

# Predikcija kristalne strukture

Janko Jurdana

Mentor: dr. sc. Ivor Lončarić

Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, HR-10000 Zagreb,  
Hrvatska

*jjurdana.phy@pmf.hr*

27. siječnja 2022.

UVOD

METODO-  
LOGIJA

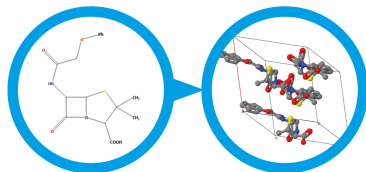
DFT  
FUNKCIONALNI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

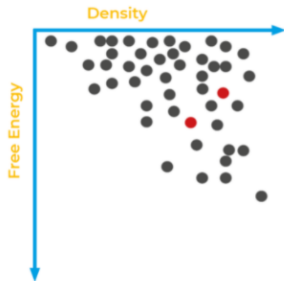
- ▶ **CSP(Crystal Structure Prediction)**
  - ▶ Potraga za prostornom strukturom najmanje energije
- ▶ 2D struktura → 3D model molekule → pretraga konfiguracijskog prostora → rangiranje po stabilnosti
- ▶ Molekularni kristali
  - ▶ Polimorfizam



Slika 1: Stvaranje moguće strukture. Preuzeto s [1]

# UVOD

- ▶ CCDC CSP Blind Test[1]
- ▶ Pejzažni (*landscape*) dijagram
- ▶ Rangiranje → DFT
  - ▶ Raste kao  $\sim N_e^3$  → strojno naučeni potencijal



Slika 2: Primjer pejzažnog dijagrama. Preuzeto s [1]

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# METODOLOGIJA - DFT

UVOD

METODOLOGIJA

DFT

FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

- ▶ Sustav N elektrona → višečestična valna funkcija

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

- ▶  $\hat{H}$  ne ovisi o vrsti materijala
- ▶ energija je funkcional valne funkcije

$$E = \mathcal{F}[\Psi]$$

# HOHENBERG-KOHN TEOREM

- ▶ Energija osnovnog stanja je isključivo funkcional gustoće elektrona
- ▶  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow n(\mathbf{r})$  ( $3N \rightarrow 3$ )
- ▶ Egzaktna forma funkcionala nije poznata
- ▶ Kohn, Sham:  $E[n] = E_{ne}[n] + E_{xc}[n]$
- ▶ Elektronska gustoća osnovnog stanja  $n_0$  minimizira ukupnu energiju osnovnog stanja  $E[n]$
- ▶ Hohenberg-Kohn varijacijski princip

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0$$

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

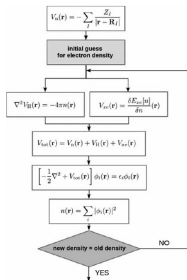
ZAKLJUČAK

REFERENCE

# KOHN-SHAM JEDNADŽBE

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

- ▶ Potencijal izmjene i korelacije  $V_{xc}(\mathbf{r})$
- ▶ Rješenja moraju biti samosuglasna



Slika 3: Shematski prikaz nalaženja rješenja Kohn-Sham jednadžbi. Preuzeto s [2].

UVOD

METODOLOGIJA

DFT

FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# FUNKCIONALNI

- ▶ Energija osn. st.  $E[n] = E_{ne}[n] + E_{xc}[n]$
- ▶  $E_{xc}[n]$  poznata  $\rightarrow V_{xc}(\mathbf{r})$ 
  - $\rightarrow$  rješavanje Kohn-Sham jednadžbi
  - $\rightarrow n(\mathbf{r})$
  - $\rightarrow$  energija osnovnog stanja
- ▶ Ispravan odabir  $E_{xc}[n]$

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT

FUNKCIONALNI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# Local Density Approximation(LDA)

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

- ▶ Semilokalni funkcionali  $E_{xc} = \mathcal{F}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$
- ▶ LDA
  - ▶  $E_{xc} = \mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$
  - ▶ Approx 1:  $E_{xc} = E_x + E_c$
  - ▶ Approx 2:  $n(\mathbf{r}) = n^{HEP}(\mathbf{r})$  - vrijedi u područjima gdje se  $n(\mathbf{r})$  sporo mijenja
  - ▶  $E_x^{HEP}[n]$  poznat analitički izraz,  $E_c^{HEP}[n]$  numerički



# General Gradient Approximation(GGA) i metaGGA

- ▶ Molekule  $\rightarrow n(\mathbf{r})$  nije uniformna  $\rightarrow E_{xc}[n] \neq E_{xc}^{HEP}$
- ▶ GGA
  - ▶ Uključi se ovisnost o  $\nabla n(\mathbf{r})$
  - ▶  $E_{xc}^{GGA} = \int_V f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$
- ▶ metaGGA - dodatno poboljšanje GGA
  - ▶ uključuje ovisnost o gustoći orbitalne kinetičke energije  $\tau(\mathbf{r}) = \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2$
  - ▶ Potencijal izmjene i korelacije postaje ovisan o orbitalnom gibanju

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT

FUNKCIONALI

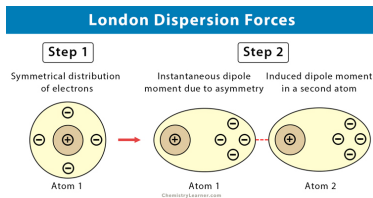
REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

- ▶ SCAN(**S**trongly **C**onstrained and **A**ppropriately **N**ormed **S**emilocal **D**ensity **F**unctional)
  - ▶ Interpolacija jednoorbitalnih i sporovarirajućih gustoća kin. en.
  - ▶ Parametar interpolacije  $\alpha = \frac{\tau - \tau_W}{\tau_{THEP}}$
  - ▶  $\alpha = 0$ (jednostruka kovalentna),  $\alpha \approx 1$ (metalna),  $\alpha \gg 1$ (slaba)
  - ▶ Numeričke nestabilnosti, guste rešetke za integraciju
- ▶ rSCAN
  - ▶ Regularizacija
  - ▶ Narušava ograničenja za metaGGA funkcionalne
- ▶  $r^2$ SCAN
  - ▶ Parametar interpolacije  $\bar{\alpha} = \frac{\tau - \tau_W}{\tau_{THEP} + \eta \tau_W}$ ,  $\eta = 10^{-3}$
  - ▶ Nema numeričkih nestabilnosti
  - ▶ Ne narušava pravila za metaGGA

- ▶ Maksimizacija preciznosti → dugodosežne interakcije
- ▶ Londonove disperzivne sile - privlačne
- ▶ DFT-D4 korekcija na energiju osnovnog stanja



Slika 4: Shematski prikaz nastanka Londonovih disperzivnih sila. Preuzeto s [3]

# Parametri DFT algoritma

- ▶ Vienna Ab Initio Simulation Package(VASP)
- ▶ Ulazne datoteke: POSCAR, POTCAR, INCAR
- ▶ Izlazne datoteke: OUTCAR
- ▶ Integracija preko 1. Brillouinove zone
- ▶ INCAR
  - ▶ KSPACING = 0.2 - mreža za integraciju
  - ▶ ISMEAR = 0 - Gaussijan umjesto step funkcije
  - ▶ SIGMA = 0.03 - varijanca
  - ▶ EDIFF =  $10^{-6}$  eV - prag razlike energija
  - ▶ ENCUT = 420 eV - prag energija valnih funkcija
  - ▶ ISPIN = 2 - spin polarizacija
  - ▶ MAGMOM - (broj Cu atoma) · 1.2 (broj svih ostalih atoma) · 0, početni magnetni momenti za svaki atom
  - ▶ METAGGA = R2SCAN

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

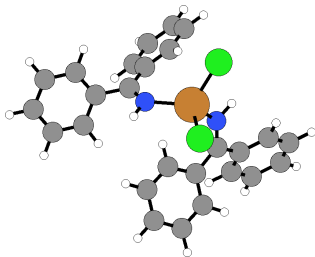
REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# REZULTATI

- ▶ Molekulu čine atomi Cu(1), C(26), H(22), N(2), Cl(2)
- ▶ Za neke strukture DFT algoritam nije konvergirao
  - ▶ Velika odstupanja u energiji
  - ▶ Necjelobrojna magnetizacija



Slika 5: Molekula čiji polimorfi tvore zadane strukture.

UVOD

METODO-  
LOGIJA

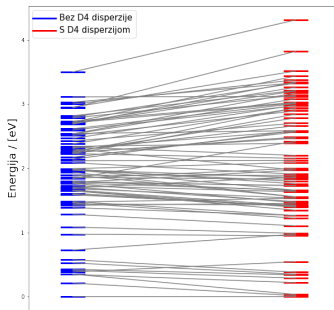
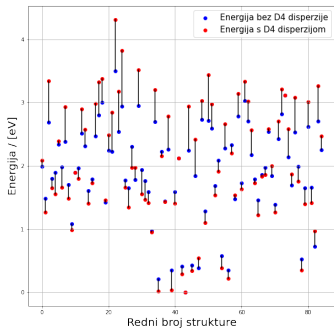
DFT  
FUNKCIONALNI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# REZULTATI



**Slika 6:** Prikaz relativne promjene pozicija struktura uključivanjem D4 disperzije. Referentna energija za skup energija bez D4 korekcije i za skup energija s D4 korekcijom je postavljena na najnižu vrijednost svakog od skupova.

UVOD

METODOLOGIJA

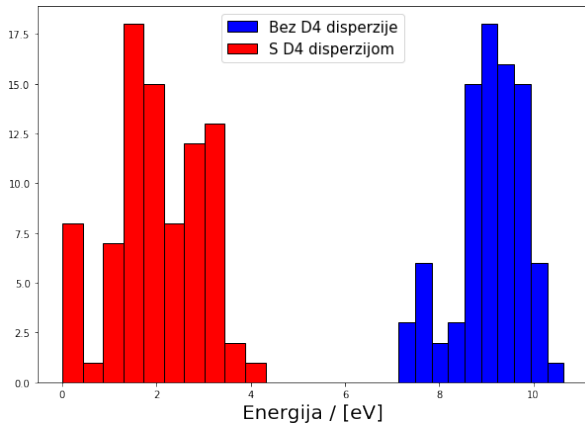
DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# REZULTATI



Slika 7: Histogram struktura po energijama. Energije su skalirane na najnižu energiju dobivenu uključivanjem D4 disperzije.

UVOD

METODOLOGIJA

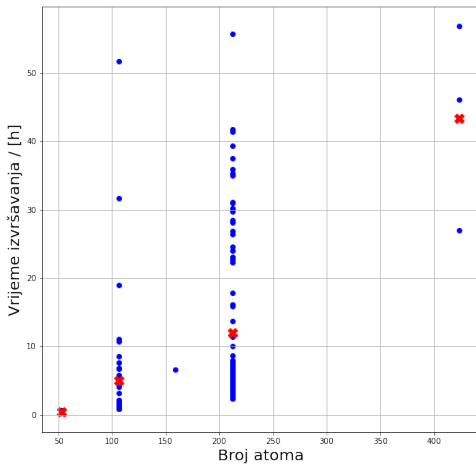
DFT  
FUNKCIONALNI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# REZULTATI



Slika 8: Ovisnost vremena izvršavanja o broju atoma u jediničnoj ćeliji strukture.

UVOD

METODOLOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE



# ZAKLJUČAK

- ▶ Korištenjem teorije funkcionala gustoće(DFT) rangirane su strukture po energiji osnovnog stanja pri  $T = 0K$
- ▶ Uključivanjem D4 disperzije napravljena je korekcija na energiju osnovnog stanja zbog dugodosežnih Londonovih interakcija
- ▶ DFT izračuni su računalno skupi za kompleksne strukture( $\sim N_e^3$ )
- ▶ Vibracijski doprinosi slobodnoj energiji
  - ▶ Strojno naučeni potencijal
  - ▶ Fononski doprinosi na  $T \neq 0K$

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

HVALA NA PAŽNJI!

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE

# Reference



<https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/initiatives/CSPBlindTests/>



Materials Modelling using Density Functional Theory, F. Giustino, Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, United Kingdom, 2014.



<https://www.chemistrylearner.com/chemical-bonds/london-dispersion-forces>

UVOD

METODO-  
LOGIJA

DFT  
FUNKCIONALNI

REZULTATI

ZAKLJUČAK

REFERENCE