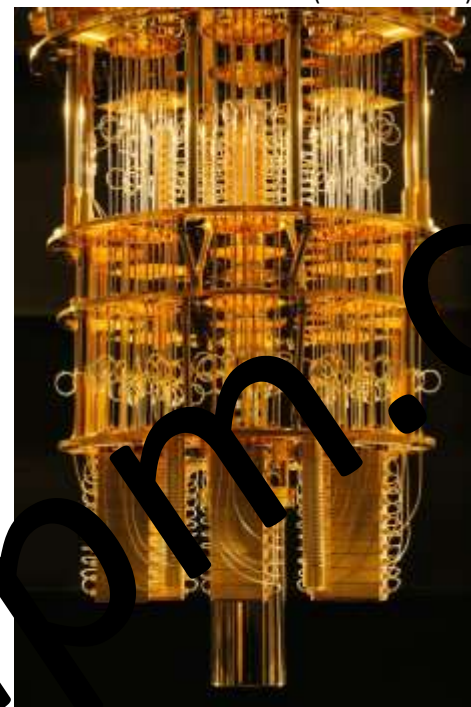
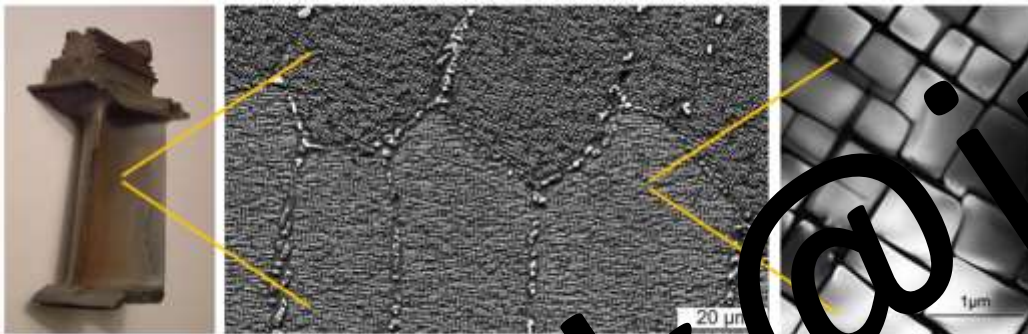
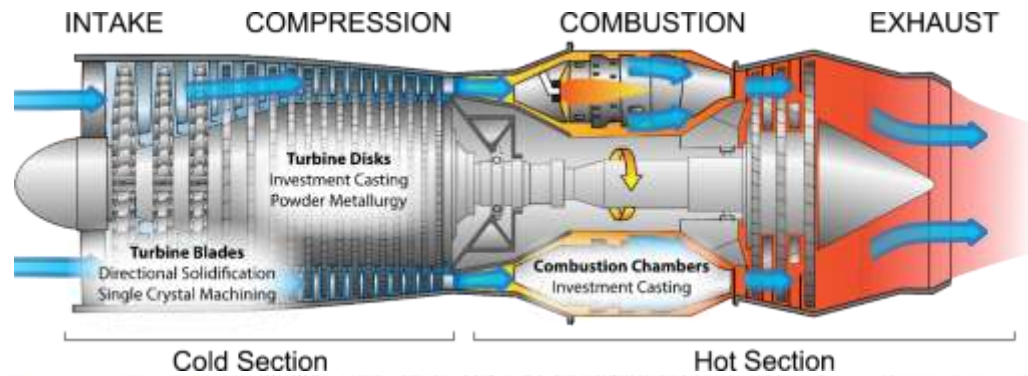
# Kvantově-mechanické výpočty

- Předpovědi jsou v principu přesné
- Nepřesnosti kvůli aproximacím (jak v metodách, tak v definici systému)
- Předpovědi parametrů fází (struktura, ...)
- $T > 0K$  díky statistické mechanice a termodynamice
- Makroskopické elastické vlastnosti díky homogenizačním metodám
- Difúzní bariéry, parametry transformací
- Výpočty hypotetických látek
- Spolehlivé chemické trendy
- Výpočty extrémních podmínek ( $p=1T/a$ )
- Data pro parametrizaci potenciálů
- Virtuální design materiálů (lépe, rychleji a laciněji než experimentálně)
- Nezávislé simulace individuálních jevů jinak působících současně
- Omezení na počet atomů ... ca. 1000
- Aproximace jsou nutností (jak v metodách, tak v definici systému)
- Nepřesné předpovědi: 50 % zakázaný pás
- Složitý popis vzájemně interagujících jevů
- Omezení kvůli periodickým podmínkám
- Omezení základními funkcemi
- Individuální popis excitovaných stavů
- Provázání s metodami na vyšších úrovních (transfer materiálových parametrů)
- Rychlý rozvoj výpočetní techniky, nových metod a numerických implementací
- Nové experimentální metody s atomárním rozlišením (k verifikaci aproximací)
- BIG data a data mining





# Research topics



[blogs.gartner.com/doug-laney\)](http://blogs.gartner.com/doug-laney/)

Dr. Martin Friák, friak@ipm.cz, Institute of Physics of Materials, Czech Academy of Sciences, Brno, Žitkova 22, CZ-61662



Děkuji za pozornost!

friak@ipm.cz

friak@ipm.cz



# Vybraná použití *ab initio* výpočtů: stabilita vícefázových ocelí

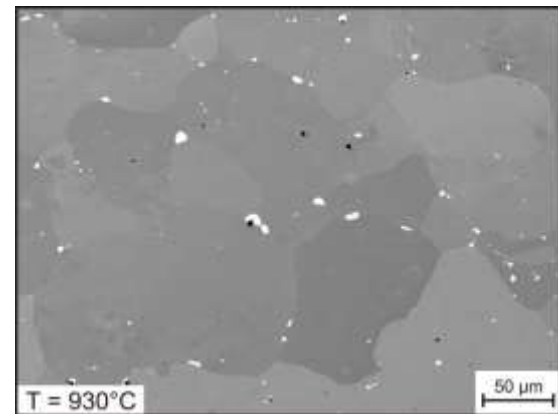
	V/atom (Å <sup>3</sup> )	Young (GPa)	Poisson	ε	dG/atom (meV)	G/atom (meV)	ΔG/G
Fe <sub>2</sub> Nb	12.99	250	0.285	0.044	38	-144	27 %
Fe <sub>2</sub> Sc	13.98	155	0.290	0.099	89	-282	32 %
Fe <sub>2</sub> Ti	12.37	225	0.300	0.127	13	-304	4 %
Fe - SQS	12.43	153	0.40	---	---	---	---

$$\Delta G_{\text{strain}}^{\text{incoh}} = \frac{\frac{1}{2} \frac{v_A}{v_B} \epsilon^2}{1 + \frac{1}{2} \frac{v_A}{v_B} - 2\nu_B} \epsilon^2$$

friaak@ipm.cz

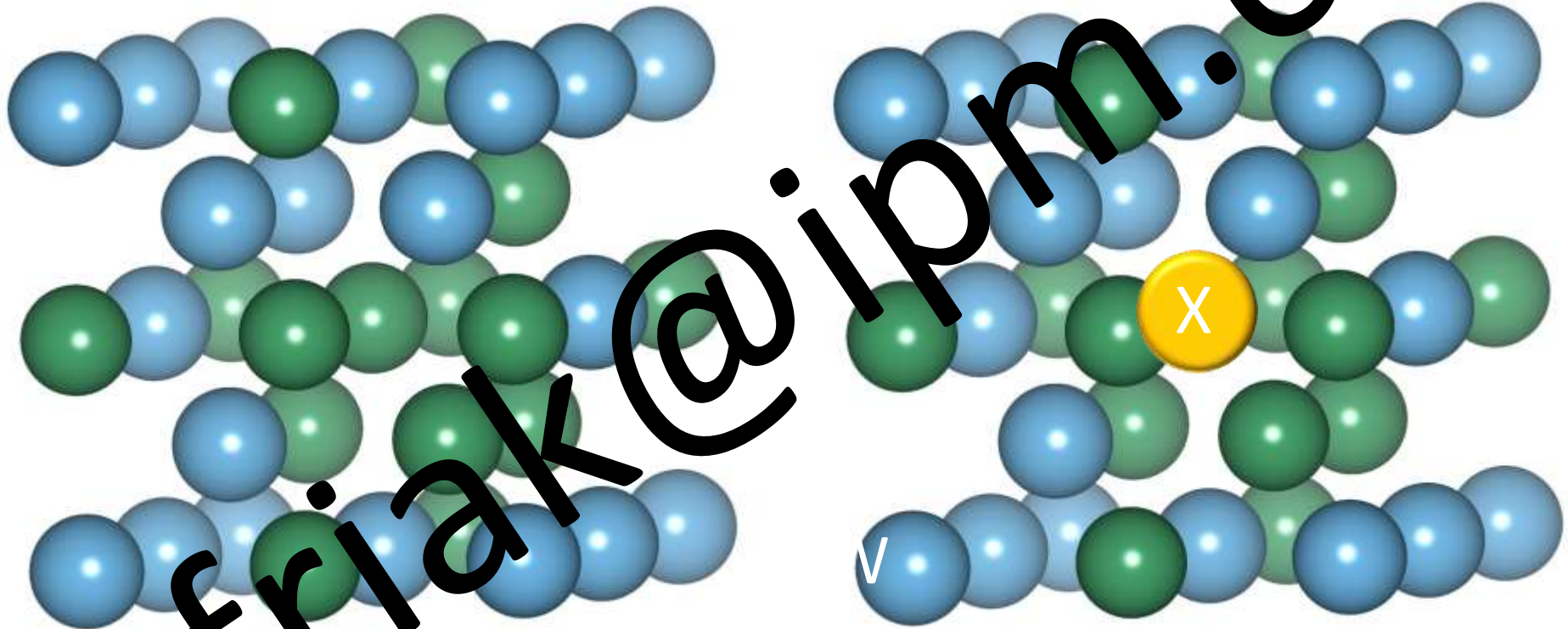
Youngův modul

Poissonův poměr



Courtesy of  
RUB 2229

# Vybraná použití *ab initio* výpočtů: simulace přidávání substitučních přísad



Lokální magnetický moment "down"

Lokální magnetický moment "up"

$X = W$

Vybraná použití *ab initio* výpočtů:  
simulace přidávání substitučních přísad

$\alpha$ -Fe



$\beta$ -Fe



$\beta$ -Fe with W



$\beta$ -Fe with Si

