VASP ile DFT'ye Giriş

Hande Toffoli

ODTÜ Fizik Bölümü

1 DFT'nin temelleri

2 DFT Hesaplarının Pratik Tarafı

3 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)

4 Bugünkü Uygulamalar

Çok Parçacıklı Hamiltonyen

- N_n çekirdekli ve N_e elektronlu bir atomik sistemin çok parçacıklı Hamiltonyeni şu şekilde yazılır:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N_e}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

  - İlk terim: Elektronik kinetik enerji
  - İkinci terim: Elektron-elektron etkileşimi (Coulomb)
  - Üçüncü terim: Çekirdek-elektron etkileşimi (Coulomb)

Dalga Fonksiyonundan Yük Yoğunluğuna

- Çok parçacıklı Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)$$

- Çok küçük sistemler dışımda çözümü imkansızdır.
- Yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (DFT): Dalga fonksiyonu yerine yük yoğunluğu kullanılır.

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N$$

Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT'nin teorik temelini, 1964 yılında yayımlanan Hohenberg-Kohn teoremleri oluşturur (Physical Review, 136 (3B): B864–B871).

- Verilen bir yük yoğunluğu, dış potansiyeli $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ birebir olarak belirler. Böylelikle toplam enerji yoğunluğun bir *fonksiyoneli* olarak yazılabilir.

$$E = E[n(\vec{r})]$$

- Enerjinin yük yoğunluğuna göre minimum değeri taban durumunun enerjisini verir. Bu değeri sağlayan yoğunluk ise taban durumu yoğunluğudur (n_0).

$$\left.\frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})}\right|_{n_0} = 0$$

Enerji Fonksiyoneli

$$E[n] = T_s[n] + \int v_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r})\, d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|}\, d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$$

- $T_s[n]$: Kinetik enerji
- $\int v_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r})\, d\vec{r}$: Dış potansiyel ile etkileşme.
- $\frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r} d\vec{r}'$: Hartree enerjisi
- $E_{\text{xc}}[n]$: Değiş-tokuş/korelasyon enerjisi

Kohn-Sham Yaklaşımı

Kinetik enerji teriminde bulunan ikinci türev, yoğunluğun açık bir ifadesi olarak yazılmasını engeller. Bunun yerine 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından önerilen ifadeye başvurulur.

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2.$$

Burada $\{\phi_i(\vec{r})\}$, formları daha sonra belirlenecek tek elektronlu orbitallerdir.

- Bu yaklaşımla kinetik enerji terimi şu şekilde yazılabilir:

$$T_s[n] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \int \phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r})\, d\vec{r}$$

Kohn-Sham Denklemleri

- Enerji fonksiyonelinin minimumumu sağlayacak olan Kohn-Sham orbitallerini belirleyen denklem sistemi şu şekilde yazılır:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r})\right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}),$$

- Burada V_{ext} dış potansiyeli tanımlar.
- V_{XC} ise kesin olmayacak şekilde ve ancak değişik yaklaşımlarla yazılabilen değiş-tokuş/korelasyon potansiyelidir.

Çok kullanılan XC yaklaşımları

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA):

- LDA, değişim-korelasyon enerji yoğunluğunu sadece yoğunluğun yerel değerine dayandırır:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{\mathrm{xc}}(n(\vec{r}))\, d\vec{r},$$

burada $\epsilon_{\mathrm{xc}}(n)$, homojen elektron gazı için değişim-korelasyon enerji yoğunluğunu temsil eder.

Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA):

- GGA, yoğunluğun gradyanını ($\nabla n(\vec{r})$) da hesaba katar:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))\, d\vec{r},$$

- $f(n, \nabla n)$: Değişim-korelasyon enerji yoğunluğunu tanımlayan fonksiyon.

1 DFT'nin temelleri

2 DFT Hesaplarının Pratik Tarafı

3 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)

4 Bugünkü Uygulamalar

Kristalde Ters Uzay ve Fourier Dönüşümü

- Ters uzay, kristal yapısındaki periyodik düzeni analiz etmek için kullanılan bir kavramdır.
- Bir fonksiyonun, ters uzaydaki karşılıkları Fourier dönüşümü ile elde edilir.

$$\tilde{f}(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}$$

- Kristalde, periyodik yapıya sahip bir fonksiyonun Fourier dönüşümü, yalnızca ters uzay vektörlerinin bir kesirli çarpanı olan $\vec{G}$ ile ifade edilir:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Ters Örgü (Reciprocal Lattice)

Ters kafes, katı hal fiziğinde periyodik yapılar içerisindeki dalga vektörlerini analiz etmek için kullanılan matematiksel bir yapıdır. $\vec{G}$ vektörlerinin kümesi olarak tanımlanır ve şu koşulu sağlar:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1.$$

Burada $\vec{R}$ kristalin atomlarını tasvir eden vektörlerdir. Doğrudan kafesin temel vektörleri $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ iken, ters kafesin temel vektörleri $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ şu şekilde tanımlanır:

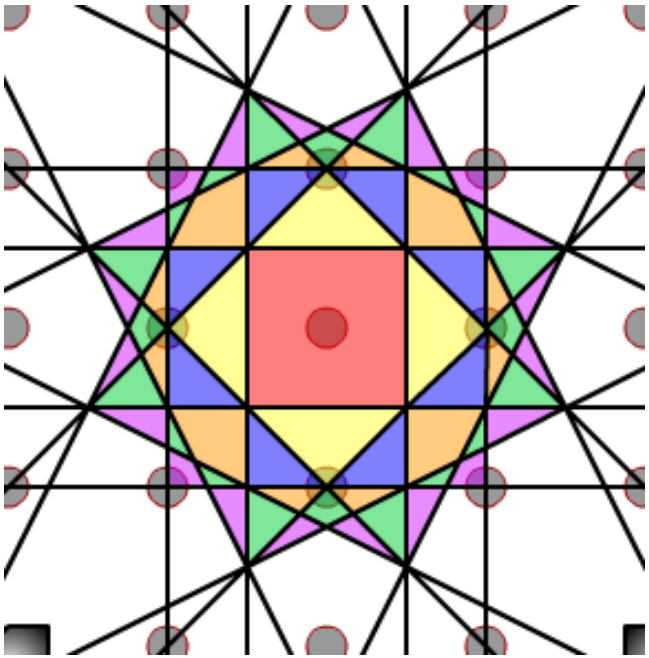
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.$$

Ters kafes vektörleri şu şekilde ifade edilebilir:

$$\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$

Brillouin Bölgesi

- Brillouin bölgesi, ters kafeste bir kafes noktasına en yakın olan noktaların oluşturduğu bölge olarak tanımlanır.
- İlk Brillouin bölgesi, ters kafeste bir kafes noktasını çevreleyen ve en yakın komşulara eşit mesafede olan düzlemlerle sınırlanır.



Bloch Teoremi

- Bir kristalde elektron dalga fonksiyonlarının, kristalin simetrisi nedeniyle periyodik olduğu ve aşağıdaki gibi yazılabileceği Bloch tarafından öne sürülmüştür.

$$\phi_{\mathrm{k}}(\mathrm{r}) = e^{i\mathrm{k}\cdot\mathrm{r}} u_{\mathrm{k}}(\mathrm{r})$$

  Burada:
  - $\phi_{\mathrm{k}}(\mathrm{r})$: Elektron dalga fonksiyonu,
  - $e^{i\mathrm{k}\cdot\mathrm{r}}$: Düzlem dalgası, kristalin simetrisini temsil eder,
  - $u_{\mathrm{k}}(\mathrm{r})$: Kristalin periyodik potansiyeline bağlı, periyodik bir fonksiyon ($u_{\mathrm{k}}(\mathrm{r}) = u_{\mathrm{k}}(\mathrm{r} + \mathrm{R})$),
  - k: Dalga vektörü.
- Bloch Teoremi, kristaldeki elektronların dalga fonksiyonlarının, kristalin periyodik yapısına uygun olarak periyodik olduğunu ve bu fonksiyonların her bir birim hücredeki simetrileriyle uyumlu olduğunu belirtir.

Düzlem Dalga Açılımı ve DFT

- Kohn-Sham denklemlerini lineer cebirsel bir ifadeye çevirmek için baz fonksiyonu açılımı yapılır.
- Kristaller için, periodik yapılarından dolayı, düzlem dalgalar tercih edilir.

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{i\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

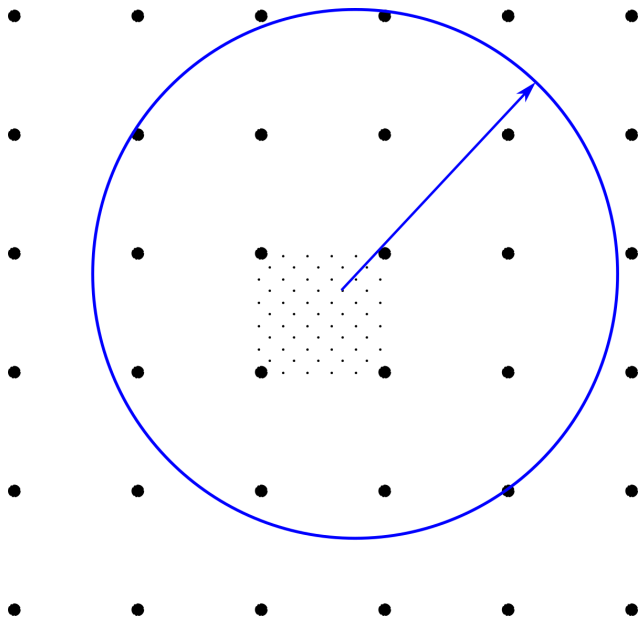
- Bloch teoremindeki $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ fonksiyonunun düzlem dalga açılımı:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

- Kohn-Sham orbitallerin düzlem dalga açılımı:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} u_{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

Düzlem Dalga Genişlemesinde Kesme Enerjisi



- Düzlem dalgalarının sayısını sınırlayan parametre E_{cut}.

$$\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut}$$

- Bu, ters uzayda bir küre ile temsil edilir. k_{cut}, bu kürenin yarıçapını belirler.
- Bu kesme değeri arttıkça, hesaplamalar daha doğru hale gelir, ancak aynı zamanda hesaplama maliyeti de yükselir.

Monkhorst-Pack Örgüsü

Brillouin Bölgesi Örneklemesi

DFT hesapları sırasında Brillouin bölgesi üzerinde birtakım integrallerin alınması gereklidir.

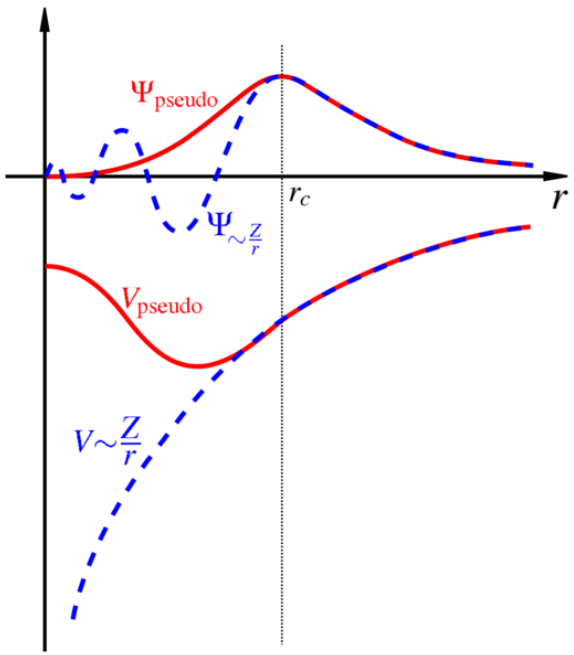
$$\int \epsilon(\vec{k}) d\vec{k} \approx \frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k} \in \mathrm{BZ}} f(\vec{k})$$

- Monkhorst-Pack metoduna göre $\vec{k}$-noktaları şu şekilde tanımlanır:

$$\vec{k}_{n_1,n_2,n_3} = \sum_{i}^{3} \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i$$

  - $n_i = 1, 2, \ldots, N_i$,
  - N_i, ters kafesin $\vec{b}_i$ yönündeki bölünme sayısını ifade eder.
- Bu noktaların sayısı simetrilerden dolayı daha da azaltılabilir.

Pseudopotansiyeller



Çekirdek-Elektron Etkileşmesi

Çekirdeğin sertçe eksi sonsuza giden potasiyelinin yerine bir model potansiyel konur.

- Çekirdek yakınındaki hızlı salınımları ortadan kaldırır.
- Yalnızca değerlik elektronları açıkça hesaplanır.

$$V_{\text{pseudo}}(r) = \begin{cases} V_{\text{core}}(r) & r \leq r_c, \\ V_{\text{valence}}(r) & r > r_c, \end{cases}$$

burada r_c, çekirdek bölgesini tanımlayan kesme yarıçapıdır.

PAW (Projected Augmented Wave) Yöntemi

PAW yöntemi, yumuşak bir pseudopotansiyel dalga fonksiyonundan tam elektron dalga fonksiyonunu doğru bir şekilde yeniden inşa eder.

- Toplam dalga fonksiyonu şu şekilde oluşturulur:

$$\phi(\vec{r}) = \phi^{\mathrm{PS}}(\vec{r}) + \sum_i \left(\phi_i^{\mathrm{AE}}(\vec{r}) - \phi_i^{\mathrm{PS}}(\vec{r})\right)\langle p_i|\phi^{\mathrm{PS}}\rangle.$$

- $\phi_i^{\mathrm{AE}}(\vec{r})$: Tam elektron parçacık dalgaları.
- $\phi_i^{\mathrm{PS}}(\vec{r})$: Pseudopotansiyel parçacık dalgaları.
- $p_i(\vec{r})$: Çekirdek bölgesinde yerelleşmiş projektör fonksiyonları.

DFT'de Elektronik Minimizasyon

Hedef: Kohn-Sham toplam enerjisini minimize etmek:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \tag{1}$$

burada:

- $T_s[\rho]$: Kohn-Sham kinetik enerjisi,
- $E_{\text{ext}}[\rho]$: Harici potansiyel enerjisi,
- $E_{\text{H}}[\rho]$: Hartree enerjisi,
- $E_{\text{xc}}[\rho]$: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi.

Adımlar:

1. Başlangıç yoğunluğu $\rho^{(0)}$ tahmin edilir.
2. Kohn-Sham denklemleri çözülerek yeni dalga fonksiyonları ve yoğunluk hesaplanır:
$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}),$$
3. Toplam enerji bir önceki iterasyondan farklı olmayana kadar iterasyon yapılır.

Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu, bir sistemin toplam enerjisini minimize etmek için atomların pozisyonlarının ayarlanması sürecidir.

- Sistemin toplam enerjisini E_{total} minimize eden atomik konumları bulmak:

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial \mathrm{R}_I} = 0,$$

burada R_I, I atomunun konum vektörüdür.

  - İlk atomik geometri tahmini yapılır.
  - Kuvvetler $-\nabla_{\mathrm{R}_I} E_{\text{total}}$ hesaplanır.
  - Atomik konumlar kuvvetlere göre güncellenir:

$$\vec{R}_I^{(n+1)} = \vec{R}_I^{(n)} + \Delta \vec{R}_I,$$

  - Kuvvetler toleransın altına düşene kadar iterasyon yapılır.

Hellman-Feynman Teoremi

Bir parametre λ'ya bağlı bir Hamiltonyen için:

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle,$$

toplam enerjiye göre türev şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle\psi(\lambda)|\frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda}|\psi(\lambda)\rangle.$$

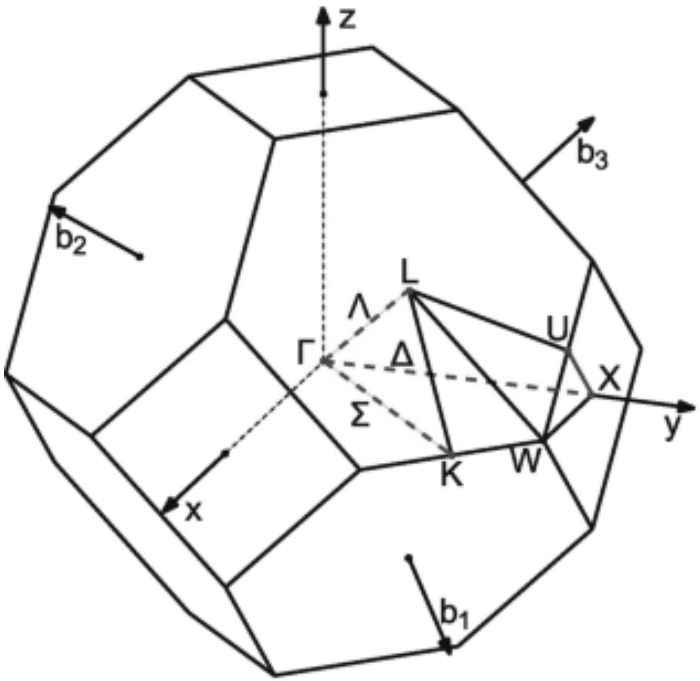
Geometri Optimizasyonunda Kuvvetler: Atomlar üzerindeki kuvvetler:

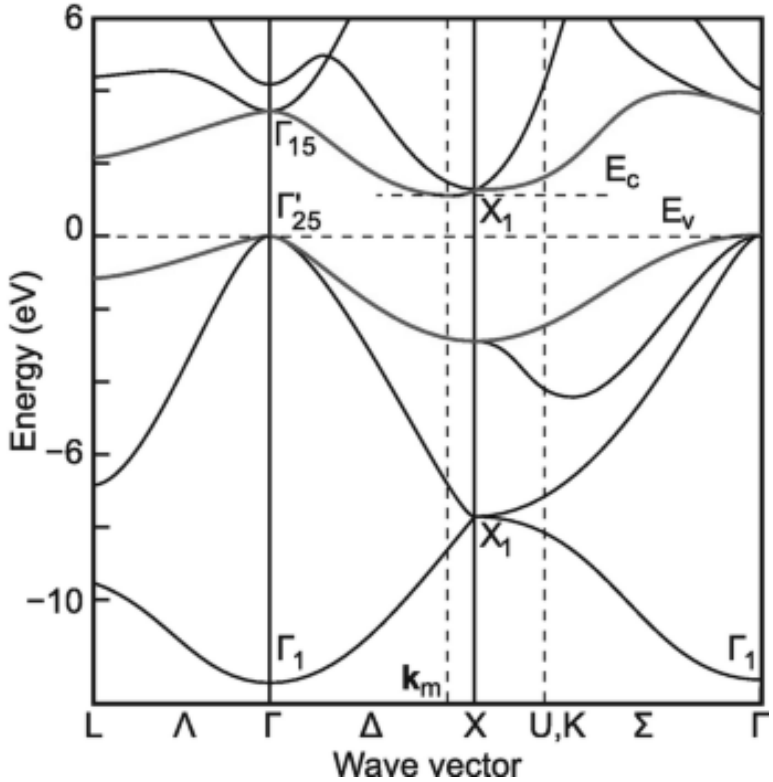
$$\mathrm{F}_I = -\frac{\partial E_{\mathrm{total}}}{\partial \mathrm{R}_I}. \tag{2}$$

Hellman-Feynman teoremi, bu kuvvetlerin elektronik dalga fonksiyonunun doğrudan katkısıyla hesaplanabileceğini gösterir.

Bant Yapısı

- Enerji özdeğerlerini, dalga vektörünün $\vec{k}$ fonksiyonu olarak hesaplayın
- Elektronik özelliklerin anlaşılması için gereklidir.





1 DFT'nin temelleri

2 DFT Hesaplarının Pratik Tarafı

3 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)

4 Bugünkü Uygulamalar

VASP yazılımı

- Fortran ile yazılmış paralı lisansla dağıtılan yazılım.
- Ultrasoft ya PAW pseudopotansiyeller
- Düzlem dalga açılımı
- LDA, GGA, Hibrid fonksiyoneller
- DFT-ötesi metodlar
- Band yapısı, durum yoğunluğu gibi analiz metodları
- Moleküler dinamik hesapları

VASP ile temel hesap

- Minimal bir toplam enerji hesabı için dört adet dosya gereklidir.
  - `INCAR`: Hesabın parametreleri
  - `POSCAR`: Simülasyon hücresi, atomik pozisyonlar
  - `POTCAR`: Pseudopotansiyel dosyası (VASP portalından alınıyor)
  - `KPOINTS`: Monkhorst-Pack örgüleri
- Yine minimal bir hesabın bellibaşlı çıktı dosyaları ise şöyledir.
  - `OUTCAR`: Hesap ile ilgili ayrıntılı bilgi
  - `OSZICAR`: Hesap ile ilgili özet bilgi
  - `XDATCAR`: Pozisyonların hesap süresince değişimi
  - `WAVECAR`: Kohn-Sham orbitalleri
  - `CHGCAR`: Yük yoğunluğu
  - `vasprun.xml`: XML formatında tüm çıktı bilgisi

TRUBA'da VASP çalıştırma

- VASP açık lisanslı bir yazılım olmadığı için öncelikle kendi lisansınızı temin edip, yazılımı derlemeniz gereklidir.
- Daha sonra oluşturduğunuz bir `SLURM` betiği ile işi hesaplama sırasına gönderebilirsiniz.
- Hesap sonrası elde ettiğiniz sonuçları görüntülemek için yerel bilgisayar sistemine getirerek inceleyebilirsiniz.
- Hesaplar için gerekli olan parametrelerle ilgili açıklamalara `https://www.vasp.at/wiki/` sayfasından ulaşılabilir.
- ÖNEMLİ! 1 Aralık 2024 itibarıyla tüm hesapların ARF kümesine taşınması gerekmektedir.

1 DFT'nin temelleri

2 DFT Hesaplarının Pratik Tarafı

3 Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)

4 Bugünkü Uygulamalar

Uygulamalar

- Uygulama 1: FCC Au örgü sabiti hesabı
- Uygulama 2: Elmas Si band yapısı hesabı
- Uygulama 3: FCC Fe manyetizasyon hesabı
- Uygulama 4: Geometrik optimizasyon demo
- Uygulama 5: Ab Initio MD demo