

Dr Renata Bujakiewicz-Korońska
Instytut Fizyki
Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie

Dr Jan Koroński
Instytut Matematyki
Wydział Fizyki, Matematyki
i Informatyki Stosowanej
Politechnika Krakowska

O obliczeniach ab initio stałych elastycznych materiałów ferroelektrycznych na przykładzie tytanianu sodowo-bizmutowego

Aby opisać atom wodoru, który posiada jeden elektron, rozwiązuje się równanie Schrödingera. Dla innych pierwiastków, nie mówiąc już o związkach chemicznych, wraz ze wzrostem liczby elektronów i protonów w jądrze, problem znacznie się komplikuje. Kwantowe zagadnienie wielu ciał można rozwiązać metodami chemii kwantowej korzystając z przybliżenia Hartree-Focka lub wykorzystać metody obliczeń kwantowych Monte Carlo, bądź też posłużyć się najnowszą teorią funkcjonału gęstości (Density Functional Theory – DFT). W ujęciu DFT podstawowego stanu układu zamiast za pomocą funkcji falowej (zależnej od $3N$ zmiennych) szuka się za pomocą gęstości elektronowej (zależnej od 3 zmiennych). Nazwa „ab initio” pochodzi stąd, że punktem wyjścia w tych metodach obliczeniowych są podstawowe prawa fizyki i matematyki. Potrzebne są dane o pierwiastkach zaczerpnięte z tablic układu okresowego, eksperymentalne wartości parametrów sieci krystalograficznej i metody wariacyjne teorii funkcjonału oraz stosowne pseudopotencjały. W zależności od zastosowanego programu komputerowego, otrzymuje się informacje określające własności badanego układu fizycznego na poziomie Fermiego w temperaturze zera absolutnego lub w innym wybranym stanie energetycznym.

Teoria Funkcjonału Gęstości

Podstawą DFT jest twierdzenie Hohenberga – Kohna (1964):

- 1) Energia układu kwantowych cząstek identycznych jest funkcjonałem gęstości:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}^e + \hat{V}^{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}^{ext} | \psi \rangle = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

- 2) Dla zadanej liczby elektronów (całka z ρ równa się N) z zasady wariacyjnej minimalizuje się ten funkcjonal względem gęstości stanu podstawowego

$$E[\rho_g] = \min_{\rho \rightarrow \rho_g} (E[\rho]) \Rightarrow \left. \frac{\delta E}{\delta \rho} \right|_{\rho \rightarrow \rho_g} = 0$$

Wniosek: jeśli wyznaczymy gęstość stanu podstawowego – wyznaczymy energię stanu podstawowego i odwrotnie.

Twierdzenie Hohenberga-Kohna nie dostarcza recepty na znajdowanie gęstości $\rho(r)$. W celu wyznaczenia tej gęstości dokonuje się mapowania realnego układu cząstek na pomocniczy układ cząstek nie oddziałujących, w taki sposób, aby gęstości stanu podstawowego obu układów były identyczne. Otrzymuje się układ cząstek nie oddziałujących między sobą w zewnętrznym potencjale opisanych równaniami Kohna-Shama

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V_{SCF}(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad V_{SCF}(\vec{r}) = V^{ext} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}),$$

gdzie $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ jest to tzw. potencjał wymiennie-korelacyjny dla elektronów,

pochodzący od odpychania kulombowskiego i zakazu Pauliego. Przyjmuje się, że energia korelacji – wymiany w układzie niejednorodnym jest lokalnie równa energii korelacji-wymiany układu jednorodnego. Można obliczenia prowadzić dwoma sposobami:

I. $V_{xc}[\rho] \approx V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ – tzw. *Local Density Approximation (LDA)* – zakłada się zależność lokalnej energii korelacji – wymiany od gęstości ρ lub II. $V_{xc}[\rho] \approx V_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ – tzw. *Generalised Gradient Approximation (GGA)* – zakłada się zależność lokalnej energii korelacji – wymiany od gęstości ρ i jej gradientu.

Rozwiązywanie równań przeprowadza się w sposób samouzgodniony. Ponieważ potencjał (dane wejściowe) zależy od gęstości (dane wyjściowe), obliczoną gęstość w poprzednim kroku przyjmuje się jako wyjściową w kroku następnym.

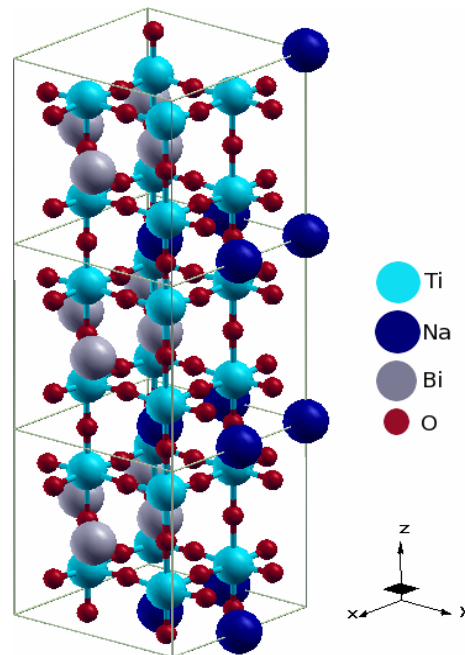
Prezentowane obliczenia były przeprowadzone dla układu w temperaturze 0K z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT) używając liniowej kombinacji orbitali atomowych (LCAO) ze zlokalizowanym układem w postaci funkcji sferycznych wprowadzonych do programu SIESTA. Zastosowano przybliżenie uogólnionego gradientu (GGA) dla funkcjonału korelacji – wymiany, obcięcie energetyczne fal płaskich 400Ry, siatkę Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$. Rozważane były tylko elektrony walencyjne, inne zostały zastąpione przez efektywny pseudopotencjał zachowujący normę z parametryzacją Perdew – Burke – Ernzerhof. Strukturalna relaksacja komórki jednostkowej składającej się z 8 molekuł tytanianu sodowo – bizmutowego (40 atomów) była przeprowadzona używając metody sprzężonych gradientów w celu minimalizacji całkowitej energii układu Kohna-Shama i otrzymania optymalnych wartości stałych sieci. Poniżej zamieszczono przykładowe wyniki uzyskane dla tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$.

Parametry komórki elementarnej dla różnych faz $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [1]

Faza	$a=b$ [Å]	c [Å]	$\alpha=\beta$	γ
kubiczna				
Obliczenia	3.93	3.93	90	90
Eksperyment	3.91	3.91	90	90
romboedryczna				
Obliczenia	3.93	3.95	90	89.97
Eksperyment	3.89	3.89	90	89.9
tetragonalna				
Obliczenia	3.92	3.95	90	90
Eksperyment	3.90	3.91	90	90

W [3] została wyznaczona struktura kubiczna kryształu $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$.

Bardziej szczegółowe wyniki obliczeń związanych z tematem referatu można znaleźć w [1], [2], [3].



Komórka elementarna $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ o strukturze kubicznej [3]

Referencje

- [1] Bujakiewicz-Korońska R., Natanzon Y. : Determination of elastic constants of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ from ab initio calculations, *Phase Transitions*, Vol. 81, No.10-11 (2008) pp.1117-1124.
- [2] Bujakiewicz-Korońska R., Natanzon Y. : First principles calculations of elastic constants for defected $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, *Integrated Ferroelectrics*. (in press).
- [3] Bujakiewicz-Korońska R., Koroński J. : Behaviour of elastic constants from ab initio calculations for $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ crystal. (in preparation).