

# Liela mēroga kvantu ķīmijas skaitļošana

Sergejs Piskunovs

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Eiropas Sociālā fonda projekts

“Datorzinātnes pielietojumi un tās saiknes ar kvantu fiziku”

Nr.2009/0216/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/044

# Kvantu ķīmijas aprēķini

- Punktveida defekti BN nanocaurulēs, GTF, 60 atomi
- $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  geterointerfeiss, GTF, 83 atomi
- $\text{O}_2/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3(001)$ , GTF, 98 atomi
- Punktveida defekti UN (001), PV, 160 atomi
- CNT ar Ni pavedienu, GTF, 250 atomi
- $\text{SrTiO}_3$  nanocaurules, GTF, 480 atomi
- Dopēti  $\text{TiO}_2$  nanocaurules, GTF, 648 atomi

# Periodiskie robežnosacījumi

- Periodiskām kristāliskām struktūrām (cietvielām) uzlikti cikliskie Borna-Karmana robežnosacījumi:
  - Tilpuma kristāliskā fāze (3D) –  $xyz$  virzienos
  - Virsmas, plāksnes (2D) –  $xy$  virzienos
  - Polimēri, nanocaurules (1D) –  $x$  virzienā
- Blīvuma funkcionāļa teorijas robežās risinām Kona-Šema (Šrēdingera) vienādojumu.

# Aprēķinu metode

- Kona-Šema vienādojumu skaitliskais risinājums:
  - (Re)konstruēt  $\|H\|$
  - Furjē transformācija  $\|H\| \rightarrow \|H^k\|$
  - Risināt matricas (sekulāro) vienādojumu:
$$H^k C^k = S^k C^k E^k \quad (\|H^k\| \text{ diagonalizācija})$$
  - Aprēķināt  $E_f$ , (re)konstruēt blīvuma matricu  $\|P\|$
  - Atkārtot līdz SCF ir pabeigts

# Sekulārais vienādojums

- Aprēķināt matricas elementus:

$$H_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mu}^{\mathbf{k}} | \hat{H} | \phi_{\nu}^{\mathbf{k}} \rangle \quad \text{un} \quad S_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mu}^{\mathbf{k}} | \phi_{\nu}^{\mathbf{k}} \rangle$$

- Risināt  $H^{\mathbf{k}}C^{\mathbf{k}} = S^{\mathbf{k}}C^{\mathbf{k}}E^{\mathbf{k}}$ , kur:

– Diagonāla matrica  $E^{\mathbf{k}}$  satur īpašvērtības  $\varepsilon_i^{\mathbf{k}}$ ,

– Kolonnas matrica  $C^{\mathbf{k}}$  satur kristāliskos orbitālos koeficientus:

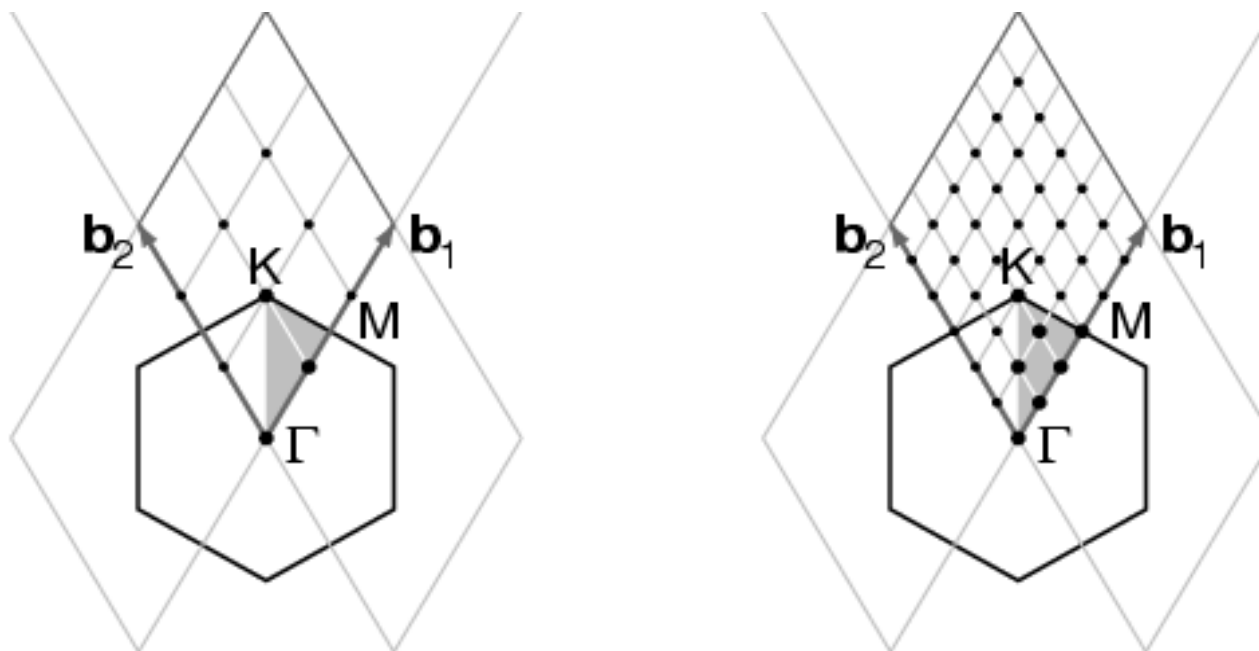
$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu=1}^p c_{\mu i}^{\mathbf{k}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k})$$

Bloha funkcijas  $\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ , savienotas ar atšķirīgiem  $\mathbf{k}$ -punktiem pirmajā BZ, piederas atšķirīgiem nesaīsināmiem attēlojumiem vienelektrona Hamiltonianas grupai ...

# Risinājuma faktORIZĒšana

- ... Iespējams faktORIZĒt (factorize) Kona-Šema vienādojuma risinājumu atsevišķi katram k-punktam;
- Mūsdienu paralelizācijas algoritmi ļauj veikt  $\|H^k\|$  diagonālizēšanu katram k-punktam atsevišķi uz sava CPU kodola;
- Pareiza **BZ diskretizācija** ļauj veikt efektīvu skaitļošanu!

# Nesaīsināmās BZ iztveršana



2D grafīts: Apgrieztais režģis (rombs), pirmajā BZ (sešstūris), pirmās BZ nesaīsināmā daļa (pelēkais trīsstūris).

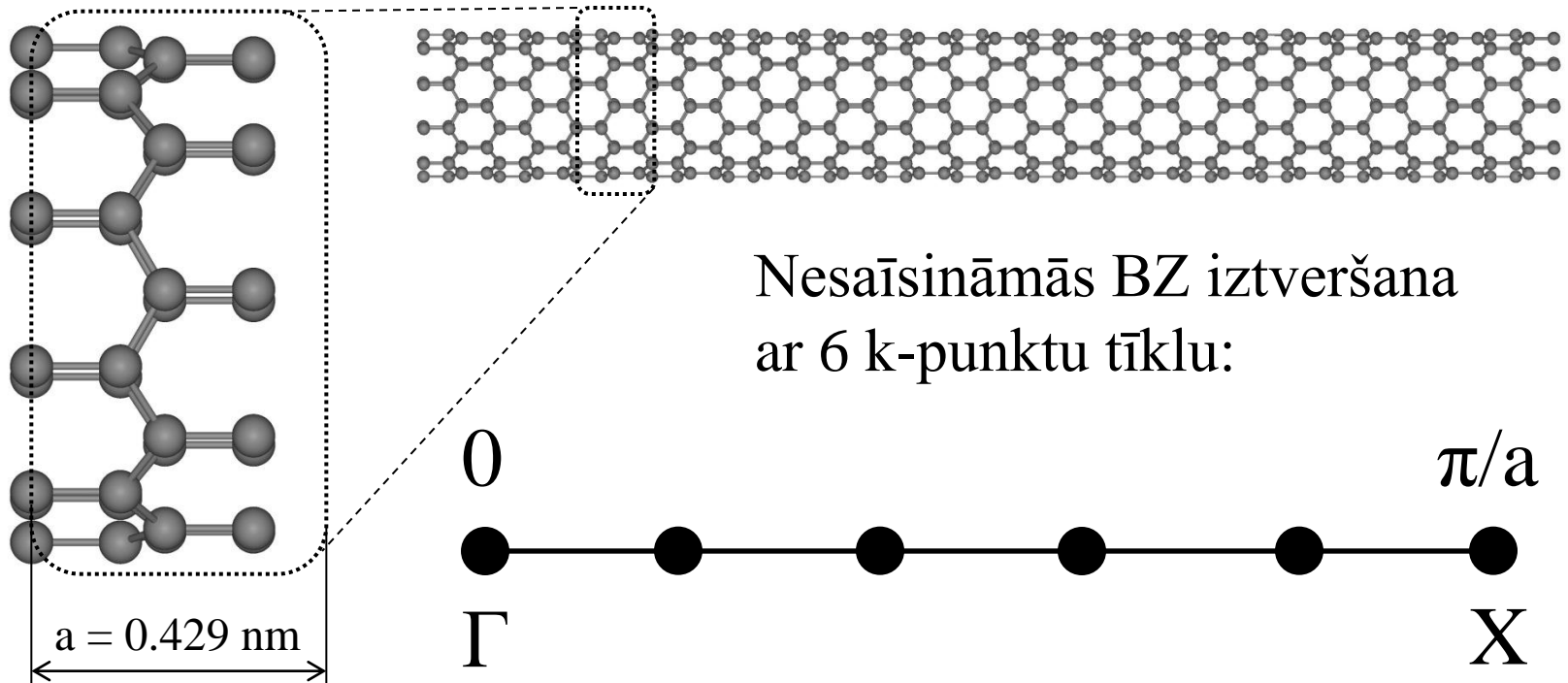
- (kreisais) iztveršana ar  $3 \times 3$  Paka-Monhorsta tīklu  $\rightarrow$  3 CPU kodolu
- (labais) iztveršana ar  $6 \times 6$  Paka-Monhorsta tīklu  $\rightarrow$  7 CPU kodolu

Biezāks k-punkta tīkls – uzticams aprēķins!

# BZ iztveršana 1D struktūrām

1D struktūras pirmā nesaīsināmā BZ ir nogrieznis  $[0, \pi/a]$ , kur  $a$  ir translācijas vektora garums.

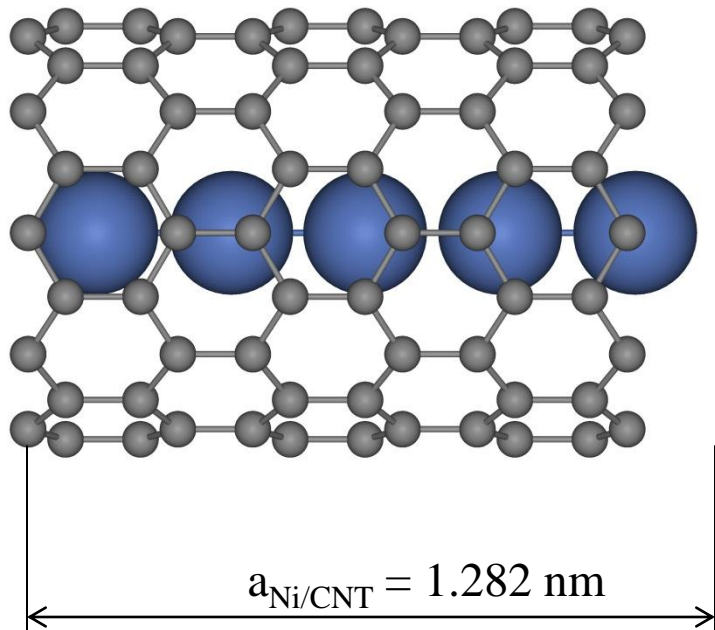
CNT(10,0),  $a = 0.429$  nm, 40 atomi elementāršūnā, pusvadītājs:





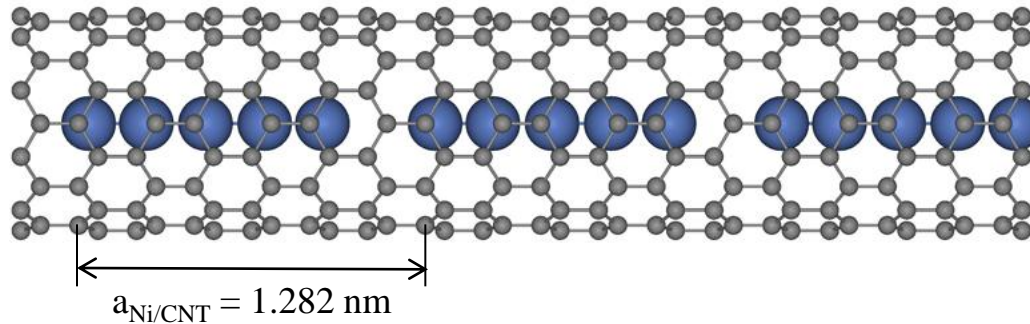
# CNT(10,0) ar Ni pavedienu

Ni-Ni distance (translācijas vektora garums) Ni pavedienam vākumā  $a_{\text{Ni-Ni}} = 0.225 \text{ nm}$ , CNT(10,0)  $a_{\text{CNT}} = 0.429 \text{ nm}$ . Lai uzliktu periodiskos robežnoteikumus ir jāpalielina  $a_{\text{Ni-Ni}}$  vismaz  $\sim 5$  reizes un  $a_{\text{CNT}} \sim 3$  reizes. Jaunai elemntāršūnai:  $a_{\text{Ni/CNT}} = 1.282 \text{ nm}$ , 125 atomi:

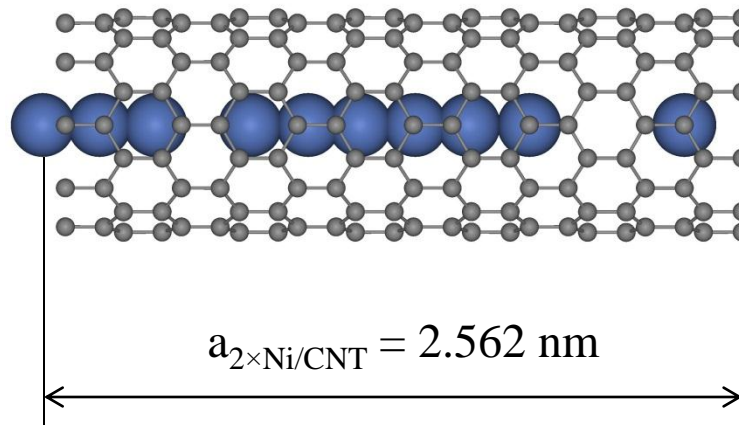


# Ni klasterizācija Ni/CNT(10,0)

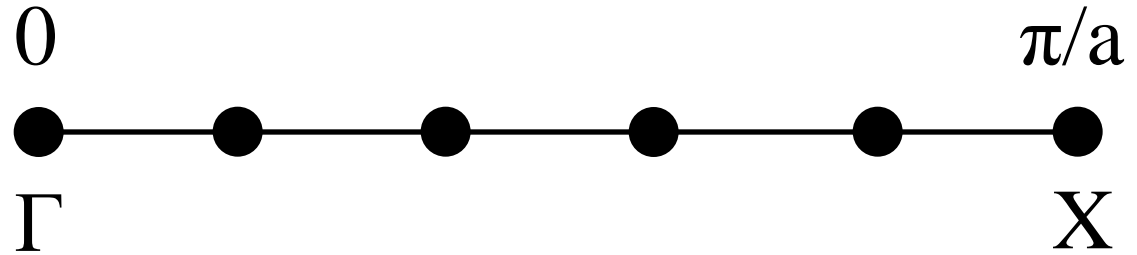
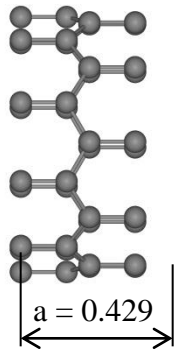
- Ni/CNT(10,0) tiek novērota klasterizēšanas tendence:



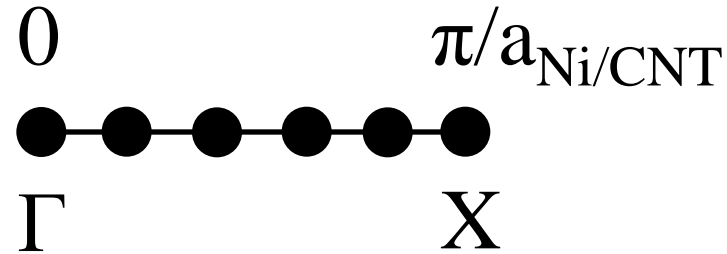
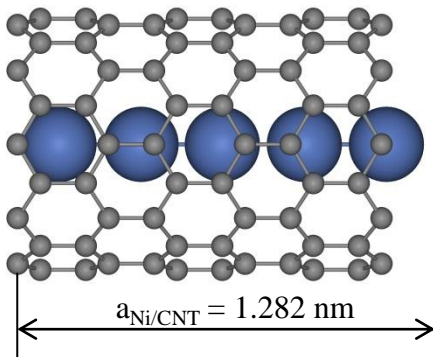
- Lai izpētītu šo efektu nepieciešama dubulta elementāršūna:



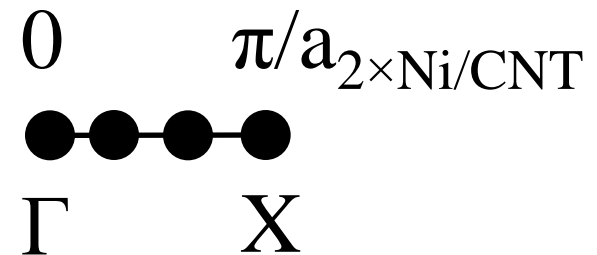
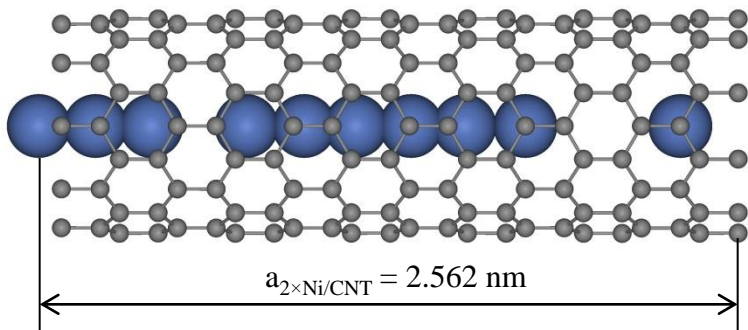
# Nesaīsināmās BZ iztveršana Ni/CNT(10,0)



40 atomi, pusvadītājs, 6 k-punkti, 6 CPU

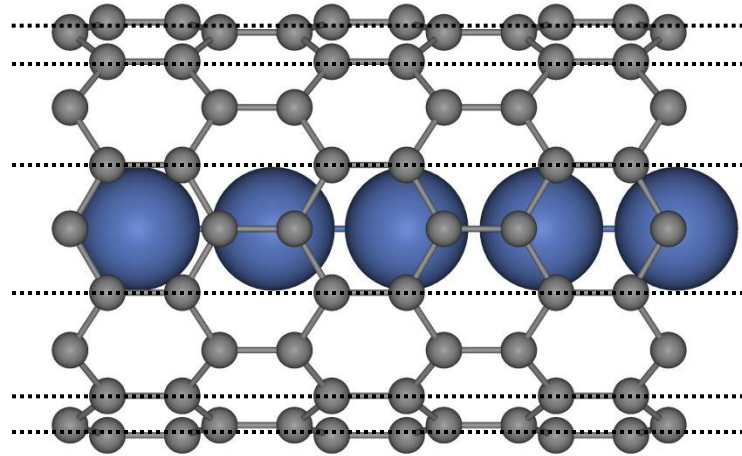
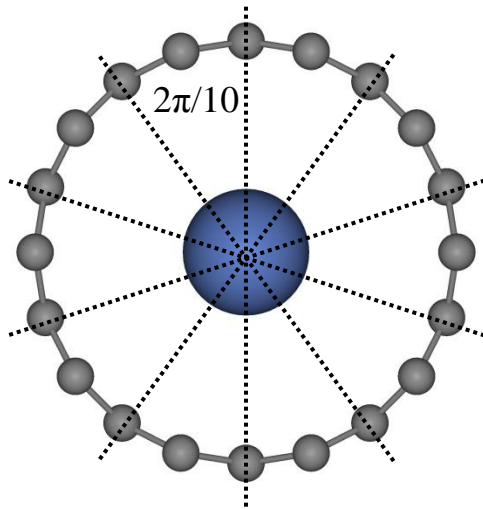


125 atomi, vadītājs, 6 k-punkti, 6 CPU



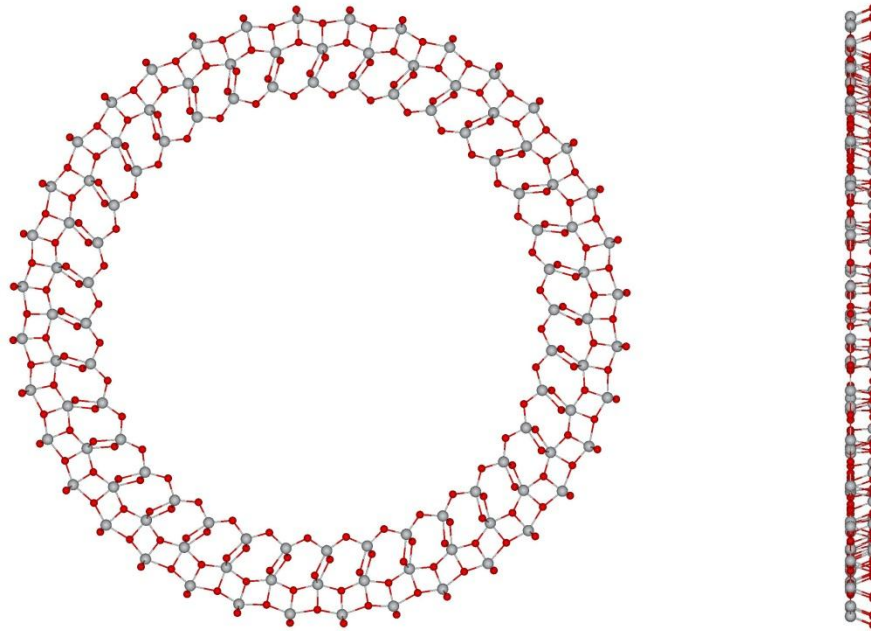
250 atomi, vadītājs, 4 k-punkti, 4 CPU

# Rototranslācijas simetrijas operācijas



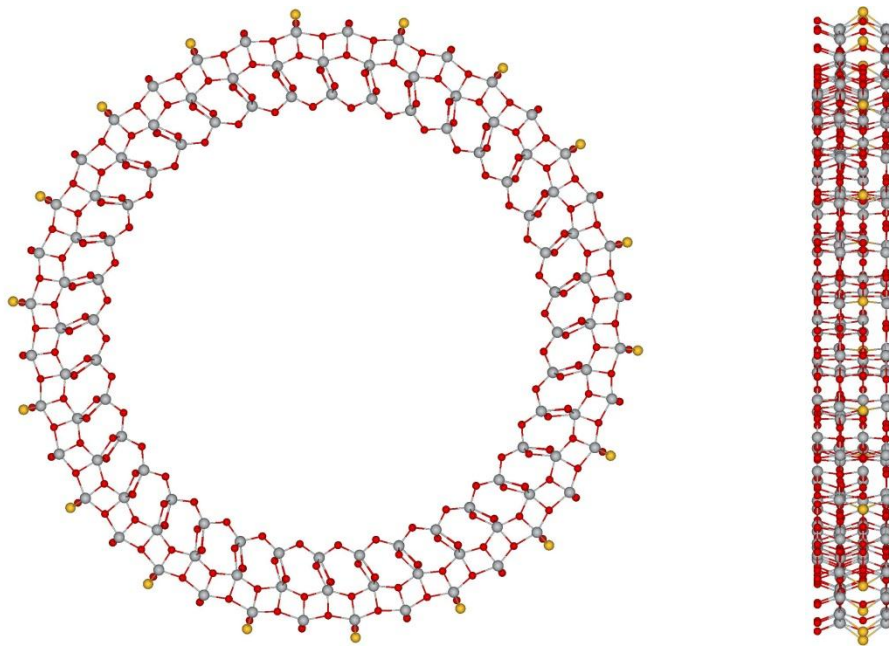
- Ni/CNT(10,0) pieejama 10 kārtas rotācijas ass,
- Translācijas komponenta nav noteikta,
- No 125 tikai 17 atomi pieder elementāršūnas nesaīsināmai daļai,
- Bloha funkcijas, konstruētas 5 Ni un 12 C atomiem, tiek izmantotas  $||H^k||$  diagonalizācijai uz 6 k-punktiem!

# TiO<sub>2</sub> nanocaurule



- 9-slāņu (001) TiO<sub>2</sub> anatasa (0,36) nanocaurule ir enerģētiski visstabilākā,  $a_{NT} = 0.759$  nm,
- 36 kārtas rotācijas ass,
- No 324 tikai 9 atomi pieder elementāršūnas nesaīsināmai daļai,
- Pusvadītājs,  $\|H^k\|$  diagonalizācija uz 6 k-punktiem.

# TiO<sub>2</sub> nanocaurule ar sēra piemaisījumu



- 9-slāņu (001) TiO<sub>2</sub> anatasa (0,36) nanocaurule dopēta ar sēru. Defekta koncentrācija 8%, 2×2 palielināta elementāršūna,
- 18 kārtas rotācijas ass,
- 36 atomi no 648 pieder elementāršūnas nesaīsināmai daļai,
- Pusvadītājs,  $\|H^k\|$  diagonalizācija uz 4 k-punktiem.

# Secinājumi

Efektīviem lielmēroga kvantu ķīmiskiem aprēķiniem no pirmajiem principiem svarīgi:

- Kārtīga nesaīsināmā BZ iztveršana;
- $k$ -punktu skaits līdzīgs CPU kodolu skaitam paralēlai skaitļošanai;
- Punktu simetrijas operācijas nozīmīgi samazina skaitļošanas prasības.

Paldies par uzmanību!