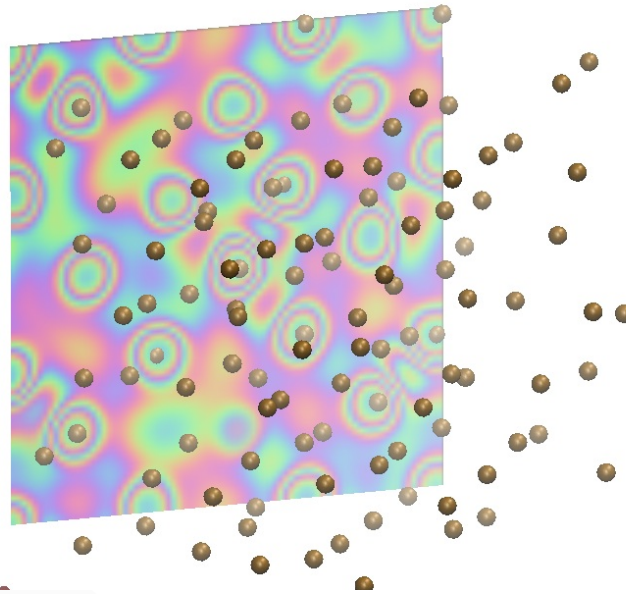




# Метод функционала плотности для моделирования термодинамических и переносных свойств вещества



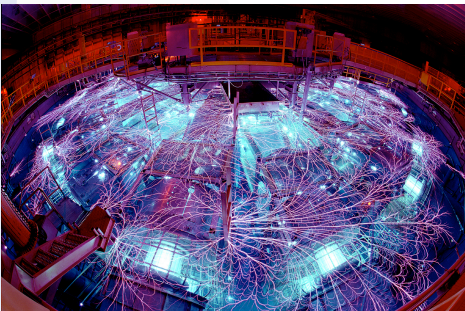
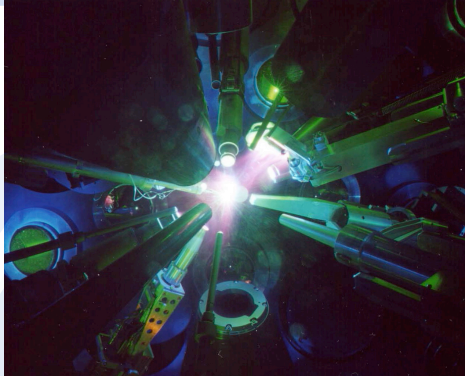
П.Р. Левашов  
pasha@ihed.ras.ru



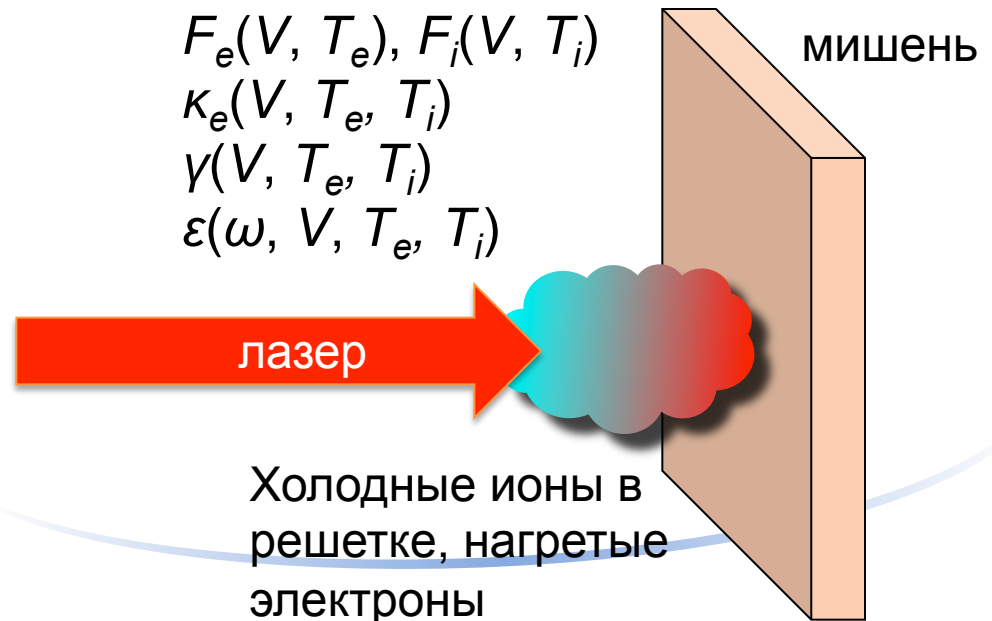
# Основные приложения

Моделирование различных свойств в условиях, труднодоступных для экспериментов:

- Термодинамические свойства, УРС
- Переносные свойства – электронная теплопроводность, коэффициент электрон-фононного взаимодействия, **комплексная диэлектрическая проницаемость**



$$F_e(V, T_e), F_i(V, T_i)$$
$$\kappa_e(V, T_e, T_i)$$
$$\gamma(V, T_e, T_i)$$
$$\varepsilon(\omega, V, T_e, T_i)$$





# Содержание

- Метод функционала плотности
- Термодинамика электронов в металлах
- Термодинамические свойства кристаллов и плавление
- Квантовая молекулярная динамика, моделирование термодинамики жидкости и плазмы
- Моделирование транспортных свойств
- Заключение



# Метод функционала плотности

Решение многочастичного уравнения Шредингера затруднено так называемым экспоненциальным барьером (В. Кон): объем информации для описания квантовомеханической системы возрастает экспоненциально в зависимости от числа частиц

## Теория Томаса-Ферми-Дирака

$$E_{\text{TF}}[n] = C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Кинетическая энергия      Внешний потенциал

Обменная энергия      Энергия Хартри

Энергия – функционал электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Уравнения для нахождения  $n(\mathbf{r})$  можно найти путем минимизации  $E_{\text{TF}}[n]$ :

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0$$



# Теоремы Кона-Хоэнберга

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}$$

Кинетическая энергия      Энергия взаимодействия      Внешнее поле      Ион-ионное взаимодействие

**Теорема I:** Для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , потенциал  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , с точностью до константы, определяется функцией плотности основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .



Гамильтониан полностью определен, можно рассчитать все свойства

**Теорема II:** Для любого внешнего потенциала  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  существует функционал энергии  $E[n]$ , зависящий от плотности  $n(\mathbf{r})$ . Для любого  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  основное состояние системы определяется глобальным минимумом  $E[n]$ , а плотность  $n(\mathbf{r})$ , минимизирующая этот функционал, является электронной плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .



Энергия и плотность основного состояния



# Формализм Кона-Шэма

**Предположение:** Систему взаимодействующих частиц можно заменить на систему невзаимодействующих с обменно-корреляционным функционалом:

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{\text{xc}}[n]$$

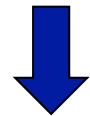
Кинетическая энергия невзаимодействующих частиц

Энергия во внешнем потенциале

Энергия Хартри

Ион-ионное взаимодействие

Обменно-корреляционная энергия



$$E_{\text{xc}}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n]$$

Уравнения Кона-Шэма (аналог уравнения Шредингера) находятся путем минимизации  $E_{\text{KS}}$  по  $n(\mathbf{r})$  – функции координаты:

$$(H_{\text{KS}}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0$$



# Полноэлектронный подход

- Код FP-LMTO, плосковолновой базис

(S. Yu. Savrasov, PRB **54** 16470 (1996),  
G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, PRB **74** 134113 (2006))

- При  $T > 0$  используются числа заполнения

$$f(\varepsilon, \rho, T) = 1 / \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu(\rho, T)) / T]\}$$

$\mu(\rho, T)$  - химический потенциал

- Электронное давление и теплоемкость вдоль изохоры:

$$P^e = -\rho^2 \left. \frac{\partial E_T^e(\rho, T_e)}{\partial \rho} \right|_{T_e} \quad C_V^e = \left[ \frac{\partial E_T^e(\rho, T_e)}{\partial T_e} \right]_V$$

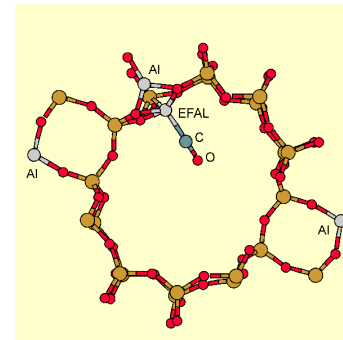
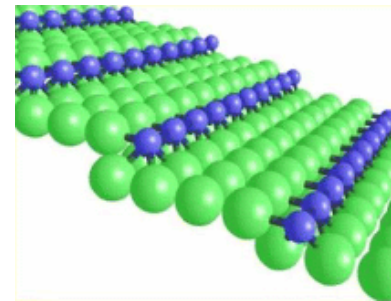
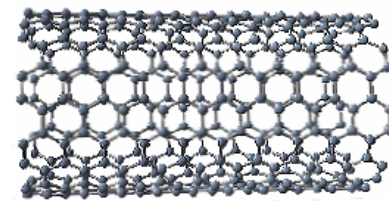
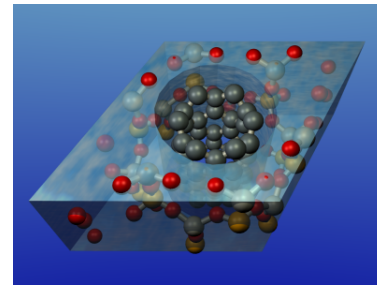
$E_T^e(\rho, T_e)$  - тепловая энергия электронов



# Псевдопотенциальный подход: VASP

VASP – базис плоских волн, псевдопотенциальный подход

**V** **A** **S** **P**  
b-initio  
ackage  
imulation  
enna



G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).  
G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).



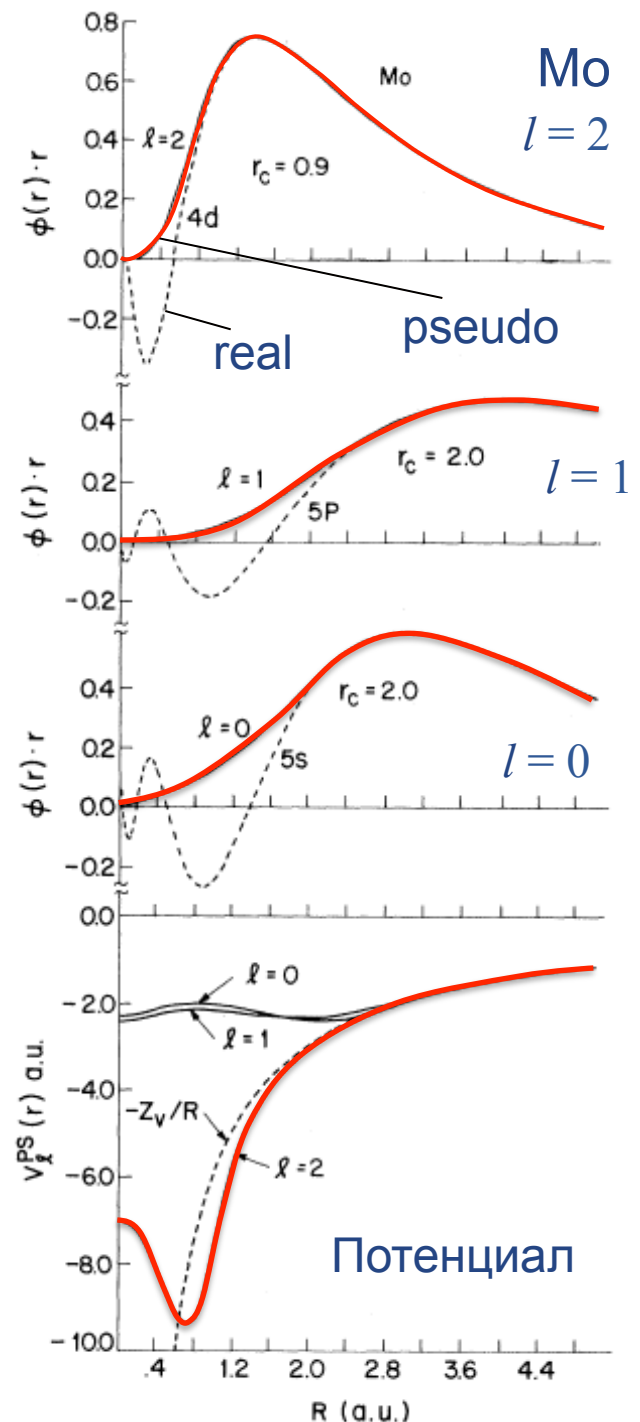


# Псевдопотенциалы в методе функционала плотности

Идея: «сглаживание» потенциала и волновых функций электронного кора

1. Точные и приближенные уровни энергии для валентных электронов совпадают для данной конфигурации.
2. Точные и приближенные волновые функции совпадают при  $r > r_c$ .
3. Интегралы от 0 до  $r$  для точной и приближенной плотности совпадают при  $r > r_c$  для каждого валентного состояния (сохранение нормы).
4. Логарифмические производные и их производные по энергии совпадают для точной и приближенной волновой функции при  $r > r_c$ .

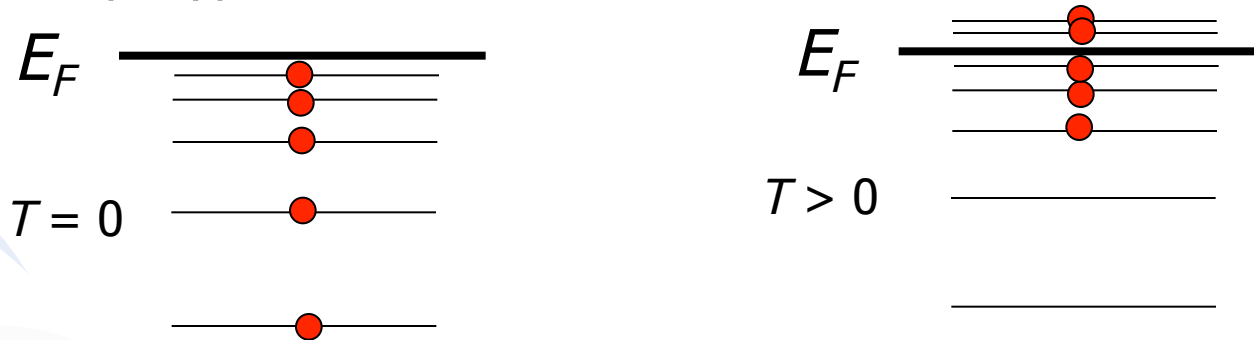
Hamann D.R. et al., PRL **43**, 1494 (1979).





# Влияние псевдопотенциала на результаты моделирования

Псевдопотенциалы описывают электроны с энергиями меньше энергии Ферми – ошибки при высоких температурах



Пространственное распределение электронов кора не меняется – ошибки при высоких давлениях





# Расчет уравнения состояния

Адиабатическое приближение ( $m_e \ll m_i$ )

$$F(V, T) = F_e(V, T, \{R_t^0\}) + F_n(V, T, \{R_t^0\})$$

Свободная энергия  
электронов в поле  
неподвижных ионов

Свободная энергия ионов,  
взаимодействующих с  
потенциалом, зависящим  
от  $V$  и  $T$

Традиционная форма уравнения состояния. Свободная энергия

$$F(V, T_i, T_e) = F_c(V) + F_i(V, T_i) + F_e(V, T_e)$$

Холодная  
кривая

Тепловой вклад  
атомов и ионов

Тепловой вклад  
электронов

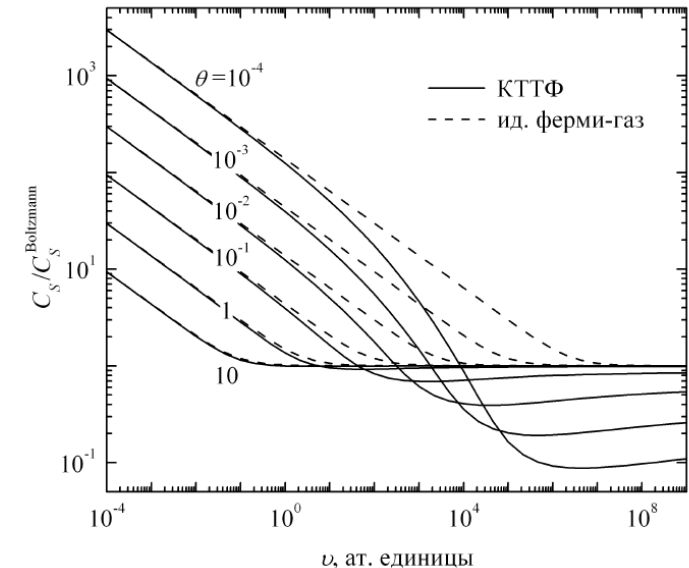
Полуэмпирические  
выражения

Модели среднего атома,  
Метод функционала  
плотности

# Модель Томаса-Ферми для описания термодинамики электронов

- Выполнено аккуратное выделение тепловой части термодинамических функций электронов в модели Томаса-Ферми, **включая вторые производные (Шемякин О.П.)**
- Произведен расчет подробной таблицы тепловой части термодинамических функций электронов **с заданной точностью (Шемякин О.П.)**
- Произведен расчет с заданной точностью квантовых и обменных поправок к модели Томаса-Ферми, выполнено численное исследование области применимости модели Томаса-Ферми и ее тепловой части **(Дьячков С.А.)**
- Усовершенствован расчет оболочечной поправки к модели Томаса-Ферми, результаты хорошо согласуются с химической моделью плазмы и методом Хартри-Фока-Слэтера **(Дьячков С.А.)**
- Произведено численное моделирование воздействия мощных лазерных импульсов на тонкие фольги для устранения влияния предимпульса, для описания теплового вклада электронов в термодинамические функции использовалась модель Томаса-Ферми **(Поварницын М.Е.)**

## Изоэнтропическая скорость звука по модели Томаса-Ферми

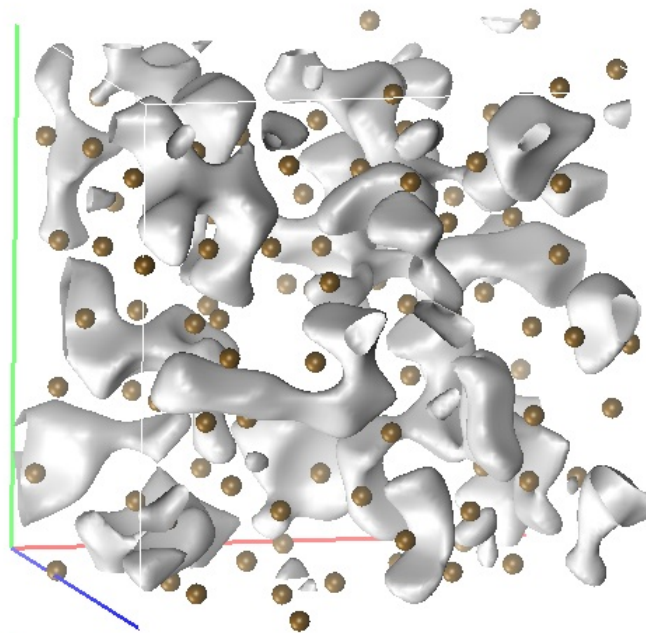


- Shemyakin O.P. et al. J. Phys. A (2010)
- Povarnitsyn M.E. et al. Phys. Plasmas (2012)
- Povarnitsyn M.E. et al. Las. Part. Beams (2013)



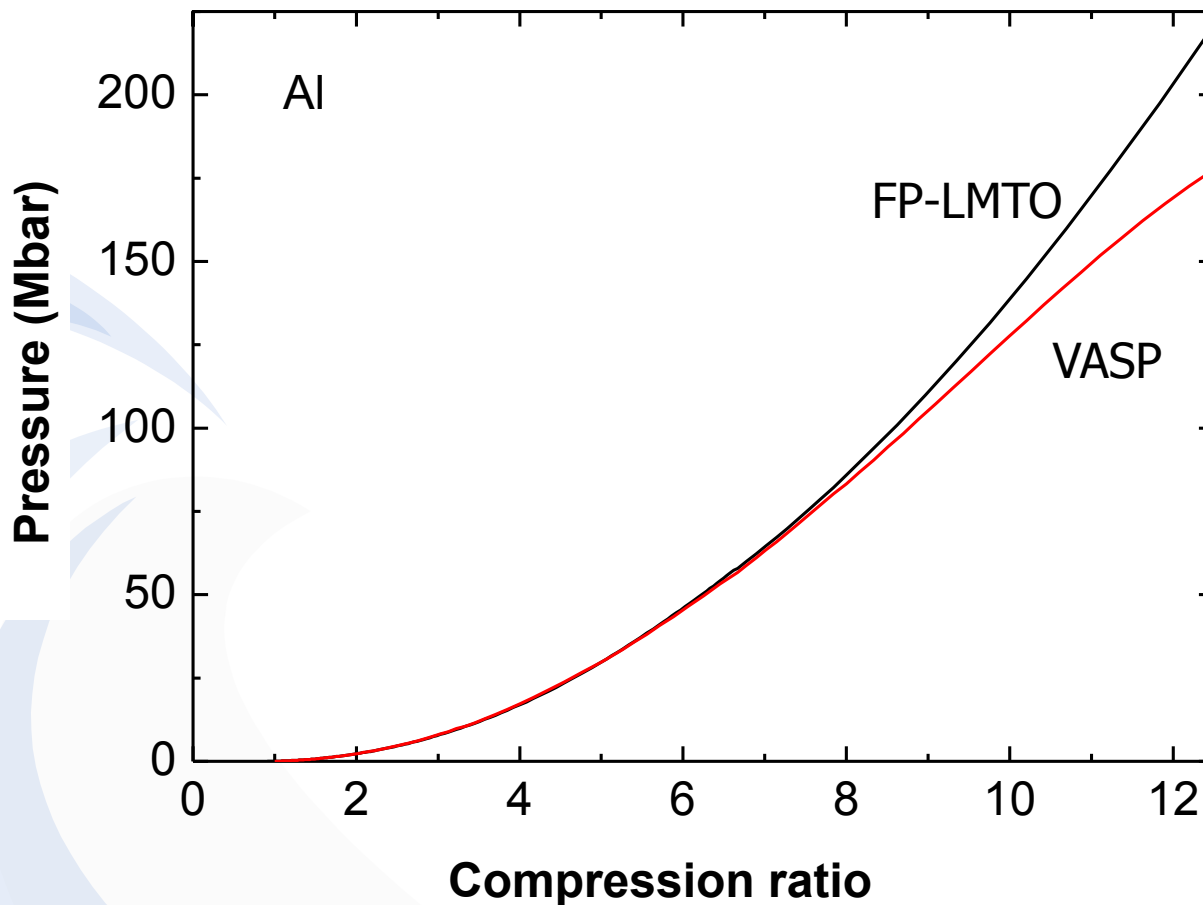
# ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

Синько Г.В., Смирнов Н.А., Минаков Д.В.





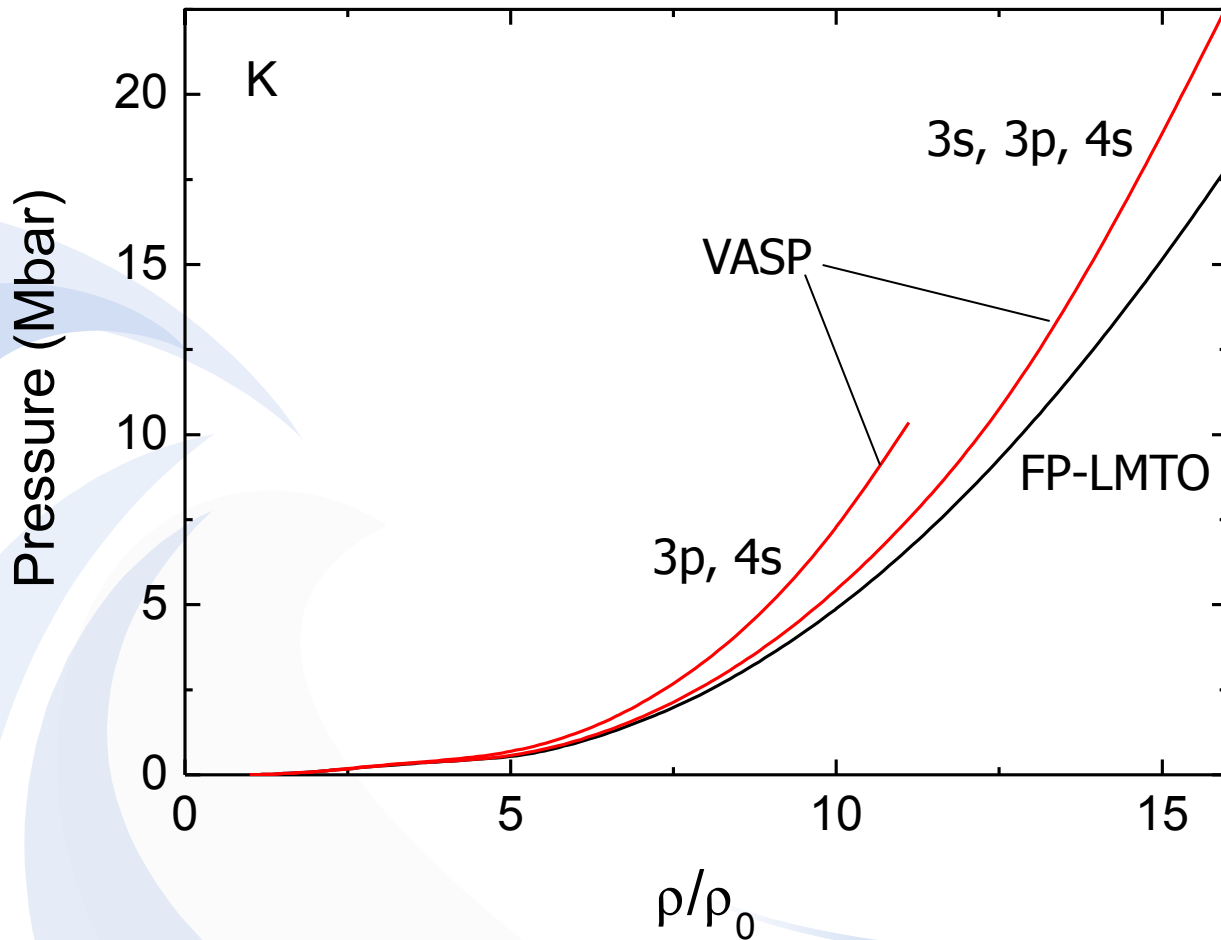
# Алюминий. Холодная кривая



Al более сжимаем в псевдопотенциальном приближении, чем в полнорэлектронном



# Калий. Холодная кривая

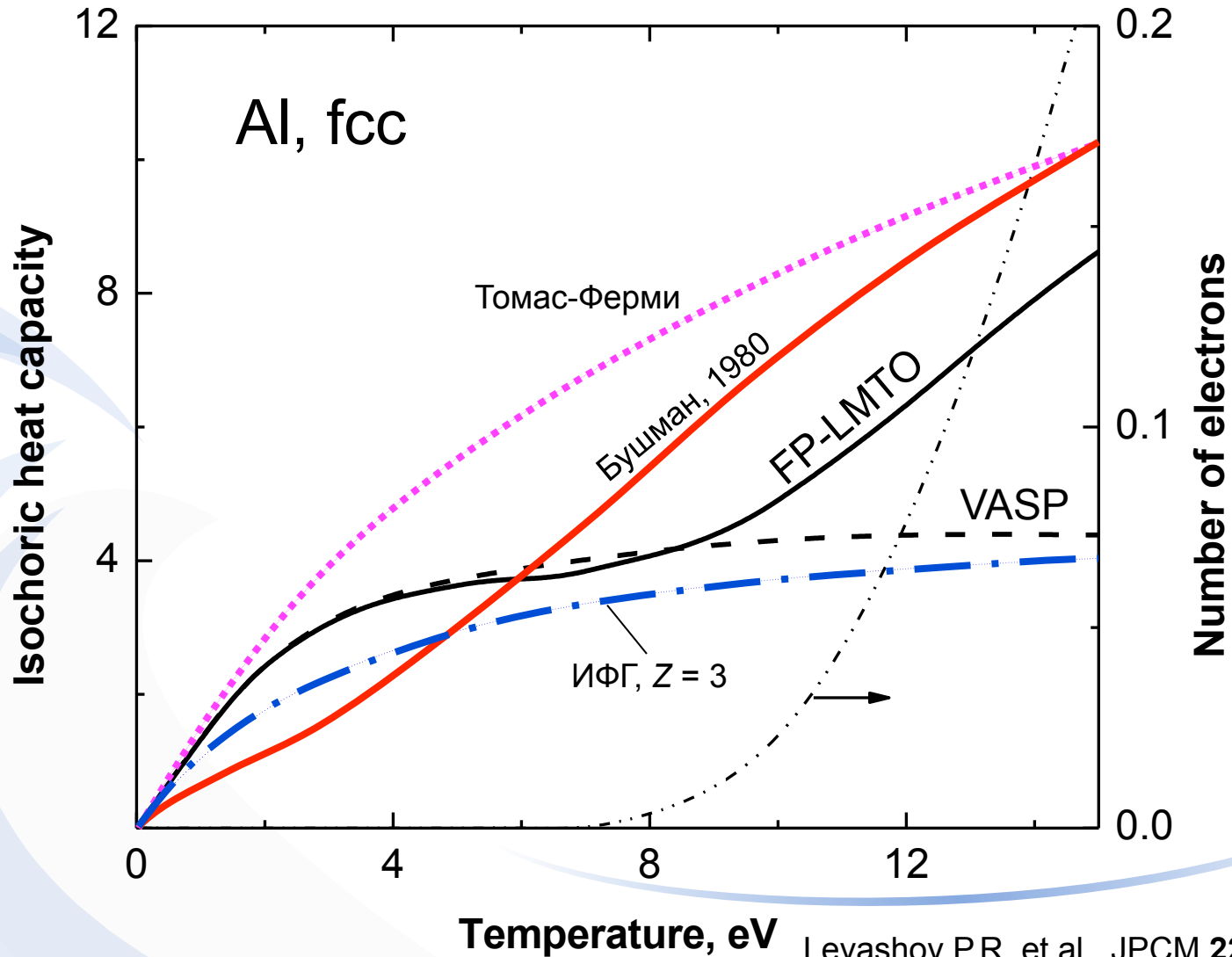


К менее сжимаем в псевдопотенциальном приближении, чем в полноэлектронном

Меньшее число валентных электронов в расчете приводит к большему расхождению с полноэлектронным приближением



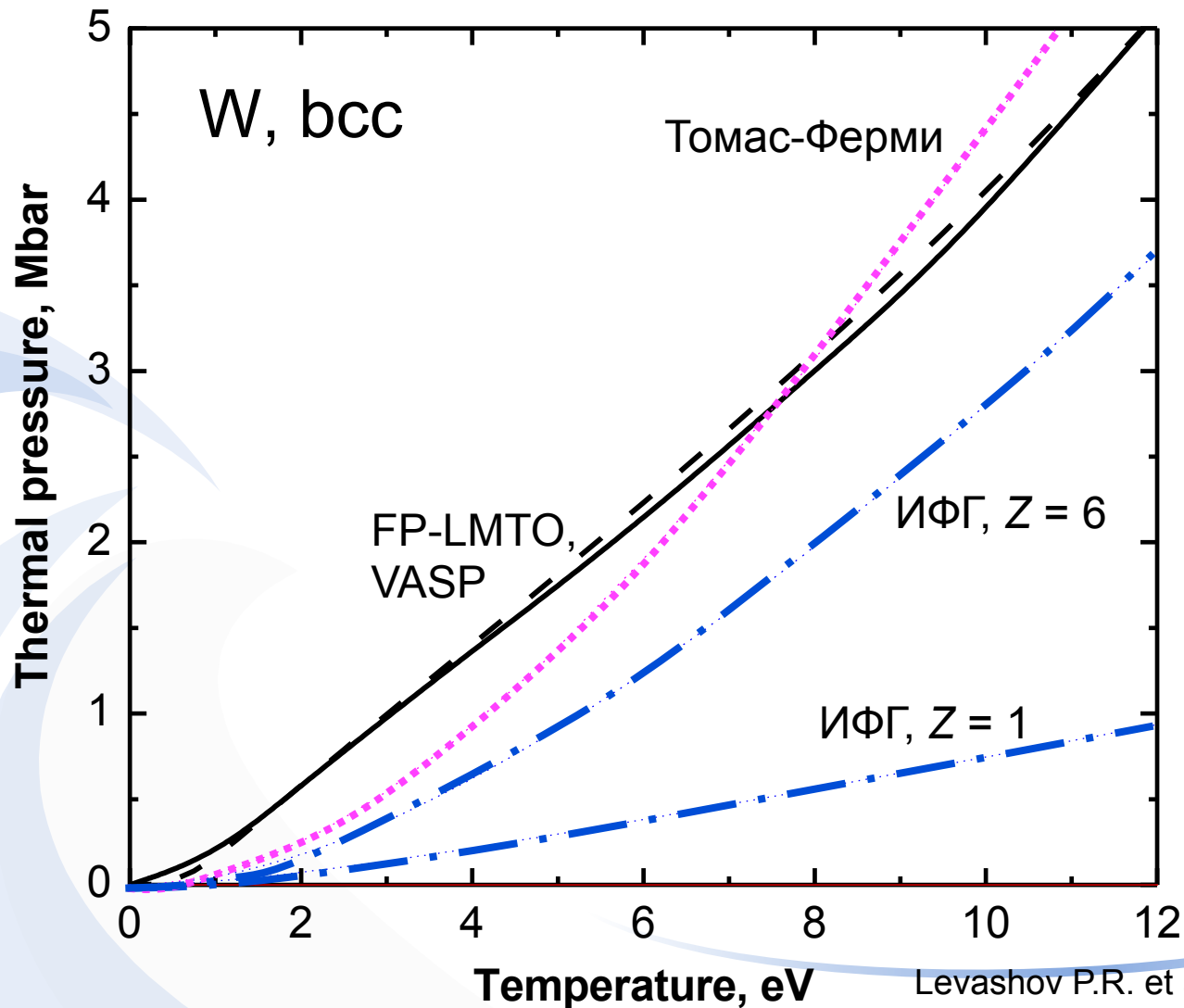
# Алюминий, $T_i = 0$ , $V = V_0$ . Электронная теплоемкость







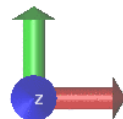
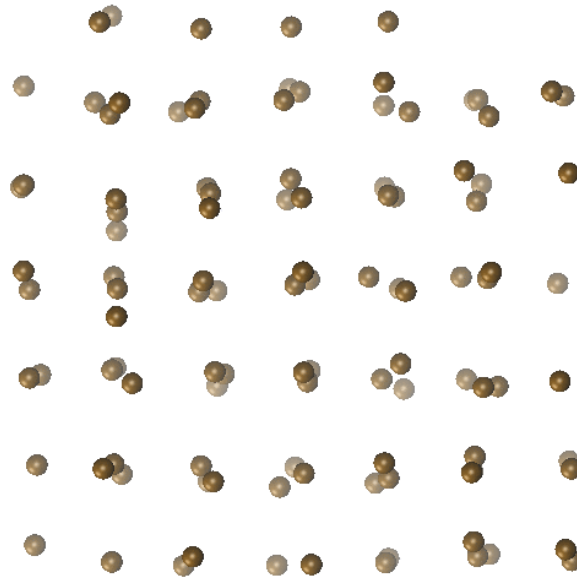
# Вольфрам, $T_i = 0$ , $V = V_0$ . Тепловое давление





# МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ И КРИВЫХ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Минаков Д.В., Краснова П.А.





# Квазигармоническое приближение

Свободная энергия:

$$F = E_{\text{tot}}(V) + F_{\text{ph}}(V, T)$$

Метод  
функционала  
плотности

Тепловые колебания решетки

$$F_{\text{ph}}(V, T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) + k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{k_{\text{B}} T} \right) \right]$$

$\mathbf{q}$  – фононный волновой вектор,  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  зависит от  $V$  и  $T_e$

Тепловое расширение позволяет учесть эффекты ангармонизма

$$\alpha(T) = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) c_{V\lambda}(\mathbf{q}, T) - \text{коэффициент теплового расширения}$$



# Обобщенный критерий Линдемана

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\coth(\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}/2k_B T)}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}}$$

Фононная плотность состояний

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda})$$

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

Для системы с парным потенциалом взаимодействия  $1/r^n$   $L$  является константой вдоль кривой плавления  $T_m(P)$ . Для других типов потенциалов нет строгого доказательства, но расчеты показывают хорошее согласие с экспериментом.

Stishov S.M., Phys.-Usp. (1974)

Обобщенный критерий Линдемана

Параметр Линдемана

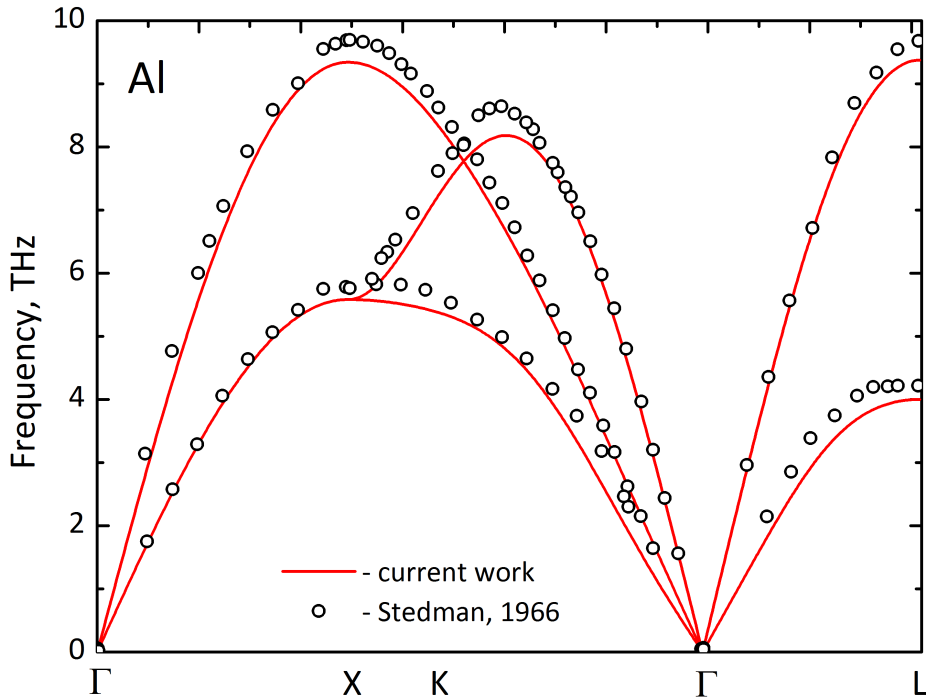
$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = Ld_{NN}$$

Среднее расстояние  
Между атомами

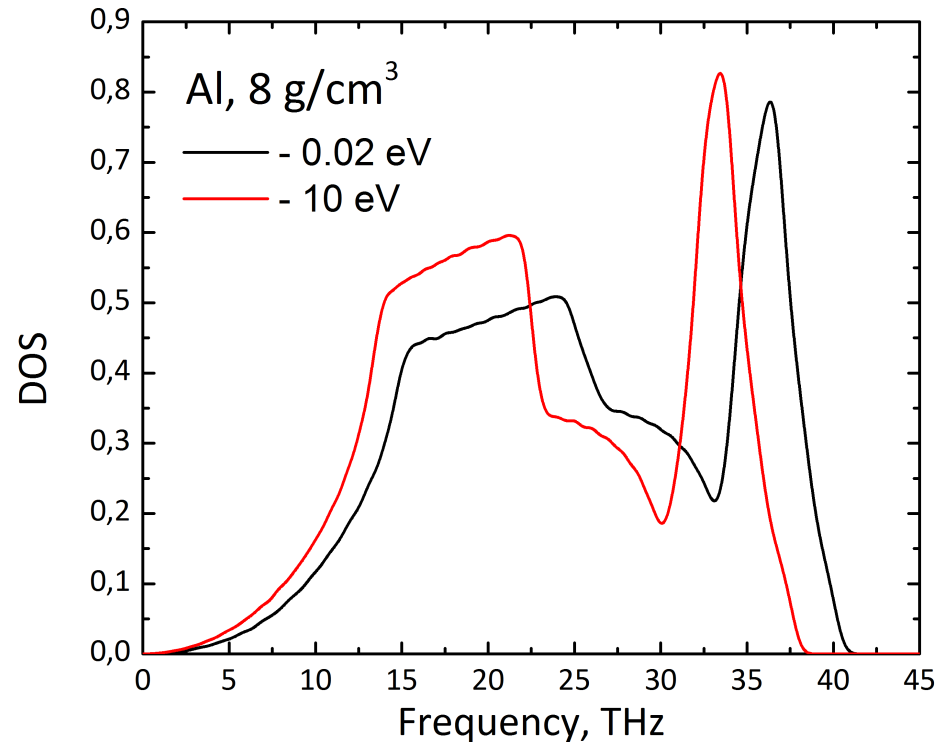


# Фононный спектр и плотность состояний для Al

Фононный спектр Al  
в нормальных условиях



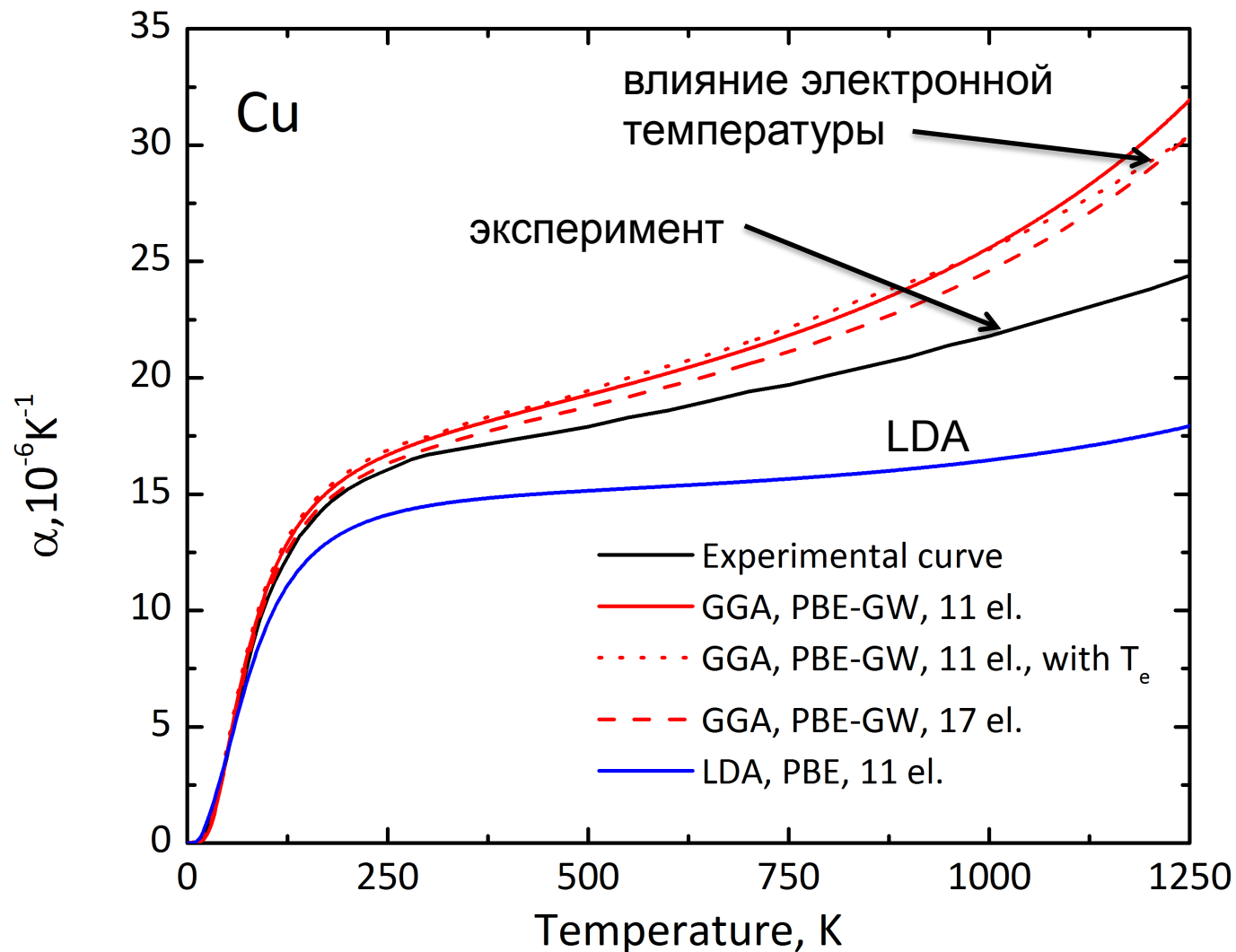
Плотность состояний фононов при  
различных электронных температурах



Решетка ГЦК, электронная плотность рассчитана при  $T_e > 0$

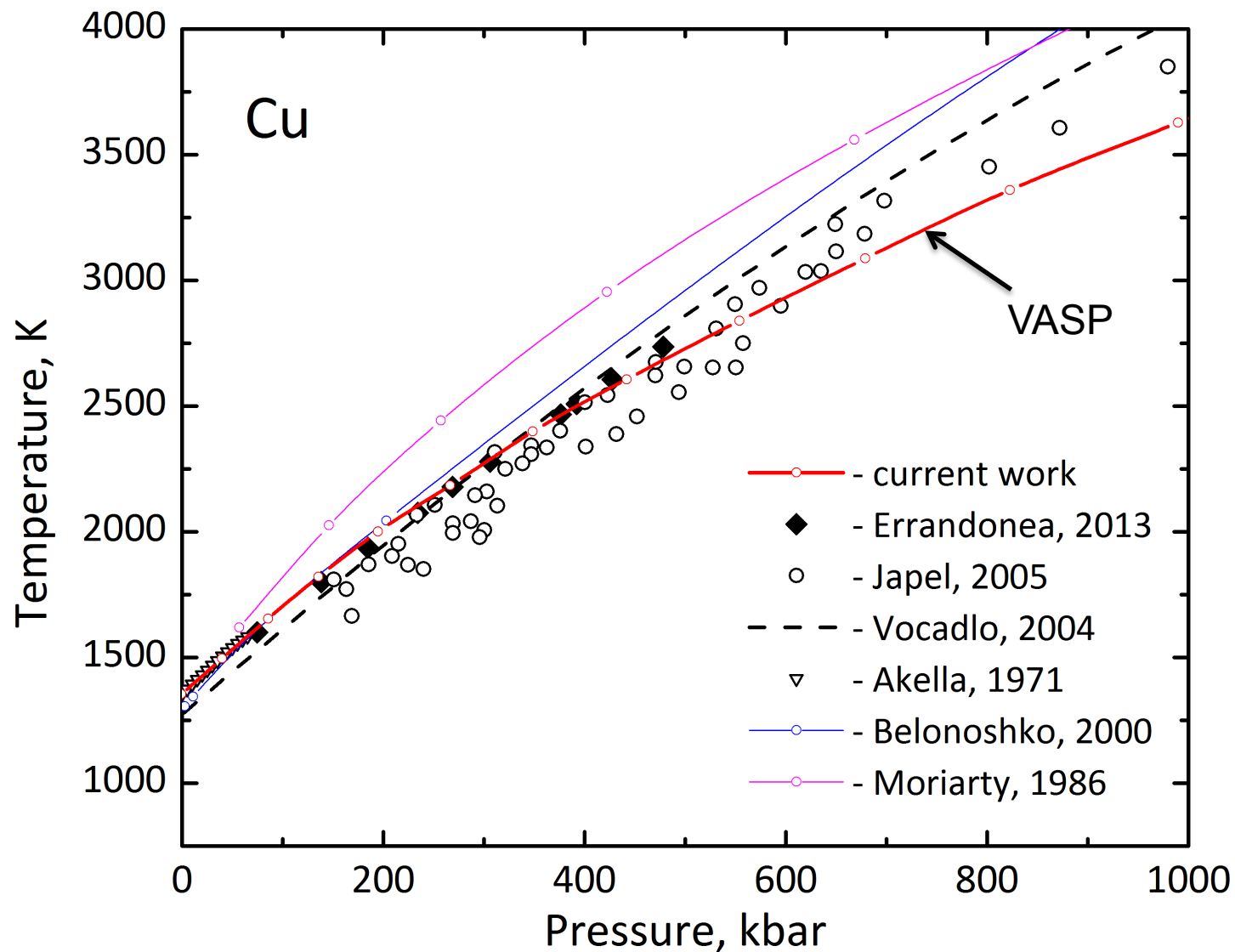


# Коэффициент теплового расширения Cu в зависимости от температуры





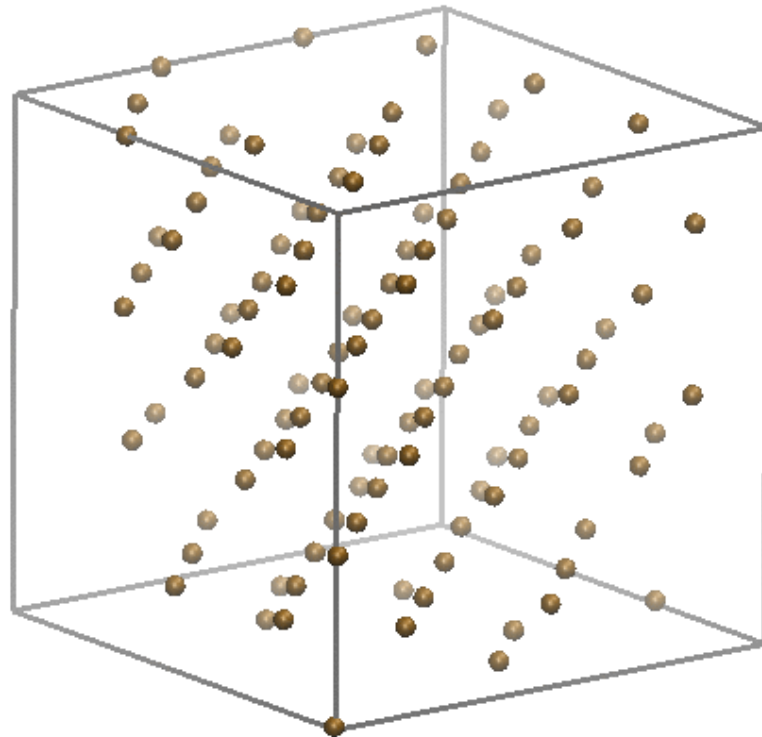
# Кривая плавления Си





# МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Минаков Д.В.

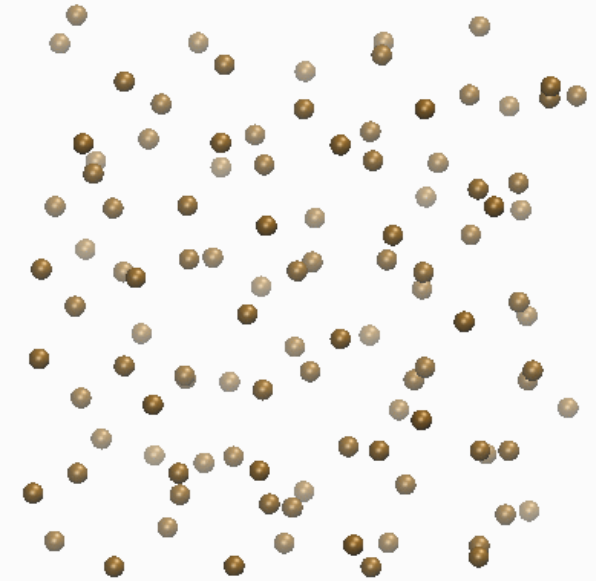
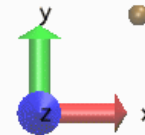






# Метод квантовой молекулярной динамики (КМД)

- Приближение Борна-Оппенгеймера
- Электроны квантовые, их свойства рассчитываются методом функционала плотности
- Ионы классические; они движутся в соответствии с законами Ньютона под действием сил от электронов
- VASP, NVT ансамбль, термостат Нозе-Гувера



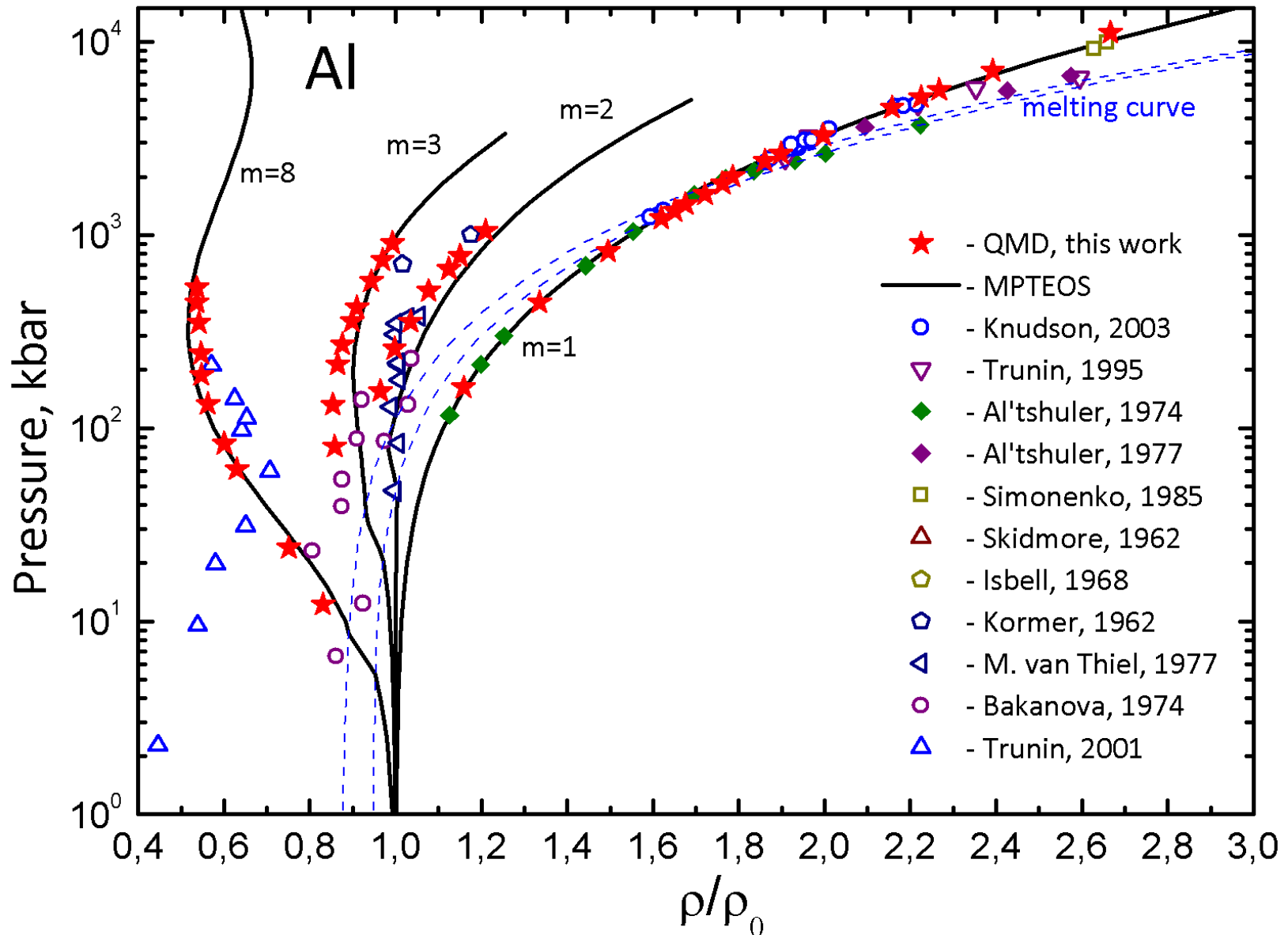
N particles

Periodic boundary conditions



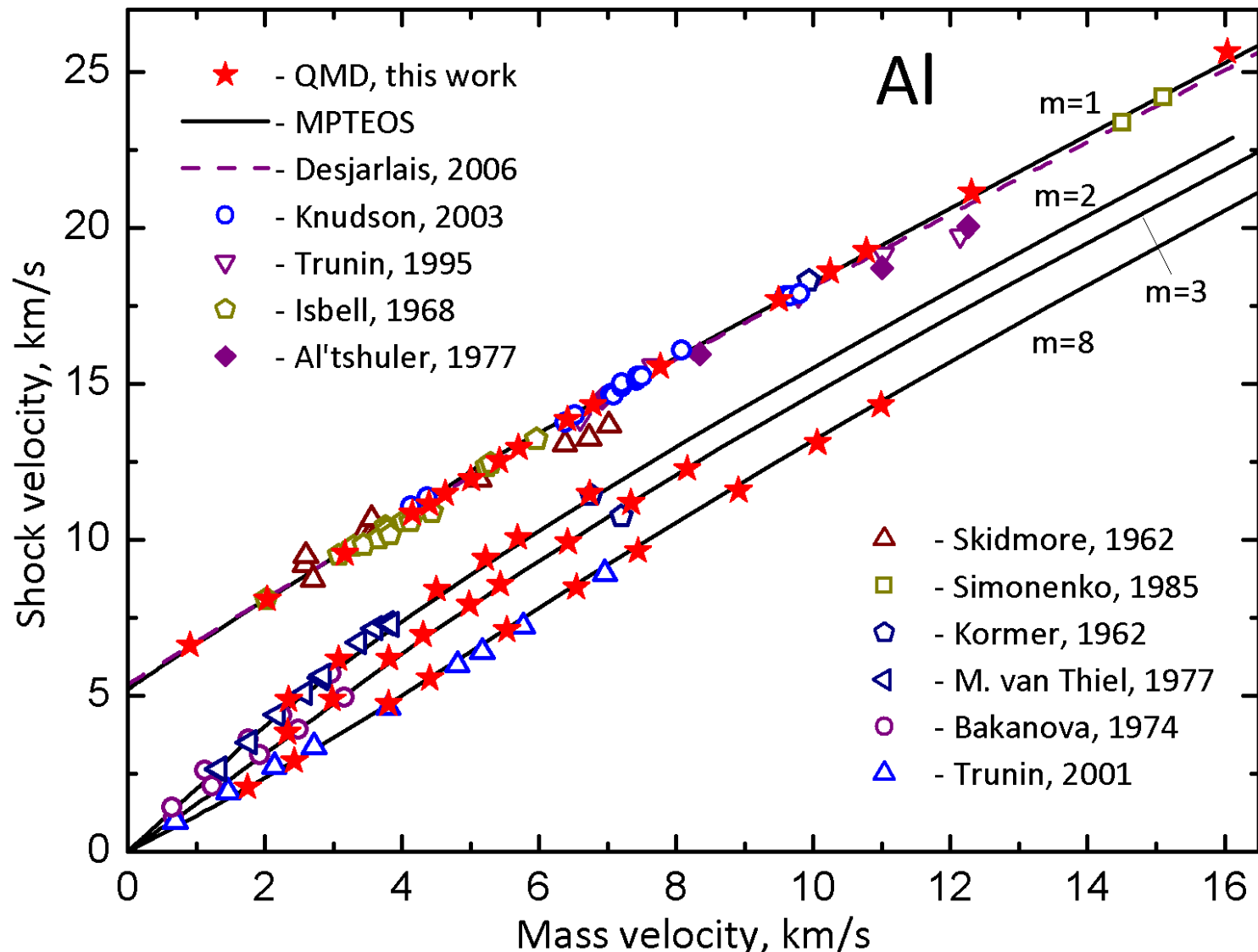
# Ударные адиабаты Al

Pressure – compression ratio





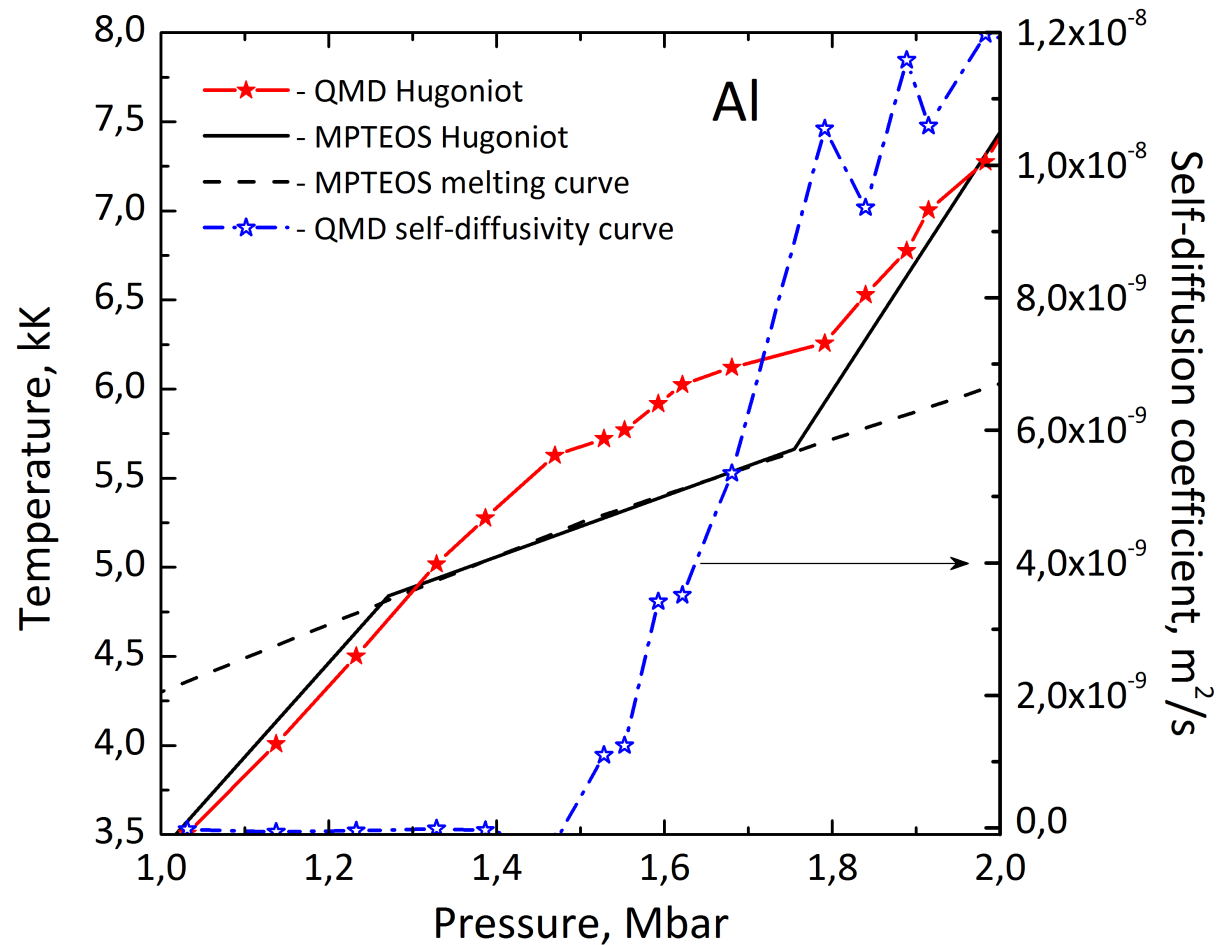
# Ударные адиабаты Al



Отличное согласие с расчетами М. Desjarlais



# Плавление на ударной адиабате

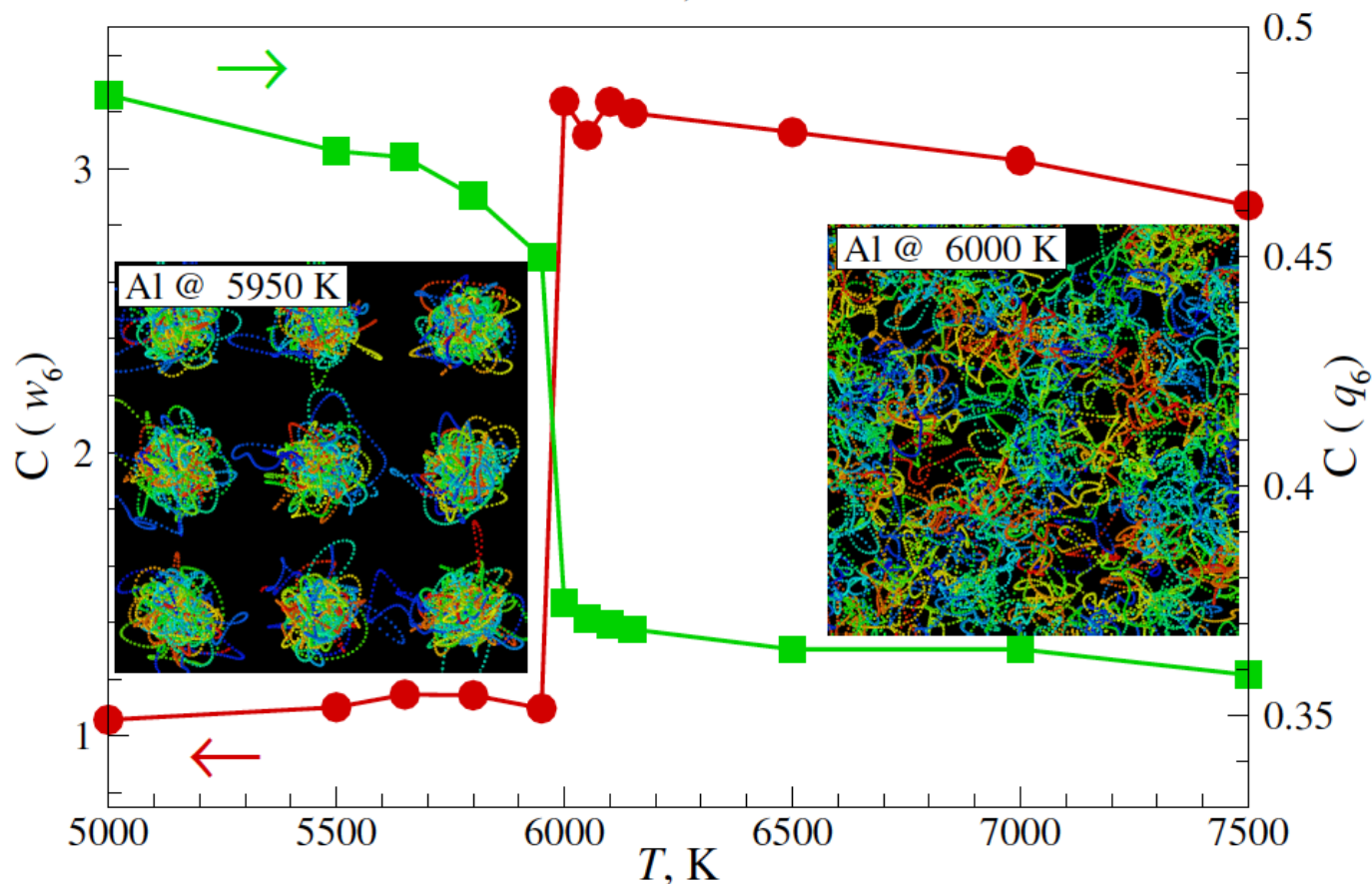


Температура плавления в КМД переоценивается из-за малого числа частиц (108)



# Критерии плавления для Al

Равновесные конфигурации ионов Al при 5950 и 6000 К



Кумулятивные функции распределения  $C(q_6)$  и  $C(w_6)$  очень чувствительны к изменению локальной упорядоченности

Вращательные инварианты 2-го ( $q_6$ ) и 3-го ( $w_6$ ) порядков

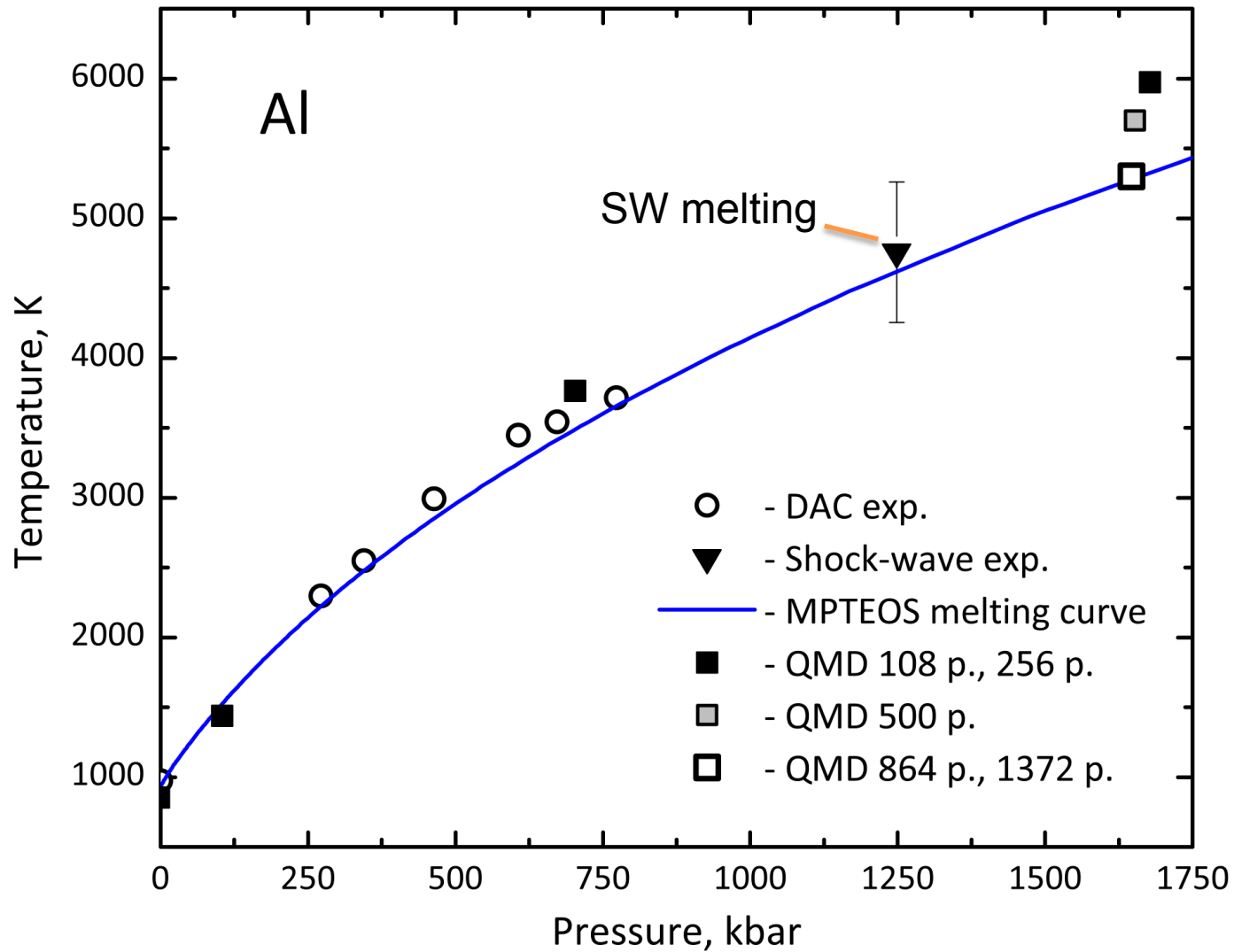
$$q_l(i) = \left( \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}$$

Klumov V.A., Phys. Usp. 53, 1045 (2010)

Steinhardt P.J. et al, PRL 47, 1297 (1981)

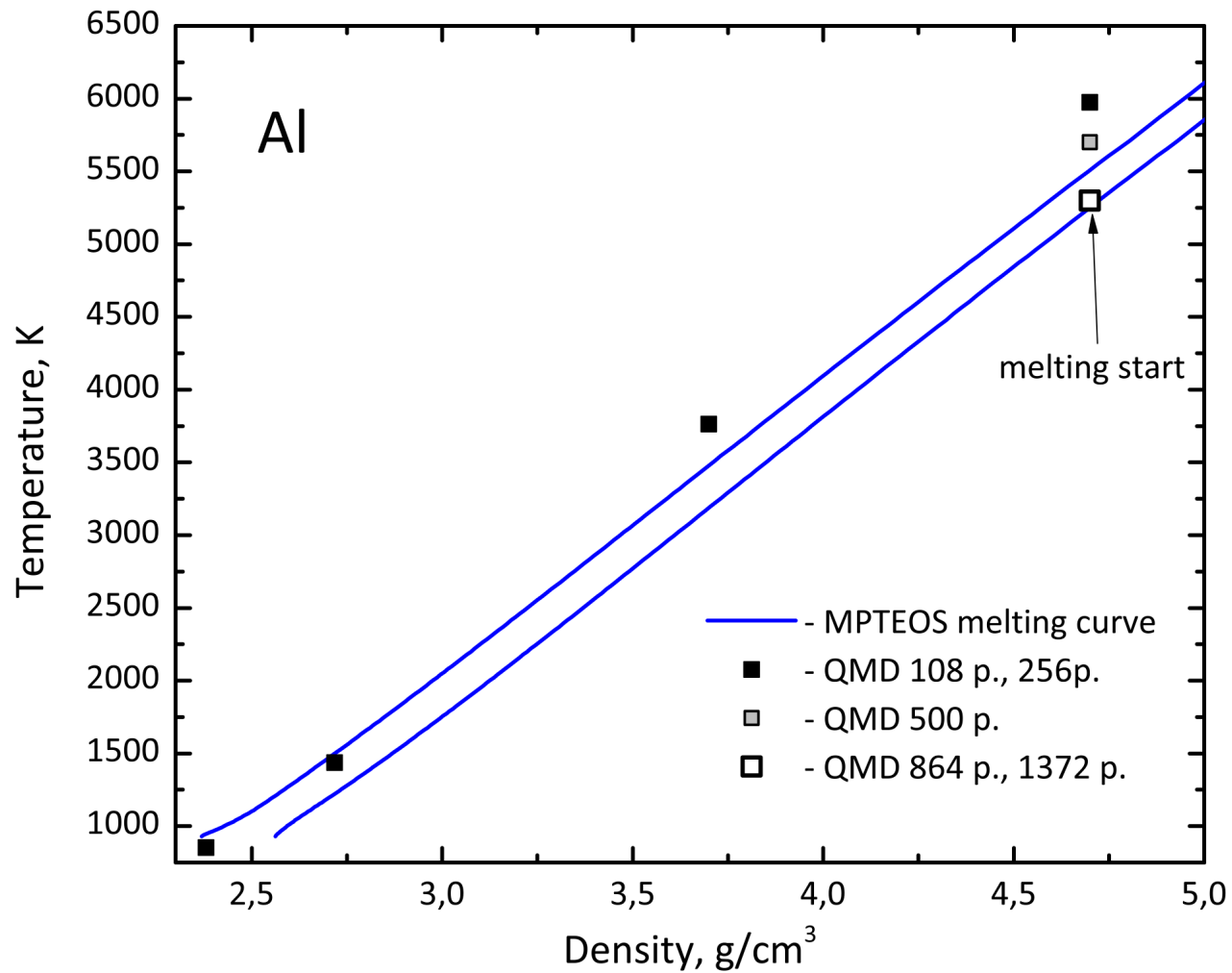


# Кривая плавления Al, сравнение с КМД





# Область плавления



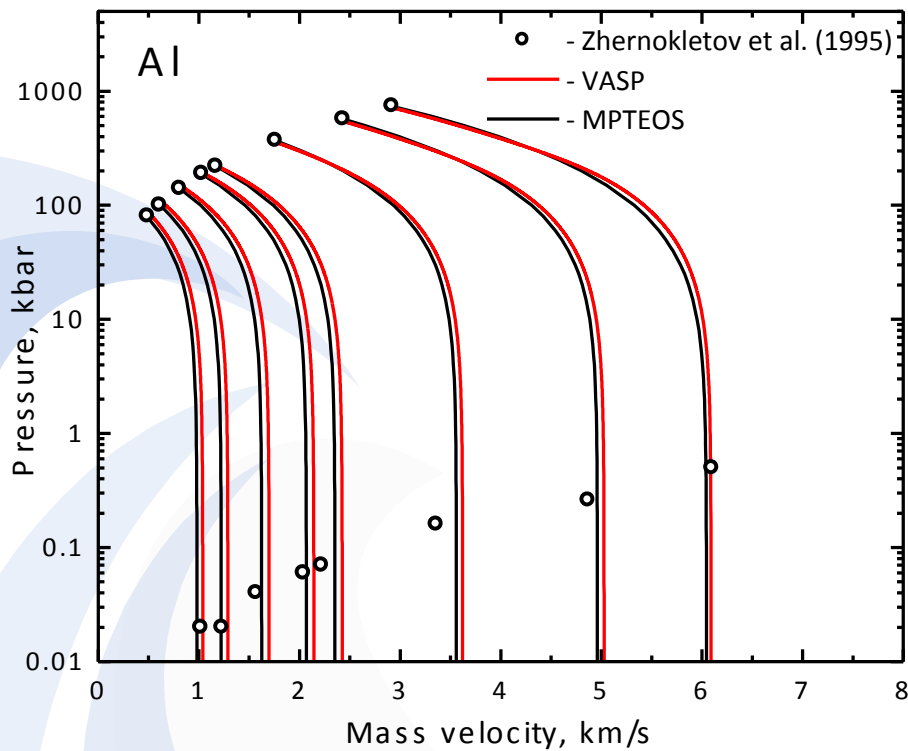
Увеличение числа частиц (>1000 для Al) дает согласие с экспериментальными данными, но вычислительно очень затратно



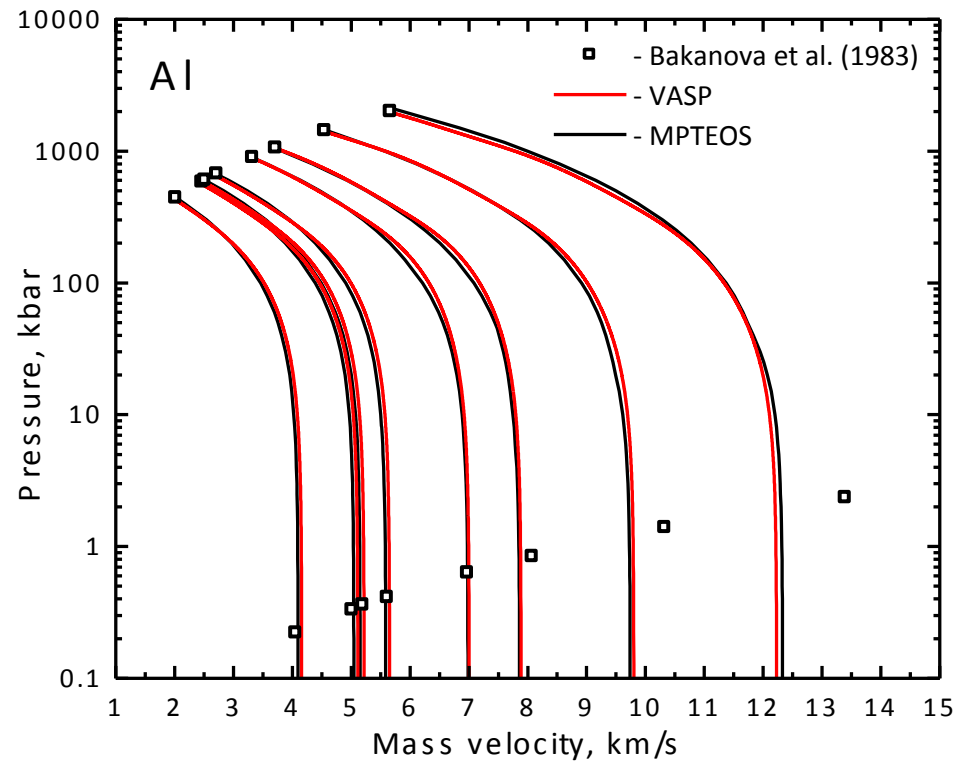
# Изоэнтропы разгрузки AI

Расчет экспериментов

M. V. Zhernokletov et al. //  
Teplofiz. Vys. Temp. 33(1), 40-43 (1995) [in Russian]



A. Bakanova et al. //  
J. Appl. Mech. Techn. Phys. 24, 204. (1983)





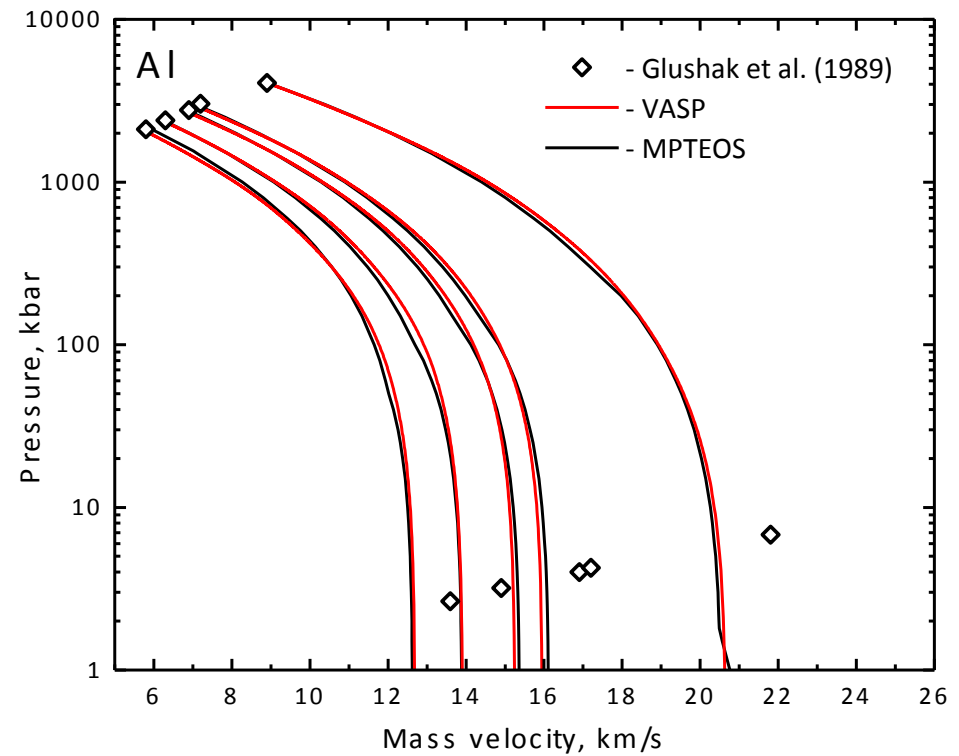
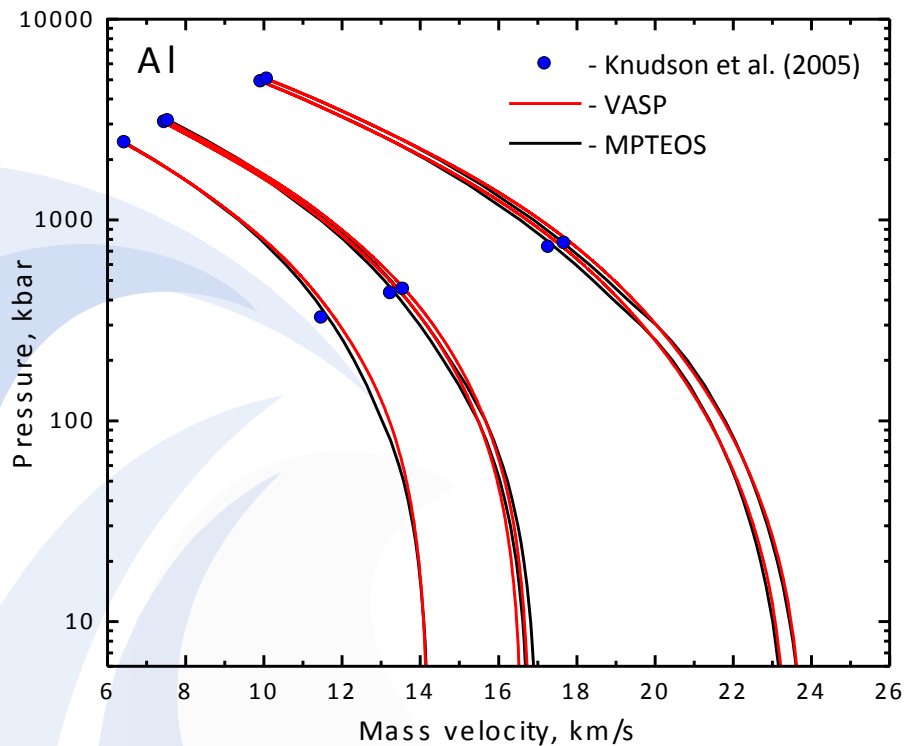


# Изоэнтропы разгрузки Al

соответствуют экспериментам

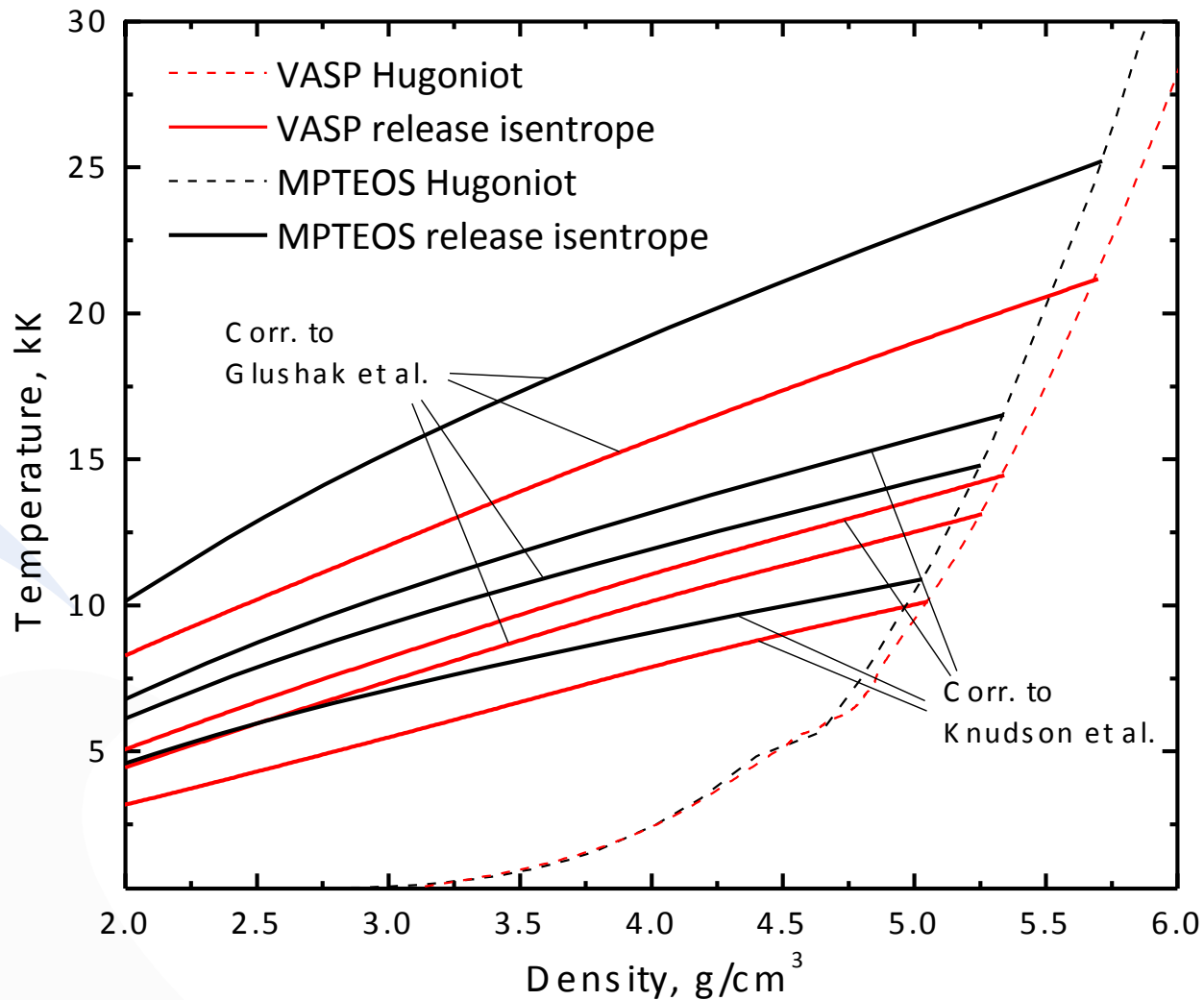
Knudson M.D., Asay J.R., Deeney C. //  
J. Appl. Phys. V. 97. P. 073514. (2005)

B. L. Glushak et al. //  
JETP 69(4), 739-749 (1989)





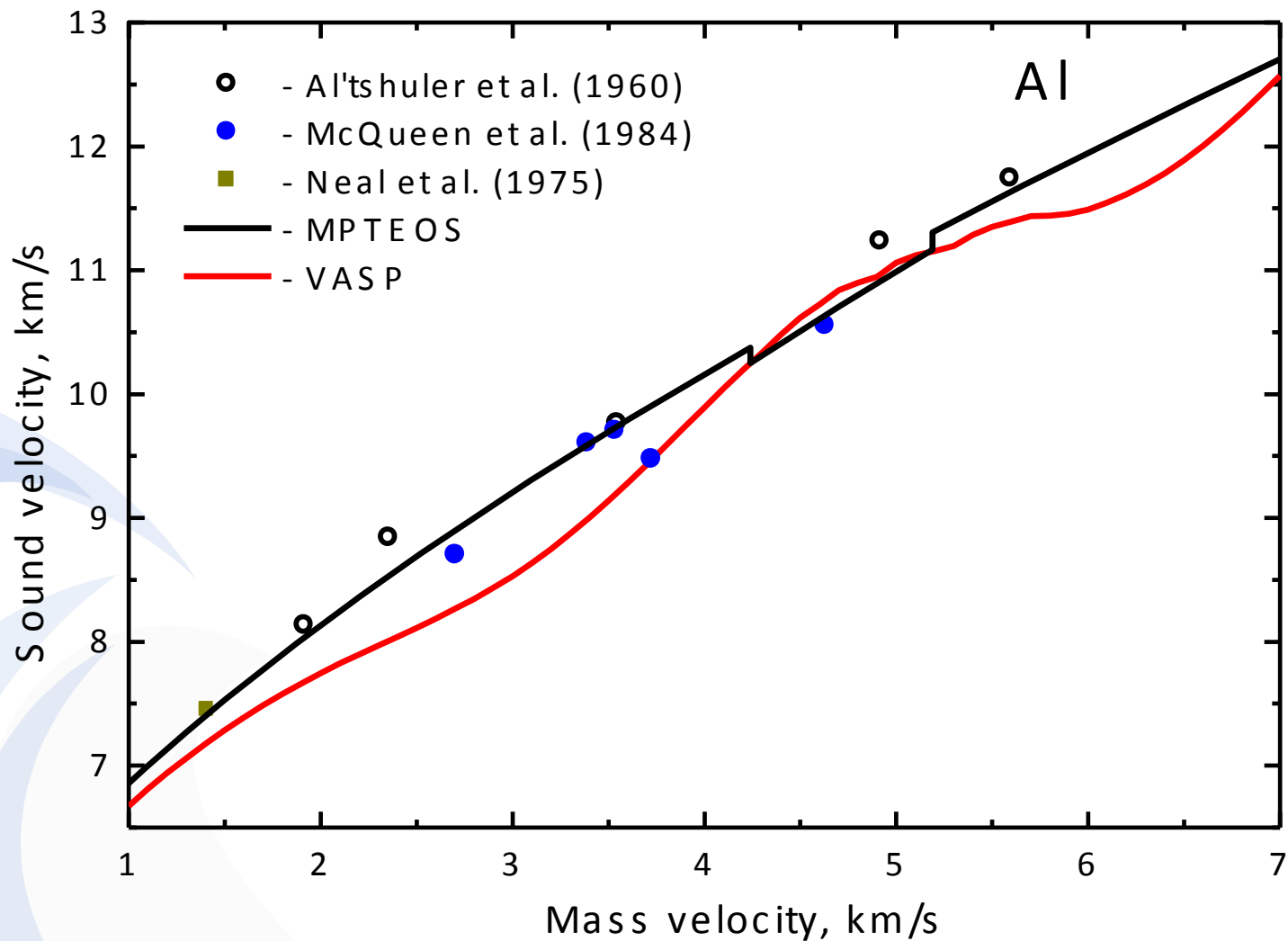
# Изоэнтропы разгрузки Al



Температуры на изоэнтропах разгрузки в КМД меньше, чем по многофазному уравнению состояния



# Sound velocity in shocked Al



Осцилляции вызваны ошибками интерполяции



# Первопринципный расчет транспортных и оптических свойств

Князев Д.В.



# Метод расчета: переносные свойства

Коэффициенты Онзагера связывают плотность тока и плотность потока тепла с напряженностью электрического поля и градиентом температуры:

$$\vec{j} = \frac{1}{e} \left( e\mathcal{L}_{11}\vec{E} - \frac{\mathcal{L}_{12}\nabla T_e}{T_e} \right)$$

$$\vec{j}_q = \frac{1}{e^2} \left( e\mathcal{L}_{21}\vec{E} - \frac{\mathcal{L}_{22}\nabla T_e}{T_e} \right)$$

Динамические коэффициенты Онзагера вычисляются по формуле Кубо-Гринвуда:

$$\mathcal{L}_{mn}(\omega) = (-1)^{m+n} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega \Omega} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} - \mu \right)^{m+n-2} [f(\varepsilon_i) - f(\varepsilon_j)] \left| \langle \Psi_j | \nabla_\alpha | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_j - \varepsilon_i - \hbar\omega)$$

Коэффициент теплопроводности связывает плотность потока тепла с градиентом температуры при нулевой плотности тока:

$$\vec{j}_q = -K \nabla T_e$$

Коэффициент теплопроводности выражается через коэффициенты Онзагера:

$$K = \frac{1}{e^2 T_e} \left( L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right)$$

Существует открытый экспериментально закон Видемана-Франца:

$$\frac{K(T)}{\sigma(T) \cdot T} = L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$$

B. Holst, M. French, R. Redmer, Phys. Rev. B **83**, 235120 (2011)

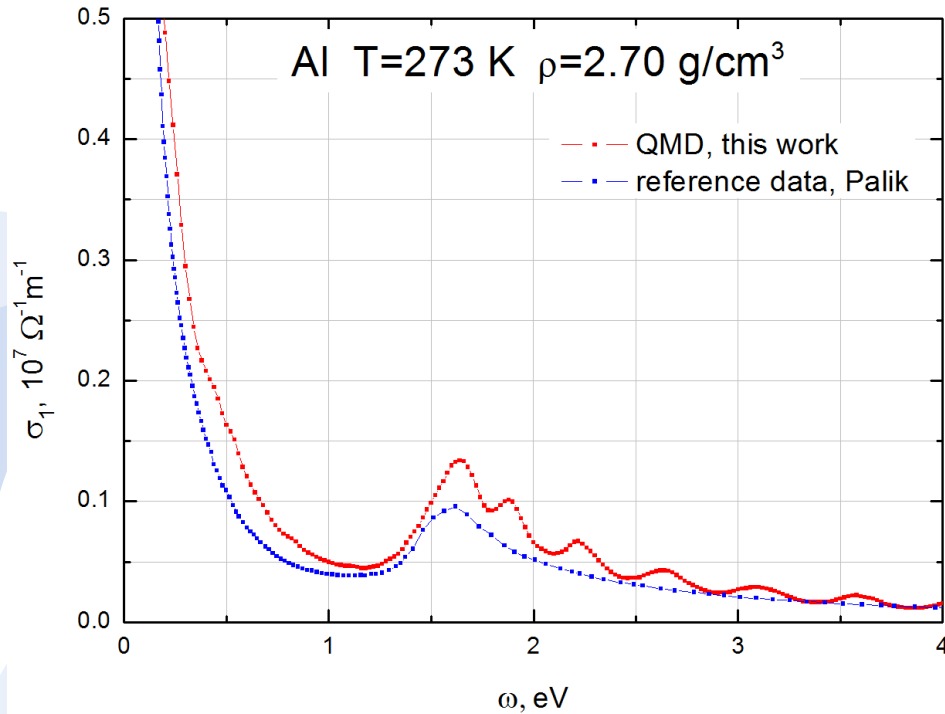
D.V. Knyazev, P.R. Levashov, Comp. Mater. Sci. (2013)

Константа  $L$  называется числом Лоренца.

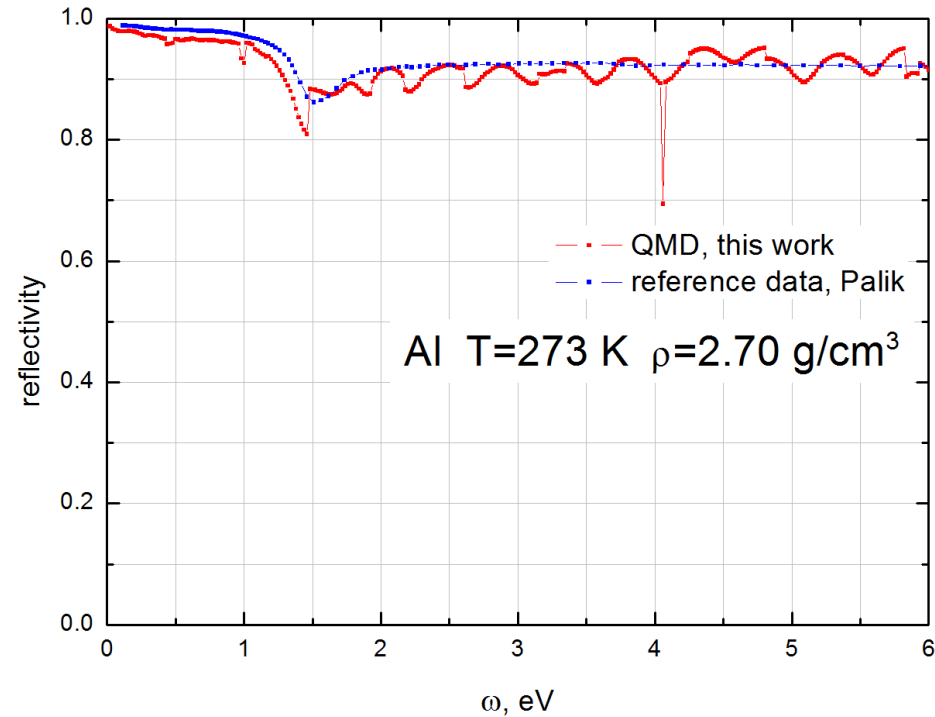


# Результаты: AI, оптические свойства, нормальные условия

Зависимость действительной части проводимости от частоты



Зависимость отражательной способности от частоты



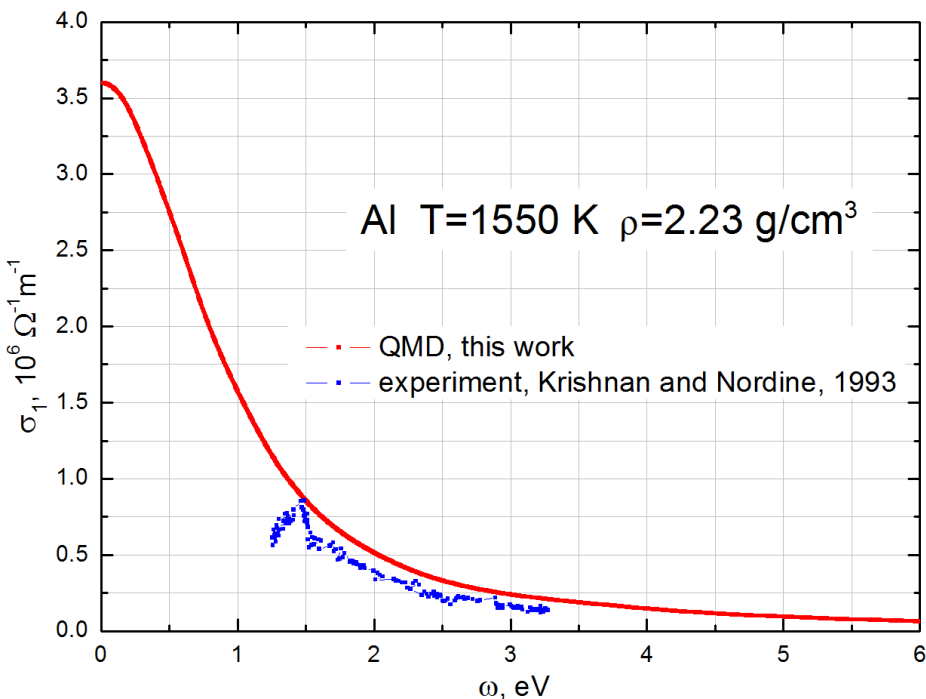
108 атомов; US pseudopotential; 21x21x21 k-точка в зоне Бриллюэна; энергия обрезания 100 эВ; размытие дельта-функции 0.02 эВ; 1 конфигурация

Зависимость действительной части проводимости от частоты в твердой фазе находится в хорошем согласии со справочными данными. Наличие пика 1,5 эВ и его высота свидетельствуют о правильном воспроизведении зонной структуры.

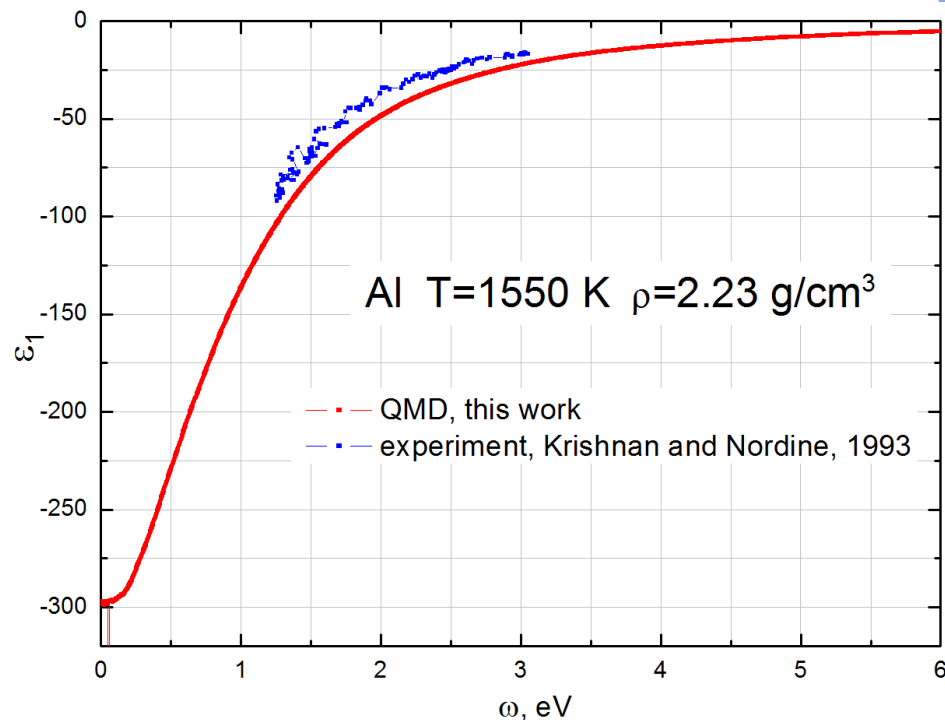


# Результаты: Al, оптические свойства

Зависимость действительной части проводимости от частоты



Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты



256 атомов; US pseudopotential; 1 к-точка в зоне Бриллюэна; энергия обрезания 200 эВ; размытие дельта-функции 0.1 эВ; 15 конфигураций; 1500 шагов; 1 шаг – 2 фс

В жидкой фазе расчетная зависимость проводимости от частоты имеет вид, соответствующий теории Друде. Величины проводимости и диэлектрической проницаемости находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

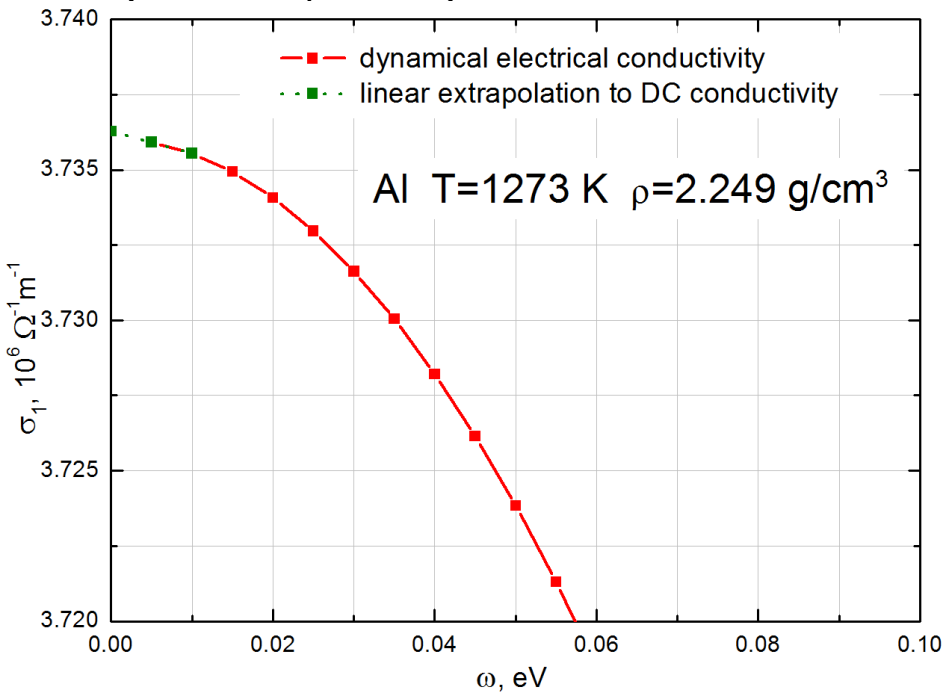
S. Krishnan, P.C. Nordine, Phys. Rev. B, **47**, 11 780 (1993)

M.E. Povarnitsyn, D.V. Knyazev, P.R. Levashov, Contrib. Plasma Phys. **52**, 145 (2012)

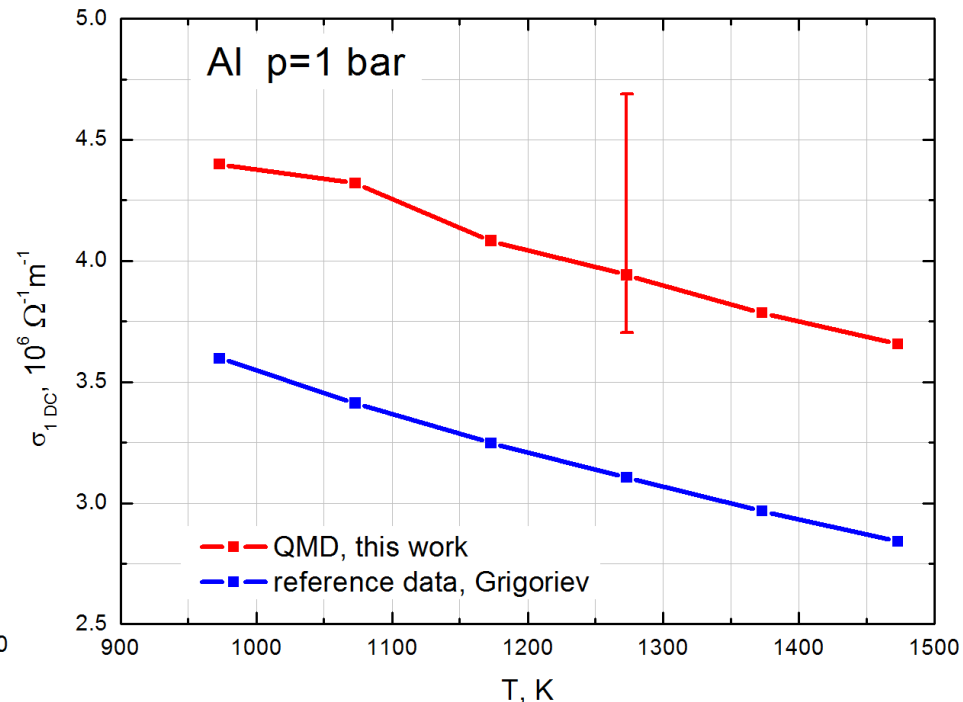


# Результаты: Al, статическая электропроводность

Определение статической электропроводности путем линейной экстраполяции к нулевой частоте



Зависимость статической электрической проводимости от температуры



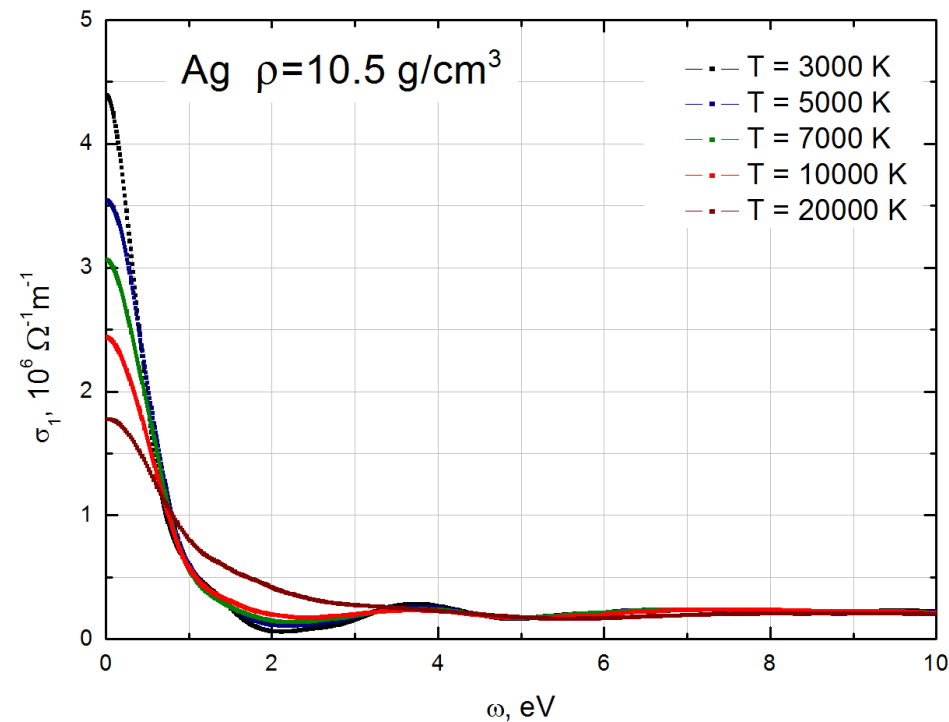
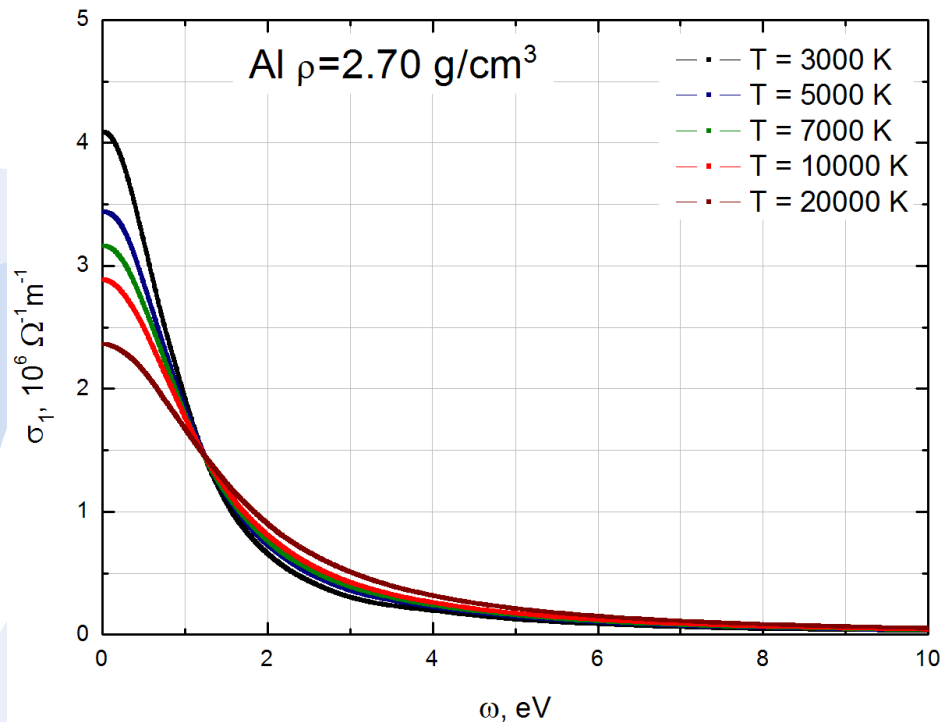
Отличие расчетной кривой от экспериментальной составляет  $\sim 25\%$ . Погрешность расчетной кривой оценивается в  $\sim 20\%$ . При оценке погрешности расчета учитывались: сходимость по энергии обрезания, числу ионных конфигураций, зависимость от числа атомов, числа  $k$ -точек в зоне Бриллюэна, псевдопотенциала и размытия дельта-функции.





# Результаты: Al, Ag, динамическая электропроводность, 3000 К – 20000 К

Зависимости действительной части динамической электропроводности от частоты при различных температурах. Алюминий и серебро при нормальных плотностях

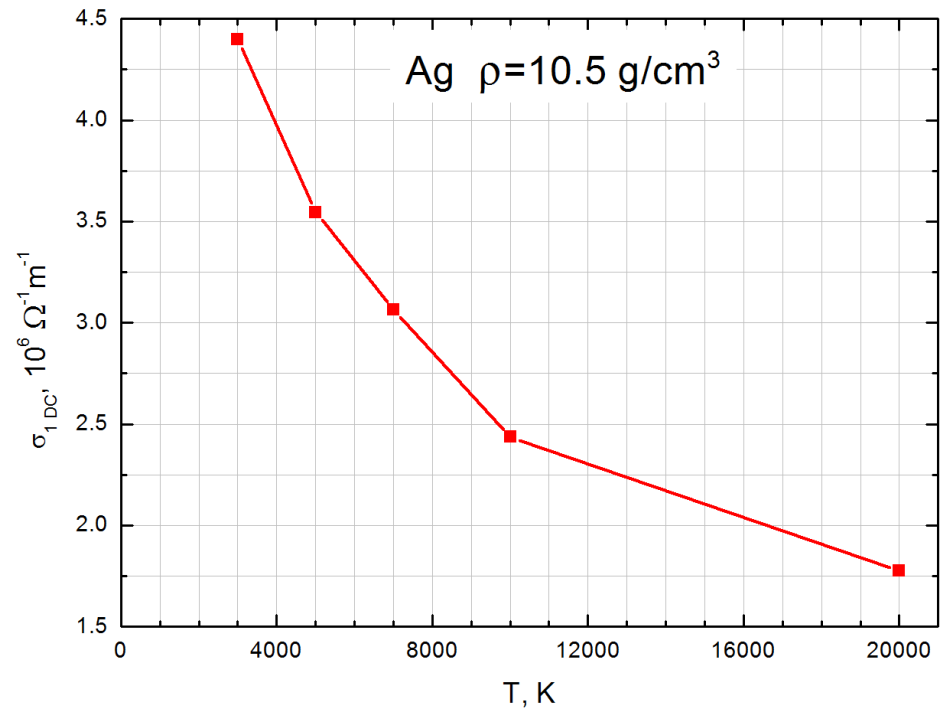
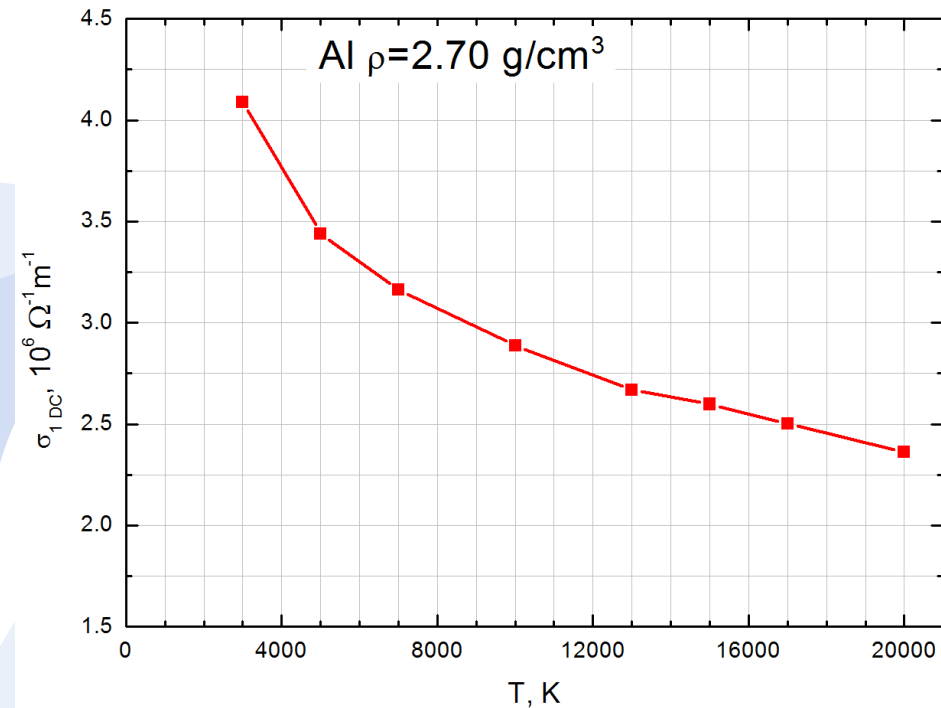


Для жидкого алюминия кривые имеют вид, соответствующий теории Друде, во всем рассматриваемом диапазоне частот. Для жидкого серебра: при низких частотах кривые имеют вид, соответствующий теории Друде; при высоких частотах электропроводность остается постоянной, как функция частоты.



# Результаты: Al, Ag, статическая электропроводность, 3000 К – 20000 К

Зависимости статической электропроводности от температуры. Жидкие алюминий и серебро при нормальных плотностях



256 атомов; US pseudopotential; 1 к-точка в зоне Бриллюэна; энергия обрезания 200 эВ; размытие дельта-функции 0.1 эВ; 15 конфигураций; 1500 шагов; 1 шаг – 2 фс

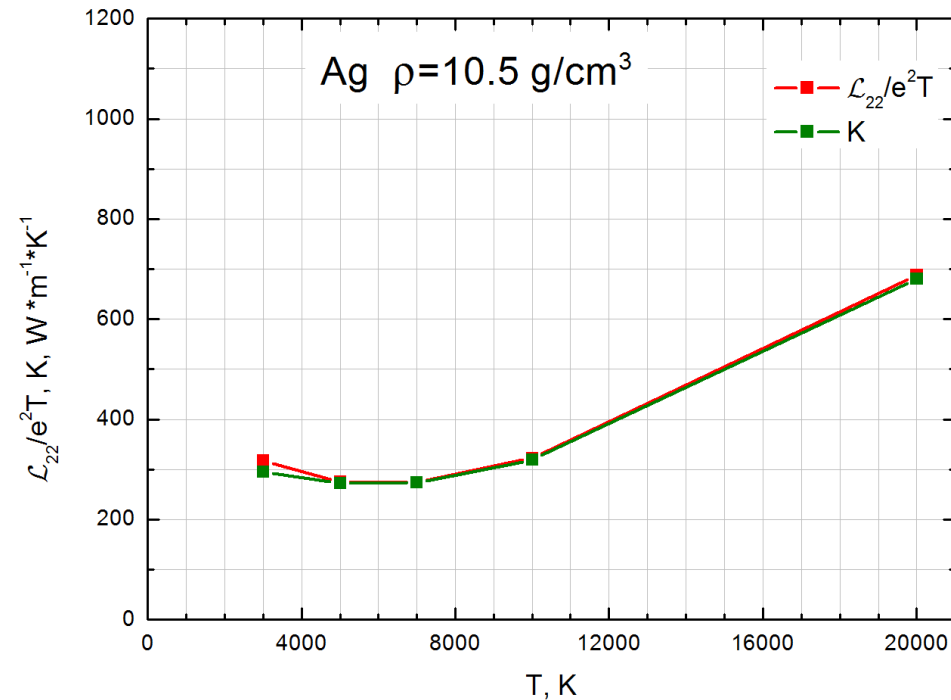
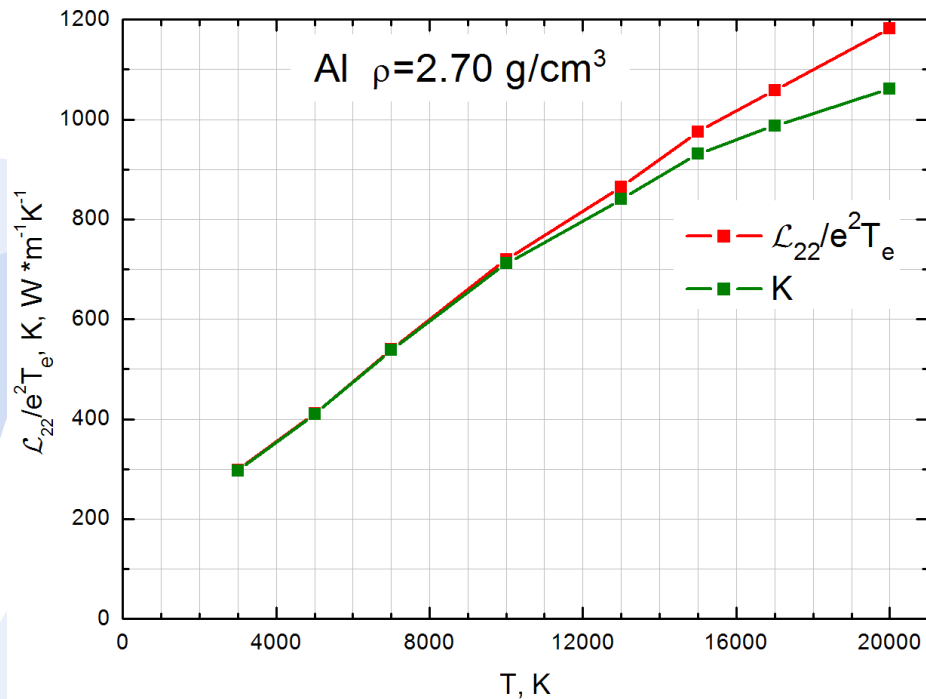
108 атомов; PAW pseudopotential; 1 к-точка в зоне Бриллюэна; энергия обрезания 400 эВ; размытие дельта-функции 0.1 эВ; 15 конфигураций; 1500 шагов; 1 шаг – 2 фс

Как для жидкого алюминия, так и для жидкого серебра статическая электропроводность уменьшается с ростом температуры



# Результаты: Al, Ag, теплопроводность, 3000 К – 20000 К

Рассчитанные зависимости теплопроводности от температуры. Жидкие алюминий и серебро при нормальных плотностях



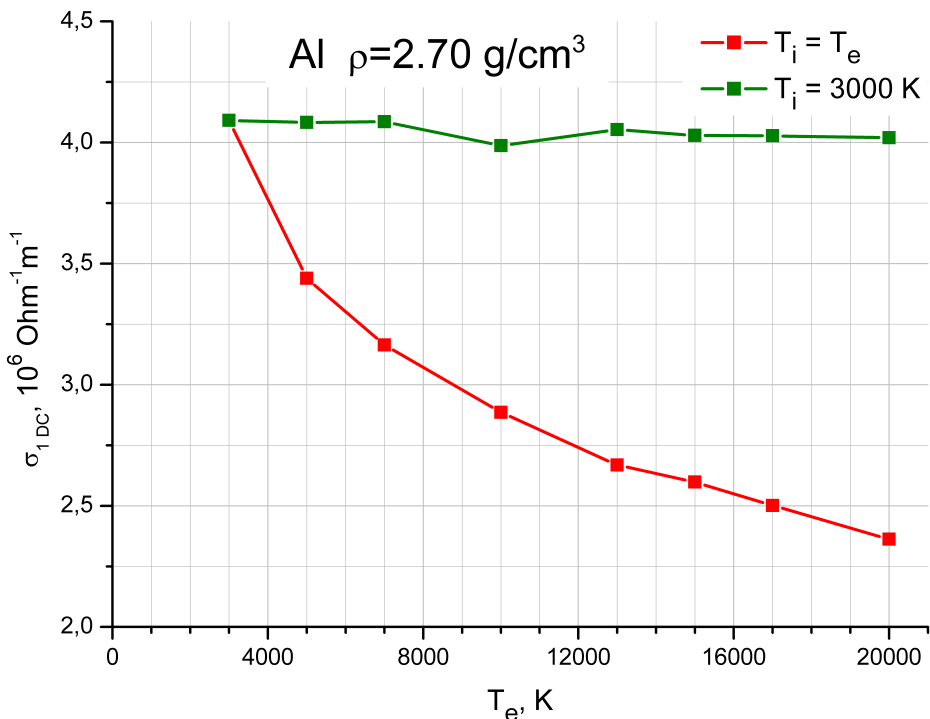
Для алюминия в жидкой фазе теплопроводность возрастает с ростом температуры. В жидком серебре с ростом температуры теплопроводность изменяется немонотонным образом.



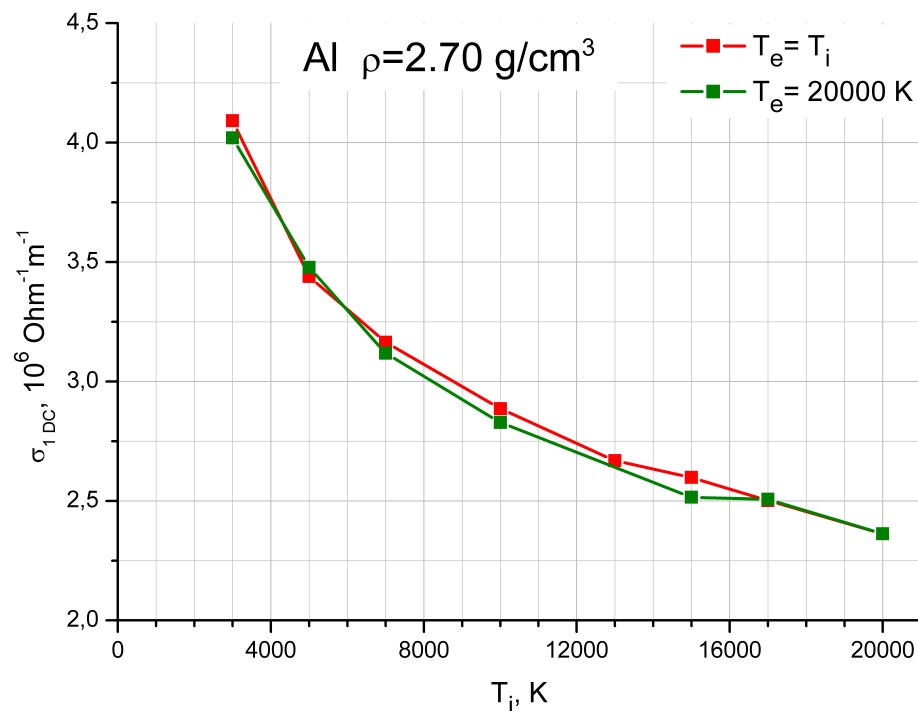
# Результаты, Al, $\rho=2.70 \text{ г/см}^3$ ,

## неравновесное возбуждение электронов

Зависимость статической электропроводности от температуры электронов  $T_e$



Зависимость статической электропроводности от температуры ионов  $T_i$

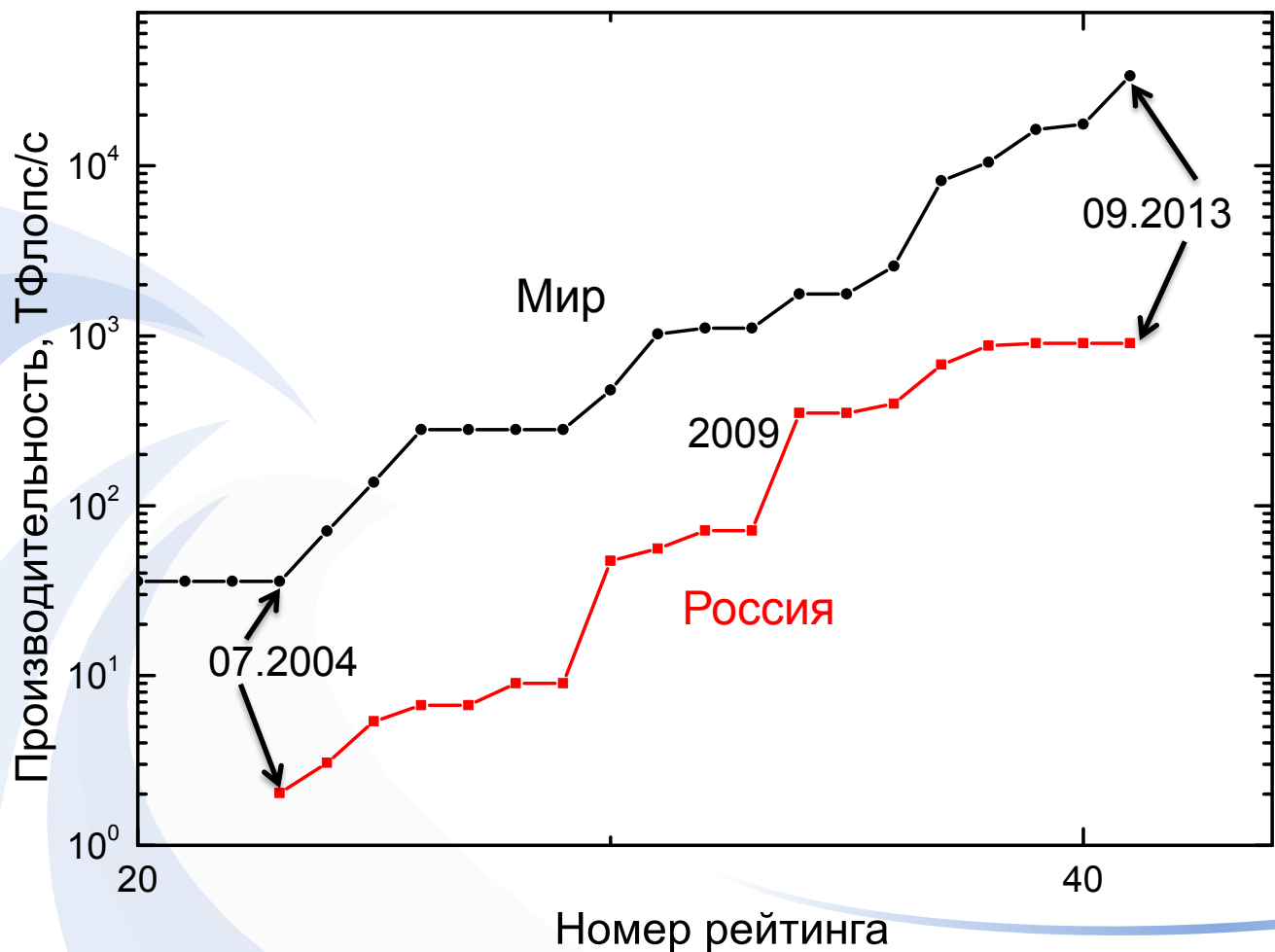


256 атомов; US pseudopotential; 1 k-точка в зоне Бриллюэна; энергия обрезания 200 эВ; размытие дельта-функции 0.1 эВ ; 15 конфигураций; 1500 шагов; 1 шаг – 2 фс

При рассматриваемых температурах статическая электропроводность не зависит от  $T_e$ . При увеличении  $T_i$  электропроводность уменьшается. Изменение электропроводности в равновесном случае обусловлено изменением  $T_i$ .



# Производительность самых мощных суперкомпьютеров в мире и в России



В последние годы ощущается дефицит вычислительных мощностей. Это связано с увеличением количества пользователей и параллельных кодов



# Заключение

- Метод функционала плотности дает возможность расчета термодинамических и переносных свойств с высокой точностью
- Точность расчета определяется как параметрами моделирования, так и возможностями метода. В большинстве случаев увеличение точности связано с большим объемом вычислений
- Использование метода функционала плотности открывает возможность создания библиотек свойств широкого круга материалов, для которых недостаточно экспериментальных данных