



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Υπολογιστική μελέτη από
Πρώτες Αρχές του
υπεραγωγού $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μαδέση Ιωάννη

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
17 Ιουλίου 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Υπολογιστική μελέτη από Πρώτες Αρχές του Υπεραγωγού $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μαδέση Ιωάννη

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από τη τριμελή εξεταστική επιτροπή

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Λεωνίδας Τσέτσερης
Επ.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ιωάννης Ράπτης
Αν.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Μάιος 2015

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2013-2015, στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ευθύμιο Λιαροκάπη, όχι μόνο για την εμπιστοσύνη που επέδειξε αναθέτοντας μου το παρόν θέμα, αλλά και για την βοήθεια που παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και την υπομονή που επέδειξε. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ.Θεόδωρο Τζούρο για την παροχή των υπολογιστικών συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτέλεση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την υποστήριξή του, σε αυτή τη διπλωματική εργασία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και τους φίλους μου, Ντρέκη Κωνσταντίνο, Σούλη Μαρία, Χατζηδογιαννάκη Βασιλεία και Μοτάκη Παύλο μεταξύ άλλων, για τη συμπαράσταση,την πίστη και την βοήθειά τους.

Περίληψη

Η μέθοδος DFT - Density Functional Theory αποτελεί μια κβαντομηχανική μέθοδο μοντελοποίησης για την προσέγγιση των ηλεκτρονιακών δομών Συστημάτων Πολλών Σωμάτων. Η βασική ιδέα και παράλληλα η αυτολεξεί μετάφραση της μεθόδου είναι Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας, ότι δηλαδή οι ιδιότητες ενός συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν υπολογίζοντας τη χωρική πυκνότητα των ηλεκτρονίων στο χώρο της Θεμελιώδους Κυψελίδας ενός κρυσταλλικού υλικού.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία γίνεται χρήση του υπολογιστικού πακέτου Wien2K™, ενός δημοφιλούς πρόγραμμά υπολογισμού κρυσταλλικών ιδιοτήτων, βασισμένο στη μέθοδο LAPW+LO. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) για τιμές του $x = 0, 1/2, 1$.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια επεξήγηση των θεωριών που χρησιμοποιούνται στην Υπολογιστική Χημεία σε μια χρονολογική σειρά. Αναπτύσσεται η εξέλιξη τους και το πως διαμορφώθηκαν μέχρι τη σημερινή τους μορφή. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στο υπό μελέτη υλικό. Περιγράφεται η δομή του καθώς και οι συσχετισμοί που παρουσιάζονται μεταξύ των δομικών του χαρακτηριστικών και φυσικών ιδιοτήτων. Παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονιακής δομής και τέλος γίνεται ανάλυση των φωνονικών του χαρακτηριστικών για κάθε φάση του. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται η περιγραφή του κώδικά του Wien2K™ και των επιμέρους προγραμμάτων που τον αποτελούν. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που εκτελέστηκαν και χωρίζονται σε τέσσερα μέρη. Αρχικά γίνονται υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής με ποιοτική σύγκριση αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια ποσοτική σύγκριση αποτελεσμάτων των υπολογισμών Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου (EFG). Στο τρίτο μέρος γίνεται υπολογισμός των φωνονίων του υλικού ο οποίος συγκρίνεται τόσο με θεωρητικά όσο και με πειραματικά δεδομένα. Παράλληλα παρουσιάζεται και μια τεχνική η οποία επιτυγχάνει μείωση του χρόνου υπολογισμών που αγγίζει το 50 %. Στο τελευταίο μέρος γίνεται υπολογισμός φωνονίων μεγάλης κλίμακας στο σιδηροελαστικό $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ με σκοπό τη αξιολόγηση της παραπάνω μεθόδου. Στο πέμπτο

κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα. Τέλος στο παράρτημα υπάρχει οδηγός εγκατάστασης του προγράμματος, καθώς αναλυτική περιγραφή του κώδικα που γράφτηκε για την εκτέλεση των φωνονικών υπολογισμών.

Abstract

The DFT - Density Functional Theory is a Quantum Mechanical modelling method for the calculation of electron structure for the Many-Body problem. The basic idea behind this is that the properties of a system can be identified by calculating the density of the electrons in the Unit Cell of a crystal.

In this Master's Thesis, the Wien2K[™] computational package is put in use, being a very popular code for the calculation of crystal properties, that applies the LAPW+LO method. The main material to be studied is the High Temperature Super Conductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), for $x = 0, 1/2, 1$.

In the first chapter the basic theories that are put in use in Computational Chemistry are explained in a chronological order. Their evolution along with how they stood up to their final form is being developed. In the second chapter the material to be studied is being introduced. Its structure is being described along with the correlations between its structural characteristics and its physical properties. The characteristics of its electronic structure are presented and finally an analysis on the phonons that are exhibited in each phase. The third chapter is a description of the Wien2[™] and the individual programs that make it up. In the fourth chapter the results of the performed calculations are presented and it is divided in four parts. Initially there are the electronic structure calculations along with qualitative comparison results. Then a quantitative comparison of results of calculations on Electric Field Gradient (EFG) is being presented. The third part is the phonon calculation results which are compared with both theoretical and experimental data. At the same time a new technique for the deduction of computational time is introduced. The last part is a large scale phonon calculation on the ferroelastic $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ for the evaluation of the aforementioned technique. In the fifth and last chapter conclusions are presented. Finally in the annex there is a detailed installation guide along with the script developed for the phonon calculations.

Περιεχόμενα

Κατάλογος Σχημάτων	x
Κατάλογος Πινάκων	xii
1 Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας (Density Functional Theory)	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Η έννοια του συναρτησοειδούς	1
1.3 Αυτοσυνεπές Πεδίο - Self-Consistent Field	3
1.4 Αυτοσυνεπές Πεδίο σε συστήματα ηλεκτρονίων	5
1.5 Η αναπαράσταση της ενέργειας στην Υπολογιστική Χημεία	6
1.6 Συναρτησοειδή Υπολογισμού Ενεργειών	8
1.7 Θεωρία Kohn-Sham	13
1.8 Μορφές των υπό μελέτη συναρτησοειδών	22
2 Ο υπεραγωγός $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	29
2.1 Βασικές ιδιότητες του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	30
2.2 Ανάλυση συμμετρίας των $k = 0$ τρόπων της δομής $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	36
3 Εφαρμογή Wien2K™	42
3.1 Αρχή Λειτουργίας	42
3.2 Οι μέθοδοι APW πλήρους δυναμικού	45
3.3 Wien2K Program Flow+variables	52
4 Πειραματική εφαρμογή	61
4.1 Γενικοί υπολογισμοί - Bandstructure - Fermi Surfaces	61
4.2 Μετρήσεις Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου	75
4.3 Υπολογισμοί φωνονίων	85
4.4 Υπολογισμοί φωνονίων στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92
4.5 Υπολογισμοί φωνονίων στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	102
4.6 Υπολογισμοί φωνονίων στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	109

4.7 Υπολογισμοί φωνονίων στο σιδηροελαστικό Sb_5O_7I - Αξιολόγηση τεχνικής extrapolation	112
5 Συμπεράσματα - Προοπτικές	121
A' Εγκατάσταση του προγράμματος Wien2K™	123
A.1 Προετοιμασία Υπολογιστή	125
A.2 Εγκατάσταση του Wien2K™	131
B' Περιγραφή του Shell script που κατασκευάστηκε.	137
B.1 Περιγραφή της διαδικασίας φωνονικών υπολογισμών	138
B.2 Δομή αρχείων - Αρχική κατάσταση υπολογισμών	140
B.3 Script A - Αρχικοποίηση υπολογισμών	142
B.4 Script B - Εκτέλεση υπολογισμών	143
B.5 Script C - Επεξεργασία αποτελεσμάτων	148
Γ' Βιβλιογραφία	151

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Η εξέλιξη και κατηγοριοποίηση των μεθόδων κβαντικής χημείας.	8
1.2	Υπολογιστικός κύκλος Αυτο-συνεπούς Πεδίου	20
1.3	Παράγοντες ενίσχυσης F_X ως συναρτήσεις της ανηγμένης βαθμίδας s	26
2.1	Χαρακτηριστικές δομές του YBCO	30
2.2	Η εξάρτηση των (a) πλεγματικών σταθερών και (b) ενδοατομικών δεσμών από τη συγκέντρωση του οξυγόνου.	31
2.3	Εξάρτηση της θερμοκρασίας T_c από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.	32
2.4	Διάγραμμα φάσεων του $YBa_2Cu_3O_x$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου.	33
2.5	Σχηματισμός της ηλεκτρονικής δομής των CuO_2 επιπέδων.	34
3.1	Υπολογισμός συντελεστών βαρύτητας έκαστου k -σημείου	44
3.2	Διαμέριση του χώρου σε (I) Σφαίρες γύρω από τα άτομα και, (II) η ενδιάμεση περιοχή	46
3.3	Η βελτίωση με τη χρήση του όρου $u_l(r)$	48
3.4	Ομαδοποίηση Τροχιακών	49
3.5	Σειρά υποπρογραμμάτων στο Wien2K™	53
4.1	Πειραματική διάταξη ARPES	62
4.2	Μετρήσεις ARPES στο υλικό Sr_2RuO_4	63
4.3	Ενεργειακές ζώνες όπως βρέθηκαν από τους Pickett και Cohen, για το $YBa_2Cu_3O_7$	64
4.4	Ενεργειακές ζώνες όπως υπολογίστηκαν, για το $YBa_2Cu_3O_7$	65
4.5	Η επιφάνεια Fermi του $YBa_2Cu_3O_7$ για κάθε k_z σε προβολή στο $k_z = 0$ επίπεδο	66
4.6	Η επιφάνεια Fermi του $YBa_2Cu_3O_7$ σε στερεοσκοπική προβολή.	66
4.7	Ενεργειακές ζώνες όπως βρέθηκαν[26, 28], για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$	67
4.8	Ενεργειακές ζώνες όπως υπολογίστηκαν, για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$	68

4.9	Εξέλιξη της επιφάνειας Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ εφαρμόζοντας μικρές μετατοπίσεις ΔE_F γύρω από την υπολογισμένη τιμή. . . .	69
4.10	Εξέλιξη της προβολής της επιφάνειας Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ εφαρμόζοντας μικρές μετατοπίσεις ΔE_F γύρω από την υπολογισμένη τιμή.	70
4.11	Τύποι Αντισηρομαγνητικής διάταξης	71
4.12	Υπολογισμένη μαγνητική δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ με το x να τείνει στο 0.0.	72
4.13	Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ για τις τρεις δυνατές σιδηρομαγνητικές διατάξεις του Cu2.	73
4.14	Ενεργειακές ζώνες, όπως υπολογίστηκαν για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	74
4.15	Σύγκριση χρόνων για κάθε κύκλο με και χωρίς extrapolation των αντεγραμμένων τροχιακών.	100
4.16	Κύριες μετατοπίσεις των A_g αναπαραστάσεων-τρόπων για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	104
4.17	Κύριες μετατοπίσεις των A_g αναπαραστάσεων-τρόπων για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ με παραμορφωμένο κατά B_{1u} πλέγμα.	107
4.18	Πλήθος κύκλων για την σύγκλιση στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	111
4.19	Πλήθος κύκλων για την σύγκλιση στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	113
4.20	Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	115
4.21	Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ για τις δομές 1 έως 14	116
4.22	Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ για τις δομές 22 έως 42	117
A.1	Σύνδεση στον απομακρυσμένο υπολογιστή.	124
A.2	Updating the system.	125
A.3	Update του συστήματος με τη χρήση του γραφικού περιβάλλοντος	126
A.4	Εγκατάσταση από τα repositories.	127
A.5	Εγκατάσταση της Fortran.	129
A.6	Ρύθμιση των μεταγλωττιστών	131
A.7	Ρύθμιση βιβλιοθηκών για τους μεταγλωττιστές.	132
A.8	Εγκατάσταση του Wien2K™.	133
A.9	Ρύθμιση παραμέτρων για το Wien2K™.	133
A.10	Προσδιορισμός συστήματος.	134
A.11	Επιλογές μεταγλωττιστών.	135

Κατάλογος Πινάκων

2.1	Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Σημείου D_{2h}	37
2.2	Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Σημείου C_{2v}	37
2.3	Πίνακας συσχετισμού των Ομάδων C_{2v} και D_{2h}	38
2.4	Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της τετραγωνικής κεντροσυμμετρικής ομάδας D_{4h}	39
2.5	Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Θέσης C_{4v} των ατόμων Βαρίου, Οξυγόνο4 και Χαλκός2 στην τετραγωνική φάση $YBa_2Cu_3O_6$	40
2.6	Ο πίνακας συσχετισμού $C_{2v} \rightarrow D_{4h}$	41
4.1	Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) για το $YBa_2Cu_3O_7$	78
4.2	Βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) για το $YBCO6.5$	81
4.3	Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) για το $YBCO6$	83
4.4	Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) και αντίστοιχοι η για το $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ με τη χρήση της GGA	84
4.5	Χαρακτηριστικά νούμερα κατά τη εκτέλεση του Phonopy με υπερκυψελίδα $2 \times 1 \times 1$	90
4.6	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	93
4.7	Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	95
4.8	Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	95
4.9	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της B_{2g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	96

4.10	Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{2g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	97
4.11	Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{2g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	97
4.12	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	98
4.13	Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	99
4.14	Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$	99
4.15	Σύγκριση φωνονικών αποτελεσμάτων για εκτελέσεις του κώδικα με και χωρίς αντιγραφή τροχιακών για το $YBa_2Cu_3O_7$	102
4.16	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$	105
4.17	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ με πλέγμα παραμορφωμένο κατά B_{1u}	108
4.18	Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$	108
4.19	Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_6$	110
4.20	Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_6$	112
4.21	Σύγκριση υπολογισμών A_g φωνονίων στο $q = 0$ για το Sb_5O_7I	119

Κεφάλαιο 1

Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας (Density Functional Theory)

1.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρονιακή δομή των στερεών είναι μια από τις πολλές εκφάνσεις του Προβλήματος Πολλών Σωμάτων (Many-Body Problem). Ένα από τα πρώτα βήματα που έγιναν προς τη στατιστική προσέγγιση του προβλήματος αυτού, καθώς και βασικό εργαλείο της Υπολογιστικής Χημείας, είναι η θεωρία του ΑυτοΣυνεπούς Πεδίου[1] (SCF).

1.2 Η έννοια του συναρτησοειδούς

Η έννοια του συναρτησοειδούς

Όπως είναι γνωστό, μια συνάρτηση αποτελεί μια διαδικασία, κατά την οποία ένα σύνολο μεταβλητών αντιστοιχίζεται σε έναν αριθμό. Για παράδειγμα το $f(x) = x^2$ είναι μια τέτοια διαδικασία, όπου το σύνολο των πραγματικών αριθμών απεικονίζεται στο σύνολο των θετικών αριθμών. Υπό αυτό το πρίσμα, το συναρτησοειδές είναι και αυτό μια απεικόνιση, μια διαδικασία στην οποία μια συνάρτηση αντιστοιχίζεται σε έναν αριθμό. Για να υπάρχει ένας συμβολικός διαχωρισμός από τις συναρτήσεις, το όρισμα του συναρτησοειδούς γράφεται μέσα σε αγκύλες [], οπότε, στη σημειογραφία $F[f]$, η συνάρτηση $f(x)$ αποτελεί το όρισμα του συναρτησοειδούς F .

Η βασική ιδέα της Θεωρίας Συναρτησοειδών Πυκνότητας είναι ότι για ένα

σύστημα N ηλεκτρονίων υπάρχει ένα συναρτησοειδές $E[\rho(\mathbf{r})]$ τέτοιο ώστε, όταν η E ελαχιστοποιείται ως προς τη πυκνότητα σε διάφορα σημεία του χώρου $\rho(\mathbf{r})$, να έχει τη τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος. Φυσικά, αυτή η ελαχιστοποίηση πρέπει να γίνει με τον περιορισμό $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$.

Παράγωγος Συναρτησοειδούς

Για τη περαιτέρω κατανόηση των Συναρτησοειδών, είναι αναγκαίο να μελετηθούν οι παράγωγοί τους. Έστω, ότι κάνουμε μια μικρή μεταβολή[11] στην $f(\chi)$, την οποία συμβολίζουμε με $\epsilon\phi(\chi)$, όπου ϵ μια μικρή σταθερά που τείνει στο μηδέν, ενώ η $\phi(\chi)$ μια αυθαίρετη φραγμένη συνάρτηση. Αυτό που θέλουμε να βρούμε είναι τη συνολική επιρροή της στο συναρτησοειδές F , που σε πρώτη προσέγγιση είναι:

$$\Delta F = F[f + \epsilon\phi] - F[f] \quad (1.2.1)$$

Είναι εύκολο να υποθέσει κανείς ότι μέρος του ΔF είναι ανάλογο του ϵ , και αυτό τείνει να αποτελεί ολοένα και μεγαλύτερο ποσοστό του ΔF , όσο το ϵ τείνει στο μηδέν. Πλέον υπάρχει αναλογία με τη παραγωγή της συναρτήσεων, εφόσον το όριο $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\Delta F/\epsilon)$ υπάρχει. Αυτό που διαφέρει σε σχέση με τις παραδοσιακές συναρτήσεις είναι η επιρροή του παράγοντα χ . Αν το προαναφερθέν όριο υπάρχει, τότε μπορούμε να ορίσουμε τη παράγωγο της F μέσω της σχέσης:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\epsilon} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta F}{\delta f(\chi)} \phi(\chi) d\chi \quad (1.2.2)$$

Η ποσότητα $\frac{\delta F}{\delta f(\chi)}$ είναι η παράγωγος του συναρτησοειδούς F στο σημείο χ . Και πάλι παρατηρείται μια διαφορά σε σχέση με τις παραδοσιακές συναρτήσεις, και αυτό είναι ότι υπάρχει μια εξάρτηση της ποσότητας αυτής από τις τιμές της f σε σημεία πέραν του χ . Προφανώς, η ποσότητα $\delta F/\delta f(\chi)$ είναι και αυτή (στη γενική περίπτωση) ένα συναρτησοειδές.

Για να είναι σε θέση ένα συναρτησοειδές να παραγωγίζεται, θα πρέπει να έχει την εξής μορφή:

$$F[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.2.3)$$

όπου η $f(\rho(\mathbf{r}))$ είναι μια απλή συνάρτηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη περίπτωση είναι εύκολο να αποδειχθεί ότι

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (1.2.4)$$

οπότε η παράγωγος συναρτησοειδούς μπορεί αντιμετωπιστεί ως μια απλή μερική παράγωγος.

Ένα τυπικό πρόβλημα αποτελεί η εύρεση του σταθερού σημείου (μηδενική παράγωγος) ενός συναρτησοειδούς όπως το $E[\rho]$, λαμβάνοντας το περιορισμό $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ υπόψιν [11]. Αυτή μπορεί να γραφεί κατ' αναλογία ως μια διαφορική εξίσωση στην οποία ψάχνει κανείς να βρει το ελάχιστο μιας συνάρτησης:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[E(\rho) - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (1.2.5)$$

Αυτή οδηγεί στην εξίσωση *Euler - Lagrange*:

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.2.6)$$

Η ποσότητα μ είναι ένας Λαγκρανζιανός πολλαπλασιαστής με φυσική ερμηνεία. Είναι η αύξηση της ενέργειας του συστήματος κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου, η οποία όταν το σύστημα είναι στη θεμελιώδη κατάσταση, πρέπει να είναι ένας σταθερός αριθμός, ανεξάρτητος του \mathbf{r} .

1.3 Αυτοσυνεπές Πεδίο - Self-Consistent Field

Πολλοί κλάδοι της Φυσικής αντιμετωπίζουν συστήματα πολλών (αμοιβαίας αλληλεπίδρασης) σωμάτων. Απλά προβλήματα όπως το άτομο του υδρογόνου, έχουν λυθεί, ενώ σε μακροσκοπικό επίπεδο γίνεται χρήση της Στατιστικής Φυσικής. Οι προβληματικές περιπτώσεις αφορούν πληθυσμούς που, λόγω μεγέθους δείγματος η αναλυτική επίλυση καθίσταται αδύνατη, ενώ οι στατιστικές μέθοδοι σφάλλουν λόγω μη επαρκούς μεγέθους δείγματος (πχ. Ηλιακό Σύστημα). Εάν υποθέσουμε ότι ο Ήλιος είναι ακίνητος, η ολική ενέργεια του συστήματος μπορεί να γραφεί:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \sum_i^n \frac{GMm_i}{|\mathbf{r}_i|} - \sum_i^n \sum_{i>j}^n \frac{Gm_i m_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3.1)$$

όπου M είναι η μάζα του Ηλίου, και m_i και \mathbf{r}_i είναι η μάζα και η θέση έκαστου πλανήτη. Οι όροι σε αυτή την εξίσωση αντιστοιχούν στις κινητικές και δυναμικές ενέργειες εξαιτίας του ήλιου, και στις δυναμικές ενέργειες εξαιτίας των βαρυτικών δυνάμεων μεταξύ των πλανητών. Ο 3^{ος} όρος όμως περιλαμβάνει τη κίνηση των πλανητών και έτσι καθίσταται δύσχρηστος. Στη γενική περίπτωση, υπάρχουν 3 τρόποι για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα.

1. Μια πρώτη και “βίαιη” προσέγγιση θα ήταν να συνειδητοποιήσουμε ότι η μάζα του Ηλίου είναι πολύ μεγαλύτερη από τους υπόλοιπους πλανήτες,

και συνεπώς αποτελεί την κύρια επιρροή όσον αφορά τα ζητούμενα αποτελέσματα. Υπό αυτό το πρίσμα, μπορούμε να αγνοήσουμε πλήρως τον 3^ο όρο από την εξίσωση 1.3.1. Αυτό απλοποιεί το πρόβλημα σε ένα πολύ μεγάλο βαθμό, και το διαιρεί σε n ανεξάρτητα προβλήματα, ένα για κάθε πλανήτη ξεχωριστά. Παρόλα αυτά, αυτό σαν προσέγγιση αφαιρεί σημαντικά στοιχεία φυσικής από το πρόβλημα, όπως είναι η μεταξύ τους αλληλεπίδραση

2. Μια εναλλακτική και πάλι ακραία περίπτωση αντιμετώπισης του προβλήματος, είναι η επιλογή να κρατηθούν όλοι οι όροι και να δοκιμασθεί μια αριθμητική επίλυση του προβλήματος μέσω ενός υπολογιστή έχοντας ως στόχο τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Μια καλώς ορισμένη αριθμητική επίλυση μπορεί να δώσει ακριβή στοιχεία για τις κινήσεις των πλανητών, και ακόμα να αναδειξει τη σημασία της αλληλεπίδρασης μεταξύ των πλανητών. Όμως, μια τέτοια προσέγγιση, και τα αποτελέσματά της είναι πολύ δύσκολο να ερμηνευτεί, και έχει μικρή χρησιμότητα. Κανένα μοντέλο δε δοκιμάστηκε, καμία θεωρία δε προσεγγίστηκε.
3. Μεταξύ των παραπάνω προσεγγίσεων υπάρχει και μια ενδιάμεση περιοχή στην οποία αντικαθιστούμε τον 3^ο και δύσκολο όρο με κάτι που να μοιάζει με τον 2^ο όρο.

Κατά τον 3^ο τρόπο από τους παραπάνω, η λογική που θα ακολουθηθεί είναι ότι η κίνηση έκαστου πλανήτη, ναι μεν εξαρτάται από τον Ήλιο, αλλά παράλληλα εξαρτάται από το ολικό πεδίο στο οποίο συνεισφέρουν όλοι οι άλλοι πλανήτες. Αυτό θα οδηγήσει στην αλλαγή της εξίσωσης 1.3.1 σε:

$$E^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \sum_i^n \frac{GMm_i}{|\mathbf{r}_i|} - \sum_i^n Gm_i V(|\mathbf{r}_i|) \quad (1.3.2)$$

Με αυτή τη κίνηση, έχουμε πάλι απλοποίηση του προβλήματος, κάνοντας τη παραδοχή ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλανητών μπορούν να αντικατασταθούν από ένα μέσο πεδίο V μέσα στο οποίο κινούνται όλοι οι πλανήτες. Ιδανικά, θα θέλαμε όλη η φυσική που περιλαμβάνεται στις αλληλεπιδράσεις πλανητών να περιλαμβάνεται μέσα σε αυτή τη προσέγγιση, όμως είναι αναμενόμενο σε αυτήν την υπεραπλούστευση που έγινε να χάνονται λεπτομέρειες πηγαινόντας από την εξίσωση 1.3.1 στην 1.3.2.

Όπως και στη πρώτη προσέγγιση, αυτή εδώ απλοποιεί το πρόβλημα σε n προβλήματα του ενός πλανήτη. Γνωρίζοντας το πεδίο V , μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε τις n πλανητικές τροχιές $\psi_i(\mathbf{r})$. Όμως, το V πρέπει να εξαρτάται από τις $\psi_i(\mathbf{r})$. Ο τρόπος για να λυθεί αυτό το παράδοξο είναι να ορίσουμε ότι το V που δημιουργεί τις $\psi_i(\mathbf{r})$, παράλληλα δημιουργείται από αυτές. Αυτή ακριβώς η λογική είναι που ορίζει τη μέθοδο του Αυτοσυνεπούς Πεδίου.

1.4 Αυτοσυνεπές Πεδίο σε συστήματα ηλεκτρονίων

Δεν είναι δύσκολο να κάνει κανείς την αναλογία μεταξύ του πλανητικού μοντέλου και των ηλεκτρονικών τροχιακών. Εάν ένα μόριο έχει n ηλεκτρόνια με συντεταγμένες \mathbf{r}_i , η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την λύση της Εξίσωσης Schrödinger, $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$, όπου ο Χαμιλτονιανός τελεστής περιγράφεται από την

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n V(\mathbf{r}_i) + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.4.1)$$

όπου έχει τεθεί ότι $\epsilon_0 = m = \hbar = 1$. Η ομοιότητα με την 1.3.1 είναι προφανής, τόσο στη μορφή, όσο και στο τρόπο επίλυσης. Και πάλι, ο 3^ο όρος είναι αυτός που περιπλέκει τη διαδικασία επίλυσης και μπορεί στο πλαίσιο του Αυτοσυνεπούς Πεδίου, να θεωρήσουμε ότι το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται στο πεδίο που δημιουργούν όλα τα άλλα ηλεκτρόνια, και να έχουμε την αντίστοιχη εξίσωση

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n V(\mathbf{r}_i) + \sum_i^n \nu(\mathbf{r}_i) \quad (1.4.2)$$

όπου έχει τεθεί ότι $\epsilon_0 = m = \hbar = 1$. Η μορφή του μέσου δυναμικού ν είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς ο βασικός στόχος αυτής της διαδικασίας, είναι να κατανοηθεί η φυσική σημασία πίσω από αυτά τα συστήματα και την αλληλεπίδραση $e - e$. Έχει αποδειχθεί [2] από τους Hohenberg και Kohn ότι υπάρχει μια μορφή του ν , η οποία αν εφαρμοστεί αυτοσυνεπώς, δίνει την ακριβή ενέργεια Schrödinger. Δυστυχώς όμως, παρόλο που έχει αποδειχθεί η ύπαρξή του, η μορφή του δεν είναι γνωστή. Κάθε προσεγγιστικό δυναμικό που επινοείται προσδιορίζει και μια SFC μέθοδο, και έχουν δοκιμαστεί διάφορες. Οι βασικές που θα μας απασχολήσουν είναι οι λεγόμενες “Kohn-Sham Θεωρίες”, και είναι οι εξής:

1. LSDA - Local Spin Density Approximation
2. PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96)
3. WC-GGA (Wu-Cohen 06)
4. PBEsol-GGA(Perdew et al 08)

οι οποίες και θα αναπτυχθούν παρακάτω.

1.5 Η αναπαράσταση της ενέργειας στην Υπολογιστική Χημεία

Για την καλύτερη κατανόηση του βασικού προβλήματος των DFT μεθόδων και προσεγγίσεων, μπορούμε να κάνουμε μια ανάλυση στην ενέργεια των ηλεκτρονίων ενός συστήματος, όπως δείχνουμε στην 1.5.1:

$$E = T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (1.5.1)$$

Οι όροι σε αυτή την εξίσωση, είναι:

T Η συνολική κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων.

E_V Η ενέργεια Coulomb των ηλεκτρονίων λόγω της έλξης τους από τους πυρήνες .

E_J Η ενέργεια Coulomb, γνωστή και σαν ενέργεια Hartree, που θα είχαν τα ηλεκτρόνια εάν κινούνταν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο το οποίο δεν ισχύει, καθώς και εάν κάθε ηλεκτρόνιο απωθούσε τον εαυτό του το οποίο επίσης δεν ισχύει. Κατά κάποιο τρόπο, είναι ο 3^ο όρος της εξίσωσης 1.5.1, ο οποίος όμως βάσει των παραδοχών που κάνουμε φαίνεται γιατί είναι λάθος.

E_{XC} όπου $E_{XC} = E_X + E_C$, οι δύο τελευταίοι όροι, ο οποίος όρος υπάρχει για να διορθώσει τις δύο παραδοχές του E_J .

Ο όρος E_{XC} έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς μαζί με το κινητικό όρο T είναι αυτοί που διαχωρίζουν τις διάφορες SFC προσεγγίσεις. Όπως οι πλανήτες, τα ηλεκτρόνια προκαλούν διαταραχές μεταξύ τους, όταν πλησιάζει το ένα το άλλο, και αυτό είναι που καθιστά τη τροχιά έκαστου εξαρτώμενη από τα υπόλοιπα. Αντίθετα από τους πλανήτες, τα ηλεκτρόνια με ίδιο spin “αποφεύγουν” το ένα το άλλο και, εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli, ηλεκτρόνια με ίδιο spin δε μπορούν να βρεθούν στο ίδιο σημείο στο χώρο. Η άρση της ανεξαρτησίας που προκαλείται εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli ονομάζεται Συσχετισμός Fermi (Fermi Correlation). Η συνεπαγόμενη σταθεροποίηση του συστήματος, μαζί με τη διόρθωση που χρειάζεται για τη ιδιοαπώθηση των ηλεκτρονίων είναι η Ενέργεια Ανταλλαγής E_X Exchange Energy, και είναι ουσιαστικά το μεγάλο μέρος της E_{XC} . Ο μικρότερος όρος E_C προκύπτει κυρίως από το συσχετισμό των κινήσεων ηλεκτρονίων με διαφορετικά spin.

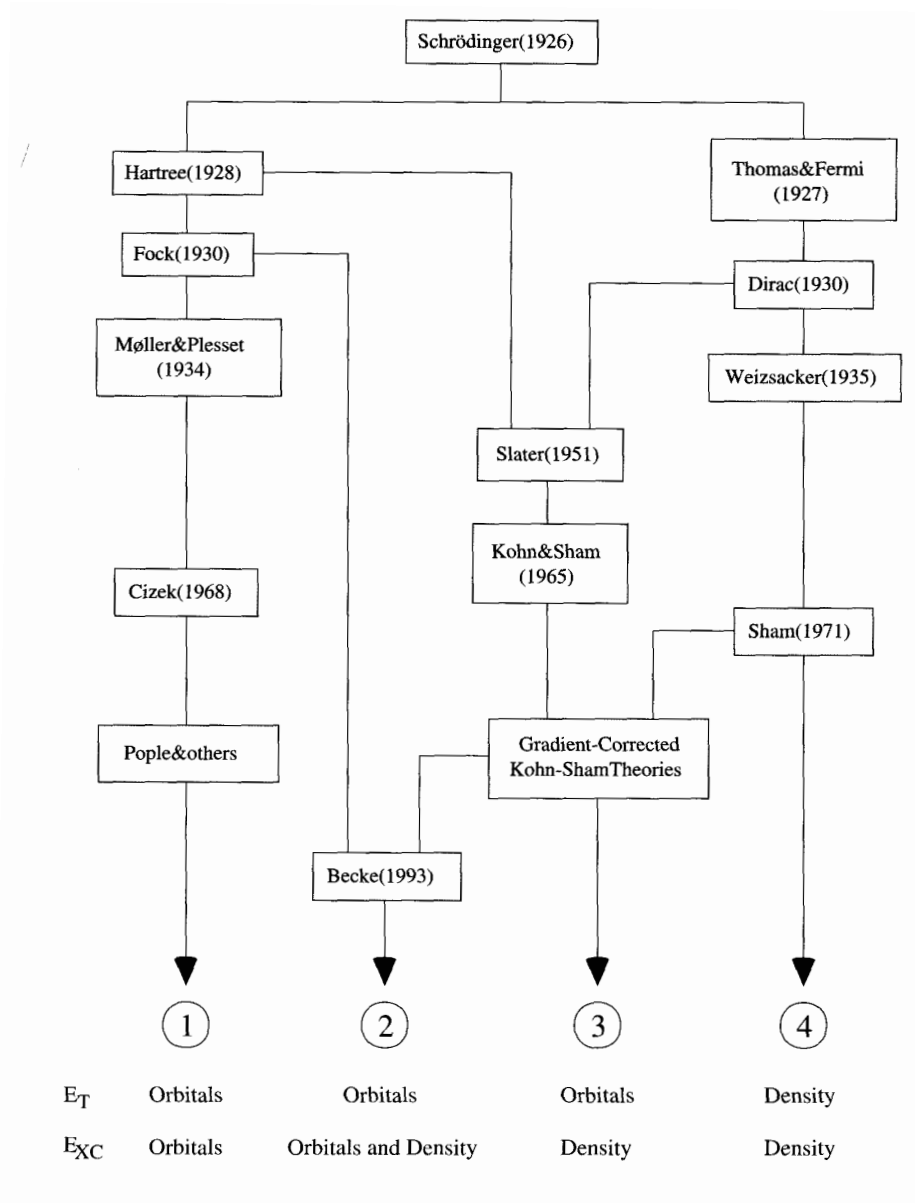
Είναι αξιοσημείωτο, ότι οι πέντε αυτοί όροι χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τάξεις μεγέθους. Για παράδειγμα, στο άτομο του Νέου, έχουμε $E_T = 129$, $E_V = 312$, $E_J = 66$, $E_X = 12$, $E_C = 0.4$ au.

Αυτό που είναι σημαντικό να τονιστεί είναι ότι οι εκφράσεις των E_V και E_J είναι ίδιες σε όλες τις μεθόδους. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι όροι E_X , E_C και T είναι αυτοί που διαφέρουν σε έκαστη SCF μέθοδο, και προσδιορίζουν τη προσέγγιση που γίνεται. Οι προσεγγίσεις αυτές, χωρίζονται σε τέσσερις βασικές οικογένειες, βάση τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ενέργειες:

1. Θεωρίες Hartree-Fock, με βασικό χαρακτηριστικό ότι οι T και E_{XC} εξάγονται από τα τροχιακά ψ_i .
2. Θεωρίες Αδιαβατικών Συνδέσεων (Adiabatic Connection Theories), στις οποίες η T εξάγεται από τα τροχιακά ψ_i , ενώ η E_{XC} εξάγεται από τις ψ_i και ρ .
3. Θεωρίες Kohn-Sham, στις οποίες η T εξάγεται από τα τροχιακά ψ_i , ενώ η E_{XC} εξάγεται από τη ρ .
4. “Καθαρή” Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας (pure Density Functional Theory) στην οποία τόσο η T όσο και η E_{XC} εξάγονται από υπολογισμούς της ρ .

Όπως μπορεί κανείς να δει στο σχ. 1.1, οι θεωρίες (ή και “διαδικασίες”) Kohn-Sham αποτέλεσαν ουσιαστικά ένα συνδυασμό της Θεωρίας Hartree με την “Καθαρή” Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας, η οποία στη συνέχεια συνδυάστηκε με τη Θεωρία του Fock για να οδηγηθούμε στην Θεωρία Αδιαβατικών Συνδέσεων, με όλα να είναι βήματα που αποτέλεσαν καίρια σημεία στην εξέλιξη της μοντέρνας Χημείας.

Δεδομένου ότι το Wien2KTM κάνει χρήση των Θεωριών Kohn-Sham [14], θα γίνει σύντομη παρουσίαση των Θεωριών που οδήγησαν σε αυτή, καθώς και της πρότασης των Kohn και Sham, όπως αυτή παρουσιάστηκε το 1965 [3].



Σχήμα 1.1: Η εξέλιξη και κατηγοριοποίηση των μεθόδων κβαντικής χημείας.

1.6 Συναρτησοειδή Υπολογισμού Ενεργειών

Συναρτησοειδή Τροχιακών

Στα πλαίσια της Κβαντικής Χημείας, ο όρος “Συναρτησοειδές τροχιακού” είναι μια καλώς ορισμένη διαδικασία η οποία έχει ως είσοδο τροχιακά, και

επιστρέφει ενέργεια.

Το Hartree Συναρτησοειδές της Κινητικής Ενέργειας

Το 1928, ο Hartree εισήγαγε τη φιλοσοφία του Αυτοσυνεπούς Πεδίου στη Κβαντική Χημεία. Πιο συγκεκριμένα, πρότεινε ένα μοντέλο, κατά το οποίο το i -οστό ηλεκτρόνιο ενός συστήματος κινείται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα σε ένα τροχιακό $\psi_i(\mathbf{r})$. Υπό αυτό το πρίσμα των μη-συσχετισμένων κινήσεων, η ολική κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι απλά το άθροισμα των επιμέρους κινητικών ενεργειών:

$$T^{28} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.6.1)$$

Οι πρώτες εφαρμογές αυτού του μοντέλου ήταν αυστηρά εφαρμόσιμες σε μονοατομικά συστήματα, αλλά το 1930, αποδείχθηκε από τους Lennard-Jones και Mulliken και Hund ότι μπορεί να εφαρμοστεί και σε μοριακά συστήματα, αρκεί η $\psi_i(\mathbf{r})$ να μπορεί να επανατοποθετείται (delocalize) σε διάφορα άτομα. Είναι προφανές, ότι η εξίσωση 1.6.1 δεν δίνει την ακριβή τιμή της κινητικής ενέργειας, παρά μόνο στη περίπτωση μονοηλεκτρονιακών συστημάτων, καθώς τα ηλεκτρόνια δεν κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Οπότε, μπορούμε να θεωρήσουμε στο πλαίσιο της αμοιβαίας απόθησης, ότι $T > T^{28}$.

Τα Συναρτησοειδή Διόρθωσης Ιδιοεπίδρασης (Self-Interaction-Correction for E_X)

Στο παραπάνω μοντέλο, δεν υπάρχει σαφής αναφορά στην διόρθωση της ενέργειας ιδιοαπόθησης E_X . Εκφράζοντας τη διόρθωση σε όρους της εξίσωσης 1.5.1, θα έχουμε:

$$E_X^{SIC} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.6.2)$$

Το 1930, ο Fock ανέδειξε το γεγονός ότι το μοντέλο του Hartree παραβιάζει την Απαγορευτική Αρχή του Pauli καθώς δεν είναι σωστά αντισυμμετρική, και ότι αυτό το πρόβλημα λύνεται μετατρέποντάς την, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια ίδιου spin να απωθούνται, οδηγώντας στην εξίσωση 1.6.3:

$$E_X^{F30} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \int \int \frac{\psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.6.3)$$

Τα Συναρτησοειδή Διόρθωσης Συσχετισμού του Spin(Spin Correlation E_C)

Όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο 1.5, η ενέργεια αυτή αφορά τη διόρθωση της ενέργειας που χρειάζονται τα ηλεκτρόνια εξαιτίας των μεταβολών στις κινήσεις τους που προκαλούνται από αντίθετα spin. Μέρος του συσχετισμού των κινήσεών τους έχει καλυφθεί ήδη με τη μορφή του συναρτησοειδούς που παρουσιάστηκε από τον Fock, και είδαμε στην εξίσωση 1.6.3, στην οποία διόρθωση ηλεκτρόνια με ίδιο spin δε μπορούν να βρεθούν στο ίδιο σημείο στο χώρο. Αυτή όμως η απαγορευτική αρχή δεν είναι ο μόνος τρόπος με τον οποίο αλληλεπηρεάζονται τα τροχιακά. Τόσο με τη χρήση Συναρτησοειδών Πυκνότητας, όσο και Συναρτησοειδών Τροχιακών, έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί μια πλειονότητα από μεθόδους για την βελτιστοποίηση των υπολογισμών, καθώς αποτελεί βασικό σημείο διαφοροποίησης μεταξύ των αλγόριθμων. Λόγω προσανατολισμού του δωσμένου λογισμικού, οι επόμενες παράγραφοι θα επικεντρωθούν καθαρά στις LDA - Local Density Approximation προσεγγίσεις για την E_{XC} , όπως αυτές χρησιμοποιούνται στις Εξισώσεις Kohn-Sham, που χρησιμοποιεί ο κώδικας.

Όπως είδαμε στην παράγραφο 1.4, οι βασικές μέθοδοι Kohn-Sham για την E_{XC} που θα μας απασχολήσουν είναι οι:

1. LSDA - Local Spin Density Approximation
2. PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96)
3. WC-GGA (Wu-Cohen 06)
4. PBEsol-GGA(Perdew et al 08)

καθώς είναι αυτές που είναι διαθέσιμες από το Wien2KTM, ως παραλλαγές υπολογισμού της E_{XC} .

Μοντέλο ελεύθερων ηλεκτρονίων - (Γέλης Ηλεκτρονίων - Jellium)

Το Jellium ή αλλιώς “Ομογενές Αέριο Ηλεκτρονίων” αποτελεί το απλούστερο και ίσως το καλύτερο εισαγωγικό μοντέλο για τα E_{XC} συναρτησοειδή. Το jellium είναι μια κβαντομηχανική μοντελοποίηση αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα στερεό, στο οποίο το θετικό φορτίο (πυρήνες και ίσως εσωτερικά τροχιακά) είναι ομοιογενώς μοιρασμένο στο χώρο, όπως και το αρνητικό φορτίο (ηλεκτρόνια).

Αυτή η προσέγγιση, παρόλο που σαν μοντέλο δεν είναι ιδιαίτερα ρεαλιστική, έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να δώσει τη πληροφορία E_{XC} για ένα

σύστημα ηλεκτρονίων, η οποία υπολογίζεται αναλυτικά[5]. Η ϵ_{XC} είναι ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού ανά ηλεκτρόνιο.

Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας (LDA)

Η LDA είναι η παλαιότερη και πιο διαδεδομένη μέθοδος εύρεσης της E_{XC} . Αποτελεί ουσιαστικά μια κατηγορία, προσεγγίσεων για τα συναρτησοειδή ενέργειας, οι οποίες εξαρτώνται αποκλειστικά από τη πυκνότητα των ηλεκτρονίων στο χώρο. Ο γενικός τύπος του συναρτησοειδούς[7] είναι

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.6.4)$$

όπου η ϵ_{XC} είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού ενός ηλεκτρονίου σε (σχεδόν) ομογενές αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας $\rho(\mathbf{r})$.

Η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού μπορεί να διαχωριστεί σε ενέργεια ανταλλαγής και ενέργεια συσχετισμού:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.6.5)$$

Ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής του ενός ηλεκτρονίου υπολογίζεται αναλυτικά με τη χρήση του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων [6, 12], ο οποίος είχε εξαχθεί αρχικά από τους Bloch και Dirac και δίνεται:

$$\epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.6.6)$$

Οπότε χρησιμοποιώντας τη σχέση 1.6.4 προκύπτει το συναρτησοειδές της ενέργειας συσχετισμού:

$$E_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (1.6.7)$$

Φυσικά, η σχέση 1.6.4 αποτελεί τη πλέον απλή μορφή και για ένα πιο ολοκληρωμένο μοντέλο, πρέπει να προστεθεί τόσο ο διαχωρισμός βάσει του spin, όσο και η SIC λογική που είδαμε στη σχέση 1.6.3.

Η ενέργεια συσχετισμού από την άλλη, ως συνάρτηση της πυκνότητας, δεν μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά. Παρόλα αυτά, έχουν εκτιμηθεί εκφράσεις [5] για το κάτω και άνω όριο της ακτίνας r_s , όπου $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$:

Wigner: Ο Wigner έλυσε το πρόβλημα ακριβώς στο όριο της μικρής r_s και στη συνέχεια υποθέτοντας ότι η ενέργεια συσχετισμού θα έφτανε σε μια σταθερή τιμή όσο αύξανε η r_s πρότεινε τη παρακάτω συνάρτηση:

$$\epsilon_C(r_s) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (1.6.8)$$

Gellman και Breuckner: Οι Gellman και Breuckner ακολούθησαν μια διαγραμματική προσέγγιση και στην οποία άθροισαν μια άπειρη σειρά από διαγράμματα Feynmann και υπολόγισαν ακριβώς το όριο για υψηλή r_s :

$$\epsilon_C(r_s) = 0.311 \ln(r_s) - 0.048 + r_s(A \cdot \ln(r_s) + C) \quad (1.6.9)$$

Monte Carlo Simulations: Ακριβείς προσομοιώσεις κβαντικού Monte Carlo έχουν γίνει, για μια σειρά από τιμές της ακτίνας r_s , καλύπτοντας την αναγκαία περιοχή τιμών, οι οποίες ακολουθήθηκαν από διάφορες προσαρμογές (fits) με τις πιο διάσημες να είναι των Perdew-Zunger (PZ) και Vosko-Wilkes-Nussair (VWN).

Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας Spin (LSDA)

Η λογική “επέκταση” του μοντέλου της Τοπικής Πυκνότητας για τα μαγνητικά συστήματα, την οποία θα μελετήσουμε περαιτέρω, είναι ο διαχωρισμός της πυκνότητας ηλεκτρονίων ρ σε δύο διαφορετικές $\rho(\mathbf{r})_{\uparrow}$ και $\rho(\mathbf{r})_{\downarrow}$, όπου $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})_{\uparrow} + \rho(\mathbf{r})_{\downarrow}$, και έχουμε την εξίσωση

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})_{\uparrow}, \rho(\mathbf{r})_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})_{\uparrow}, \rho(\mathbf{r})_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (1.6.10)$$

η οποία υποδεικνύει και τη πρώτη μέθοδο που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα Wien2k™.

Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας με χρήση Προσέγγισης Γενικευμένης Βαθμίδας (LDA-GGA)

Η Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας είναι μια προσέγγιση βασισμένη στο Ομογενές Αέριο. Ως εκ τούτου, αντιμετωπίζει όλα τα συστήματα ως τέτοιο. Καθώς τα πραγματικά συστήματα δεν είναι ομογενή και υπάρχουν μεταβλητά ηλεκτρικά πεδία στο χώρο, είτε λόγω των πυρήνων, είτε λόγω της θωράκισης των ηλεκτρονίων, μια καινούργια προσέγγιση ήταν αναγκαία. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, έπρεπε να εισαχθεί η πληροφορία της “βάθμωσης” στην εξίσωση του συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό [5]

είναι η χρήση των βαθμίδων $\nabla\rho(\mathbf{r})$, $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})\dots$ μέσα στη προσέγγιση. Η απλούστερη και γενικότερη μορφή ενός τέτοιου συναρτησοειδούς είναι:

$$E_{XC}^{LDA-GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.6.11)$$

Αυτού του τύπου τα συναρτησοειδή ανήκουν στη κατηγορία των Προσεγγίσεων Γενικευμένης Βαθμίδας (Generalized Gradient Approximations), και περιγράφουν τις υπόλοιπες τρεις εκ των τεσσάρων μεθόδων που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα Wien2k™.

1.7 Θεωρία Kohn-Sham

Όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο 1.5, οι όροι E_V και E_J είναι ίδιοι σε κάθε τύπο προσομοίωσης. Οι όροι αυτοί αντιστοιχούν στην ενέργεια Coulomb των ηλεκτρονίων λόγω της έλξης τους από τους πυρήνες, και στην ενέργεια Coulomb που θα είχαν τα ηλεκτρόνια εάν κινούνταν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.

Στη ίδια παράγραφο (1.5), αναφέρθηκε ότι στη “Καθαρή” Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας (pure Density Functional Theory), τόσο η T όσο και η E_{XC} εξάγονται από υπολογισμούς της ρ . Αυτό ως μοντέλο, ήταν μια σωστή προσέγγιση, στη πράξη όμως αποδείχθηκε ότι έχει αδυναμίες όσον αφορά τον υπολογισμό της κινητικής ενέργειας T [9], καθώς βασίζεται σε σύστημα αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Αυτό λύθηκε εν μέρει με την χρήση ενός όρου διόρθωσης στο συναρτησοειδές της κινητικής ενέργειας, το οποίο βασιζόταν στη βαθμίδα της πυκνότητας. Η διόρθωση αυτή, με το όνομα *Διόρθωση Weizsacker*, οδήγησε σε ένα σύνολο συναρτησοειδών τα οποία περιγράφηκαν από τους Robert Parr και Weitao Yang το 1989 [12].

Υπό αυτό το πρίσμα οι Kohn-Sham διατύπωσαν ένα μοντέλο[10], το οποίο αντικαθιστά το σύστημα των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, είναι αναμενόμενο ότι τα δύο αυτά συστήματα (μοντέλο και πραγματικό) θα χτίζονται από διαφορετικές σε κάθε περίπτωση κυματοσυναρτήσεις. Η ιδέα είναι να δημιουργηθεί ένα ιδεατό σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, το οποίο όμως *θα ορίζει την ολική πυκνότητα σε κάθε σημείο να είναι ίδια με αυτή του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων*. Με αυτό το τρόπο, παρακάμπτεται το πρόβλημα επίλυσης του συστήματος των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Ένας εναλλακτικός τρόπος να διατυπωθεί αυτή η ιδέα είναι: Για κάθε λογική ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$, υπάρχει μια αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση $|\Psi\rangle$, η οποία περιγράφει N_{el} ηλεκτρόνια με πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$. Με τον όρο “λογική”, εννοείται ότι η συνάρτηση $\rho(\mathbf{r})$ είναι μη-αρνητική, συνεχής και κανονικοποιημένη. Παρακάτω, θα αναπτυχθούν οι βασικές αυτές προϋποθέσεις.

Η Χαμιλτονιανή για αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η σχέση 1.4.1 περιγράφει επακριβώς τη Χαμιλτονιανή για τα αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Αυτό αντικατοπτρίζεται από τον όρο $\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ ο οποίος δεν μπορεί να απλοποιηθεί σε απλούστερα αθροίσματα που να εμπεριέχουν αποκλειστικά \mathbf{r}_i ή \mathbf{r}_j . Αυτή ήταν και η αλλαγή που εφαρμόστηκε για την σχέση 1.4.2, όπου ο όρος $\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ αντικαταστάθηκε από τον όρο $\sum_i^n \nu(\mathbf{r}_i) = \sum_i^n V_{av}(\mathbf{r}_i)$, όπου το V_{av} είναι ένα μέσο δυναμικό, όπως έχουμε ήδη αναφέρει.

Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της αντικατάστασης είναι ότι πλέον η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί ως άθροισμα “μονο-ηλεκτρονιακών” τελεστών. Κάνοντας μερικές απλές πράξεις (θεωρούμε ότι $\hbar = m = \epsilon_0 = 1$) στην εξίσωση 1.4.2, έχουμε

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{H}}_{\text{eff}} &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n V_{nuc}(\mathbf{r}_i) + \sum_i^n V_{av}(\mathbf{r}_i) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n \{V_{nuc}(\mathbf{r}_i) + V_{av}(\mathbf{r}_i)\} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n \{V_{eff}(\mathbf{r}_i)\} \\
 &= \sum_i^n \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i) \right\} \\
 &= \sum_i^n \hat{h}(\mathbf{r}_i)
 \end{aligned} \tag{1.7.1}$$

οπότε ο Χαμιλτονιανός τελεστής είναι το άθροισμα των Χαμιλτονιανών τελεστών του ενός ηλεκτρονίου: $\hat{\mathbf{H}}_{\text{eff}} = \sum_i^n \hat{h}(\mathbf{r}_i)$. Πλέον, είναι εφικτό να γραφεί και να λυθεί μια εξίσωση Schrödinger για κάθε ένα ηλεκτρόνιο ξεχωριστά.

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) \overbrace{\psi_\alpha(\mathbf{r}_i)}^{\text{Τροχιακό}} = \overbrace{\epsilon_\alpha}^{\text{Ενέργεια τροχιακού}} \psi_\alpha(\mathbf{r}_i) \tag{1.7.2}$$

Στη συνέχεια, έχουμε τη δυνατότητα να εισαγάγουμε τη πληροφορία του spin στη κυματοσυνάρτηση, ορίζοντας:

$$\begin{aligned}
 \overbrace{\chi_\uparrow(\mathbf{x}_i)}^{\text{Τροχιακό spin}} &= \overbrace{\psi(\mathbf{r}_i)}^{\text{Χωρικό τροχιακό}} \overbrace{\alpha(\omega)}^{\text{Συνάρτηση spin}} \\
 \chi_\downarrow(\mathbf{x}_i) &= \psi(\mathbf{r}_i) \beta(\omega)
 \end{aligned} \tag{1.7.3}$$

Καθώς οι μόνο-ηλεκτρονιακές Χαμιλτονιανές εξαρτώνται μόνο από τις χωρικές συντεταγμένες, είναι προφανές ότι τα spin τροχιακά θα αποτελούν και αυτά με τη σειρά τους ιδιοσυναρτήσεις της $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ Χαμιλτονιανής του ενός ηλεκτρονίου :

$$\begin{aligned}\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_\alpha(\mathbf{x}_i) &= \hat{h}(\mathbf{r}_i)[\psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega)] \\ &= [\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i)]\alpha(\omega) \quad \text{Όπου λόγω της 1.7.2 έχουμε} \\ &= [\varepsilon_\alpha\psi(\mathbf{r}_i)]\alpha(\omega) \\ &= \varepsilon_\alpha[\psi(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega)] \quad \text{Όπου λόγω της 1.7.3 έχουμε}\end{aligned}\tag{1.7.4}$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_\alpha(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_\alpha\chi_\alpha(\mathbf{x}_i)$$

όπου το \mathbf{x}_i είναι μια μεταβλητή που περιγράφει και θέση και κατάσταση spin του i -οστού ηλεκτρονίου. Από τη στιγμή που η εξίσωση 1.7.4 ισχύει, μας εξασφαλίζει ότι και τα spin τροχιακά είναι αποδεκτές ιδιοσυναρτήσεις. Επίσης, καθώς η Χαμιλτονιανή παρουσιάζει χωρική εξάρτηση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι $\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_\alpha(\mathbf{x}_j) = 0$. Λαμβάνοντας αυτό υπόψιν, μπορούμε να θεωρήσουμε μια κυματοσυνάρτηση δύο ανεξάρτητων μεταξύ τους ηλεκτρονίων, για την οποία να ισχύουν

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1)\chi_\alpha(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_\alpha\chi_\alpha(\mathbf{x}_1) \tag{1.7.5α}$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_2)\chi_\beta(\mathbf{x}_2) = \varepsilon_\beta\chi_\beta(\mathbf{x}_2) \quad \text{Άρα έχουμε ότι:} \tag{1.7.5β}$$

$$[\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2)]\chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2) = [\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta]\chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2) \tag{1.7.5γ}$$

Υπό αυτό το πρίσμα, μπορούμε να κατασκευάσουμε το γινόμενο Hartree, όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος, δηλαδή τη κυματοσυνάρτηση των N ελεύθερων και ανεξάρτητων ηλεκτρονίων.

$$\left[\prod_i^{N_{el}} \hat{h}(\mathbf{r}_i) \right] \chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2)\dots\chi_\omega(\mathbf{x}_{N_{el}}) = (\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \dots\varepsilon_\omega)\chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2)\dots\chi_\omega(\mathbf{x}_{N_{el}}) \tag{1.7.6}$$

Εδώ βλέπουμε την ακριβή λύση της εξίσωσης Schrödinger για N_{el} ανεξάρτητα ηλεκτρόνια, όπου η ολική ενέργεια του συστήματος αντιστοιχεί στο άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών. Οπότε, η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα των N_{el} ανεξάρτητων ηλεκτρονίων είναι απλά το γινόμενο των spin τροχιακών έκαστου ηλεκτρονίου.

$$\Psi_{eff}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_{el}}) = \chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2)\dots\chi_\omega(\mathbf{x}_{N_{el}}) \tag{1.7.7}$$

Αυτή η κυματοσυνάρτηση, ενώ είναι αποδεκτή ως λύση για μη-αλληλεπιδρώντα σωματίδια, δεν αρκεί στη περίπτωση μας, καθώς δεν είναι αντισυμμετρική. Η

εναλλαγή δύο σωματιδίων μεταξύ τους (στη περίπτωση που υπάρχουν μόνο δύο σωματίδια), δεν οδηγεί στην αντίθετη κυματοσυνάρτηση, αλλά στην ίδια, καθώς $\Psi_{eff}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Psi_{eff}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$. Για αυτό το λόγο, θα σχηματίσουμε μια υπέρθεση των δύο κυματοσυναρτήσεων, έτσι ώστε να διατηρηθούν οι ιδιοτιμές, αλλά και να προστεθεί και η ιδιότητα της εναλλαγής, ώστε να σχηματιστεί η ορίζουσα Slater:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2) - \chi_\alpha(\mathbf{x}_2)\chi_\beta(\mathbf{x}_1) \} \quad (1.7.8)$$

Επεκτείνοντας για το σύστημα των N_{el} ηλεκτρονίων, θα έχουμε:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_{el}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \begin{vmatrix} \chi_\alpha(\mathbf{x}_1) & \chi_\beta(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_\omega(\mathbf{x}_1) \\ \chi_\alpha(\mathbf{x}_2) & \chi_\beta(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_\omega(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_\alpha(\mathbf{x}_{N_{el}}) & \chi_\beta(\mathbf{x}_{N_{el}}) & \cdots & \chi_\omega(\mathbf{x}_{N_{el}}) \end{vmatrix} \quad (1.7.9)$$

όπου $\frac{1}{\sqrt{N_{el}!}}$ είναι η σταθερά κανονικοποίησης.

Η ορίζουσα Slater εξυπηρετεί κάποιους βασικούς σκοπούς:

1. Μπορεί να γραφεί για οποιοδήποτε πλήθος σωματιδίων.
2. Ακολουθεί το Κανόνα της Αντισυμμετρικότητας, καθώς οποιαδήποτε εναλλαγή μεταξύ δύο γραμμών ή στηλών προκαλεί την αλλαγή του προσήμου.
3. Όλα τα ηλεκτρόνια είναι μη διακρίσιμα.
4. Ικανοποιεί την απαγορευτική αρχή του Pauli γιατί όταν δύο σωματίδια βρεθούν στην ίδια θέση, μηδενίζεται.

Εναλλακτικά, μπορεί να γραφεί με τη μορφή ket ακολούθως:

$$\Psi_{SD}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_{el}}) = |\chi_\alpha(\mathbf{x}_1)\chi_\beta(\mathbf{x}_2)\dots\chi_\omega(\mathbf{x}_{N_{el}})\rangle \quad (1.7.10)$$

Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα της Ορίζουσας Slater

Δεδομένου του φορμαλισμού που είδαμε στην εξ.1.7.3, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$\rho(\mathbf{r}) = N_{el} \int \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \omega_{N_{el}}) \Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}, \omega_{N_{el}}) d\omega_1 \cdots d\mathbf{r}_{N_{el}} d\omega_{N_{el}} \quad (1.7.11)$$

Όταν η κυματοσυνάρτησή μας είναι μια οριζουσα Slater, και θεωρήσουμε ότι έχουμε άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων, δύο σε κάθε τροχιακό, τότε έχουμε:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N_{el}/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.7.12)$$

οπότε, χρησιμοποιώντας την οριζουσα Slater η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι απλά το άθροισμα των τετραγώνων των κυματοσυναρτήσεων των κατειλημμένων τροχιακών.

Το συναρτησοειδές Hohenberg-Kohn-Sham

Έστω ότι έχουμε N_{el} ηλεκτρόνια, τα οποία περιγράφονται από μια κυματοσυνάρτηση $|\Psi\rangle$. Τότε, από την Αρχή των Μεταβολών, έχουμε ότι:

$$\langle \Psi | T + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (1.7.13)$$

όπου η E_0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Όπως αναφέρθηκε στην σελ. 13, έχουμε ορίσει ότι οι κυματοσυναρτήσεις πρέπει να παράγουν την ίδια πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$. Μπορούμε να γράψουμε την 1.7.13 ως:

$$\langle \Psi | T + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_0 \quad (1.7.14)$$

Για να ισχύει η ισότητα στις 1.7.13 και 1.7.14, πρέπει η $|\Psi\rangle$ να βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Ενώ μπορεί κανείς να το ισχυριστεί αυτό για τον όρο $\rho(\mathbf{r})$, ο πρώτος όρος της 1.7.14 παρουσιάζει μια εξάρτηση από την $|\Psi\rangle$ που θα επιλεχθεί υποθέτοντας ότι υπάρχουν πάνω από μία $|\Psi\rangle$ που ικανοποιούν το περιορισμό που έχει τεθεί. Μπορούμε να κάνουμε αυτό τον όρο μοναδικό αν εκτός από το πλήθος των ηλεκτρονίων θέσουμε και ως περιορισμό τη σταθερή πυκνότητα. Με αυτό το τρόπο ορίζουμε το εξής συναρτησοειδές:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1.7.15)$$

όπου το $\Psi \rightarrow \rho$ υποδεικνύει ότι η ελαχιστοποίηση γίνεται για τις $|\Psi\rangle$ που δημιουργούν τη πυκνότητα ρ . Έχοντας αυτό ορισμένο, βλέπουμε ότι το συναρτησοειδές το οποίο ικανοποιεί την συνθήκη ελάχιστης ενέργειας, είναι το $E[\rho] = F[\rho] + E_{ez}[\rho]$, οπότε στην θεμελιώδη κατάσταση, σύμφωνα με την 1.2.6, πρέπει να έχουμε:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ez}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) = \mu \quad (1.7.16)$$

Το επόμενο βήμα ήταν η εφαρμογή των ιδιοτήτων του συστήματος των μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, που οδήγησε στο συναρτησοειδές Hohenberg-Kohn-Sham το οποίο αφορά τα ηλεκτρόνια.

$$F^{HKS}[\rho] = T_s[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.7.17)$$

Σε αυτή την εξίσωση, ο όρος T_s είναι η κινητική ενέργεια στα πλαίσια των Thomas -Fermi, που είχε προσεγγιστεί με τη μέθοδο LDA. Όπως έχει αναφερθεί το μοντέλο αυτό παρουσιάζει αποκλίσεις, οι οποίες πρέπει να περιληφθούν στον όρο $E_{XC}[\rho]$. Έχοντας αυτά υπόψιν, το πλήρες συναρτησοειδές θα είναι

$$E^{HKS}[\rho] = T_s[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eZ}[\rho] + E_{ZZ} \quad (1.7.18)$$

Η θεμελιώδης κατάσταση μπορεί να βρεθεί θέτοντας τη παράγωγο του συναρτησοειδούς $E^{HKS}[\rho]$ ίση με το 0.

$$\frac{\delta E^{HKS}[\rho]}{\delta[\rho]} = \frac{\delta T_s}{\delta[\rho]} + V_J[\rho](\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho](\mathbf{r}) + V_{ext}[\rho](\mathbf{r}) = \mu \quad (1.7.19)$$

Η διαφοροποίηση των Kohn-Sham

Το βασικό πρόβλημα που έπρεπε να αντιμετωπιστεί ήταν η λύση της 1.7.19, χωρίς να είναι γνωστή η καν η κινητική ενέργεια. Αυτό που παρατήρησαν οι Kohn και Sham είναι ότι η παραπάνω εξίσωση είναι εν τέλει όμοια με τη λύση του συστήματος μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων όπως δείχθηκε στην εξ. 1.7.1, θέτοντας ένα ισοδύναμο δυναμικό:

$$V_{eff}[\rho](\mathbf{r}) = V_J[\rho](\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho](\mathbf{r}) + V_{ext}[\rho](\mathbf{r}) \quad (1.7.20)$$

Οπότε και η προς λύση εξίσωση μετατρέπεται στην

$$\frac{\delta E^{HKS}[\rho]}{\delta[\rho]} = \frac{\delta T_s}{\delta[\rho]} + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}) = \mu \quad (1.7.21)$$

Από τη σκοπιά των μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, το V_{eff} αποτελεί ένα εξωτερικό δυναμικό, και αυτό καθιστά την 1.7.20 επιλύσιμη, μέσω της ανάλογης εξίσωσης Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.7.22)$$

από τις λύσεις της οποίας μπορεί κανείς να υπολογίσει τη κινητική ενέργεια:

$$T_s = \sum_n f_n \langle n|T|n\rangle = \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.7.23)$$

με τη πυκνότητα φορτίου να δίνεται από τη σχέση 1.7.12.

Οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις Schrödinger είναι γνωστές ως εξισώσεις Kohn-Sham[12]. Δεν έχει γίνει καμία προσέγγιση για τη κινητική ενέργεια η λύση που αντιστοιχεί στα μη-αλληλεπιδρώντα σωματίδια είναι ίδια με τη πραγματική λύση. Όλες οι προσεγγίσεις έχουν εισαχθεί στο $E_{XC}[\rho]$ συναρτησοειδές. Η λύση του απαιτεί, όπως έχουμε αναφέρει, μια αυτο-συνεπή διαδικασία, καθώς το Ενεργό Δυναμικό $V_{eff}[\rho]$ εξαρτάται καθαυτό από τη πυκνότητα ρ , η οποία προκύπτει από τις λύσεις ψ_n . Έστω η ποσότητα $\int \rho(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Αν θεωρήσουμε ότι το V_{eff} είναι ένας διαγώνιος τελεστής έχουμε ότι $\int \rho(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_n f_n \langle n|V_{eff}|n\rangle$. Προσθαφαιρώντας αυτή τη ποσότητα στη σχέση 1.7.23 θα πάρουμε την εξίσωση 1.7.24:

$$\begin{aligned} T_s &= \sum_n f_n \langle n|T|n\rangle \\ &= \sum_n f_n \langle n|T + V_{eff}|n\rangle - \int \rho(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.7.24)$$

Πλέον η κινητική ενέργεια αποτελείται από την ολική ενέργεια των μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, μείον την αλληλεπίδρασή τους με το ενεργό δυναμικό. Η εξίσωση αυτή ισχύει για κάθε σύνολο των $|n\rangle$, όταν το σύνολο αυτό σχηματίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, όπως αυτή δόθηκε στη σχέση 1.7.12. Με αυτό το τρόπο, έχει κατασκευαστεί ένα συναρτησοειδές $T_s[\rho]$ που δεν εξαρτάται αμιγώς από τη πυκνότητα ρ , αλλά περιλαμβάνει και τις καταστάσεις από τις οποίες η ρ σχηματίστηκε, οι οποίες καταστάσεις συσχετίζονται με τη κυματοσυνάρτηση, η οποία ορίζει το $V_{eff}[\rho]$, το οποίο είναι προφανώς συναρτηση του ρ , το T_s παραμένει συνάρτησοειδές του ρ .

Κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας, όπου οι $|n\rangle$ ικανοποιούν τις εξισώσεις Kohn Sham, έχουμε την εξίσωση

$$T_s[\rho] = \sum_n f_n \epsilon_n - \int \rho(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.7.25)$$

Η βασική διαφορά μεταξύ αυτής της αναπαράστασης και ενός τυπικού συναρτησοειδούς της κινητικής ενέργειας είναι ότι για να ισχύει πρέπει το $\rho(\mathbf{r})$ να προκύπτει από τα $|n\rangle$. Θέτοντας όλα τα παραπάνω και αναπτύσσοντας το $V_{eff}[\rho]$, θα πάρουμε τη τελική μορφή του HKS συναρτησοειδούς[11]

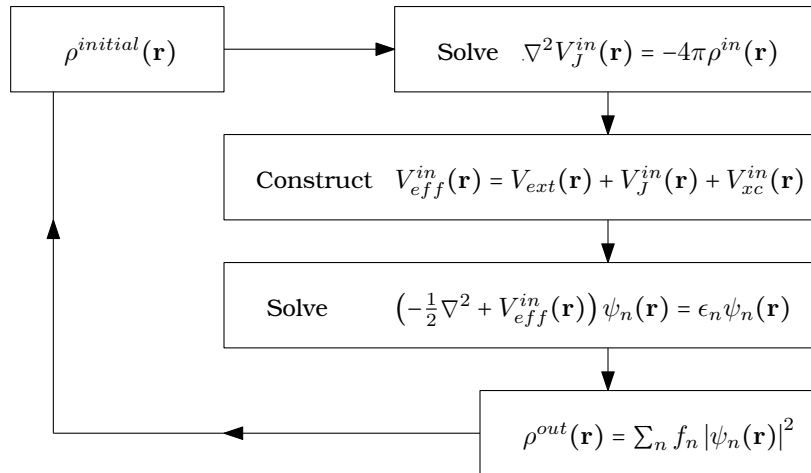
$$E^{HKS}[\rho] = \sum_n f_n \langle n|T + V_{eff}|n\rangle - \frac{1}{2} \int \rho V_J - \int \rho V_{xc} + E_{xc}[\rho] + E_{ZZ} \quad (1.7.26)$$

Το ενδιαφέρον που παρατηρεί κανείς σε αυτή τη μορφή είναι ο όρος $-\frac{1}{2} \int \rho V_J$, ο οποίος αντιστοιχεί στην ενέργεια που θα είχαν τα ηλεκτρόνια αν κινούνταν ανεξάρτητα. Αυτό το χαρακτηριστικό όμως υπάρχει ήδη στο πρώτο όρο, έτσι τον

υπολογίζει δύο φορές, οπότε ο $2^{\text{ος}}$ όρος υπάρχει με αρνητικό πρόσημο και με συντελεστή $-1/2$. Υπό αυτό το πρίσμα μπορεί να αντιμετωπιστεί ως μια *διόρθωση διπλής μέτρησης*. Στη συνέχεια, αφαιρείται ο όρος ανταλλαγής-συσχετισμού όπως αυτός υπολογίστηκε εντός του πρώτου και ξαναγράφεται, ώστε να γίνει ένας ανεξάρτητος υπολογισμός στον πλήρη όρο $E_{xc}[\rho]$.

Αυτοσυνεπής λύση των εξισώσεων Kohn-Sham

Όπως αναφέρθηκε, οι εξισώσεις Kohn-Sham αντιμετωπίζουν το πολυσωματιδιακό πρόβλημα με επιτυχία, παρόλα αυτά, τίθεται το ζήτημα της αυτοσυνέπειας. Στο γενικό κανόνα, μια τέτοια διαδικασία χαρακτηρίζεται από μια μεγάλη δυσκολία, καθώς πρέπει να γίνει ένας σωστός προσδιορισμός των αρχικών συνθηκών.



Σχήμα 1.2: Υπολογιστικός κύκλος Αυτο-συνεπούς Πεδίου

Το βασικό βήμα για την έναρξη την αυτοσυνεπούς διαδικασίας είναι η κατασκευή της αρχικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, έστω με το όνομα $\rho^{initial} = \rho^{in}$. Η συνήθης τακτική είναι η υπέρθεση ατομικών πυκνοτήτων όπως αυτά έχουν υπολογιστεί, αλλά υπάρχουν και διάφορα άλλα παραδείγματα. Κοιτώντας το σχ.1.2, είναι κατανοητή η λογική πίσω από την αυτοσυνεπή διαδικασία. Αρχικά, γίνεται ο υπολογισμός του Δυναμικού Hartree, το οποίο είναι αποκλειστικά συνάρτηση της πυκνότητας, ενώ παράλληλα γίνεται και ο υπολογισμός της ενέργειας ανταλλαγής - συσχετισμού, ανάλογα με το συναρτησοειδές που έχει επιλεγεί (τύπου LDA, GGA,...). Έχοντας υπολογίσει τα V_J και V_{XC} , προστίθεται και οποιαδήποτε εξωτερική αλληλεπίδραση υπάρχει (πχ, κρυσταλλικό πλέγμα)

και σχηματίζεται ο όρος V_{eff} . Με αυτό τον όρο έτοιμο, γίνεται επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και προκύπτει ένα σύνολο ιδιοκαταστάσεων $|n^{out}\rangle$ από τις οποίες σχηματίζεται μια καινούργια ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ^{out} . Έχοντας κάνει τη πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ολοκληρώνεται ο πρώτος κύκλος επαναλήψεων.

Με τις ιδιοκαταστάσεις υπολογισμένες, μπορεί κανείς να υπολογίσει - αξιολογήσει την ενέργεια του υπό μελέτη συστήματος. Εδώ τίθεται ένα ξεχωριστό ζήτημα για τον SCF κύκλο, το οποίο αφορά το τερματισμό της διαδικασίας. Συνήθως, τίθεται ένα κριτήριο σύγκλισης - convergence criterion, ώστε να σταματάει κάποια στιγμή. Το κριτήριο σύγκλισης εξαρτάται από το μέγεθος και την ακρίβεια. Αν θέσει κανείς ως κριτήριο την ολική ενέργεια του συστήματος, με ακρίβεια 0.001Ry τότε, ο παραπάνω κύκλος θα επαναλαμβάνεται μέχρι τη στιγμή που κατά δύο συνεχόμενες επαναλήψεις η ενέργεια θα μεταβληθεί λιγότερο από 0.001Ry.

Πιο συγκεκριμένα: Για να συνεχιστούν οι επαναλήψεις, το ρ^{out} που προκύπτει από τις $|n^{out}\rangle$, χρησιμοποιείται για τη κατασκευή μιας νέας πυκνότητας που θα χρησιμοποιηθεί σαν είσοδος, έστω με όνομα ρ_1^{in} . Κάνοντας αυτή τη διαδικασία για it^1 πλήθος επαναλήψεων, προκύπτει μια πυκνότητα ρ_{it}^{in} και μια αντίστοιχη ενέργεια. Για να κρατηθεί ο αριθμός των επαναλήψεων σε λογικά πλαίσια, πρέπει να τεθούν τα προαναφερθέντα κριτήρια σύγκλισης, πχ: err_ρ ή/και err_E , έτσι ώστε να έχουμε σύγκλιση όταν:

$$|\rho_{it}^{out}(\mathbf{r}) - \rho_{it-1}^{out}(\mathbf{r})| \leq err_\rho \quad (1.7.27a)$$

$$|E^{HKS}[\rho_{it}^{out}] - E^{HKS}[\rho_{it-1}^{out}]| \leq err_E \quad (1.7.27b)$$

Το ερώτημα που παραμένει στη παραπάνω διαδικασία είναι η κατασκευή της νέας πυκνότητας ρ_n^{in} χρησιμοποιώντας την πυκνότητα που υπολογίστηκε από τη προηγούμενη επανάληψη ρ_{n-1}^{out} . Η απλούστερη επιλογή θα ήταν $\rho_n^{in} = \rho_{n-1}^{out}$, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις αποτυγχάνει να συγκλίνει προς μια λύση. Η λύση που δείχνει να δουλεύει περισσότερο ονομάζεται *γραμμική μίξη*. Για την n -οστή επανάληψη, η πυκνότητα ρ_n^{in} που χρησιμοποιείται, είναι γραμμικός συνδυασμός προηγούμενων υπολογισμένων πυκνοτήτων σύμφωνα με τη σχέση:

$$\rho_n^{in} = \beta \rho_{n-1}^{out} + (1 - \beta) \rho_{n-2}^{out} \quad (1.7.28)$$

Σε κάθε περίπτωση, δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη τεχνική για αυτό το σκέλος των υπολογισμών, και δεν υπάρχει μια συνταγή που να εγγυάται “σωστά” αποτελέσματα. Σε επόμενο κεφάλαιο θα γίνει μια αναλυτική περιγραφή του αυτοσυνεπούς κύκλου που γίνεται από το Wien2k™, της νοοτροπίας

¹Από το iterations

που το διέπει, των δυναμικών συσχετισμού - ανταλλαγής που έχει διαθέσιμα, καθώς και των απαραίτητων κινήσεων που πρέπει να γίνουν, έτσι ώστε αυτά να κωδικοποιηθούν σε εντολές υπολογιστή.

1.8 Μορφές των υπό μελέτη συναρτησοειδών

Η βασική ιδέα για την μέθοδο LDSA αναπτύχθηκε παραπάνω, στην υποπαράγραφο 1.6. Παρακάτω, θα αναπτυχθούν οι υπόλοιπες τρεις μέθοδοι οι οποίες είναι επιλέξιμες από το πρόγραμμα Wien2K™ για τον υπολογισμό του συναρτησοειδούς ανταλλαγής-συσχετισμού. Οι μέθοδοι που θα αναλυθούν παρακάτω αποτελούν τη βελτίωση ενός “διορθωτικού” παράγοντα που χρησιμοποιόταν στο PW91 - Perdew-Wang 1991 μοντέλο, ο οποίος έχει τη παρακάτω μορφή:

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645 \cdot s \cdot \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})}{1 + 0.19645 \cdot s \cdot \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (1.8.1)$$

και ο οποίος διακατέχεται από μια σειρά προβλημάτων, τα οποία θα αναπτυχθούν παρακάτω.

PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96)

Η μέθοδος αυτή περιγράφεται αναλυτικά στο Generalized Gradient Approximation Made Simple [16]. Η βασική ιδέα και στόχος της παρούσας μεθόδου είναι η βελτίωση του PW91 - Perdew-Wang 1991 μοντέλου που χρησιμοποιούταν. Οι βελτιώσεις που επιτεύχθηκαν ήταν η βελτίωση στη γραμμική συμπεριφορά της Τοπικής Πυκνότητας Spin (Local Spin Density - LSD), σωστή διαβάθμιση μεγέθους, και πιο ομαλά δυναμικά.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η Kohn-Sham θεωρία, αποτελεί μια διαδεδομένη μέθοδο υπολογισμού ηλεκτρονιακής δομής, με βασικό πλεονέκτημα ότι μόνο ένας όρος χρειάζεται υπολογιστική προσέγγιση, ο οποίος είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχετισμού $E_{XC} = E_X + E_C$. Στα πλαίσια της Θεωρίας Συναρτησοειδών Πυκνότητας, χρειάζεται ένα συναρτησοειδές το οποίο να εξαρτάται από τις πυκνότητες ρ_{\uparrow} και ρ_{\downarrow} του spin των ηλεκτρονίων. Οι πιο διαδεδομένες μορφές αυτών των συναρτησοειδών είναι

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho \epsilon_{XC}^{unif}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r} \quad (1.8.2)$$

όπου $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, ενώ η εφαρμογή της Προσέγγισης Γενικευμένης Βαθμίδας,

μας οδηγεί στο

$$E_X^{GGA} C[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) d\mathbf{r} \quad (1.8.3)$$

Η Προσέγγιση Γενικευμένης Βαθμίδας προσφέρει πολλές διορθώσεις στο γενικό μοντέλο, αλλά η ουσιαστική διαφορά είναι σε δομές που εμφανίζουν έντονες ανομοιομορφίες στην ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα. Για την εφαρμογή της σε έναν πραγματικό υπολογισμό, οι ϵ_{XC}^{unif} και f χρειάζονται παραμετροποιημένες συναρτήσεις. Τα προβλήματα που παρουσίαζε το PW91 μοντέλο ήταν:

- Η συνάρτηση f , η οποία προσαρμόζεται αριθμητικά στα πειραματικά δεδομένα, είναι πολύπλοκη και μη κατανοητή.
- Έχει πολλές υπό προσαρμογή παραμέτρους.
- Δεν υπάρχει συνοχή στις παραμέτρους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται περίεργες ανομοιογένειες σε ακραίες τιμές της βαθμίδας πυκνότητας
- Επειδή αναγάγει τη πυκνότητα σε μέχρι δεύτερης τάξης ανάπτυγμα, παρουσιάζει λιγότερο ικανοποιητικά τη γραμμική απόκριση όσον αφορά περιπτώσεις που υπάρχουν μικρές μεταβολές στη πυκνότητα.

Για την ανάπτυξη ενός συνεπούς συναρτησοειδούς, ο στόχος που τέθηκε ήταν να χρησιμοποιηθούν, όπου είναι εφικτό, θεμελιώδεις παράμετροι, αντί για ελεύθερες μεταβλητές. Αρχικά, έγινε πάλι ο διαχωρισμός $E_{XC} = E_X + E_C$. Ξεκινώντας με το συναρτησοειδές για την ενέργεια συσχετισμού, έχουμε:

$$E_C^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho [\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r} \quad (1.8.4)$$

όπου, r_s είναι η τοπική ακτίνα Seitz ($\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$), όπως αυτή ορίζεται από το ομογενές αέριο. ζ είναι η ανηγμένη κατανομή των spin τέτοια ώστε: $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$. Το $t = |\nabla\rho|/2\phi k_s \rho$ είναι μια αδιάστατη βαθμίδα της πυκνότητας. Το ϕ είναι μια συνάρτηση του ζ που δίνεται από τη σχέση $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$ και αποτελεί παράγοντα κλιμάκωσης. Τέλος $k_s = \sqrt{4k_F/\pi\alpha_0}$.

Με αυτή τη σχέση πρέπει να καλύπτονται οι περιπτώσεις όπου:

1. Για το όριο $t \rightarrow 0$ (δηλαδή αργές μεταβολές της πυκνότητας) έχουμε ότι $H \rightarrow (e^2/\alpha_0) \beta \phi^3 t^2$ όπου $\beta \approx 0.066725$ και η H προκύπτει ως προσέγγιση δευτέρου βαθμού.
2. Για το όριο όπου $t \rightarrow \infty$, έχουμε ότι $H \rightarrow -\epsilon_C^{unif}$ εξαφανίζοντας τον συσχετισμό.

3. Για ομοιόμορφη κλιμάκωση στο όριο υψηλής πυκνότητας ($\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$ για $\lambda \rightarrow \infty$), η ενέργεια συσχετισμού πρέπει να κλιμακώνεται σε μια σταθερά και πιο συγκεκριμένα πρέπει $H \rightarrow (e^2/\alpha_0) \gamma \phi^3 \ln(t^2)$.

Όλα τα παραπάνω επιτυγχάνονται με τη παρακάτω σχέση

$$H = (e^2/\alpha_0) \gamma \phi^3 \times \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{a + At^2 + A^2 t^4} \right] \right) \quad (1.8.5)$$

όπου έχουμε σταθερή τιμή για το $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \approx 0.031091$ και το $A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{[\exp\{-\epsilon_X^{unif}/(\gamma \phi^3 e^2/\alpha_0)\} - 1]}$.

Για τη κατασκευή του Συναρτησοειδούς της ανταλλαγής έχουμε τις εξής συνθήκες:

1. Για ομοιόμορφη κλιμάκωση στο όριο υψηλής πυκνότητας ($\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$ για $\lambda \rightarrow \infty$), η ενέργεια ανταλλαγής πρέπει να κλιμακώνεται μαζί με το λ . Για να υπάρχει αντιστοιχία στο όριο του ομογενούς αερίου ($\zeta = 0$), πρέπει $E_X^{GGA} = \int \rho \epsilon_X^{unif}(\rho) F_x(s) d(\mathbf{r})$ όπου έχουμε ότι $\epsilon_X^{unif} = -3e^2 k_F / 4\pi$ και η s είναι άλλη μια αδιάστατη βαθμίδα της πυκνότητας η οποία εξαφανίζεται όσο η GGA τείνει στην LSDA. Για να ισχύει το παραπάνω πρέπει $F_X(0) = 1$.
2. Πρέπει να ισχύει η σχέση $E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = (E_X[2\rho_\uparrow] + E_X[2\rho_\downarrow])/2$.
3. Για τη γραμμική απόκριση του μη πολωμένου spin του ομογενούς αερίου, πρέπει να δίνει ίδια αποτελέσματα με το LSDA, οπότε για $s \rightarrow 0$ πρέπει να έχουμε $F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2$, όπου $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0.21951$.
4. Πρέπει να πληρείται το Lieb-Oxford όριο για το οποίο ισχύει:

$$E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq E_{XC}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq -1.679e^2 \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} \quad (1.8.6)$$

το οποίο συμβαίνει όταν το $F_X(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_X(s^{1/3})$ αυξάνεται σταδιακά με το s μέχρι μια τιμή μικρότερη ή ίση του 2.273.

Όλα αυτά επιτυγχάνονται με μια απλή συνάρτηση όπως η:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (1.8.7)$$

όπου $\kappa = 0.804$.

Σε μια πιο γενική εικόνα, η βασική βελτίωση που επιτεύχθηκε με το παρόν συναρτησοειδές ήταν να γίνει μια πιο φυσική προσέγγιση της κλίσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, χωρίς να χάνεται το πνεύμα και τα σωστά στοιχεία

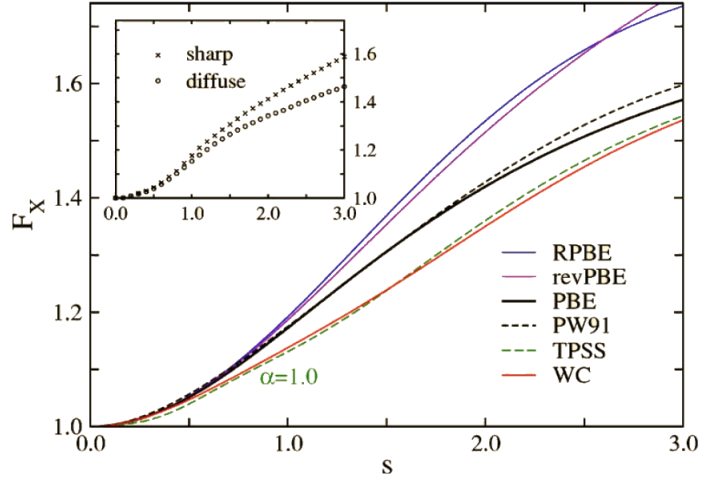
του LSDA. Σε αυτή τη προσέγγιση, ο όρος ανταλλαγής κυριαρχεί στο όριο υψηλής πυκνότητας, με την αύξηση της βαθμίδας πυκνότητας ενισχύεται ακόμα περισσότερο, ενώ ο όρος συσχετισμού εξασθενεί. Ο όρος συσχετισμού ενισχύεται μόνο στο όριο χαμηλής πυκνότητας και εκεί γίνεται συγκρίσιμος με τον όρο ανταλλαγής.

Τα σωστά πλην λιγότερο σημαντικά χαρακτηριστικά του PW91 μοντέλου, τα οποία θυσιάστηκαν ήταν οι σωστοί προσεγγιστικοί όροι δεύτερης τάξης των E_C και E_X στο όριον μικρή μεταβολής, καθώς και η σωστή μη ομοιόμορφη κλιμάκωση του E_X στο όριο όπου η ανηγμένη βαθμίδα s τείνει στο ∞ .

WC-GGA (Wu-Cohen 06)

Το 2006 οι Wu και Cohen πρότειναν ένα νέο μοντέλο για τον υπολογισμό του E_{XC} [17]. Το βασικό πρόβλημα που κλήθηκαν να αντιμετωπίσουν ήταν η τάση των GGA προσεγγίσεων να μεγαλώνουν τις πλεγματικές σταθερές των στερεών. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν μεγάλη αδυναμία στα σιδηροηλεκτρικά υλικά (Ferroelectrics) όπου για παράδειγμα στο $PbTiO_3$ δίνουν αποκλίσεις στον όγκο και την εσωτερική τάση της τάξεως του 10% και 200% αντιστοίχως. Λύσεις όπως ο περιορισμός της τιμής του όγκου στη πειραματική τιμή, αφενός δεν δίνει σωστά αποτελέσματα, αφετέρου αφαιρεί τη δυνατότητα μελέτης και πρόβλεψης νέων υλικών. Επίσης, υπάρχει πρόβλημα στη μελέτη σε πεπερασμένες θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα τη μελέτη σιδηροηλεκτρικών μεταβάσεων, όπου έκαστη μέθοδος αδυνατεί να τροφοδοτήσει προσομοιώσεις Monte Carlo. Τέλος, οι Wu και Cohen διαπραγματεύονται μόνο την ενέργεια ανταλλαγής, καθώς αποτελεί έναν πολύ πιο ισχυρό όρο σε σχέση με την ενέργεια συσχετισμού.

Όπως αναφέρθηκε στη προηγούμενη παράγραφο, ο διορθωτικός παράγοντας του PBE μοντέλου δίνεται από τη σχέση 1.8.6, στην οποία σχέση έχουμε $\kappa = 0.804$ και $\mu = 0.21951$ έτσι ώστε να υπάρχει η γραμμική απόκριση του LSDA. Στο πλαίσιο ρεαλιστικών συστημάτων όπου $0 \leq s \leq 3$, το μοντέλο αυτό είναι απλά μια αριθμητική προσαρμογή πάνω στα αποτελέσματα του PW91, το οποίο κατασκευάζεται από το βαθμωτό ανάπτυγμα ενός δυναμικού που έχει ακτίνα αποκοπής, γύρω από την οπή ανταλλαγής(Exchange-Correlation Hole). Καθώς όμως τα υλικά δύνανται να έχουν έναν πιο ομαλό ρυθμό μείωσης του δυναμικού γύρω από την οπή συσχετισμού ανταλλαγής, της μορφής $\left[1 + \left(\frac{u}{u_x}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{u}{u_x}\right)^2\right]$ όπου u είναι η απόσταση από το κέντρο της οπής, και u_x η ακτίνα αποκοπής, οδηγείται κανείς σε μικρότερο F_X , στις περιπτώσεις όπου $s \gtrsim 1$. Αυτό εξηγούσε την επιτυχία του μοντέλου PW91 μοντέλου στα άτομα και τα μόρια και όχι στα στερεά.



Σχήμα 1.3: Παράγοντες ενίσχυσης F_X ως συναρτήσεις της ανηγμένης βαθμίδας s . Για μικρές τιμές, έχουμε παρόμοια συμπεριφορά με άλλες μεθόδους, ενώ όσο η βαθμίδα αυξάνει, έχουμε χαμηλότερες τιμές. Η πράσινη καμπύλη αντιστοιχεί στη μέθοδο TPSS, μια μέτα-GGA μη εμπειρική μέθοδο. Στο μικρό σχήμα φαίνεται η F_X ορισμένη από τη διαδικασία αποκοπής. Οι σταυροί συμβολίζουν την απότομη αποκοπή, ενώ οι κύκλοι την βαθμωτή. [17].

Με σκοπό την σωστή εφαρμογή του F_X τόσο στα μεγάλα s , όσο και στα μικρά, οι Wu και Cohen πρότειναν την εξής διόρθωση για τον όρο $\chi = \mu s^2$ της εξίσωσης 1.8.7:

$$\chi = \mu s^2 \rightarrow \frac{10}{81}s^2 + \left(\mu - \frac{10}{81}\right)s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4) \quad (1.8.8)$$

Με το c να χρησιμοποιείται ως όρος διόρθωσης και να δίνεται η τιμή $c = 0.00079325$. Έτσι πλέον έχει οριστεί το συναρτησοειδές:

$$F_X^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\frac{10}{81}s^2 + (\mu - \frac{10}{81})s^2 e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4)}{\kappa}} \quad (1.8.9)$$

Το $F_X^{WC}(s)$ συναρτησοειδές διατηρεί τη συμπεριφορά παλαιότερων όσον αφορά χαμηλές διαβαθμίσεις δυναμικού, αλλά διαφοροποιείται όσον αφορά τη συμπεριφορά στα στερεά, εισάγοντας μια πιο φυσική προσέγγιση για αυτά. Σε αντίθεση με τους προκατόχους του, δε έχει μεταβλητές προσαρμοσμένες (fitting) πάνω σε πειραματικά δεδομένα, αλλά κατασκευάζεται καθαρά πάνω σε φυσικές θεωρήσεις.

PBEsol(ids)-GGA(Perdew et al 08)

Το PBEsol-GGA συναρτησοειδές αποτελεί εξέλιξη του PBE-GGA συναρτησοειδούς. Αποτελεί προσαρμογή του PBE-GGA, και συγκεκριμένα των μεταβλητών του, έτσι ώστε να μπορεί να δίνει αποτελέσματα για στερεά υλικά. Οι Perdew και άλλοι, απέδειξαν το 2008 πως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μια GGA η οποία να εφαρμόζεται επιτυχώς τόσο σε ελεύθερα άτομα/μόρια, όσο και σε στερεά. Οποιαδήποτε GGA δίνει στο όριο του ομοιογενούς αερίου ότι:

$$F_X(s) = 1 + \mu s^2 + \dots (s \rightarrow 0) \quad (1.8.10)$$

Το βαθμωτό ανάπτυγμα Gradient Expansion[3] το οποίο είναι ακριβές για αργά μεταβαλλόμενο αέριο ηλεκτρονίων δίνει $\mu_{GE} = \frac{10}{81} \approx 0.1235$. Έχει επίσης δειχθεί ότι οι ενέργειες ανταλλαγής ουδέτερων ατόμων προσεγγίζονται πολύ καλά με το ασυμπτωτικό ανάπτυγμα για μεγάλα Z , πχ. $E_Q = -0.2208Z^{5/3} - 0.196Z + \dots$. Ο πρώτος όρος αυτού του αναπτύγματος προέρχεται από την LSDA, αλλά ο δεύτερος προκύπτει από τη συνεισφορά του s^2 στην εξίσωση 1.8.10 και απαιτεί $\mu \approx 2\mu_{GE}$. Συνεπώς, κάθε GGA η οποία δίνει ακριβείς λύσεις για ελεύθερα ουδέτερα άτομα πρέπει να είναι τέτοια ώστε $\mu \approx 2\mu_{GE}$. Η PBE-GGA το κάνει με $\mu = 0.21951$, τιμή η οποία προήλθε από ένα διαφορετικό μη εμπειρικό επιχείρημα.

Το παραπάνω οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για να επιτευχθούν ακριβείς υπολογισμοί σε στερεά, πρέπει να παραβιαστεί το βαθμωτό ανάπτυγμα των αργά μεταβαλλόμενων πυκνοτήτων ηλεκτρονίων. Αυτό δε σημαίνει ότι οι LSDA και PBE αποτυγχάνουν ως μέθοδοι στα στερεά. Έχουν συγκρίσιμες αποκλίσεις και η διόρθωση του παράγοντα μ απλά θα βελτιώσει περαιτέρω τις προσεγγίσεις αυτές. Η GGA είναι με τη σειρά της μια τεχνική περιορισμένων δυνατοτήτων η οποία δε μπορεί να καλύψει όλες τις δυνατές περιπτώσεις. Η εξίσωση 1.8.10 θέτει μια αναγκαία συνθήκη για τη σύγκλιση του 2^{as} τάξεως βαθμωτού αναπτύγματος: Από τη στιγμή που $s \leq 1$ για τα ηλεκτρόνια σθένους σε πυκνά στερεά και καθώς και η ανηγμένη Λαπλασιανή της πυκνότητας είναι επίσης ≤ 1 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μ_{GE} είναι η κατάλληλη επιλογή για το PBEsol-GGA.

Το πρόβλημα που δημιουργείται κατά αυτή την επιλογή εντοπίζεται στο συναρτησοειδές συσχετισμού. Για να ανακτή το όριο του ομοιογενούς αερίου, το αντίστοιχο βαθμωτό ανάπτυγμα είναι:

$$E_C[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_C^{unif}(\rho(\mathbf{r})) + \beta t^2(\mathbf{r}) + \dots \} d\mathbf{r} \quad (1.8.11)$$

όπου $\epsilon_C^{unif}(\rho(\mathbf{r}))$ η ενέργεια συσχετισμού ανά σωματίδιο, β ένας συντελεστής, και $t = |\nabla\rho|/2\sqrt{\frac{4\kappa_F}{\pi}}\rho$. Για αργά μεταβαλλόμενες πυκνότητες έχουμε ότι $\beta_{GE} = 0.0667$.

Σε αντίθεση με την ενέργεια ανταλλαγής, ο 2^{ος} τάξης όρος στο ανάπτυγμα της ενέργειας συσχετισμού δεν είναι υποχρεωτικά μικρός σε σχέση με τον κύριο όρο. Επίσης σχετική για τα στερεά είναι η απόκριση του ομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων στο δυναμικό της μορφής $\lambda \cos(\mathbf{q}\mathbf{r})$. Η LSDA, η οποία δίνει μια σταθερά για $\mathbf{q} = 0$ το επιτυγχάνει αυτό, αλλά οποιαδήποτε GGA με μη μηδενική συνεισφορά στο xc δίνει όρο 4^{ος} τάξης του $\nabla\rho$. Ο μόνος τρόπος να διατηρηθεί η ακρίβεια της LSDA είναι να ισχύει ότι:

$$\mu = \pi^2\beta/3 \quad (1.8.12)$$

τότε έχουμε αμοιβαία ακύρωση των συνεισφορών των x και c όρων, βρίσκοντας πάλι τη συμπεριφορά της LSDA.

Κατά τον υπολογισμό του συσχετισμού στην PBE, ισχύει ότι $\beta = \beta_{GE}$ και $\mu = 2\mu_{GE}$, ικανοποιώντας την εξίσωση 1.8.12. Έχει όμως ήδηδειχθεί, ότι η τιμή $2\mu_{GE}$ δεν είναι σωστή για τις εφαρμογές στερεάς κατάστασης. Από τη στιγμή που έχει επιλεγεί η τιμή του $\mu = \mu_{GE}$, δεν υπάρχει τρόπος να έχουμε ταυτόχρονα το βαθμωτό ανάπτυγμα και τη γραμμική απόκριση, εκτός αν θεωρηθεί η τιμή $\beta = 0.0375$. Προσομοιώσεις και σύγκριση με την TPSS μέθοδο σε υπολογισμούς επιφανειακών ενεργειών, οδήγησαν στη χρήση της τιμής $\beta = 0.046$. Παραβιάζοντας την εξίσωση 1.8.12, έχουμε βελτίωση αποτελεσμάτων για επιφανειακές ενέργειες, μικρές αποκλίσεις από την LSDA και ταυτόχρονα, καλή προσέγγιση των στερεών.

Κεφάλαιο 2

Ο υπεραγωγός $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Εισαγωγή

Πρωτοπόρος ένωση για τους Υπεραγωγούς Υψηλών Θερμοκρασιών (HTSC - High Temperature SuperConductors) ήταν η ένωση $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, η οποία παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες περίπου 35K, οι οποίες ήταν πολύ υψηλότερες από τις αντίστοιχες προηγούμενων ενώσεων. Ανακαλύφθηκε το 1986 από τους Bednorz και Muller [19] οι οποίοι τιμήθηκαν με το Νόμπελ, και αποτέλεσε τόσο σημείο αναφοράς στην έρευνα σύνθετων υλικών, όσο και στο χώρο της θεωρητικής και πειραματικής έρευνας για την ανακάλυψη των μηχανισμών που διέπουν το σημαντικό αυτό φαινόμενο.

Γενικές ιδιότητες των υπεραγωγών οξειδίου

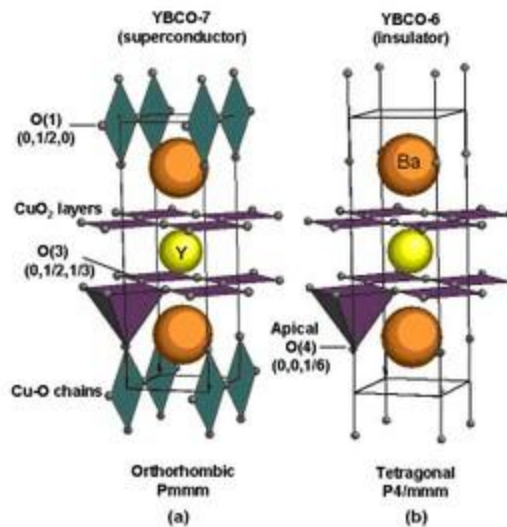
Οι HTSC παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τους συμβατικούς υπεραγωγούς, όσον αφορά τις ιδιότητές τους [20]. Ένα σύνολο πειραμάτων έχουν δείξει ότι υπάρχουν τα ζεύγη Cooper με φορτίο $2e$ στην υπεραγωγίμη κατάσταση. Ταυτόχρονα υπάρχει ένα σύνολο φυσικών ιδιοτήτων οι οποίες τους διαχωρίζουν από τα συμβατικά μέταλλα.

Όπως θα συζητηθεί παρακάτω, οι μελέτες δείχνουν ότι οι HTSC όσον αφορά τη δομή τους έχουν ως βάση δομές τύπου περοβοσκίτη και παρουσιάζουν μια ποικιλία πολυεπίπεδων δομών. Στη περίπτωση των χαλκούχων οξειδίων (cuprate oxides) στην οποία ανήκει και το YBCO, η βασικότερη ίσως δομή είναι τα επίπεδα CuO_2 , τα οποία διαχωρίζονται από επίπεδα που περιλαμβάνουν άλλα ιόντα. Όλα αυτά οδηγούν σε κάποιες ιδιόμορφες ηλεκτρονικές και υπεραγωγίμες ιδιότητες οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι δισδιάστατου χαρακτήρα, εξαιτίας των παραπάνω επιπέδων.

Μια ιδιαίτερη διαφοροποίηση που παρουσιάζουν οι υπεραγωγοί χαλκούχων οξειδίων είναι η αντισιδηρομαγνητική διάταξη των spin η οποία εντοπίζεται κυρίως στα άτομα του χαλκού στα επίπεδα CuO_2 [29] κατά τη μη υπεραγωγίμη φάση. Η προσθήκη φορέων φορτίου στα επίπεδα αυτά οδηγεί στην αποδιοργάνωση της αντισιδηρομαγνητικής δομής σε μεγάλη κλίμακα, αλλά σε μικρές αποστάσεις διατηρούνται κάποιες αντισιδηρομαγνητικές διακυμάνσεις ακόμα και στη μεταλλική φάση και οι οποίες δύναται να σχετίζονται με φωνονικούς μηχανισμούς της υπεραγωγιμότητας.

Μια ισχυρή ανισοτροπία στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υπεραγωγών χαλκούχων οξειδίων είχε προβλεφθεί από τους πρώτους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής. Είχε δειχθεί ότι η βασική συνεισφορά στις καταστάσεις που εντοπίζονται στην επιφάνεια Fermi γίνεται από ισχυρώς δεσμικές $3d$ καταστάσεις του χαλκού και $2p$ καταστάσεις του οξυγόνου πάνω στο CuO_2 επίπεδο.

2.1 Βασικές ιδιότητες του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$



Σχήμα 2.1: Χαρακτηριστικές δομές του YBCO. Στη θέση (a) φαίνεται η δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, και στη θέση (b) φαίνεται η δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

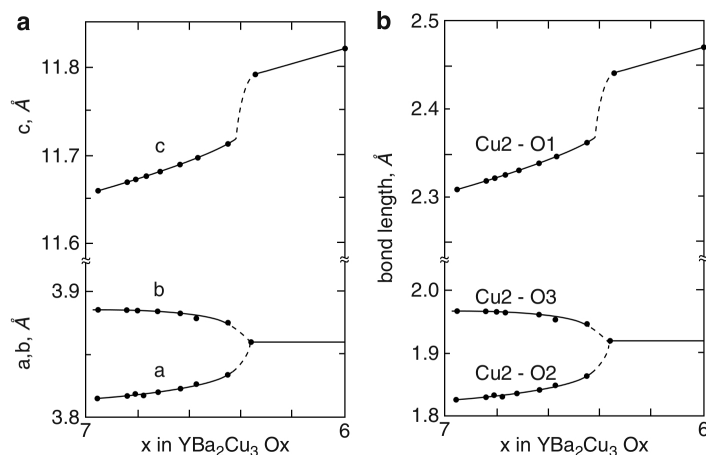
Ο υπεραγωγός $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ο οποίος για συντομία θα αναφέρεται ως YBCO ή 123 από τη στοιχειομετρία των μεταλλικών του στοιχείων, ανακαλύφθηκε το 1987 από την ομάδα του Chu [21]. Ήταν ο πρώτος υπεραγωγός με θερμοκρασία μετάβασης πάνω από το σημείο βρασμού του αζώτου, στους

77.344 Κ.Ο όρος x αναφέρεται στο βαθμό προσμίξεων οξυγόνου και οι δυνατές τιμές βρίσκονται στο εύρος 0 έως 1.

Δομή

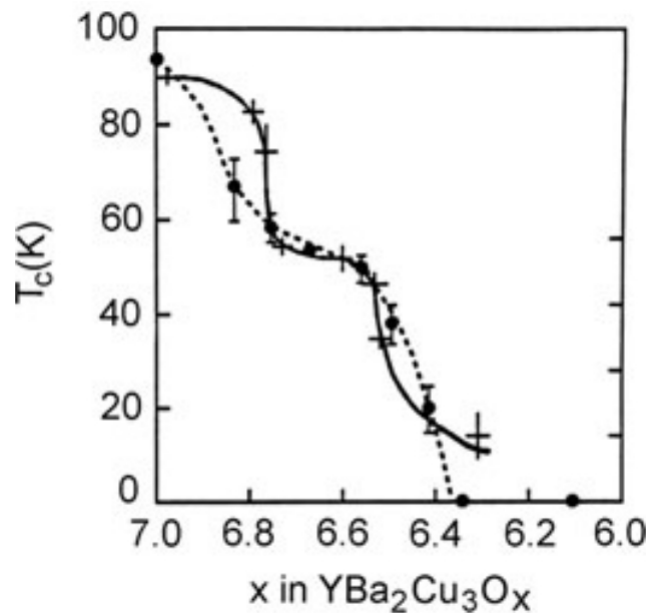
Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ παρατηρείται σε δύο βασικές εκδοχές. Η μία είναι η ορθορομβική φάση με ομάδα χώρου $Pmmm - (D_{2h}^1)$ με Ομάδα Σημείου mmm και δευτερή είναι η τετράγωνη φάση με ομάδα χώρου $P_{4/mmm} - (D_{4h}^1)$. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι θεμελιώδεις κυψελίδες έκαστης δομής. Από τις ενδοατομικές αποστάσεις η πιο σημαντική είναι η απόσταση Cu2-O4 η οποία και παρουσιάζει εξάρτηση από τη συγκέντρωση x του οξυγόνου. Για να περιγραφεί ορθά η δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, αρκεί κανείς να ξεκινήσει από $x = 0$. Σε αυτή τη περίπτωση έχουμε την δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ η οποία είναι η ορθορομβική φάση του υλικού με διαστάσεις $a = 3.828, b = 3.888 \text{ \AA}$ και $c = 11.65 \text{ \AA}$ [22, 20].

Η ορθορομβική φάση παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και για $y = 7 - x \geq 6.4$. Η τετράγωνη φάση παρατηρείται όταν σε θερμοκρασίες $\geq 500 \text{ K}$ η περιεκτικότητα σε O1 αρχίζει να μειώνεται. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1 ο υπεραγωγός YBCO έχει μια τυπική δομή που αποτελείται από στρώματα με δομή περοβοσκίτη με 2 CuO_2 επίπεδα τα οποία διαχωρίζονται από ένα επίπεδο από ιόντα Y, τα οποία με τη σειρά τους εσωκλείονται εντός των επιπέδων Ba-O4, Cu1-O1 και Ba-O4. Υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των οξυγόνων και των χαλκών εντός του CuO_2 επιπέδου, σε αντίθεση με την αδύνατη σύζευξη των Cu1-O1. Κατά τη θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασίες άνω των 500 K



Σχήμα 2.2: Η εξάρτηση των (a) πλεγματικών σταθερών και (b) ενδοατομικών δεσμών από τη συγκέντρωση του οξυγόνου[20].

το O_1 αρχίζει και μειώνεται από το δείγμα, καθιστώντας το x μια εύκολη στο χειρισμό μεταβλητή σε όλο το εύρος από “1” έως “0”. Στις ενδιάμεσες τιμές η δομή αλλά και η T_c εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο θα γίνει θα γίνει η ανόπτηση, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Στη γενική περίπτωση η περιοχή όπου $0 < x < 1$ αποτελεί μια ιδιόμορφη περίπτωση καθώς η ίδια η τοπολογία των προσμίξεων (εναλλασσόμενα, σε zig-zag) είναι μια ξεχωριστή μελέτη. Για $x = 0.5$ συναντούνται προφανώς οι πιο πολύπλοκοι συνδυασμοί.



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση της θερμοκρασίας T_c από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Οι τελείες αντιστοιχούν σε τεχνική υψηλής θερμοκρασίας και η γραμμή σε τεχνική χαμηλής θερμοκρασίας[20].

Οι φυσικές ιδιότητες του $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ εξαρτώνται ιδιαίτερα από το x . Η μεταλλική φάση με υψηλή $T_c = 90K$ για $x = 1$ μετατρέπεται σε μια ημιαγώγιμη στο $y = 7 - x \approx 6.4$. Σε αυτή τη φάση παρατηρείται και η αντισιδηρομαγνητική διάταξη μεγάλης κλίμακας. Η εξάρτηση της T_c παρουσιάστηκε ήδη στο σχήμα 2.3. Με τη τεχνική χαμηλής θερμοκρασίας, σχηματίζονται δυο πλατό στη T_c στους 90 K και στους 60 K. Είναι προφανής η σύνδεση που παρουσιάζεται μεταξύ των δομικών παραμέτρων και της θερμοκρασίας T_c κατά τη κοινή εξάρτηση που παρουσιάζουν στις μεταβολές του x . Στο σχήμα 2.2 φαίνονται αυτές.

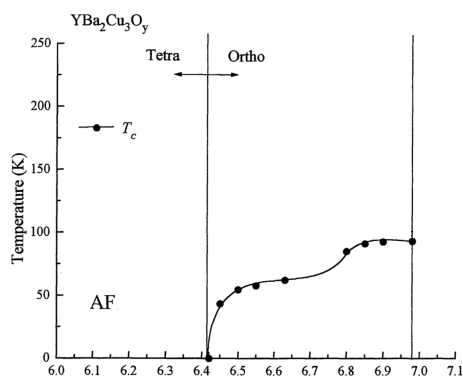
Για να βρεθεί ο συσχετισμός μεταξύ των μεταβολών στα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά, υπολογίστηκε το ενεργό σθένος κάθε ιόντος [20],

και το οποίο δίνεται από τη σχέση

$$V = \sum e^{\frac{R_0 - R_i}{B_i}} \quad (2.1.1)$$

με τα R_i και B_i να είναι σταθερές έκαστου ιόντος. Για το Cu1 το ενεργό σθένος είναι ανάλογο του x . Αντίθετα, στον Cu2 κάνει μια απότομη πτώση κατά τη μετάβαση από το ορθορομβικό στο τετραγωνικό σύστημα, μαζί με μια ανάλογη μεταβολή του μήκους του δεσμού Cu1-O4. Αυτή η συμπεριφορά δηλώνει έναν συσχετισμό της T_c με το φορτίο στα επίπεδα CuO_2 .

Η πανομοιότυπη εξάρτηση που παρουσιάζεται από τον παράγοντα x αναδεικνύει έναν συσχετισμό μεταξύ της T_c και του ενεργού φορτίου στο CuO_2 επίπεδο. Η πτώση της T_c από τους 90 K στους 60 K οφείλεται στη μεταφορά φορτίου της τάξης του 0.03 e από τις αλυσίδες CuO στα επίπεδα, ενώ η άρση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων στο $x \approx 0.60$ οφείλεται σε μια περαιτέρω μεταφορά φορτίου της τάξης του 0.05 e.

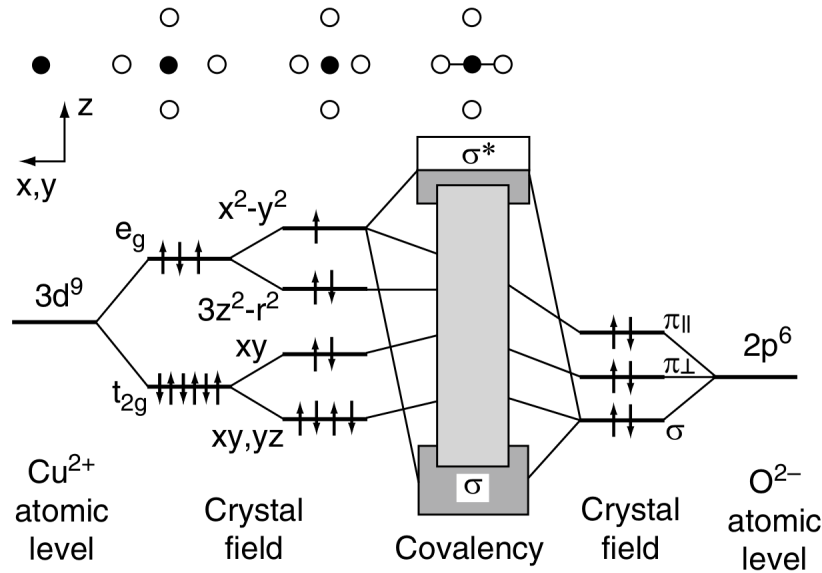


Σχήμα 2.4: Διάγραμμα φάσεων του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Έχει προταθεί το ενδεχόμενο μιας μικρής αλληλεπικάλυψης στις δύο φάσεις[23].

Ηλεκτρονικές ιδιότητες ενώσεων χαλκούχων οξειδίων

Οι υπεραγωγίες ιδιότητες των μετάλλων καθορίζονται κατά βάση από την ηλεκτρονιακή τους δομή οπότε η μελέτη τους κρίνεται μεγάλης σημασίας για την κατανόηση των μηχανισμών της υπεραγωγιμότητας.

Για τη κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής των ενώσεων χαλκούχων οξειδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ιονικό μοντέλο (ionic model) στο οποίο η κατάσταση κάθε ατόμου μπορεί να περιγραφεί από το βαθμό οξειδωσης. Δεν πρέπει να αμεληθεί το γεγονός ότι λόγω του ισχυρού υβριδισμού των $3d$ και



Σχήμα 2.5: Σχηματισμός της ηλεκτρονικής δομής των CuO₂ επιπέδων λαμβάνοντας υπόψιν τη διάσπαση των 3d και 2p επιπέδων εξαιτίας του κρυσταλλικού πεδίου[20].

2p επιπέδων του χαλκού και οξυγόνου αντίστοιχα, προκαλώντας αλλαγή στο πραγματικό φορτίο έκαστου, φαινόμενο που εξαρτάται και από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο $7 - x$. Για αυτό το λόγο παρουσιάζονται μικτές καταστάσεις 3d - 2p μεταξύ των ατόμων στις οποίες τα άτομα χαλκού με φορτίο σθένους +2 και +3 αναπαρίστανται στη μορφή:

$$\begin{aligned} Cu^{+2} &\rightarrow \alpha |3d^9 2p^6\rangle + \beta |3d^{10} 2p^5\rangle \\ Cu^{+3} &\rightarrow \alpha_1 |3d^8 2p^6\rangle + \beta_1 |3d^9 2p^5\rangle \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Οι σταθερές β και β_1 προσδιορίζουν το βαθμό μεταφοράς θετικού φορτίου από τον 3d φλοιό του χαλκού στον 2p φλοιό του οξυγόνου.

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται σχηματικά η δημιουργία της εντός των επιπέδων ηλεκτρονιακής δομής. Το συγκεκριμένο παράδειγμα περιγράφει την δομή του La₂CuO₄, ένα υλικό που περιλαμβάνει επίσης τα εν λόγω επίπεδα. Ξεκινώντας από το χαλκό σε ένα σφαιρικά συμμετρικό πεδίο, τα 3d επίπεδα είναι ενεργειακώς εκφυλισμένα. Εισάγοντας το άτομο αυτό σε ένα κρυσταλλικό πεδίο O_h συμμετρίας τα πέντε 3d επίπεδα διαχωρίζονται σε μια διπλή κατάσταση $e_g = \{d(x^2 - y^2), d(3z^2 - r^2)\}$ και μια τριπλέτα $t_{2g} = \{d(xy), d(xz), d(yz)\}$ το οποίο αντιστοιχεί σε 1-2 eV. Μειώνοντας τη συμμετρία σε τετραγωνική D_{4h} , προκαλείται περαιτέρω διαχωρισμός των 3d ενεργειακών επιπέδων στις κατα-

στάσεις $b_{1g}\{d(x^2 - y^2)\}$, $a_{1g}\{d(3z^2 - r^2)\}$, $b_{2g}\{d(xy)\}$ και $e_g\{d(xz), d(yz)\}$. Οι καταστάσεις $2p$ του οξυγόνου χωρίζονται λόγω D_{2h} συμμετρίας σημείου σε 3 επίπεδα: $p_{\pi_{\parallel}}, p_{\pi_{\perp}}$ και p_{σ} . Οι $p_{\pi_{\parallel}}$ και $p_{\pi_{\perp}}$ καταστάσεις αντιστοιχούν σε εντός επιπέδου τροχιακά $p(x), p(y)$ ενώ η $p_{\pi_{\perp}}$ σε εκτός επιπέδου. Οι σ καταστάσεις σχηματίζονται από τα εντός τροχιακά που έχουν ίδια διεύθυνση με τους δεσμούς $Cu - O$ και είναι αυτά τα οποία δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα $d(x^2 - y^2)$ τροχιακά του χαλκού οδηγώντας σε δεσμικές (σ) και αντιδεσμικές (σ)* ενεργειακές ζώνες από υβριδισμένες $pd\sigma$ καταστάσεις. Προφανώς, αυτή η ανάλυση εφαρμόζεται και στο $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ με μόνη διαφορά τις συμμετρίες σημείου και τις αντίστοιχες άρσεις εκφυλισμού.

Παρόλο που θεωρητικά η παραπάνω ανάλυση οδηγεί σε αγώγιμο χαρακτήρα, τόσο η δομή του La_2CuO_4 όσο και του $YBa_2Cu_3O_6$ επιδεικνύουν χαρακτηριστικά μονωτή, με ένα ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1 - 2 eV. Αυτό συμβαίνει καθώς στο παρόν μοτίβο αντιμετώπισης έχει παραβλεφθεί η Coulomb τοπική απώθηση των $3d$ ηλεκτρονίων του χαλκού. Η τυπική τιμή αυτής της ενέργειας συσχετισμού είναι της τάξης των $U_d \approx 8 - 10$ eV, πολύ μεγαλύτερη από το εύρος της $pd\sigma$ ζώνης που είναι της τάξης των 2 eV. Αυτό οδηγεί σε μια επιπλέον διάσπαση της ζώνης αυτής. Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε (Hubbard) γίνεται η υπόθεση ότι $U_d < \Delta$ όπου Δ είναι η ενέργεια που απαιτείται ($\Delta_{pd} = E_p - E_d$) για τη μεταφορά φορτίου μεταξύ δύο ιόντων του κρυστάλλου. Παρόλα αυτά έχει μελετηθεί και η αντίθετη περίπτωση όπου $U_d > \Delta$ και η οποία είναι αυτή που περιγράφει τις ενώσεις χαλκού όπου $\Delta_{pd} \approx 3 - 4$ eV $< U_d \approx 8 - 10$ eV.

Έχοντας λάβει υπόψιν την διόρθωση της ενέργειας συσχετισμού, ολοκληρώνεται η εικόνα για την ηλεκτρονιακή δομή. Στη μονωτική φάση υπάρχει ένα “ενεργειακό χάσμα μεταφοράς φορτίου”. Αναλόγως του μοντέλου που επιλέγεται για τη περιγραφή, με τη προσθήκη φορέων θεωρείται ότι είτε αυτό το χάσμα σταδιακά μειώνεται είτε ότι δημιουργείται μια ζώνη από αυτούς τους φορείς. Σε κάθε περίπτωση οδηγούμαστε σε μια μεταλλική ζώνη η οποία έχει προβλεφθεί από θεωρητικούς υπολογισμούς.

2.2 Ανάλυση συμμετρίας των $k = 0$ τρόπων της δομής $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Η διατήρηση και η παραβίαση των κανόνων επιλογής κατά τη σκέδαση του φωτός από τα φωνόνια

Η μελέτη των φωνονίων με τη χρήση οπτικής φασματοσκοπίας, έχει τον περιορισμό ότι μετράει μια μικρή περιοχή γύρω από το κέντρο της Ζώνης Brillouin, δηλαδή να ισχύει ότι $\mathbf{k} \approx 0$, περιορισμός που προκύπτει από την διατήρηση της ορμής. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι αυτόματα όλες οι φωνονικές διεγέρσεις είναι ενεργές κατά Raman. Για να είναι μια τέτοια διεγερση ενεργή κατά Raman, να δίνει δηλαδή κάποιο μη μηδενικό πλάτος σκέδασης, πρέπει να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν στις συνιστώσες ενός συμμετρικού τανυστή δευτέρας τάξης, και επομένως να έχει τη συμμετρία των συναρτήσεων x^2, y^2, z^2, xy, yx και xy [46]. Αν η Ομάδα Συμμετρίας Σημείου του κρυστάλλου έχει κάποιο κέντρο συμμετρίας, οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις διακρίνονται σε περιπτές και άρτιες, από τις οποίες οι άρτιες αναπαραστάσεις είναι ενεργές κατά Raman. Οι περισσότεροι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών, διαθέτουν ένα τέτοιο κέντρο συμμετρίας, και επομένως αυτοί οι κανόνες μπορούν να εφαρμοστούν[19]. Ο περιορισμός της σκέδασης για τα $\mathbf{k} \approx 0$ φωνόνια ισχύει αυστηρά μόνο για τέλειους κρυστάλλους απείρων διαστάσεων. Αποκλείσεις από τον τέλειο κρύσταλλο, όπως οι προσμίξεις στη προκειμένη περίπτωση, καθώς και οι προφανώς πεπερασμένες διαστάσεις του δείγματος, μπορούν να προκαλέσουν σκέδαση από άλλα σημεία της Ζώνης Brillouin.

Ανάλυση συμμετρίας των $k = 0$ τρόπων της δομής $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Μία βασική ομοιότητα των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών είναι ότι αποτελούνται από ενώσεις είτε τετραγωνικές, είτε με μια ελαφριά ορθορομβική παραμόρφωση. Η παραμόρφωση αυτή μπορεί να συμβαίνει είτε στη (110) διεύθυνση, την διαγώνιο της θεμελιώδους κυψελίδας, είτε κατά την (100) διεύθυνση, κάνοντας τη τετραγωνική δομή, σε ορθογώνια. Η δεύτερη περίπτωση, είναι και αυτή που περιγράφει τον υπεραγωγό $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Ανήκει στην Ομάδα Χώρου $Pmmm - (D_{2h}^1)$ με Ομάδα Σημείου mmm . Στον πίνακα 2.1 φαίνονται τα στοιχεία, ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της ομάδας $mmm - D_{2h}$.

Με σημείο αναφοράς την Ομάδα Σημείου του κρυστάλλου, υπολογίζονται οι ισοδύναμες θέσεις των ατόμων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα. Ισοδύναμες

D_{2h}		E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}
x^2, y^2, z^2	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
	A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
xy	B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
	B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
xz	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
	B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
yz	B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
	B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Πίνακας 2.1: Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Σημείου D_{2h} . Στην αριστερή στήλη φαίνονται οι συμμετρίες των $1^{ης}$ τάξης συναρτήσεων (IR) και των $2^{ας}$ τάξης συναρτήσεων από τις οποίες προκύπτουν οι συμμετρίες των ταλαντώσεων των ατόμων.

θέσεις ορίζονται ως όλες οι θέσεις που μπορούν να προκύψουν εφαρμόζοντας όλες της πράξεις της Ομάδας Σημείου πάνω σε μια οποιαδήποτε πλεγματική θέση. Αυτό που χαρακτηρίζει τις ισοδύναμες θέσεις, είναι το όμοιο περιβάλλον που έχουν γύρω τους (Site Symmetry). Ο αριθμός ισοδύναμων σημείων σε μια θεμελιώδη κυψελίδα ισούται με το λόγο της τάξης της Ομάδας Σημείου προς τη τάξη της ομάδας της Ομάδας Τοποθεσίας[46].

C_{2h}			E	C_2	σ^v	σ^v
x^2, y^2, z^2	A_g	1	1	1	1	1
xy	B_{1g}	1	1	-1	-1	1
xz	B_{2g}	1	-1	1	-1	1
yz	B_{3g}	1	-1	-1	1	1

Πίνακας 2.2: Τα στοιχεία (πρώτη γραμμή), οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (τρίτη στήλη) και οι ιδιότητες μετασχηματισμού των συντεταγμένων της Ομάδας Σημείου C_{2v} . Αυτή η ομάδα δεν έχει κέντρο συμμετρίας, άρα οι αναπαραστάσεις της δεν χωρίζονται σε άρτιες και περιπτές.

Η Ομάδα Τοποθεσίας σε κάθε θέση στη Θεμελιώδη Κυψελίδα είναι υποομάδα της Ομάδας Σημείου του Κρυστάλλου. Τοποθεσίες οι οποίες δεν έχουν άλλες ισοδύναμες έχουν Ομάδα Θέσης την ίδια την Ομάδα Σημείου και αποτελούν κέντρα συμμετρίας του κρυστάλλου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1, τα άτομα του Οξυγόνο1, Χαλκός1 και Ψτριο έχουν τη πλήρη σημειακή συμμετρία. Τα άτομα του Οξυγόνο2, Οξυγόνο3, Χαλκός2, Οξυγόνο4 και Βάριο, έχουν μικρότερη συμμετρία ($2mm$) και αν δει κανείς το λόγο των τάξεων των

δύο αυτών συμμετριών, καταλαβαίνει γιατί τα τελευταία έχουν 2 ισοδύναμες θέσεις επί της κυψελίδας.

Ανάλυση συμμετρίας των $k = 0$ τρόπων της δομής $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Τα άτομα του Υτρίου, Οξυγόνο1 και Χαλκός1, που έχουν τη πλήρη Συμμετρία Σημείου του κρυστάλλου D_{2h} , παράγουν περιττής συμμετρίας φωνόνια, αφού όπως φαίνεται στο πίνακα 2.1 το διάνυσμα της μετατόπισης έχει περιττή συμμετρία. Γενικά, σε κάθε κεντροσυμμετρικό κρύσταλλο, τα άτομα τα οποία βρίσκονται σε κέντρο συμμετρίας έχουν ταλαντώσεις περιττής συμμετρίας, και παρατηρούνται μόνο σε φάσματα IR. Όπως είναι επόμενο, τα ενεργά κατά Raman φωνόνια, προκύπτουν από τα άτομα του Οξυγόνου2-4, Χαλκό2 και Βάριου.

Το κύριο βήμα στην εύρεση των συμμετριών των φωνονίων αυτών των ατόμων είναι η κατασκευή του πίνακα συμβατότητας $C_{2v} \rightarrow D_{2h}$, μεταξύ των μη-αναγωγίμων αναπαραστάσεων της Ομάδας Τοποθεσίας των ατόμων αυτών (C_{2v}) και της κρυσταλλικής Ομάδας Σημείου (D_{2h}). Η συμβατότητα μπορεί να βρεθεί από τη σύγκριση του πίνακα χαρακτήρων της Ομάδας C_{2v} με το τμήμα του πίνακα χαρακτήρων της Ομάδας D_{2h} που περιλαμβάνει τις αντίστοιχες πράξεις, και να οδηγηθούμε στο πίνακα συσχετισμού των Ομάδων C_{2v} και D_{2h} [19].

C_{2v}	D_{2h}	
$A_1(z)$	A_g	B_{1u}
A_2	B_{1g}	A_u
$B_1(x)$	B_{2g}	B_{3u}
$B_2(y)$	B_{3g}	B_{2u}

Πίνακας 2.3: Πίνακας συσχετισμού των Ομάδων C_{2v} και D_{2h} . Η ταλάντωση κατά την z διεύθυνση των ατόμων με συμμετρία θέσης C_{2v} παράγει ένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο συμμετρίας A_g και ένα IR φωνόνιο συμμετρίας B_{1u} . Ομοίως οι ταλαντώσεις αυτών των ατόμων κατά τις διευθύνσεις x και y παράγουν τα αντίστοιχα ζεύγη φωνονίων $B_{2g} - B_{3u}$ και $B_{3g} - B_{2u}$.

Η φυσική σημασία του πίνακα συσχετισμού είναι ότι μια ατομική ταλάντωση με ορισμένη συμμετρία θέσης, σχηματίζει ταλαντώσεις πλέγματος με συμμετρίες που είναι στις στήλες #2 και #3, όταν τα πλάτη ταλάντωσης στις δύο ισοδύναμες θέσεις συνδυαστούν κατάλληλα. Οι ταλαντώσεις κατά τις διευθύνσεις x, y και z των ατόμων O2-4, Cu1 και Ba έχουν συμμετρία θέσης B_1, B_2 και A_1 αντίστοιχα, όπως φαίνεται από το πίνακα 2.2. Άρα, από το πίνακα 2.3 προκύπτει ότι κάθε ζεύγος αυτών των ατόμων (πέντε το σύνολο) παράγει

τρία άρτιας συμμετρίας φωνόνια A_g, B_{2g} και B_{3g} και τρία περιπτής συμμετρίας B_{1u}, B_{3u} και B_{2u} με πολώσεις κατά τις διευθύνσεις z, x και y αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψιν και τα άτομα Y, O1 και Cu1 που έχουν τρία φωνόνια B_{1u}, B_{3u} και B_{2u} περιπτής συμμετρίας έκαστο, και τέλος αφαιρώντας 3 ακουστικά φωνόνια (B_{1u}, B_{3u} και B_{2u}), τότε καταλήγει κανείς σε 36 ακουστικά φωνόνια με $k = 0$:

$$5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u} \quad (2.2.1)$$

Από αυτά τα (πρώτα) 15 είναι ενεργά κατά Raman και τα υπόλοιπα 21 είναι IR.

Ανάλυση συμμετρίας των $k = 0$ τρόπων της δομής $YBa_2Cu_3O_6$

Η πλήρως αποξυγονωμένη φάση της ένωσης $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ αντιστοιχεί στη τιμή του $x = 1$, όπου έχουν αφαιρεθεί τελείως τα O1 άτομα. Σε αυτή τη φάση, ο κρύσταλλος χάνει πλήρως την ανισοτροπία του, και έχει πλέον τετραγωνική συμμετρία, με ομάδα χώρου την $P_{4/mmm} - (D_{4h}^1)$. Οι πλήρως συμμετρικές θέσεις είναι πλέον το Υτριο και ο Χαλκός1, καθώς το Οξυγόνο1 έχει αφαιρεθεί. Η Ομάδα θέσης των Οξυγόνο4, Χαλκός2 και Βάριο είναι πλέον η C_{4v} με δύο ισοδύναμες θέσεις έκαστο, ενώ λόγω συμμετρίας, τα O2,3 έχουν πλέον ένα σύμβολο O2 με συμμετρία θέσης C_{2v} και τέσσερις ισοδύναμες θέσεις.

D_{4h}			E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	D_{2h}	
$x^2 + y^2 + z^2$	IR(z)	A_{1g}	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	1	A_{1g}	
		A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_u	
		A_{2g}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	B_{1g}
		A_{1u}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}
		B_{1g}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	A_g
		B_{1u}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	A_u
$x^2 - y^2$	IR(z)	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	A_g	
		B_{2u}	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	A_u	
xy	IR(z)	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{1g}	
		B_{2u}	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	B_{1u}	
xz, yz	IR(x,y)	E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	-2	0	0	$B_{2g} + B_{3g}$	
		E_u	2	0	-2	0	0	2	0	2	0	0	$B_{2u} + B_{3u}$	

Πίνακας 2.4: Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της τετραγωνικής κεντροσυμμετρικής ομάδας D_{4h} . Στη τελευταία στήλη δεξιά φαίνεται η συμβατότητα με την ορθορομβική ομάδα D_{2h} .

Αρχικά παρατίθεται ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της τετραγωνικής κεντροσυμμετρικής ομάδας D_{4h} , και παράλληλα

έχει προστεθεί η στήλη που δείχνει την συμβατότητα D_{2h} . Στο πίνακα 2.5 φαίνεται ο συσχετισμός μεταξύ των ομάδων C_{4v} και D_{4h} . Από αυτό το πίνακα, συμπεραίνουμε ότι οι z ταλαντώσεις των ατόμων του Οξυγόνο4, Χαλκός2 και Βάριο παράγουν τα A_{1g} και A_{2u} φωνόνια, ενώ οι ταλαντώσεις τους στους ισοδύναμους άξονες x και y παράγουν τα διπλά εκφυλισμένα φωνόνια E_g και E_u .

C_{4v}		E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Συσχετισμός D_{4h}	
z	A_1	1	1	1	1	1	A_{1g}	A_{2u}
	A_2	1	1	1	-1	-1	A_{2g}	A_{1u}
	B_1	1	1	-1	1	-1	B_{1g}	B_{2u}
	B_2	1	1	-1	-1	1	B_{2g}	B_{1u}
(x,y)	E	2	-2	0	0	0	E_g	E_u

Πίνακας 2.5: Ο πίνακας χαρακτήρων και οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Θέσης C_{4v} των ατόμων Βαρίου, Οξυγόνο4 και Χαλκός2 στην τετραγωνική φάση $YBa_2Cu_3O_6$. Στην τελευταία στήλη δίνεται ο συσχετισμός $C_{4v} \rightarrow D_{4h}$. Οι ταλαντώσεις αυτών των ατόμων κατά την z διεύθυνση δίνουν το A_{1g} ενεργό κατά Raman φωνόνιο, και το IR A_{1u} . Οι x και y ταλαντώσεις, λόγω της τετραγωνικής συμμετρίας είναι εκφυλισμένες, και δίνουν E_g και E_u διπλά φωνόνια.

Από τον πίνακα 2.6 στον οποίο παρουσιάζεται ο συσχετισμός $C_{2v} \rightarrow D_{4h}$, φαίνεται ότι οι ταλαντώσεις των Οξυγόνων2, που βρίσκονται στα επίπεδα CuO_2 , κατά την z διεύθυνση δίνουν δύο ενεργά κατά Raman φωνόνια με συμμετρίες A_{1g} και B_{1g} , καθώς και δύο IR φωνόνια A_{2u} και B_{2u} . Οι ταλαντώσεις τους στους ισοδύναμους άξονες x και y παράγουν και πάλι γνωστά, διπλά εκφυλισμένα φωνόνια E_g και E_u . Μετά προσθέτουμε τα τρία IR φωνόνια από τα Υτριο και Χαλκό1 A_{2u} και (το διπλό) E_u , και αφαιρώντας τα τρία ακουστικά φωνόνια A_{2u} και (το διπλό) E_u καταλήγουμε στα 33 οπτικά φωνόνια του $YBa_2Cu_3O_6$.

$$4A_{1g} + B_{1g} + 10E_g + 5A_{2u} + B_{2u} + 12E_{3u} \quad (2.2.2)$$

Από αυτά τα (πρώτα) 15 είναι ενεργά κατά Raman και τα υπόλοιπα 18 είναι IR.

Ένα πολύ σημαντικό στοιχείο της τετράγωνης φάσης είναι ότι τα δύο Raman φωνόνια των ατόμων του Οξυγόνου2 έχουν διαφορετικές συμμετρίες A_{1g} και B_{1g} . Η διαφορά τους έγκειται, όπως φαίνεται στο πίνακα 2.4, στη διαφορετική συμμετρία τους στις στροφές C_4 και C'_2 . Η διαφορά αυτή γίνεται εμφανής στα διανύσματα πόλωσης των δύο φωνονίων. Στο A_{1g} φωνόνιο τα O_2 άτομα κινούνται σε φάση κατά μήκος του άξονα z και να τα δύο επίπεδα να έχουν

C_{4v}	Συσχετισμός D_{4h}			
$A_1(z)$	A_{1g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{2u}
A_2	A_{2g}	A_{1u}	B_{2g}	B_{1u}
$B_1(x)$	E_g	E_u		
$B_2(y)$	E_g	E_u		

Πίνακας 2.6: Ο πίνακας συσχετισμού $C_{2v} \rightarrow D_{4h}$. Οι ταλαντώσεις των επίπεδων οξυγόνων O2 κατά την z διεύθυνση οδηγούνε στη δημιουργία ενός in-phase φωνονίου A_{1g} και ενός out-of-phase φωνονίου B_{1g} , ενεργά κατά Raman, καθώς και τα αντίστοιχα A_{2u} και B_{2u} IR φωνόνια.

αντίθετες διευθύνσεις. Αυτό είναι ο ρυθμός που καλείται “εν-φάση” ή $O(3) + O(4)$. Στο B_{1g} φωνόνιο τα O2 άτομα των επιπέδων κινούνται με αντίθετες φορές, το λεγόμενο “εκτός φάσης”, το οποίο επίσης καλείται $O(3) - O(4)$.

Έχοντας λάβει υπόψιν τους πίνακες συμβατότητας φαίνεται ότι τα πέντε A_g φωνόνια της ορθορομβικής συμμετρίας του $YBa_2Cu_3O_7$ (2.2.1) αναλύονται σε τέσσερα A_{1g} και ένα B_{1g} της τετράγωνης φάσης $YBa_2Cu_3O_6$ (2.2.2). Για να τονιστεί ο διαφορετικός χαρακτήρας των εκτός-φάσεως ταλαντώσεων των επιπέδων των οξυγόνων, από τα υπόλοιπα τέσσερα z -πόλωσης Raman, αναφέρεται και ως B_{1g} τύπου. Διαφέρει χαρακτηριστικά από τις υπόλοιπες A_{1g} τύπου ταλαντώσεις, καθώς δεν εμφανίζεται καθόλου στα φάσματα της zz γεωμετρίας σκέδασης, ενώ αντίθετα οι A_{1g} τύπου παρουσιάζουν πολύ ισχυρή πολωσιμότητα σε αυτή τη γεωμετρία.

Κεφάλαιο 3

Εφαρμογή Wien2KTM

3.1 Αρχή Λειτουργίας

Ανασκόπηση Θεωρίας Συναρτησοειδών Πυκνότητας - Κρυσταλλικές δομές

Όπως διατυπώθηκε στο 1⁰ κεφάλαιο, υπάρχουν πέντε βασικές ποσότητες οι οποίες πρέπει να υπολογιστούν, έτσι ώστε να βρεθεί η συνολική ενέργεια ενός συστήματος. Αυτό που παρατηρεί κανείς σε κάθε έκφανση αυτής της εξίσωσης, είναι ότι χρειάζεται μια ιδιαίτερη προσοχή στο σαφή διαχωρισμό και προσδιορισμό των πέντε ποσοτήτων που θα επιλεχθούν. Στα πλαίσια της Προσέγγισης Τοπικής Πυκνότητας Ηλεκτρονίων (LSDA), δηλαδή των διαχωρισμό της ολικής πυκνότητας ηλεκτρονίων σε δύο πυκνότητες ρ_{\uparrow} και ρ_{\downarrow} και υπολογισμό των ποσοτήτων αυτών μόνο με τη χρήση πυκνοτήτων (Pure DFT), μπορεί κανείς να ξαναγράψει την εξίσωση αυτή στη παρακάτω μορφή[14]:

$$E_{tot}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = T_s(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{ee}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{Ze}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + E_{ZZ} \quad (3.1.1)$$

E_{ZZ} είναι η ενέργεια των πυρήνων στις κλειδωμένες θέσεις τους, E_{Ze} είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαιτίας αυτών των πυρήνων και των αντίστοιχων αλληλεπιδράσεων Coulomb, T είναι η κινητική ενέργεια των μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, και E_{xc} η ενέργεια ανταλλαγής - συσχετισμού. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι, όποια διαφορά παρατηρείται σε σχέση με άλλες εκδοχές της παραπάνω σχέσης, οφείλεται στο τρόπο με τον οποίο επιλέγονται οι όποιες ποσότητες σε έκαστη διατύπωση. Σε κάθε περίπτωση, οι διορθώσεις καταλήγουν να αθροίζονται στον E_{xc} όρο.

Η LSDA, σαν μεθοδολογία, αποτελείται από δύο προσεγγίσεις-παραδοχές:

- Η πρώτη παραδοχή είναι ότι ο όρος E_{xc} μπορεί να γραφεί ως ένας πολλαπλασιαστής Lagrange μ_{xc} , όπως αυτός διατυπώθηκε στην εξ.1.2.6, τέτοιος ώστε να ισχύει η εξίσωση:

$$E_{xc} = \int \mu_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \times [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.1.2)$$

Αξίζει να υπενθυμίσουμε εδώ ότι ο μ_{xc} όρος είναι ανεξάρτητος από το \mathbf{r} .

- Η δεύτερη προσέγγιση είναι ο ίδιος ο όρος μ_{xc} . Υπάρχει μια πληθώρα προσεγγίσεων και όπως έχουμε αναφέρει, ένα συναρτησοειδές για να θεωρηθεί ικανοποιητική προσέγγιση πρέπει να αντιστοιχίζεται σε αποτελέσματα προσομοιώσεων τύπου Monte-Carlo.

Ο αποδοτικότερος τρόπος για την ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας E_{tot} είναι η χρήση των αναγκαίων τροχιακών για τη σύνθεση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με τη παρακάτω μορφή:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i,k} \rho_{ik}^{\sigma} |\chi_{ik}^{\sigma}|^2 \quad (3.1.3)$$

Στην εξ.3.1.3 το σ είναι ο δείκτης του spin, το k είναι το υπό μελέτη σημείο του χώρου και ρ_{ik}^{σ} είναι ο αριθμός κατάληψης που αντιστοιχεί στο υπό μελέτη σημείο.

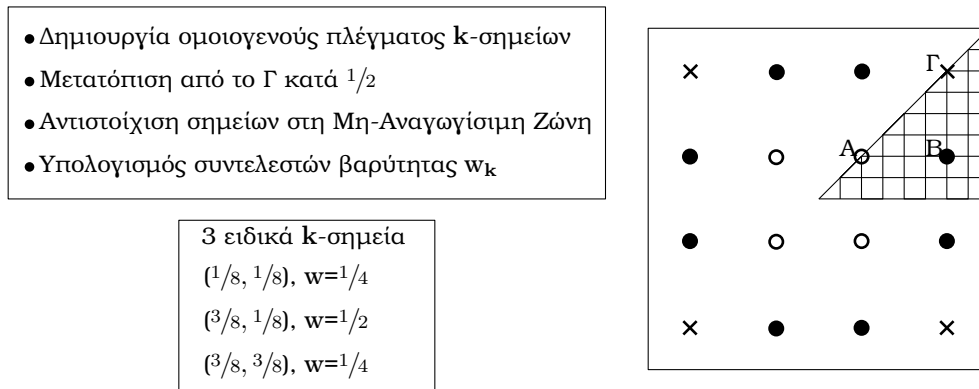
Συντελεστής Κατάληψης - Μέθοδος Ειδικών Σημείων

Ο Συντελεστής Κατάληψης είναι μια έννοια που συνδέεται όχι με την ίδια καθαυτή την Θεωρία Συναρτησοειδών Πυκνότητας, αλλά με τη μεταφορά της σε έναν υπολογιστή. Καθότι σε όλους τους υπολογιστές του κόσμου, οι πόροι είναι περιορισμένοι, ένας κώδικας DFT οφείλει να είναι όσο το δυνατόν “ελαφρύτερος”, έτσι ώστε να μην δαπανά ούτε αποθηκευτικό χώρο, αλλά και να μπορεί να εξάγει ορισμένα αποτελέσματα “γρήγορα”. Υπό αυτό το πρίσμα, η πρώτη βελτίωση ενός κώδικα που μελετά ιδιότητες κρυστάλλων είναι η χρήση των κανόνων συμμετρίας που διέπουν τις κρυσταλλικές δομές.

Για να μπορέσει κανείς να προσδιορίσει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (και άλλες ποσότητες), πρέπει [15] να επαληθεύονται τα αθροίσματα των τροχιακών των κατειλημμένων καταστάσεων, τα οποία για τους κρυστάλλους είναι ολοκληρώματα πάνω στη Ζώνη Brillouin. Προφανώς, η επίλυση των ολοκληρωμάτων γίνεται αριθμητικά σε ένα σύνολο k -σημείων με τη χρήση των υπολογισμένων κυματοσυναρτήσεων και ιδιοτιμών. Από τη στιγμή λοιπόν, που έχουμε πεπερασμένο πλήθος k -σημείων, πρέπει να γίνει μια προσεκτική επιλογή των σημείων αυτών. Οι δύο πιο γνωστές μέθοδοι για την επιλογή αυτή είναι: α)

Η Μέθοδος Τετραέδρου και β) η Μέθοδος Ειδικών Σημείων. Η Μέθοδος των Ειδικών Σημείων, είναι και αυτή που χρησιμοποιείται στο πρόγραμμα.

Σε αυτή τη μέθοδο, ο χώρος χωρίζεται σε ένα πλέγμα k -σημείων και οι αναγκαίες ολοκληρώσεις γίνονται ως σταθμισμένα αθροίσματα. Σημαντικό εδώ είναι το ότι οι θέσεις των k -σημείων είναι ανεξάρτητες των ενεργειών και σε συνδυασμό με τους συντελεστές βαρύτητας ολοκληρώνονται σε μια συγκεκριμένη τιμή αποκοπής. Αυτό ήταν και η βασική αιτία δημιουργίας της Μεθόδου Ειδικών Σημείων, καθώς, ενώ η Μέθοδος Τετραέδρου έδινε καλά αποτελέσματα στους μονωτές, στα μέταλλα παρατηρήθηκαν προβλήματα από το γεγονός ότι οι κατειλημμένες ζώνες “περνάνε” από το επίπεδο Fermi, με αποτέλεσμα να υπάρχουν ασυνέχειες όσον αφορά το κατάληψη των ζωνών αυτών από ηλεκτρόνια, και συνεπώς στην ολοκλήρωση πάνω στην επιφάνεια Fermi.



Σχήμα 3.1: Υπολογισμός συντελεστών βαρύτητας έκαστου k -σημείου

Η δημιουργία του αναγκαίου για τους υπολογισμούς πλέγματος, γίνεται με τη σειρά που φαίνεται στο σχ. 3.1 όπου υπάρχει παράδειγμα 2-διάστατου πλέγματος. Αρχικά δημιουργείται ολόκληρη η Ζώνη Brillouin, χρησιμοποιώντας τις πλεγματικές σταθερές που είναι γνωστές. Επίσης, το πλέγμα παρουσιάζει μια μετατόπιση στο Γ ίση με $1/2$ προς όλες τις διευθύνσεις. Από τη στιγμή που είναι γνωστή και η Ομάδα Συμμετρίας του υπό μελέτη υλικού, και οι πράξεις που τη συνοδεύουν, είναι πολύ εύκολο να εφαρμοστούν οι αντίστοιχες πράξεις, και να βρεθούν τα ισοδύναμα σημεία της μη-ανηγμένης ζώνης. Στη συνέχεια, ένα αντιπροσωπευτικό k -σημείο της Μη-Αναγωγίσιμης Ζώνης επιλέγεται και οι συντελεστές βαρύτητας υπολογίζονται βάση του πλήθους των ισοδύναμων σημείων.

Στο δοσμένο σχ.3.1, τα σημεία A(o) και $\Gamma(\times)$ έχουν από άλλα 3 ισοδύναμα σημεία λαμβάνοντας υπόψιν τις πράξεις συμμετρίας του τετραγωνικού πλέγματος, άρα 4 το σύνολο, έχουν πολλαπλότητα 4, σε αντίθεση με το σημείο

ίο B(●) που έχει άλλα 7 ισοδύναμα σημεία, άρα σύνολο/πολλαπλότητα ίση με 8. Οπότε, έχουμε ότι $w_A = w_\Gamma = \frac{\text{Πληθος}_{A,\Gamma}}{\text{Πληθος}_A + \text{Πληθος}_B + \text{Πληθος}_\Gamma} = \frac{4}{4+8+4} = \frac{1}{4}$ ενώ $w_B = \frac{\text{Πληθος}_B}{\text{Πληθος}_A + \text{Πληθος}_B + \text{Πληθος}_\Gamma} = \frac{8}{4+8+4} = \frac{1}{2}$, όπως δείχνεται και στο σχήμα.

Έχοντας αυτούς τους συντελεστές βαρύτητας διαθέσιμους, μπορεί κανείς να υπολογίσει τα όρια των συντελεστών κατάληψης στην εξ.3.1.3, καθώς αυτά δίνονται από τη σχέση $0 \leq \rho_{ik}^\sigma \leq 1/w_k$. Περιορίζοντας τους υπολογισμούς στη Μη-Αναγωγίσιμη Ζώνη, έχουμε τη βέλτιστη εκμετάλλευση των πράξεων συμμετρίας. Αυτό που μένει να γίνει είναι η επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham που αποτελεί την κύρια υπολογιστική δραστηριότητα.

3.2 Οι μέθοδοι APW πλήρους δυναμικού

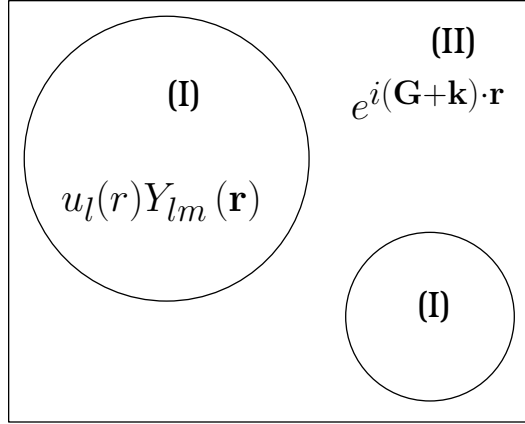
Οι μέθοδοι APW - Augmented Plane Wave εισήχθησαν από τον Slater το 1937, και έκτοτε εξελίσσονται με περαιτέρω προσθήκες. Θα παρουσιαστούν παρακάτω κάποια βασικά στοιχεία των υπολογιστικών μεθόδων αυτών καθώς και επεξήγηση βασικών όρων που σχετίζονται με την υπολογιστική πλευρά των μεθόδων αυτών. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε από τον Slater με βασικό στόχο να επιλυθούν βασικά προβλήματα οριακών συνθηκών κατά την λύση του προβλήματος. Αρχή και κύριο μέρος των εξισώσεων είναι η επίλυση των εξισώσεων ιδιοτιμών. Γνωρίζουμε ότι η ακριβής τους επίλυση είναι αδύνατη, ενώ η αριθμητική προσέγγιση δεν είναι αποδοτική. Η ιδέα είναι να τεθεί μια “βάση” κυματοσυναρτήσεων οι οποίες θα συνδυάζονται γραμμικά. Συγκεκριμένα :

1. Οι δυνατές κυματοσυναρτήσεις είναι γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων που αποτελούν τη βάση: $\Psi_k = \sum_{k_n} c_{k_n} \Phi_{k_n}$. Η επιλογή της βάσης εξαρτάται άμεσα από τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί.
2. Η εύρεση της “καλύτερης” κυματοσυναρτήσεως γίνεται με τη Μέθοδο των Μεταβολών: $\langle E_k \rangle = \frac{\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k^* | \Psi_k \rangle}$ και $\frac{\partial E_k}{\partial c_{k_n}} = 0$.
3. Αυτά οδηγούν στη δημιουργία ενός σετ γραμμικών εξισώσεων, το οποίο μπορεί να γραφεί με τη μορφή πίνακα και λύνεται με διαγωνιοποίηση.

Μέθοδος APW

Η πιο χαρακτηριστική εικόνα της Μεθόδου APW, είναι το σχήμα 3.2. Η βασική λογική είναι ότι ο χώρος χωρίζεται σε δύο ειδών περιοχές.

Την περιοχή των μη αλληλεπικαλυπτόμενων σφαιρών, οι οποίες περιγράφουν τη περιοχή κοντά στους πυρήνες των ατόμων, και την ενδιάμεση περιοχή. Με



Σχήμα 3.2: Διαμέριση του χώρου σε:(I) Σφαίρες γύρω από τα άτομα και,(II) η ενδιάμεση περιοχή

αυτών των επιμερισμό υπόψιν, ορίζονται ως βάση των συναρτήσεων ακτινικές συναρτήσεις για την περιοχή (I) και επίπεδα κύματα για των ενδιάμεση περιοχή (II), όπως αντιστοιχούν αυτά στα κρυσταλλικά υλικά.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{Εντός της περιοχής (I)} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \text{Εντός της περιοχής (II)} \end{cases} \quad (3.2.1)$$

όπου $u_l(r)$ είναι οι ακτινικές λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για μια συγκεκριμένη ενέργεια ϵ_l , η οποία αντιστοιχεί στην επίλυση της:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du_l}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_l \right] r u_l = 0 \quad (3.2.2)$$

Η συνθήκη υπό την οποία έχουμε λύση και παράλληλα προσδιορίζονται οι A_{lm} παράμετροι είναι να ταιριάζουν (δηλαδή να ισούνται σε τιμή και κλίση) οι εξισώσεις στο όριο μεταξύ των περιοχών (I) και (II), την επιφάνεια δηλαδή της σφαίρας. Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι, από τη στιγμή που υπάρχει ορθογωνιότητα μεταξύ των $u_l(r)Y_{lm}(\mathbf{r})$, μπορούν να ληφθούν υπόψιν όλα τα τροχιακά εκάστου ατόμου. Αυτό σημαίνει ότι, με σωστό υπολογισμό της E_F , μπορεί κανείς να υπολογίσει πραγματικά τροχιακά. Παρόλα αυτά, η μέθοδος εμφανίζει κάποια βασικά προβλήματα, το κυριότερο των οποίων είναι ότι δεν είναι επιλύσιμη όταν η $u_l(r) = 0$ στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ (I) και (II). Επίσης, δεν είναι εφικτή η λύση της χαρακτηριστικής εξίσωσης για κάθε ενεργειακή ζώνη, καθώς πρέπει να γίνει αριθμητική

αναζήτηση για κάθε ενέργεια ϵ_l , ενώ παράλληλα η λύση που βρίσκεται είναι εντέλει συνάρτηση της ενέργειας ϵ_l .

Μέθοδος LAPW

Το πρόβλημα που έπρεπε να λυθεί ήταν η ασυνέχεια που παρατηρούνταν στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο περιοχών (I) και (II). Επιπλέον, η επίλυση της χαρακτηριστικής εξίσωσης για κάθε ενεργειακή μπάντα, καθιστούσε το πρόβλημα μη-επιλύσιμο. Η λύση που προτάθηκε ήταν η προσθήκη ενός περαιτέρω όρου στις κυματοσυναρτήσεις και πιο συγκεκριμένα: $\dot{u}_l(r) = \partial u_l(r)/\partial E$.

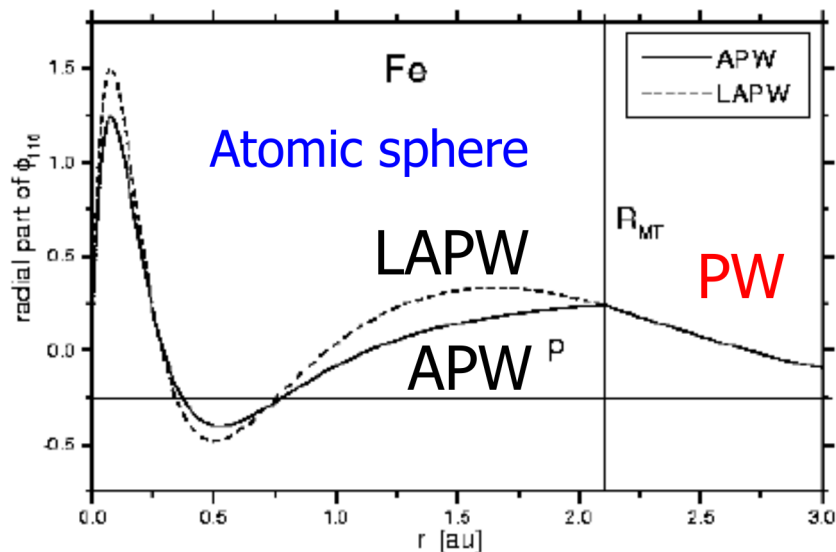
$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm} u_l(r) + \overbrace{B_{lm} \dot{u}_l(r)}^{\text{Νέος όρος}} \right) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{Εντός της περιοχής (I)} \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \text{Εντός της περιοχής (II)} \end{cases} \quad (3.2.3)$$

Το τελευταίο σκέλος για την εφαρμογή αυτής της προσέγγισης είναι να τεθούν δύο συνθήκες στο σύνορο των σφαιρών, έτσι ώστε να γίνεται σωστός υπολογισμός των A_{lm} και B_{lm} . Αυτή η συνθήκη είναι να απαιτεί κανείς ότι όχι μόνο η τιμή αλλά και η κλίση των συναρτήσεων είναι κοινή σε αυτά τα σημεία.

Πλέον η βάση των $\phi(\mathbf{r})$ είναι αρκετά ευέλικτη και αρκεί μια διαγωνιοποίηση για την επίλυση του συστήματος. Τα σφάλματα της ενέργειας είναι της τάξης του $O(\delta^4)$. Επίσης, το γεγονός ότι τα κριτήρια επίλυσης είναι περισσότερα (χρειάζεται να ταιριάζει και η κλίση και η τιμή των κυματοσυναρτήσεων), οδηγεί στην ανάγκη για περισσότερα επίπεδα κύματα. Τέλος, χάνεται η ανάγκη για ακριβή εύρεση της ϵ_l καθώς ουσιαστικά αντιμετωπίζεται σαν ανάπτυγμα Taylor.

Η μέθοδος LAPW αποτελεί μια μέθοδο η οποία περιλαμβάνει όλα τα ηλεκτρόνια του συστήματος. Αυτό περιλαμβάνει και τις περίφημες καταστάσεις κοντά στο πυρήνα (Core-States). Αντί να προσεγγίζεται ένα σφαιρικό δυναμικό για αυτά τα ηλεκτρόνια, υπολογίζονται με ακρίβεια. Η $\phi(\mathbf{r})$ είναι η πραγματική κυματοσυνάρτηση και $\rho(\mathbf{r})$ η πραγματική πυκνότητα ηλεκτρονίων. Με αυτό το τρόπο υπάρχει η δυνατότητα να γίνουν υπολογισμοί για ιδιότητες υλικών που να βασίζονται στα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων.

Παρόλα τα πλεονεκτήματά της όμως, αποδείχθηκε ότι δεν μπορεί να καλύψει όλες τις δυνατές περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, αντιμετωπίζει προβλήματα στις semi-core καταστάσεις οι οποίες είναι εντός της περιοχής (I) και θα επεξηγηθούν παρακάτω.



Σχήμα 3.3: Η βελτίωση με τη χρήση του όρου $\psi_l(r)$

Μέθοδος LAPW+LO

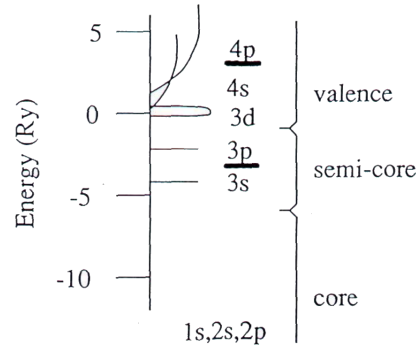
Αναλόγως του αν τα ηλεκτρόνια σε έναν κρύσταλλο συμμετέχουν στους δεσμούς μεταξύ των ατόμων ή όχι, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

1. Στη πρώτη κατηγορία έχουμε τα ηλεκτρόνια σε *καταστάσεις πυρήνα* - (*core states*). Αυτά τα ηλεκτρόνια είναι ισχυρά δεσμευμένα στον πυρήνα και τα τροχιακά τους εντοπίζονται στη περιοχή (I).
2. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τις *καταστάσεις σθένους* (*valence states*). Αυτά είναι ηλεκτρόνια τα οποία σχηματίζουν δεσμούς με άλλα άτομα και συνεπώς βγαίνουν εκτός περιοχής (I).

Παρόλα αυτά, για πολλά στοιχεία δεν μπορεί να γίνει ένας σαφής διαχωρισμός, καθώς κάποιες καταστάσεις ούτε είναι περιορισμένες στο πυρήνα, ούτε σχηματίζουν δεσμούς. Αυτές είναι οι καταστάσεις ημιπυρήνα (*semi-core states*). Έχουν ίδιο Αζιμουθιακό Κβαντικό Αριθμό, ενώ ο Κύριος Κβαντικός Αριθμός είναι μικρότερος κατά μια μονάδα από τις καταστάσεις σθένους.

Στο σχ. 3.4 μπορεί κανείς να παρατηρήσει τη κατανομή - ομαδοποίηση των τροχιακών εντός της σφαίρας υπολογισμού. Ο βασικός διαχωρισμός εντοπίζεται τόσο στην ενέργεια των ηλεκτρονίων, όσο και στη θέση των τροχιακών. Συγκεκριμένα:

- Καταστάσεις Σθένους - Valence States



Σχήμα 3.4: Ομαδοποίηση Τροχιακών

- Υψηλή ενέργεια.
- Απεντοπισμένες κυματοσυναρτήσεις.
- Καταστάσεις Ημιπυρήνα - Semi-Core States
 - Χαμηλότερη ενέργεια.
 - Κύριος κβαντικός αριθμός κατά 1 μικρότερος από τις καταστάσεις σθένους.
 - Δεν είναι περιορισμένες αποκλειστικά εντός της σφαίρας.
- Καταστάσεις Πυρήνα -Core States
 - Χαμηλές ενέργειες.
 - Πλήρως εντός σφαίρας.

Εφαρμόζοντας τη LAPW δεν είναι εφικτή η χρήση μιας ϵ_l η οποία θα κάνει επίλυση του συστήματος για core και semi-core states. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος προτάθηκε η προσθήκη ενός επιπλέον τροχιακού, το οποίο είναι σαφώς εγκλεισμένο στη περιοχή (I):

$$\phi_{lm}^{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} C_{lm} (A'_{lm} u_l(r, \epsilon_l^1) + B'_{lm} u_l(r, \epsilon_l^1) + u_l(r, \epsilon_l^2)) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \in \text{(I)} \\ 0 & \in \text{(II)} \end{cases} \quad (3.2.4)$$

Οπότε, συνδυάζοντας την 3.2.3 με την 3.2.4 και θέτοντας $u_l(r, \epsilon_l^1) = u_l^1(r)$, έχουμε πλέον:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \in (\text{II}) \\ \sum_{lm} (A_{lm} u_l^1(r) + B_{lm} \dot{u}_l^1(r)) Y_{lm}(\mathbf{r}) + \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Τα LO Τοπικά Τροχιακά.}} \\ \sum_{lm} C_{lm} (A'_{lm} u_l^1(r) + B'_{lm} \dot{u}_l^1(r) + u_l^2(r)) Y_{lm}(\mathbf{r}) \in (\text{I}) \end{cases} \quad (3.2.5)$$

Όπου έχουμε :

1. Οι μεταβλητές $c_{\mathbf{G}}$ και C_{lm} χρησιμοποιούνται για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας μέσω της Μεθόδου των Μεταβολών.
2. Οι μεταβλητές A_{lm} και B_{lm} προσδιορίζονται μέσω της αντιστοίχισης τιμής και κλίσης στο όριο της σφαίρας, όπως έχει ήδη ειπωθεί.
3. Οι μεταβλητές A'_{lm} και B'_{lm} προσδιορίζονται ώστε να δίνουν τιμή και κλίση του τοπικού τροχιακού ίσες με 0 στην διαχωριστική επιφάνεια της σφαίρας. Το σκέλος $C_{lm} (A'_{lm} u_l^1(r) + B'_{lm} \dot{u}_l^1(r) + u_l^2(r)) Y_{lm}(\mathbf{r})$ αφορά αποκλειστικά τα τοπικά τροχιακά.

Η ουσιαστική αλλαγή είναι η δημιουργία κάποιων εσωτερικών τροχιακών, έτσι ώστε, να υπάρξει μια “διευκόλυνση” στον υπολογισμό.

1. Τα Τοπικά Τροχιακά χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για τα άτομα στα οποία υπάρχει πρόβλημα επίλυσης.
2. Δεν αντιστοιχούν σε πραγματικά τροχιακά και δεν μοιάζουν με αυτά.
3. Υπολογιστικά η χρήση τους ισοδυναμεί με την αφαίρεση ενός μεγάλου αριθμού επίπεδων κυμάτων, που θα χρειαζόταν για την επίλυση εκάστου συστήματος.

Μέθοδος APW+lo

Έχει αποδειχθεί από τους Sjöstedt, Nordström και Singh ότι η μέθοδος LAPW, με τον επιπλέον περιορισμό να ταιριάζουν η τιμή και η κλίση των κυματοσυναρτήσεων εντός της σφαίρας με τα επίπεδα κύματα, δεν είναι η πλέον αποδοτική ενώ μικρή βάση της APW εξασφαλίζει αυτήν την αποδοτικότητα. Παρόλα αυτά όμως, παραμένει το πρόβλημα της ιδιοτιμής της $u_l^1(r)$. Η λύση που προτάθηκε

ήταν παρόμοια με τη μέθοδο LAPW+LO. Αρχικά κρατάει κανείς τη βάση της APW όπως δόθηκε στη σχέση 3.2.1. Έχοντας θέσει το περιορισμό της συνέχειας στη διαχωριστική περιοχή, καταλαβαίνει κανείς ότι το A_{lm} παρουσιάζει εξάρτηση από το k_n . Στη μέθοδο APW+lo προστίθεται πάλι ένα τοπικό τροχιακό lo, έτσι ώστε να υπάρχει μια προσαρμοστικότητα στις ακτινικές συναρτήσεις της βάσης:

$$\phi(\mathbf{r})_{lm}^{lo} = \begin{cases} [A_{lm}u_l^1(r) + B_{lm}\dot{u}_l^1(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \in \text{(I)} \\ 0 & \in \text{(II)} \end{cases} \quad (3.2.6)$$

Οι μεταβλητές A_{lm} και B_{lm} προσδιορίζονται μέσω κανονικοποίησης και της ανάγκης τόσο η τιμή όσο και η κλίση της κυματοσυνάρτησης να έχουν τη τιμή μηδέν στη διαχωριστική επιφάνεια. Το πλεονέκτημα της μεθόδου APW+lo σε σχέση με την LAPW είναι ότι κρατάει την ίδια βάση κυματοσυναρτήσεων αλλά ταυτόχρονα, προσφέρει την ίδια ακρίβεια. Τα επιπλέον τροχιακά σχηματίζονται με τα υπάρχοντα στοιχεία της APW βάσης, απλά δεν επηρεάζονται από το k_n . Βασική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων είναι η σημαντική πώση του RK_{max} (ο ρόλος του οποίου θα αναπτυχθεί παρακάτω), που μειώνει δραστικά το χρόνο υπολογισμού. Όπως έχει αποδειχθεί από τους Madsen et al, είναι εφικτή η χρήση μίας μικτής βάσης για διαφορετικά άτομα. Στο γενικό κανόνα η βάση APW+lo χρησιμοποιείται για άτομα που συγκλίνουν αργά με τον αριθμό των επίπεδων κυμάτων ή έχουν μικρό RK_{max} και με LAPW για τις υπόλοιπες περιπτώσεις. Με αυτό το τρόπο ορίζεται η μεικτή (L)APW+lo βάση/μέθοδος, η οποία είναι και η μέθοδος η οποία χρησιμοποιεί το Wien2KTM.

Τελευταία προσθήκη για το προσδιορισμό αυτής της μεθόδου είναι το “Πλήρες Δυναμικό - FP”. Η μέθοδος αυτή αφορά τον υπολογισμό του δυναμικού στο χώρο και ουσιαστικά είναι μια βελτίωση από το MT - Muffin Tin δυναμικό που χρησιμοποιούνταν:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}) & \forall \mathbf{r} \in \text{(I)} \\ \text{Σταθερό} & \forall \mathbf{r} \in \text{(II)} \end{cases} \quad (3.2.7)$$

Ενώ η μέθοδος Πλήρους Δυναμικού, δίνει δυναμικό της μορφής:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \forall \mathbf{r} \in \text{(I)} \\ \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & \forall \mathbf{r} \in \text{(II)} \end{cases} \quad (3.2.8)$$

Λαμβάνοντας αυτό υπόψιν, έχουμε τη πλήρη ονομασία της μεθόδου που χρησιμοποιεί το Wien2kTM η οποία είναι η μέθοδος FP-(L)APW+lo, δηλαδή η

Μέθοδος Πλήρους Δυναμικού Γραμμικοποιημένων Επαυξημένων Επιπέδων Κυμάτων με τοπικά τροχιακά.

Οι \mathbf{K} -mesh και $E_{\text{cut-off}}$ ως βασικές παράμετροι υπολογισμού

Σε προηγούμενη υποπαράγραφο αναπτύχθηκε η λογική δημιουργίας των \mathbf{k} -σημείων. Όπως αναφέρθηκε, εδώ έχουμε αριθμητικές και όχι αναλυτικές λύσεις καθώς όλα τα ολοκληρώματα επιλύονται με άθροιση των τιμών στα \mathbf{k} -σημεία. Προφανώς όσο περισσότερα σημεία επιλεχθούν τόσο πιο ακριβής είναι η λύση των εξισώσεων και συνεπώς το αποτέλεσμα.

$$\int_{IBZ} \frac{1}{\Omega_{IBZ}} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \quad (3.2.9)$$

Καθώς όμως υπάρχει περιορισμός στις υπολογιστικές ικανότητες των συστημάτων που χρησιμοποιούνται, ο χρήστης καλείται να βρει το βέλτιστο αριθμό \mathbf{k} -σημείων, για τον οποίο έχουμε σύγκλιση των υπο μελέτη τιμών.

Το πλήθος των \mathbf{k} -σημείων αποτελεί τη προφανέστερη ίσως παράμετρο ενός τέτοιου τύπου προγράμματος. Όσον αφορά τις βασικές παραμέτρους, υπάρχει άλλη μια λιγότερο προφανής, η $E_{\text{cut-off}}$, γνωστή ως ενέργεια αποκοπής. Όταν χρησιμοποιούνται επίπεδα κύματα για τη κατασκευή κυματοσυναρτήσεων, ισχύει ότι όσο περισσότερα χρησιμοποιηθούν, τόσο καλύτερα. Παρόλα αυτά, δεν είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί κάποιος τεράστιος αριθμός για τη κατασκευή της κυματοσυνάρτησης. Μπορεί κανείς να θέσει ένα ενεργειακό κατώφλι αποκοπής $E_{\text{cut-off}}$, το οποίο θα περιορίσει το πλήθος των επιπέδων κυμάτων σε μια βέλτιστη τιμή. Η σχέση μεταξύ ενεργειακού κατωφλίου και επιπέδων κυμάτων είναι

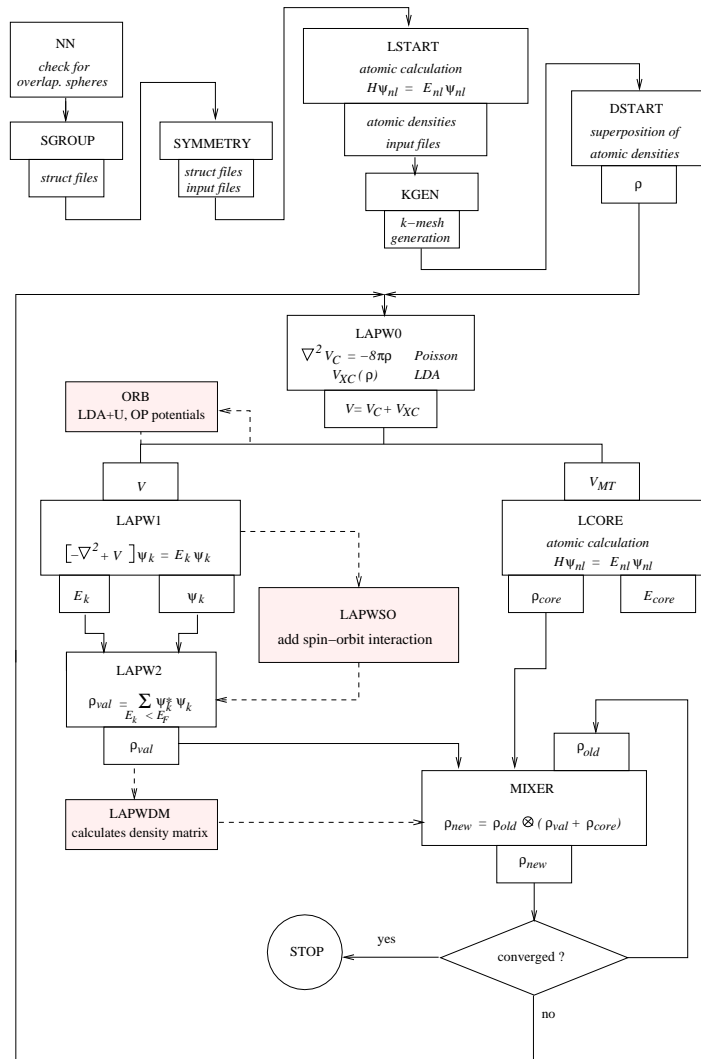
$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 K_{\text{max}}^2}{2m_e} \quad (3.2.10)$$

ενώ η κυματοσυνάρτηση που βασίζεται σε αυτό είναι

$$\psi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{K_{\text{max}}} C_{\mathbf{G},\mathbf{k}_n} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.2.11)$$

3.3 Wien2K Program Flow+variables

Το Wien2k™ χωρίζεται σε 2+1 βασικές διεργασίες[14], τις οποίες και θα περιγράψουμε στο βαθμό που χρειάζεται για την ορθή κατανόησή του. Οι διεργασίες αυτές είναι:



Σχήμα 3.5: Σειρά υποπρογραμμάτων στο Wien2k™. Το πάνω σκέλος αφορά την αρχικοποίηση του προγράμματος, που περιλαμβάνει και τη δοκιμαστική αρχική πυκνότητα. Στη συνέχεια ακολουθεί ο αυτοσυνεπής κύκλος μέχρι να γίνει η σύγκλιση της πυκνότητας.

1. Η προετοιμασία του προγράμματος και των απαραίτητων για τον υπολογισμό αρχείων εισόδου. Αυτό που οφείλει ο χρήστης να έχει κατά νου είναι ότι το Wien2k™ εφαρμόζεται σε συστήματα με περιοδικότητα. Ως εκ τούτου, η χρήση του αφορά υπολογισμούς σε κρυσταλλικά υλικά.

2. Η εκτέλεση του αυτοσυνεπούς κύκλου μέχρι και την προγραμματισμένη σύγκλιση.
3. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων και των ιδιοτήτων που μπορούν να προκύψουν από το αποτέλεσμα του υπολογισμού. Όχι ακριβώς μέρος των υπολογισμών, παρόλα αυτά θεωρείται κομμάτι των αποτελεσμάτων.

Προφανώς βέβαια, δε πρέπει να παραβλεφθεί η κατασκευή του αρχείου `case.struct`, στο οποίο καταχωρείται το υπό μελέτη υλικό όσον αφορά τη δομή και τη στοιχειομετρία και αποτελεί το πρώτο στάδιο του υπολογισμού. Δεν αποτελεί διεργασία των υπολογισμών, πραγματοποιείται μια φορά, εφόσον δεν έχει υπάρξει σφάλμα και είναι κοινό σε οποιοδήποτε παραλλαγές του υπολογισμού.

Προετοιμασία υπολογισμών

Στο σχήμα 3.5 φαίνονται η ροή των δύο πρώτων διεργασιών. Αρχικά, κατά τη αρχικοποίηση, εισάγονται τα απαραίτητα δομικά στοιχεία του υλικού. Πλεγματικές σταθερές, στοιχειομετρία, θέσεις των ατόμων είναι τα βασικά στοιχεία που χρειάζεται το πρόγραμμα για να ξεκινήσει. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί στο παρόν κείμενο, είναι ότι η αρχικοποίηση, αν και αυτοματοποιημένη ιδιαίτερα στις τελευταίες εκδόσεις του προγράμματος, είναι η βασικότερη διεργασία που καλείται να ρυθμίσει ο χρήστης, καθώς είναι η μόνη στην οποία χρειάζεται να επέμβει για τον υπολογισμό.

NN

Το πρώτο πρόγραμμα που τρέχει είναι το “*NN*”. Αυτό υπολογίζει, βάσει πλησιέστερων γειτόνων, τη κατάλληλη τιμή για το R_{MT} , δηλαδή το Muffin-Tin Radius, τη σφαίρα μέσα στη οποία έχουμε τις ακτινικές λύσεις, κατά το σχήμα 3.2. Κατόπιν, ελέγχει για τυχόν λάθη και διορθώνει όπου χρειάζεται για τη δημιουργία ενός σωστού `*.struct` αρχείου.

Sgroup

Χρησιμοποιεί πληροφορίες από το `*.struct` αρχείο για να προσδιορίσει την Ομάδα Χώρου του υλικού, καθώς και τις ανάλογες θέσεις συμμετρίας της σημειακής ομάδας. Αναγνωρίζοντας τους ατομικούς αριθμούς ή τους δείκτες (Πχ `Cu1,Cu2`), είναι σε θέση να ξεχωρίσει κάθε άτομο-θέση.

Symmetry

Το πρόγραμμα αυτό διαβάζει πληροφορίες από το αρχείο *.struct και παράγει τις πράξεις συμμετρίας της Ομάδας Χώρου. Στη συνέχεια τις συγκρίνει με τις υπάρχουσες και βλέπει αν υπάρχουν σφάλματα. Παράλληλα ελέγχει τις συμμετρίες των σημείων.

LStart

Το LStart είναι ένας σχετικιστικός LSDA κώδικας, ο οποίος παράγει ατομικές πυκνότητες που χρησιμοποιούνται από το DStart για να φτιαχτεί η αρχική πυκνότητα για τον αυτοσυνεπή κύκλο. Επίσης δημιουργεί ατομικά δυναμικά τα οποία μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν.

Βασική είσοδος που χρησιμοποιείται εδώ είναι η επιλογή του κατάλληλου Συναρτησοειδούς XC που θα χρησιμοποιηθεί, με βάση όσα περιγράφηκαν στη σελίδα 22. Επίσης, σε αυτό το σημείο προσδιορίζεται και ένα κατώφλι ενεργειας, τέτοιο ώστε να διαχωρίζονται οι καταστάσεις πυρήνα Core states από τις καταστάσεις σθένους Valence states. Ο οδηγός δίνει τα -6.0Ry ως μια καλή επιλογή. Παρόλα αυτά, χρειάζεται και ένας έλεγχος για το ενδεχόμενο “διαρροής” φορτίου εκτός της σφαίρας.

KGen

Το πρόγραμμα αυτό δημιουργεί τα k-σημεία επί της Μη Αναγωγίμης Ζώνης Brillouin. Ο χρήστης μπορεί είτε να επιλέξει το πλήθος των σημείων, είτε να κάνει τη διάτμηση του αντίστροφου χώρου, όπως αυτός θεωρεί καλύτερα, με τη χρήση της Μεθόδου Ειδικών σημείων.

DStart

Τέλος, το πρόγραμμα αυτό παράγει μια αρχική κατανομή πυκνότητας για ολόκληρη τη κυψελίδα, βασισμένο στα αποτελέσματα του LStart. Αυτό γίνεται κάνοντας υπέρθεση των υπολογισμένων πυκνοτήτων.

Εκτέλεση του Αυτοσυνεπούς Κύκλου - Self-Consistent Field

Η αρχικοποίηση των υπολογισμών παράγει όλα τα απαραίτητα αρχεία για την εκτέλεση του αυτοσυνεπούς κύκλου. Το μόνο που καταχωρεί ο χρήστης είναι το είδος των υπολογισμών, καθώς και το κριτήριο σύγκλισης.

LAPWO

Η βασική εργασία του LAPWO είναι ο υπολογισμός του πεδίου στο χώρο ως το άθροισμα του Κουλομπικού Δυναμικού και του Δυναμικού Συσχετισμού-Ανταλλαγής, χρησιμοποιώντας σαν είσοδο την πυκνότητα ηλεκτρονίων, είτε αυτή έχει παραχθεί από την αρχικοποίηση, είτε από προηγούμενο τρέξιμο του κύκλου. Στο ανάλογο αρχείο παραμέτρων, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει και άλλα Συναρτησοειδή Ανταλλαγής-Συσχετισμού, πέραν των τεσσάρων που αναφέρθηκαν στο Κεφ.1, τα οποία όμως δεν είναι αυτόνομες μέθοδοι αλλά χρησιμοποιούν στοιχεία από τις τέσσερις βασικές. Αναφορικά, είναι μεταξύ άλλων οι εξής:

- Αφορά άλλη μια μέθοδο Προσέγγισης Γενικευμένης Βαθμίδας, GGA η οποία αναπτύχθηκε από τους Mattsson et al[18].
- Το meta-GGA PKZB από τους Perdew et al (1999), το οποίο όμως απαιτεί προγενέστερη εκτέλεση των υπολογισμών με τη χρήση του γνωστού συναρτησοειδούς. Απαιτεί πυκνό πλέγμα σημείων.
- Το meta-GGA TPSS από τους Tao et al. Όπως είχε αναφερθεί παραπάνω, αποτελεί μια μη εμπειρική μέθοδο και θεωρείται από τις καλύτερες meta-GGA μεθόδους.

ORB

Η ρουτίνα ORB υπολογίζει τα δυναμικά τα οποία εξαρτώνται από τα τροχιακά και πιο συγκεκριμένα τα τροχιακά τα οποία είναι μη-μηδενικά εντός των ατομικών σφαιρών και εξαρτώνται από τους αριθμούς l, m . Το παραγόμενο δυναμικό εδώ υπολογίζεται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα. Στη παρούσα έκδοση του προγράμματος είναι διαθέσιμα τρία δυναμικά.

LDA+U Υπάρχουν συνολικά τρεις παραλλαγές αυτής της μεθόδου.

1. LDA+U(SIC) - Η μέθοδος αυτή εισήχθη από τον Asiminov το 1993 με μια προσεγγιστική διόρθωση για την αλληλεπίδραση των σωματιδίων με τους εαυτούς τους (self-interaction). Αυτή η μέθοδος συνιστάται για ισχυρά συσχετισμένα συστήματα και συγκεκριμένα η χρήση ενός “ενεργού” $U_{eff} = U - J$ θέτοντας το $J = 0$. Ήταν η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία.
2. LDA+U(AMF) - Εισήχθη από τους Czyzyk και Sawatzky ως μέθοδος “Γύρω από το μέσο πεδίο”. Αυτό το δυναμικό συσχετισμού συνιστάται για λιγότερο συσχετισμένα συστήματα.

3. LDA+U(HMF) - Αποτελεί ένα συνδυασμό του Hubbard μοντέλου με τη μέθοδο “Γύρω από το μέσο πεδίο”. Πρέπει να εκτελείται στα πλαίσια του LDA και όχι του LSDA.

Αυτό που οφείλει να έχει ο χρήστης υπόψιν του είναι ότι όλες οι παραπάνω εκδοχές χρειάζονται προσοχή κατά την εφαρμογή τους. Η δημιουργία ενός πεδίου για τα τροχιακά δύναται να μειώσει τη συμμετρία του κρυστάλλου, κάτι που έγινε εμφανές κατά τον υπολογισμό του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Τροχιακή πόλωση - Orbital Polarization. Το πρόσθετο δυναμικό είναι της μορφής: $V_{OP} = c_{OP} \langle L_z \rangle l_z$ όπου c_{OP} είναι η παράμετρος τροχιακής πόλωσης, $\langle L_z \rangle$ η προβολή της τροχιακής στροφορμής στον άξονα της μαγνήτισης και l_z η τροχιακή στροφορμή κατά τον z του ενός ηλεκτρονίου, παράλληλο στο \vec{M} .

Αλληλεπίδραση με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Σε αυτή τη περίπτωση το πρόσθετο δυναμικό έχει την εξής απλή μορφή: $V_{B_{ext}} = \mu_B \vec{B}_{ext} (\vec{l} + 2\vec{s})$. Η αλληλεπίδραση με το ηλεκτρονιακό spin γίνεται με τη μετατόπιση των δυναμικών συσχετισμού-ανταλλαγής στη LAPWO κατά ένα παράγοντα $\pm \mu_B B_{ext}$ αντίστοιχα. Για να υπάρξει αλληλεπίδραση με τη στροφορμή είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν τα άτομα και τα τροχιακά τα οποία αλληλεπιδρούν. Προσοχή χρειάζεται για μεταλλικά ή μεταλλικού τύπου υλικά.

Σε κάθε περίπτωση το δυναμικό που προκύπτει για ένα δοσμένο άτομο και τροχιακό αριθμό l είναι ένας Ερμητιανός πίνακας διαστάσεων $(2l+1) \times (2l+1)$.

LAPW1

Σε υπολογιστικούς όρους η LAPW1 είναι η πιο απαιτητική ρουτίνα. Έχοντας συλλέξει όλα τα απαραίτητα στοιχεία φτιάχνει τη Χαμιλτονιανή του προβλήματος και μέσω διαγωνιοποίησης τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα που αντιστοιχούν στον εκάστοτε κύκλο. Αναλόγως τη περίπτωση ο χρήστης μπορεί να τροποποιήσει τη βάση των συναρτήσεων και να επιλέξει είτε LAPW είτε APW+lo ή και μια μίξη τους. Αυτό φυσικά αποτελεί μια προσέγγιση και ένα υπόβαθρο τα οποία είναι εκτός θεματολογίας της παρούσας εργασίας.

LAPWSO

Η LAPWSO είναι η ρουτίνα η οποία δημιουργεί τη σύζευξη spin-orbit, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα από τη LAPW1 και με αυτά υπολογίζει νέες

ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα. Αναλόγως την ισχύ του φαινομένου, ο χρήστης καλείται να επέμβει σε μια σειρά από αρχεία.

LAPW2

Η LAPW2 είναι η ρουτίνα η οποία χρησιμοποιεί τα δεδομένα που προέκυψαν και υπολογίζει αφενός την ενέργεια Fermi του συστήματος αφετέρου τα αναπτύγματα του ηλεκτρονιακού φορτίου σε μια αναπαράσταση ανάλογη της εξίσωσης 3.2.8 για κάθε κατειλημμένη κατάσταση και k -διάνυσμα καθώς και τα τροχιακά που είναι περιορισμένα εντός των σφαιρών. Τέλος για συστήματα χωρίς συμμετρία αντιστροφής, χρησιμοποιείται η μιγαδική μορφή του κώδικα.

SUMPARA

Η SUMPARA είναι η ρουτίνα που αναλαμβάνει την άθροιση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παράλληλη επεξεργασία των υπολογισμών.

LAPWDM

Η LAPWDM είναι η ρουτίνα που επιλύει το πίνακα πυκνότητας που απαιτείται για τον προσδιορισμό του εξαρτημένου από τα τροχιακά δυναμικού, ο οποίος παράχθηκε από την ρουτίνα orb. Υπολογίζει τη μέση τιμή ενός τελεστή X ο οποίος παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με τον τελεστή σύζευξης τροχιάς και spin: Πρέπει να είναι μη μηδενικός εντός της ατομικής σφαίρας και να αποτελεί αποτέλεσμα γινομένου δύο τελεστών $X = X_r(r) * X_{ls}(\vec{l}, \vec{s})$. Ο χρήστης μπορεί να ανατρέξει στον οδηγό του προγράμματος [14] για περισσότερες πληροφορίες.

MIXER

Στην ρουτίνα MIXER συλλέγονται οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες των τριών δυνατών καταστάσεων (πυρήνα, ημιπυρήνα και σθένους) που υπολογίστηκαν και προσθέτονται για να σχηματίσουν την νέα πυκνότητα. Το αποτέλεσμα κανονικοποιείται και επιβάλλονται κάποιες περαιτέρω συνθήκες. Η ρουτίνα αυτή αποτελεί ένα θεμελιώδες μέρος του συνολικού υπολογισμού καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απλή χρήση των νέων πυκνοτήτων μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στον επαναληπτικό τρόπο λειτουργίας του Αυτοσυνεπούς Κύκλου. Για αυτό το λόγο η πυκνότητα που χρησιμοποιείται στον $n + 1$ κύκλο δεν είναι αυτή η οποία υπολογίζεται, αλλά ένα μείγμα αυτής με την προηγούμενη. Παρακάτω παραθέτονται κάποια χαρακτηριστικά συστήματα μείξης των πυκνοτήτων.

1. Το πρώτο είναι παρόμοιο με αυτό που περιγράφηκε από την εξίσωση 1.7.28 το οποίο είναι η γραμμική μείξη με τη χρήση ενός Q (β) παράγοντα.

$$\rho_{new}(r) = (1 - Q)\rho_{old}(r) + Q\rho_{output}(r) \quad (3.3.1)$$

το οποίο προτάθηκε από τον G.W.Pratt το 1952.

2. Μία μέθοδος Πολλαπλών Τεμνουσών (Multi-Secant Method) με την οποία όλοι οι συντελεστές των αναπτυγμάτων από προηγούμενους κύκλους (έξι με οκτώ) συνδυάζονται για να παράξουν ένα βέλτιστο συντελεστή μείξης για κάθε συντελεστή από κάθε κύκλο. Προτάθηκε το 2008 από τους L.Marks και R.Luke και αποτελεί μια σταθερή και υπολογιστικά συμπαγή επιλογή καθώς αντιμετωπίζει ομαλά αρκετά διαφορετικές περιπτώσεις.
3. Κάποιες παραλλαγές της παραπάνω μεθόδου που προτάθηκαν από τον L.Marks το 2013 και παρουσιάζει βελτιώσεις στο χρόνο της τάξης του 5-10% .

Utility programs

Πέραν των βασικών προγραμμάτων υπάρχουν άλλες δυο κατηγορίες προγραμμάτων τα οποία είτε υπολογίζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες των υλικών είτε αποτελούν βοηθητικές υπορουτίνες. Δεν υπάρχει λόγος να περιγραφούν όλες εδώ, ο οδηγός χρήσης [14] περιέχει παραπάνω από αρκετές πληροφορίες τόσο για το τρόπο λειτουργίας τους όσο και για τη χρησιμότητά τους. Στο πλαίσιο του script που γράφηκε για τη παρούσα μεταπτυχιακή θα αναφέρουμε δυο βασικές που αποδείχθηκαν πολύτιμες για την υλοποίηση του.

Supercell

Η βασική λειτουργία της παρούσας υπορουτίνας είναι η δημιουργία υπερκυψελίδων με τη χρήση απλών αρχείων *.struct. Με αυτό, ο χρήστης μπορεί να παρασκευάσει μια υπερκυψελίδα των επιθυμητών διαστάσεων, και στη συνέχεια, να προσθαφαιρέσει άτομα της επιλογής του δημιουργώντας τις συνθήκες για τη προσομοίωση ατελειών ή/και προσμίξεων. Το πλεονέκτημα που προσέφερε κατά την εκτέλεση των φωνονικών υπολογισμών ήταν το γεγονός ότι κανένα άτομο δεν ήταν ισοδύναμο με άλλο, απαίτηση που υπήρχε από το πρόγραμμα Phonopy, καθώς και να τροποποιεί το πλέγμα σε πλέγμα επιλογής του χρήστη (P,B,F), απαίτηση που επίσης υπήρχε.

elmextrapol

Η υπορουτίνα `elmextrapol` χρησιμοποιεί συγκεκριμένα δεδομένα απο μια δομή και τα προσαρμόζει σε μια παραλλαγή της δομής η οποία έχει υποστεί κάποια δομική αλλαγή είτε σε διαστάσεις είτε σε θέσεις ατόμων. Η βασική της χρήση ήταν να κάνει τη διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας πιο γρήγορη, μιας και μειώνει το χρόνο σύγκλισης. Στη παρούσα μεταπτυχιακή μελετάται η χρήση της στην εκτέλεση των φωνονικών υπολογισμών με αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 4.

Κεφάλαιο 4

Πειραματική εφαρμογή

Εισαγωγή

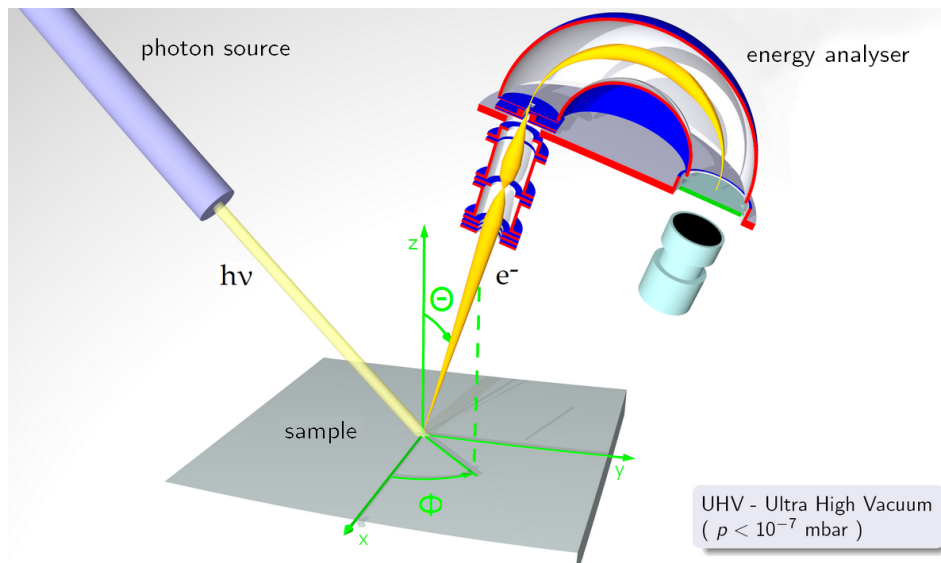
Τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Αρχικά έγιναν υπολογισμοί ηλεκτρονιακής δομής, για τις τρεις πειραματικές δομές του υπό μελέτη υλικού. Γίνεται σύγκριση με παλαιότερα δεδομένα τόσο σε διαγράμματα ζωνών όσο και σε παρατηρήσεις στην επιφάνεια Fermi του υλικού. Στο επόμενο μέρος γίνεται σύγκριση αποτελεσμάτων την Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου (Electric Field Gradient - EFG) των ατόμων, για τις τρεις δομές. Τέλος, γίνεται περιγραφή και φωνονικός υπολογισμός για τις τρεις δομές, καθώς και για το σιδηροελαστικό Sb_5O_7I , σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα και παράλληλα παρουσιάζεται μια πρωτότυπη ιδέα μείωσης των υπολογισμών, με κέρδος στο συνολικό χρόνο υπολογισμού της τάξης του 35%.

4.1 Γενικοί υπολογισμοί - Bandstructure - Fermi Surfaces

Σε αυτή τη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους υπολογισμούς που έγιναν όσον αφορά τις ενεργειακές ζώνες κάθε υλικού και συγκρίνονται με μια πληθώρα παλαιότερων υπολογισμών. Από τη στιγμή που ένας τέτοιος υπολογισμός είναι μικρότερος σε διάρκεια από έναν φωνονικό υπολογισμό, δίνεται βάρος στην σωστή εφαρμογή των περαιτέρω μοντέλων πέραν της GGA μεθόδου, τα οποία έχουν προστεθεί για αντικειμενικότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων, καθώς και μεγαλύτερη δειγματοληψία του k -χώρου.

ARPES - Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy

Η ARPES είναι μια άμεση πειραματική μέθοδος[45] η οποία μελετά την κατανομή των ηλεκτρονίων στον χώρο των ορμών. Η αρχή στην οποία βασίζεται, είναι το γνωστό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο κατά το οποίο προσπίπτουσα ακτινοβολία δύναται να απορροφηθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο. Αναλόγως της ενέργειας του φωτονίου και αν αυτή είναι μεγαλύτερη από το έργο εξόδου ϕ , τότε το ηλεκτρόνιο διαφεύγει με κινητική ενέργεια ίση με τη διαφορά $E_{kin} = h\nu - \phi$. Το



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη ARPES. Με μια πηγή φωτονίων, το δείγμα εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία συλλέγονται σε συγκεκριμένες γωνίες, και αναλύονται με τη χρήση Ημισφαιρικού Αναλυτή Ηλεκτρονίων, σε ένα δισδιάστατο πολυκαναλικό ανιχνευτή. Στη μια διάσταση (την ευθεία που ενώνει είσοδο και έξοδο), τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται βάση ενέργειας, ενώ στη άλλη, καταγράφεται η γωνία εκπομπής τους.

μεγάλο όπλο όμως της μεθόδου ARPES είναι η ταυτόχρονη μέτρηση της γωνίας κατά τη οποία το ηλεκτρόνιο εξήλθε από το υλικό. Έχοντας εξασφαλίσει τη σωστή ευθυγράμμιση του δείγματος, αρκεί να υπάρχει μια πεπερασμένη γωνία εισόδου για τα ηλεκτρόνια. Με αυτό το τρόπο, πάνω στον δισδιάστατο ανιχνευτή υπάρχουν δύο πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια :

1. Αφενός, ο ημισφαιρικός αναλυτής τροποποιεί τις τροχιές των ηλεκτρονίων βάσει της ενέργειάς τους, εφόσον η ενέργειά τους βρίσκεται εντός του ενεργειακού παραθύρου που έχει ρυθμιστεί.

2. Αφετέρου, αναλόγως της γωνίας εισόδου τους τα ομοενεργειακά ηλεκτρόνια ακολουθούν διαφορετικές τροχιές, βάσει της (ιδανικά) σφαιρικής συμμετρίας του πεδίου εντός του αναλυτή.

Με τις δύο αυτές διαθέσιμες πληροφορίες, υπολογίζονται τόσο η κινητική τους ενέργεια E_{kin} , όσο και το $\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$, με μέτρο ίσο με $K = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar}$ και συνιστώσες που δίνονται από τις σχέσεις:

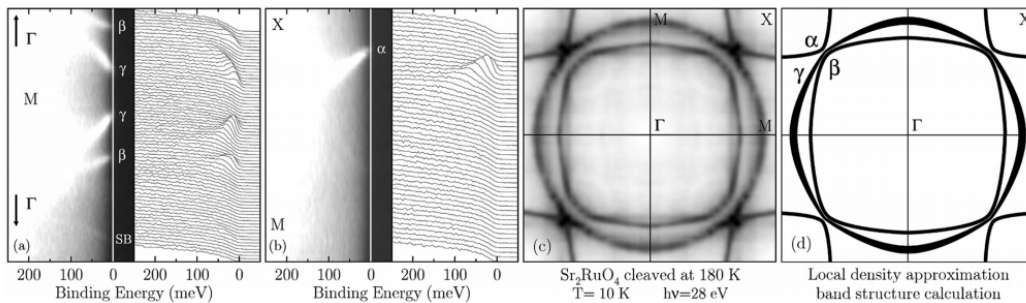
$$K_x = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin \theta \cos \phi \quad (4.1.1\alpha')$$

$$K_y = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin \theta \sin \phi \quad (4.1.1\beta')$$

$$K_z = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \cos \theta \quad (4.1.1\gamma')$$

με τις ϕ και θ να έχουν οριστεί από τη γεωμετρία του πειράματος.

Το επόμενο βήμα είναι να αναχθούν από τις μετρήσεις οι ηλεκτρονιακές σχέσεις διασποράς $E(\mathbf{k})$ του υλικού που μετράται. Αυτό αποτελεί μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία, η οποία δεν κρίνεται απαραίτητα να αναλυθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



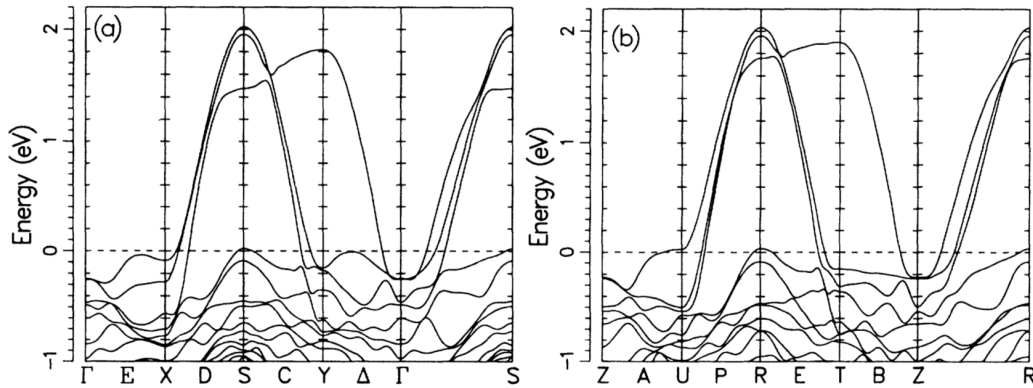
Σχήμα 4.2: Μετρήσεις ARPES στο υλικό Sr_2RuO_4 στη διεύθυνση (a) Γ -M και (b) M -X. (c) Μετρημένη και (d) υπολογισμένη επιφάνεια Fermi

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις ARPES στο υλικό Sr_2RuO_4 . Σε συνδυασμό με τα υπολογιστικά δεδομένα, που μπορούν να προκύψουν από υπολογισμούς σαν τους παρόντες, αποτελεί ένα ισχυρό όπλο για τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της παρούσας εργασίας σε αντιπαράθεση με ήδη δημοσιευμένα αποτελέσματα υπολογισμών και αντίστοιχων αποτελεσμάτων της παραπάνω τεχνικής.

Υπολογισμοί για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Οι γενικές ρυθμίσεις ήταν: Η χρήση του δυναμικού ανταλλαγής PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96), 2000*k*-σημεία για τη ζώνη Brillouin, το ολικό γινόμενο $RK_{max} = 8$, και οι ατομικές σφαίρες με ακτίνα τέτοια ώστε να είναι οριακά εφαιπόμενες. Τέλος, τα κριτήρια σύγκλισης ήταν: ενέργεια:0.0001 Ry, δυνάμεις: 0.1 mRy/au και φορτίο:0.00001e.

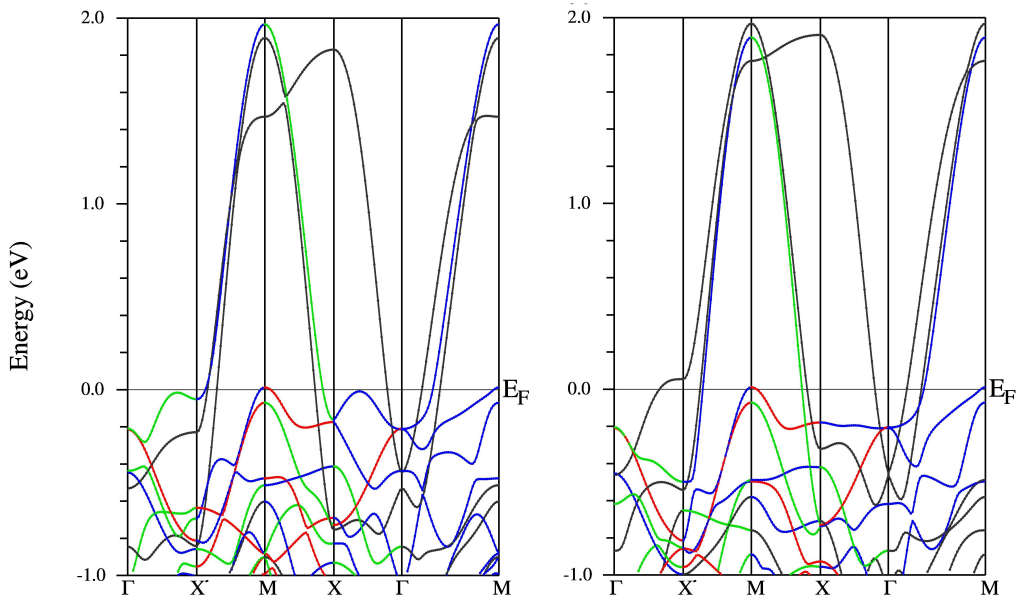
Η πρώτη χρονολογικά διαθέσιμη δημοσίευση στην οποία μελετάται η παρούσα στοιχειομετρία, είναι αυτή των Pickett και Cohen[38], το 1990. Στο σχήμα 4.3 μπορεί να δει κανείς τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις ενεργειακές ζώνες κυματανύσματος γύρω από την ενέργεια Fermi.



Σχήμα 4.3: Ενεργειακές ζώνες όπως βρέθηκαν από τους Pickett και Cohen, για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Αριστερά είναι οι ζώνες για $k_z = 0$, και αντίστοιχα δεξιά, για $k_z = \pi/c$. Τα σημεία υψηλής συμμετρίας αριστερά είναι με τη σειρά: $X = (\pi/a, 0, 0)$, $S = (\pi/a, \pi/b, 0)$, και $Y = (0, \pi/b, 0)$. Αντίστοιχα δεξιά, τα σημεία συμμετρίας είναι τα ίδια, αλλά μετατοπισμένα στο $k_z = \pi/c$.

Σύμφωνα με τους ίδιους, η βασική βελτίωση που παρουσιάστηκε στη δημοσίευση αυτή, είναι πώς η ζώνη κοντά στο E είναι χαμηλότερα από το επίπεδο Fermi, με αποτέλεσμα να υπάρχει καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα από ARPES.

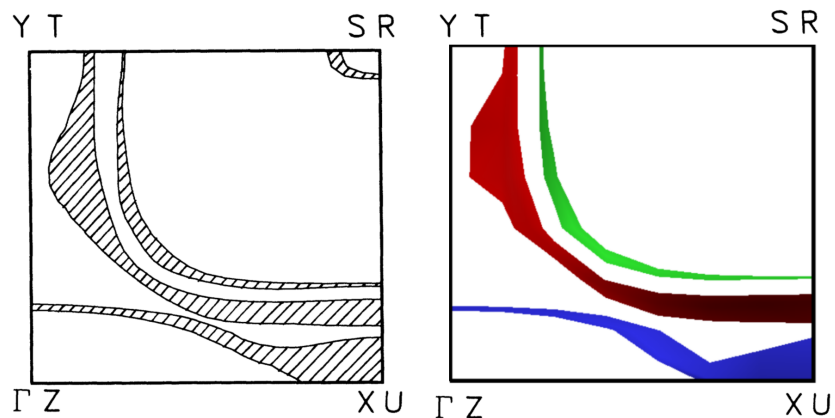
Στο σχήμα 4.4 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας. Στη δική μας περίπτωση, αντί για LDA μέθοδος χρησιμοποιήθηκε η GGA, με τιμές σύγκλισης που προέκυψαν από αντίστοιχες δημοσιεύσεις. Φαίνονται αρκετές ομοιότητες σε σχέση με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Η βασική βελτίωση που παρατήρησαν είναι υπαρκτή και στα παρόντα δεδομένα, ενώ αξιόλογη διαφορά φαίνεται στο δεξί σκέλος τους σχήματος 4.4 που αντιστοιχεί σε $k_z = \pi/c$ (σημείο X'), όπου στα παρόντα απο-



Σχήμα 4.4: Ενεργειακές ζώνες όπως υπολογίστηκαν, για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Αριστερά είναι οι ζώνες για $k_z = 0$, και αντίστοιχα δεξιά, για $k_z = \pi/c$. Τα σημεία υψηλής συμμετρίας αριστερά είναι με τη σειρά: $X' = (\pi/a, 0, 0)$, $M = (\pi/a, \pi/b, 0)$, και $X = (0, \pi/b, 0)$. Αντίστοιχα δεξιά, τα σημεία συμμετρίας είναι τα ίδια, αλλά μετατοπισμένα στο $k_z = \pi/c$.

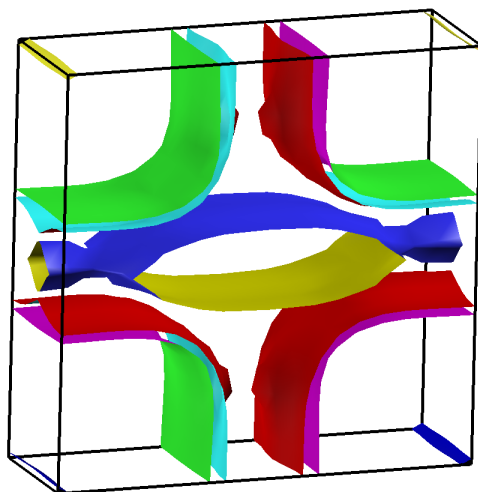
τελέσματα η ζώνη είναι αρκετά υψηλότερα σε σχέση με τους δημοσιευμένους υπολογισμούς. Βασικό κίνητρο στη συγκεκριμένη δημοσίευση αποτέλεσε το εξής: Κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της μεθόδου ARPES, συχνά θεωρείται ότι δεν υπάρχει μεταβολή της επιφάνειας κατά την διεύθυνση k_z . Η πρώτη ένδειξη που καταρρίπτει αυτόν τον ισχυρισμό ξεκινάει από το γεγονός ότι στη τιμή 0, υπάρχουν διαφορές μεταξύ $k_z = 0$ και $k_z = \pi/c$, με πιο προφανή ανάμεσα στις θέσεις Υ και Γ στο σχήμα 4.3. Αυτή έχει αναπαραχθεί και στους παρόντες υπολογισμούς, όπως και στο σημείο X, φυσικά στις αντίστοιχες θέσεις.

Η επόμενη σύγκριση που μπορεί να γίνει με τα δημοσιευμένα δεδομένα είναι η επιφάνεια Fermi όπως έχει υπολογιστεί. Στη σύγκριση αυτή γίνεται ξεκάθαρο το επιχείρημα περί μεταβλητότητας της επιφάνειας κατά μήκος του k_z . Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζονται η προβολές των επιφανειών αυτών στο $k_z = 0$ επίπεδο. Και πάλι υπάρχει ικανοποιητική σύγκλιση μεταξύ των δημοσιευμένων και των υπολογισμένων αποτελεσμάτων. Στα υπολογισμένα αποτελέσματα, φαίνεται να υπάρχει μια ασυνέπεια όσον αφορά τη πάνω δεξιά γωνία(S R). Αυτό



Σχήμα 4.5: Η επιφάνεια Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ για κάθε k_z σε προβολή στο $k_z = 0$ επίπεδο. Οι γραμμοσκιασμένες (χρωματισμένες) περιοχές αντιστοιχούν σε σημεία (k_x, k_y) στα οποία υπάρχει μέρος της επιφάνειας για κάποιο k_z .

όμως οφείλεται στο γεγονός ότι στους υπολογισμούς που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, το συγκεκριμένο μέρος της επιφάνειας δεν παρουσιάζει μεταβλητότητα κατά μήκος του k_z . Στο σχήμα 4.6 παρατίθεται

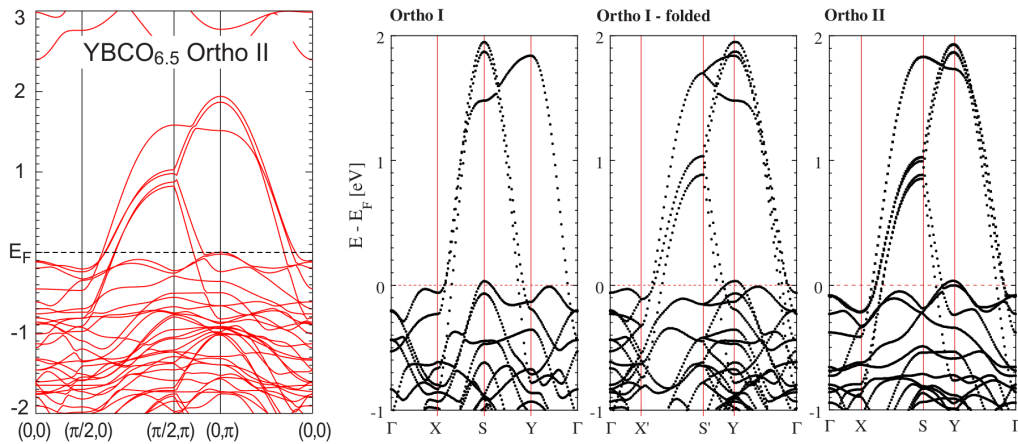


Σχήμα 4.6: Η επιφάνεια Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ σε στερεοσκοπική προβολή.

μια στερεοσκοπική προβολή της επιφάνειας Fermi όπου φαίνεται ξεκάθαρα το τμήμα που φαινομενικά λείπει. Επίσης είναι πλέον φανερή η προαναφερθείσα μεταβλητότητα που παρουσιάζεται στα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας κατά μήκος του k_z .

Υπολογισμοί για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

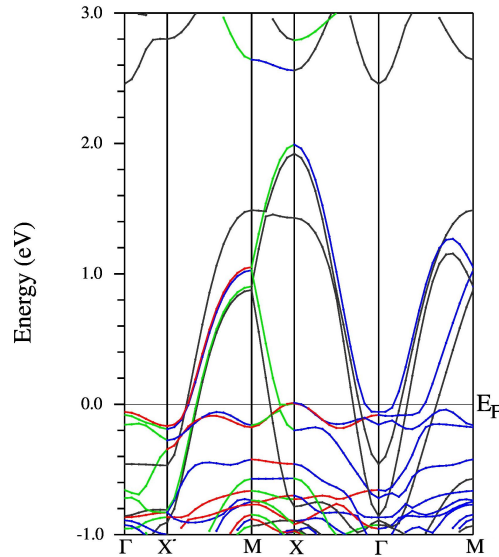
Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ είναι η πιο απλή από τις σύνθετες στοιχειομετρίες που μπορούν να σχηματιστούν. Ουσιαστικά αποτελεί μια υπερ-κυψελίδα των $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ και $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Όπως είναι γνωστό, αυτή η φάση με $x = 0.5$ είναι υπεραγώγιμη, αλλά δεν έχει το βέλτιστο επίπεδο προσμίξεων. Καθώς είναι υπεραγώγιμο, είναι αμφιλεγόμενο το αν διατηρούνται κάποια χαρακτηριστικά αντισιδηρομαγνητικής διάταξης, τα πειραματικά αποτελέσματα όμως δίνουν ότι η παρούσα δομή δεν παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητικότητα[29]. Οι γενικές ρυθμίσεις ήταν: Χρήση του δυναμικού ανταλλαγής PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96), 2000 k -σημεία για τη ζώνη Brillouin, ολικό γινόμενο $RK_{max} = 8$, και ατομικές σφαίρες με ακτίνα τέτοια ώστε να είναι οριακά εφραπτόμενες. Τέλος, τα κριτήρια σύγκλισης ήταν: ενέργεια: 0.0001 Ry, δυνάμεις: 0.1 mRy/au και φορτίο: 0.0001 e. Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ έχει παρατηρηθεί[28] ότι παρουσιάζει μια ευαισθησία όσον αφορά μικρές μετατοπίσεις στις σχετικές θέσεις των ενεργειακών ζωνών. Πιο συγκεκριμένα, μετατοπίσεις της τάξης των $\pm 30\text{meV}$ στο επίπεδο Fermi οδηγούν στην παρατήρηση Fermi pockets.



Σχήμα 4.7: Ενεργειακές ζώνες όπως βρέθηκαν, αριστερά[26] για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ και δεξιά[28]: Ortho I που είναι το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Ortho I-folded που είναι το ίδιο, με διπλασιασμένη τη κρυσταλλική σταθερά a , και Ortho II που είναι η δομή $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

Οι Carrington και Yelland[28] εφάρμοσαν μια ενδιαφέρουσα ιδέα: Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7, εκτός από τις δομές του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ και $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, έκαναν υπολογισμούς και σε μια υποθετική δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, στην οποία διπλασίασαν την κρυσταλλική σταθερά a , έτσι ώστε να κάνουν σύγκριση μεταξύ αυτής και της δομής $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. Με αυτό τον τρόπο, έχουμε αναδίπλωση του

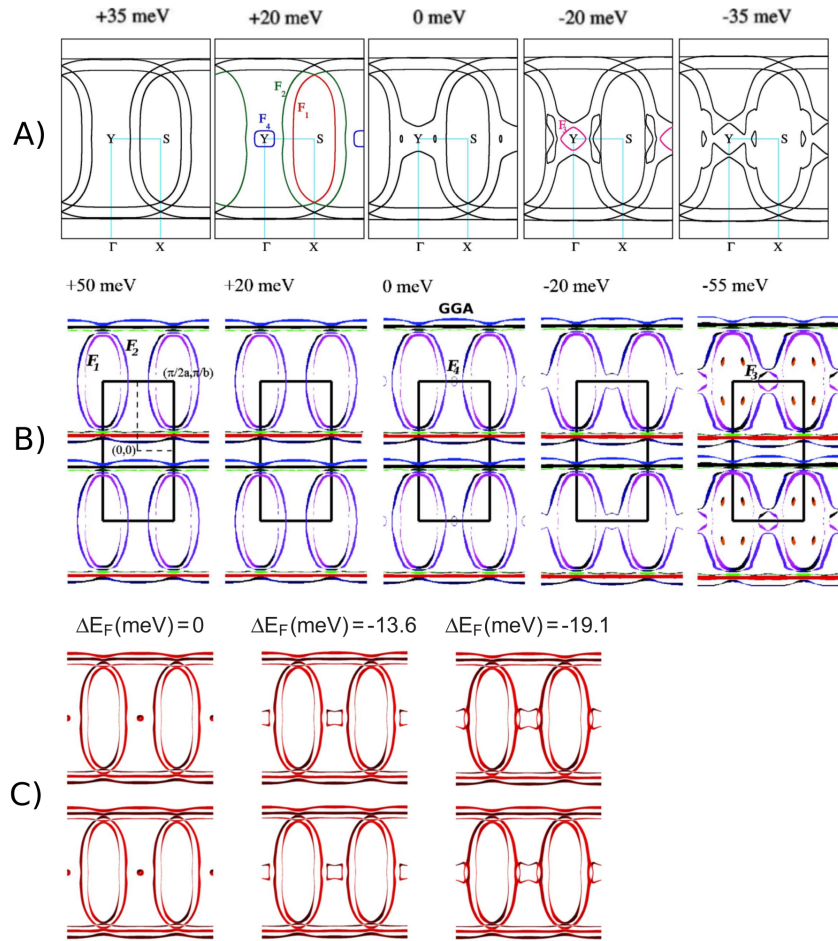
αντιστρόφου χώρου, και πλέον μπορούν να γίνουν άμεσα συγκρίσεις μεταξύ των 2 αυτών δομών. Συγκρίνοντας την Ortho I-folded με την Ortho II, η πρώτη ενεργειακή μπάντα που περνάει το επίπεδο Fermi οφείλεται κυρίως σε CuO αλυσίδα[28]. Με το που φτάσει στο σημείο S(S') περίπου στα 1.8 eV στη μια περίπτωση “σπάει” σε δύο μπάντες (OI-folded), ενώ στην άλλη παραμένει μια (OII), καθώς η δεύτερη έχει μόνο μια CuO αλυσίδα.



Σχήμα 4.8: Ενεργειακές ζώνες όπως υπολογίστηκαν, για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. Οι αντιστοιχίες με το σχήμα 4.7 είναι: $\Gamma \rightarrow \Gamma = (0, 0)$, $X \rightarrow X' = (\frac{\pi}{a}, 0)$, $S \rightarrow M = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ και $Y \rightarrow X = (0, \frac{\pi}{b})$

Οι επόμενες 4 γραμμές/μπάντες, οφείλονται στα CuO_2 επίπεδα. Ο διαχωρισμός σε 2 ενεργειακές μπάντες οφείλεται στον σχηματισμό δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών, ενώ ο περαιτέρω διαχωρισμός τους μετά το $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ οφείλεται στην $2a$ περιοδικότητα. Στο σχήμα 4.8 φαίνονται τα αποτελέσματα που βγήκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Όπως φαίνεται, είναι άμεσα συγκρίσιμα τόσο με [28] όσο και με [26]. Η βασική διαφορά, η οποία θα αποτελέσει και το βασικό άξονα της υπόλοιπης ανάλυσης, είναι η κορυφή που φαίνεται στο σχήμα 4.7, στα σημεία S της Ortho I και Y των OI-folded και OII.

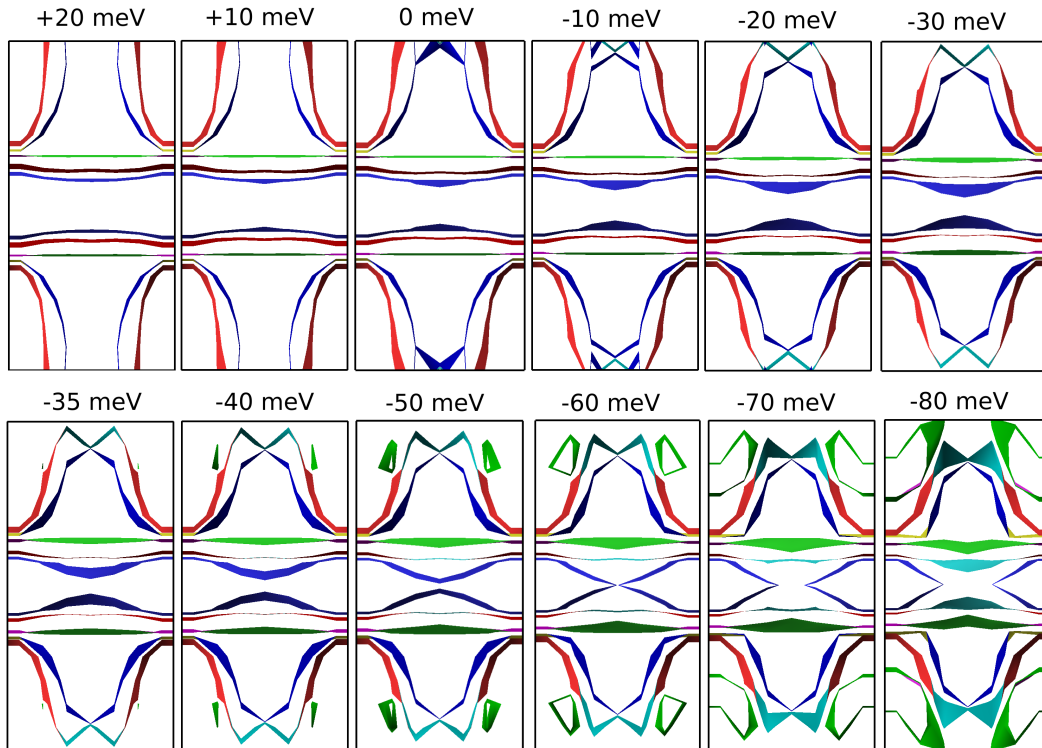
Η κορυφή αυτή αντιστοιχίζεται σε μια ενεργειακή μπάντα η οποία έχει CuO-BaO χαρακτήρα, και προέρχεται από τη μετάβαση που κάνουν ηλεκτρόνια από τις αλυσίδες CuO στα επίπεδα BaO μέσω του O4 οξυγόνου. Αυτή η κορυφή οδηγεί στη δημιουργία ενός θυλακίου οπής (hole pocket), το οποίο είναι πει-



Σχήμα 4.9: Εξέλιξη της επιφάνειας Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ εφαρμόζοντας μικρές μετατοπίσεις ΔE_F γύρω από την υπολογισμένη τιμή. Στο A) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των Carrington et al[28], στο B) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των Ruggioni et al[25], και στο C) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των Elfmov et al[26]

ραματικά ανιχνεύσιμο μέσω των Shubnikov - de Haas και De Haas - van Alphen φαινομένων. Είναι φανερό και από τα δύο σχήματα, ότι υπάρχουν για την ακρίβεια δύο κορυφές που έχουν αυτό το χαρακτήρα, με πολύ μικρή διαφορά ενέργεια μεταξύ τους. Για την καλύτερη ανάδειξη αυτών των φαινομένων, έγιναν κάποιες δοκιμαστικές μετατοπίσεις στο επίπεδο Fermi[25, 26, 28]. Αυτό αποτελεί μια αποδεκτή τεχνική, καθώς οι DFT μέθοδοι ενώ έχουν καλή ακρίβεια όσον αφορά τις σχετικές θέσεις των ενεργειών, δεν αποκλείεται να αποκλίνουν στο σύνολο όσον αφορά τη σύγκριση με το πείραμα.

Υπό το πλαίσιο αυτών των μετατοπίσεων, παρουσιάστηκαν κάποια ποιοτικά ως επί το πλείστον αποτελέσματα, τα οποία και παρατίθενται. Στο σχήμα 4.9 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετατοπισμένων κατά διάφορα ΔE_F για τρεις δημοσιεύσεις. Το βασικό κοινό που παρουσιάζουν όλες οι δημοσιεύσεις, είναι ότι εμφάνιση των θυλακίων Fermi απαιτεί μείωση της E_F κατά μια ποσότητα ≤ 55 eV. Συνολικά, υπάρχουν τέσσερα θυλάκια που σχηματίζονται σε αυτό το εύρος βημάτων ΔE_F . Τα δύο πρώτα F_1 και F_2 έχουν κέντρο το $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ και προέρχονται από CuO_2 τροχιακά. Στο σημείο $(0, \frac{\pi}{2})$ υπάρχει ένα μικρό θυλάκιο F_4 το οποίο προέρχεται από ενεργειακές μπάντες που σχηματίζονται από δεσμούς $CuO - O_{apical}$, και του οποίου το μέγεθος εξαρτάται από τη μεταβολή στην ενέργεια E_F , και σταδιακά ενώνεται με το F_2 , που είναι το αντιδεσμικό σκέλος των CuO_2 . Στο σχήμα 4.9, στο Β), η ενεργειακή μετατόπιση της E_F φτάνει τα 55 meV, όπου εκεί κάνει την εμφάνισή της μια άλλη δομή, κοντά στη γωνία $\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ του αντιστρόφου χώρου, για την οποία όμως δεν παρατίθενται άλλες πληροφορίες.



Σχήμα 4.10: Εξέλιξη της προβολής της επιφάνειας Fermi του $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ εφαρμόζοντας μικρές μετατοπίσεις ΔE_F γύρω από την υπολογισμένη τιμή.

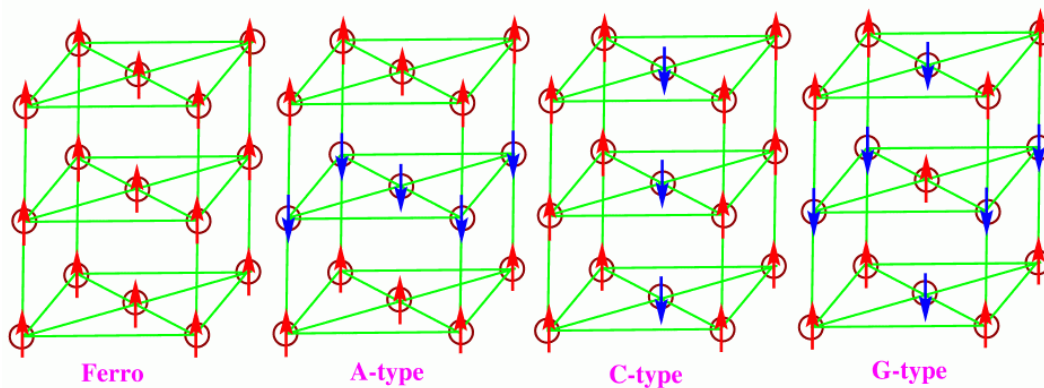
Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζονται οι προβολές κατά τον k_z άξονα της επι-

φάνειας Fermi του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ κατά τους υπολογισμούς που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Όλα τα προαναφερθέντα θυλάκια εμφανίζονται σε αυτή τη σταδιακή μεταβολή του ΔE_F . Παρόλα αυτά, όπως και στις δημοσιεύσεις, υπάρχει δυσκολία στο να ταυτιστούν με τις μετρημένες ταλαντώσεις των μεθόδων Shubnikov - de Haas και De Haas - van Alphen και η τάξη μεγέθους του ΔE_F καθιστά απαγορευτικό το συσχετισμό των οπών με πειραματικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά υπάρχει καλός συσχετισμός με τα θεωρητικά αποτελέσματα, καθώς παρουσιάζονται τα ίδια φαινόμενα. Αυτό που οφείλει κανείς να έχει υπόψιν του είναι ότι ακόμα και ο υπολογισμός της E_F είναι κάτι το οποίο μπορεί να ποικίλει από υπολογισμό σε υπολογισμό, αναλόγως την ακρίβεια που έχει επιλέξει ο χρήστης.

Αντισηδηρομαγνητικοί υπολογισμοί GGA+U που έχουν γίνει και για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [24, 25, 27, 28] καταλήγουν σε μια μεταλλική μη μαγνητική κατάσταση, παρόλα αυτά πιθανολογείται η ανάγκη εκτέλεσης τέτοιων υπολογισμών, καθώς υπάρχει μια ασάφεια στο διάγραμμα των φάσεων του υλικού συναρτήσει των προσμίξεων του.

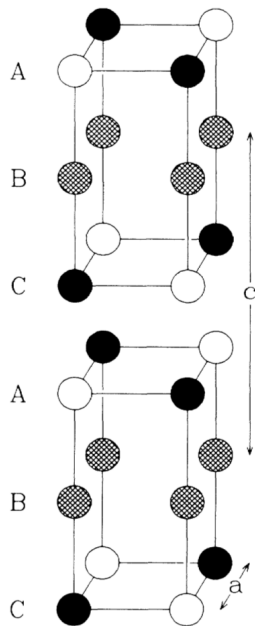
Υπολογισμοί για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Η παρούσα δομή βρίσκεται σε επίπεδο προσμίξεων κάτω από το όριο της υπεραγωγιμότητας. Σε αυτά τα επίπεδα προσμίξεων, το υλικό αυτό είναι μονωτής, ο οποίος έχει αντισηδηρομαγνητική διάταξη. Για τους περοβσκίτες, και υλικά παρόμοιας δομής όπως το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ που τα μαγνητικά άτομα χωρίζονται σε επίπεδα, υπάρχουν τριών ειδών αντισηδηρομαγνητικές διατάξεις. Στο



Σχήμα 4.11: Τύποι Αντισηδηρομαγνητικής διάταξης

σχήμα 4.11 παρουσιάζονται οι τρεις τύποι αντισηδηρομαγνητικής διάταξης των



Σχήμα 4.12:

Υπολογισμένη μαγνητική δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ με το x να τείνει στο 0.0. Παρουσιάζονται μόνο τα άτομα χαλκού. Οι γκρι σφαίρες αντιστοιχούν στα μη-μαγνητικά άτομα του Cu1 ενώ οι μαύρες και λευκές αντιστοιχούν στα αντιπαράλληλα spin των ατόμων του Cu2. Οι γραμμές αποτελούν γεφυρώσεις με άτομα οξυγόνου.

ατόμων.

A-Type Οι πλησιέστεροι γείτονες εντός του επιπέδου έχουν ίδια φορά, ενώ αλλάζει η φορά από επίπεδο σε επίπεδο.

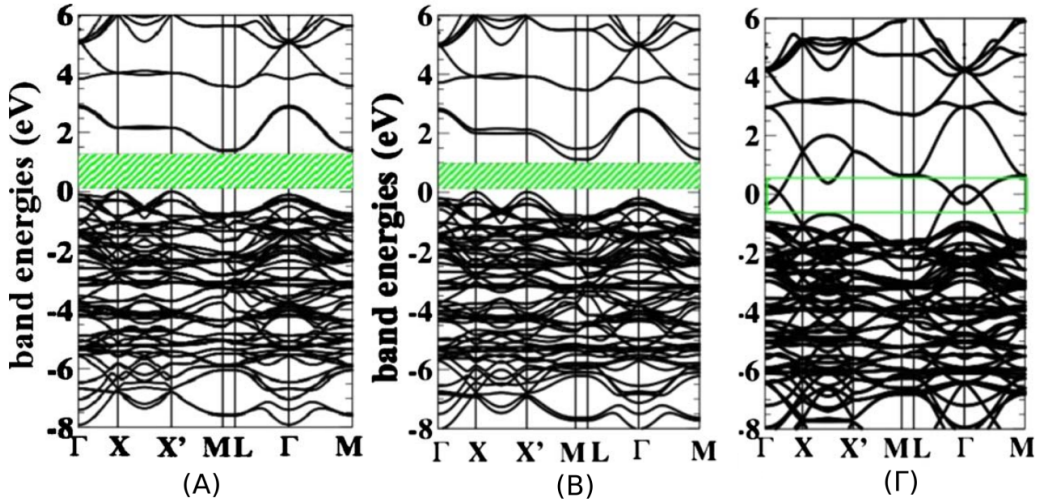
C-Type Οι πλησιέστεροι γείτονες, εντός του επιπέδου έχουν διαφορετική φορά, ενώ κατά μήκος του άξονα που ενώνει τα επίπεδα έχουμε ίδια φορά.

G-Type Οι πλησιέστεροι γείτονες, προς κάθε κατεύθυνση, έχουν αντίθετη φορά.

Ο τύπος της αντισιδηρομαγνητικής διάταξης για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ είναι γνωστός από το 1998[29], και είναι ο G-Type, δηλαδή οι πλησιέστεροι γείτονες προς κάθε διεύθυνση έχουν αντίθετο spin. Τα άτομα Cu1, σύμφωνα με την ίδια δημοσίευση, δεν παρουσιάζουν κάποια μαγνήτιση. Στο σχήμα 4.12 φαίνεται η συγκεκριμένη δομή.

Δυστυχώς, η εφαρμογή της συγκεκριμένης σιδηρομαγνητικής διάταξης αποτέλεσε ένα σοβαρό πρόβλημα, καθώς είναι αδύνατο να επιτευχθεί η παρούσα διάταξη με τη χρήση της θεμελιώδους κυψελίδας με την οποία είναι γνωστό το υλικό, και η συγκεκριμένη στοιχειομετρία. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, παρασκευάστηκε από το μηδέν μια κυψελίδα $2 \times 2 \times 1$ και ομάδα συμμετρίας 1, στην οποία τοποθετήθηκαν προσεκτικά τα ισοδύναμα άτομα. Αυτό σημαίνει ότι στην καινούργια υπήρχαν τρεις τύποι χαλκού: Ο

μη-μαγνητικός Cu1, ο “πάνω” Cu2 και ο “κάτω” Cu3. Στη συνέχεια, η δομή αυτή επιλέχθηκε για αρχικοποίηση, όπου αναγνωρίστηκαν αυτόματα από το πρόγραμμα οι ομάδες σημείου και το πρόγραμμα έφτιαξε αυτόματα μια νέα κυψελίδα διαστάσεων $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, με συνολικά 24 άτομα, ή αλλιώς με 8 μη-ισοδύναμα άτομα, και ομάδα συμμετρίας $P4/nmm = 129$.

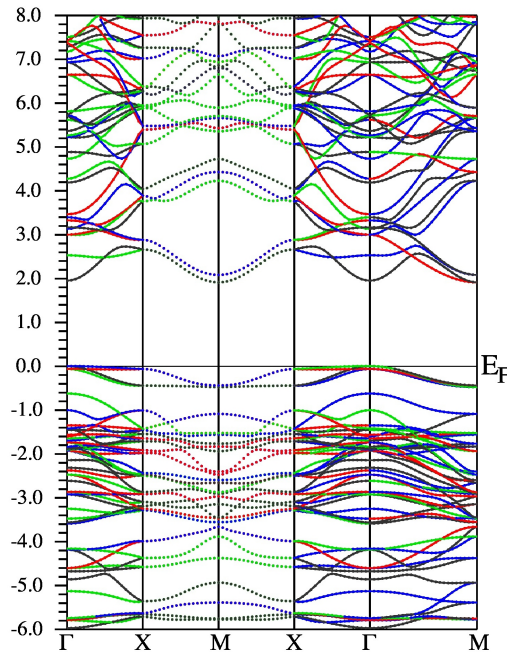


Σχήμα 4.13: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών για το $YBa_2Cu_3O_6$ για τις τρεις δυνατές σιδηρομαγνητικές διατάξεις του Cu2. Το διάγραμμα (A) αντιστοιχεί στην G-Type αντισιδηρομαγνητική διάταξη, το διάγραμμα (B) αντιστοιχεί στην C-Type αντισιδηρομαγνητική διάταξη, και τέλος: το διάγραμμα (Gamma) αντιστοιχεί στην A-Type αντισιδηρομαγνητική διάταξη. Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ και οι συντεταγμένες σε μονάδες $2\pi/a$ και $2\pi/b$ είναι: $X=[1/2, 0, 0], X'=[0, 1/2, 0], M=[1/2, 1/2, 1/2], L=[1/2, 1/2, 0]$.

Πάνω στη νέα κυψελίδα πραγματοποιήθηκε spin polarized υπολογισμός, λαμβάνοντας υπόψιν τα απαραίτητα στοιχεία: Οι Cu2 και Cu3 επιλέχθηκαν με αντίθετα spin, ενώ όλα τα υπόλοιπα άτομα είχαν μηδενικό. Επίσης πραγματοποιήθηκαν GGA+U υπολογισμοί, προστέθηκε δηλαδή ένας βοηθητικός όρος Hubbard, για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων μεταξύ τους, στην απλή του μορφή. Η τιμή του U-J αντλήθηκε από τη βιβλιογραφία[24] ίση με $9 \text{ eV} = 0.66 \text{ Ry}$, και εφαρμόστηκε στα d τροχιακά των ατόμων του Cu2,3. Οι συνθήκες υπολογισμού που επιλέχθηκαν ήταν $RK_{max} = 8$, 2000 k -σημεία, και τα κριτήρια σύγκλισης τέθηκαν να είναι $\text{ενέργεια} = 0.0001 \text{ mRy}$, $\text{δυνάμεις} = 0.1 \text{ mRy/au}$ και $\text{φορτίο} = 0.0001 \text{ e}$. Εδώ επιλέχθηκε ως δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού η GGA+U (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) μέθοδος.

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα, όπου και επιβεβαιώνεται ο μονωτικός χαρακτήρας του υλικού.

Αρχικά, στο σχήμα 4.13 φαίνονται οι ενεργειακές ζώνες όπως αυτές υπολογίστηκαν, σε μια σχετικά πρόσφατη δημοσίευση[24]. Ο υπολογισμός έγινε επίσης στην ανηγμένη κυψελίδα $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, και χρησιμοποιήθηκε ο όρος της διαφοράς U-J, με τιμή 9 eV. Σε αυτή τη δημοσίευση, η πιο σταθερή δομή ήταν η G-Type, το οποίο είναι και το αναμενόμενο καθώς αυτή είναι η πειραματικά επιβεβαιωμένη δομή. Από τις υπόλοιπες δύο που υπολογίστηκαν δοκιμαστικά, η C-Type παρουσιάζει πάλι ένα ενεργειακό χάσμα, δηλαδή συμπεριφορά μονωτή, ενώ η A-Type διάταξη παρουσιάζει συμπεριφορά αγωγού.



Σχήμα 4.14: Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ και οι συντεταγμένες σε μονάδες $2\pi/a$ και $2\pi/b$ είναι: $X=[1/2, 0, 0]$, $X'=[0, 1/2, 0]$, $M=[1/2, 1/2, 0]$

Η εξήγηση που δίνεται είναι η εξής: Η περιοχή ενεργειών γύρω από το ενεργειακό χάσμα αποτελείται κυρίως από τροχιακά εντός των επιπέδων CuO_2 . Σε μια διάταξη όπως η C-Type, η δομή έχει παραμείνει αντισιδηρομαγνητική εντός του επιπέδου CuO_2 . Κοιτώντας το σχήμα 4.13, οι βασικές διαφορές μεταξύ C και G-type είναι ότι έχει επέλθει ένας διαχωρισμός στις ζώνες οπών εξαιτίας της νέας διάταξης. Αντίθετα, στην A-Type διάταξη, η εντός επιπέδου ευθυγράμμιση των ορμών του Cu, οι ζώνες αυτές διευρύνονται ενεργειακά,

με αποτέλεσμα να έχουμε κατάρρευση του ενεργειακού χάσματος, ειδικά στο σημείο Γ , όπου γίνεται αλληλεπικάλυψη των ζωνών.

Στο σχήμα 4.14 φαίνεται ο υπολογισμός για τις ενεργειακές ζώνες που έγινε για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Πλέον, είναι ολοφάνερος ο μονωτικός χαρακτήρας του υλικού, και για την ακρίβεια, το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα $\approx 1.9\text{eV}$, σε τιμή μεγαλύτερη από τη δοσμένη από τη βιβλιογραφία[24] $\approx 1.5\text{eV}$.

4.2 Μετρήσεις Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου

Εισαγωγή

Η Βαθμίδα Ηλεκτρικού Πεδίου - Electric Field Gradient(EFG) είναι μια βασική ιδιότητα της στερεάς κατάστασης. Όπως ορίζει το όνομα, περιγράφει τη διαβάθμιση που παρουσιάζει το ηλεκτρικό πεδίο στη θέση ενός ατόμου, κάτι που εξαρτάται τόσο από τις θέσεις των ιόντων στο χώρο, όσο και από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα που έχει το υλικό στο χώρο. Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η ιδιότητα είναι ότι η μέτρησή της (NMR, NQR) δεν περιλαμβάνει διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις, σε αντίθεση με πλήθος άλλων φασματοσκοπικών μεθόδων. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ.1, οι Μέθοδοι Αυτοσυνεπούς Πεδίου υπολογίζουν τη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Έχοντας λάβει αυτό υπόψιν, είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς ότι αποτελεί μια ιδιότητα της οποίας τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τα υπολογιστικά αποτελέσματα [30].

Βαθμίδα Ηλεκτρικού Πεδίου

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού Τετραπολικού Συντονισμού (Nuclear Quadrupole Resonance - NQR) είναι μια τεχνική χημικής ανάλυσης παρόμοια με τη γνωστή NMR. Η πυρηνική ηλεκτρική τετραπολική ροπή είναι ένα μέγεθος το οποίο συνδέεται άμεσα με τη κατανομή του φορτίου, που παρουσιάζει κάθε πυρήνας για τον οποίο ισχύει ότι έχει spin $I \geq 1$:

$$Q_0 = \int \rho(3z^2 - r^2)dV$$

$$Q = \frac{3K^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)}Q_0 \quad (4.2.1)$$

Η Q_0 είναι η κλασική μορφή, ενώ η Q περιλαμβάνει την ύπαρξη του πυρηνικού σπιν και τη προβολή K στη z διεύθυνση.

Η EFG είναι ένας συμμετρικός τανυστής 2^{ος} τάξης[31], ο οποίος συζευγνύεται με τη τετραπολική ηλεκτρική ροπή του πυρήνα. Έτσι ορίζεται η σταθερά σύζευξης με την πυρηνική τετραπολική ροπή eQV_{zz}/h , όπου e είναι το ηλεκτρικό φορτίο, h η σταθερά του Planck και V_{zz} η πρωτεύουσα συνιστώσα της EFG, και η οποία σταθερά είναι δυνατόν να μετρηθεί μεταξύ άλλων με την μέθοδο NQR. Η EFG είναι μη-μηδενική μόνο αν τα φορτία (πυρήνες+ ηλεκτρόνια), που περιβάλλουν την υπό μελέτη θέση, παραβιάζουν τη κυβική συμμετρία και συνεπώς παράγουν ένα ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο στη θέση αυτή.

Υπολογισμός Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου με τη μέθοδο LAPW

Οι *Blaha και άλλοι* [35] ανέπτυξαν το 1985 μια μέθοδο πρώτων αρχών για τον υπολογισμό των EFGs, η οποία μέθοδος συμπεριλαμβάνεται στο υπολογιστικό πακέτο Wien2KTM. Η λογική είναι ότι, κατά τον ηλεκτρονικά πλήρη υπολογισμό, όλη η απαραίτητη πληροφορία είναι διαθέσιμη, συμπεριλαμβανομένων των όποιων πολώσεων. Όπως έχει συζητηθεί και στο κεφάλαιο 3, στη μέθοδο LAPW Πλήρους Δυναμικού, η μοναδιαία κυψελίδα χωρίζεται σε δύο χώρους (σχ.3.2): 1) Ένα σύνολο από μη αλληλεπικαλυπτόμενες σφαίρες και 2) την ενδιάμεση περιοχή. Εντός των σφαιρών η ηλεκτρονιακή πυκνότητα γράφεται ως μια ακτινική συνάρτηση $\rho(r)$ επί την σφαιρική αρμονική $Y_{LM}(\mathbf{r})$, ενώ στην ενδιάμεση περιοχή ως μια Σειρά Fourier:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\mathbf{r}) & \text{Εντός της περιοχής (I)} \\ \sum_{\mathbf{K}} \rho(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})} & \text{Εντός της περιοχής (II)} \end{cases} \quad (4.2.2)$$

Οι πυκνότητες $\rho_{LM}(r)$ μπορούν να εξαχθούν από τις κυματοσυναρτήσεις:

$$\rho_{LM}(r) = \sum_{E_{nk} < E_F} \sum_{lm} \sum_{l'm'} R_{lm}(r) R_{l'm'}(r) G_{LL'}^{Mmm'} \quad (4.2.3)$$

όπου $G_{LL'}^{Mmm'}$ είναι οι αριθμοί Gaunt ενώ η $R_{lm}(r) = A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)$ είναι η ακτινική συνάρτηση κατά LAPW. Από τη πυκνότητα φορτίου μπορεί να υπολογιστεί το κουλομπικό δυναμικό με όρους ανάλογους της σχ. 4.2.3, ως μια αριθμητική λύση της εξίσωσης Poisson. Στο όριο $r \rightarrow 0$ μπορεί να

χρησιμοποιηθεί η ασυμπτωτική μορφή του $r^L V_{LM} Y_{LM}$, δίνοντας:

$$\begin{aligned}
 V_{2M} = & -C_{2M} \int_0^R \frac{\rho_{2M}(r)}{r} dr \\
 & + C_{2M} \int_0^R \frac{\rho_{2M}(r) \left(\frac{r}{R}\right)^5}{r} dr \\
 & + \frac{5C_{2M}}{R^2} \sum_K V(K) j_2(KR) Y_{2M}(K)
 \end{aligned} \tag{4.2.4}$$

όπου $C_{20} = 2(4\pi/5)^{1/2}$, $C_{22} = (3/4)^{1/2} C_{20}$, και j η σφαιρική συνάρτηση Bessel. Ο πρώτος όρος με την ονομασία *EFG σθένους* αποτελείται από ένα ολοκλήρωμα επί της ατομικής σφαίρας. Οι όροι 2 και 3, με ονομασία *EFG πλέγματος*, δημιουργούνται από το πρόβλημα συνοριακής τιμής και τη συνεισφορά φορτίου εκτός της σφαίρας. Με τις παραπάνω ποσότητες ορισμένες, τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή EFG, ως προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες a, b και c , είναι

$$\begin{aligned}
 V_{aa} &= -\frac{1}{2}(V_{20} + V_{22}) \\
 V_{bb} &= \frac{1}{2}(V_{20} + V_{22}) \\
 V_{cc} &= V_{20}
 \end{aligned} \tag{4.2.5}$$

όπου τα x, y και z αντιστοιχούν στους κρυσταλλογραφικούς άξονες του υλικού. Τους τρεις όρους V_{aa}, V_{bb} και V_{cc} , τους αντιστοιχίζουμε σε V_{xx}, V_{yy} και V_{zz} , έτσι ώστε να ισχύει $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$. Λαμβάνοντας αυτές τις παραδοχές υπόψιν, ο τανυστής EFG χαρακτηρίζεται από το μεγαλύτερο στοιχείο του V_{zz} ενώ η παράμετρος ανισοτροπίας η ορίζεται ως:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{4.2.6}$$

με το η να παίρνει τιμές από 0 (αξονική συμμετρία) έως και 1 ($V_{xx} = 0$).

Υπολογισμοί EFG στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Τα στοιχεία για τη σύγκριση των αριθμών αντλήθηκαν από τα [30, 31, 32]. Εκτελέστηκαν υπολογισμοί θέτοντας το $\text{RK}_{max} = 8$, $2000k$ -σημεία, και τα κριτήρια σύγκλισης τέθηκαν να είναι, ενέργεια=0.0001mRy, δυνάμεις=0.1 mRy/au και φορτίο=0.0001e. Εδώ επιλέχθηκε ως δυναμικό ανταλλαγής-συσχετισμού η μέθοδος GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96).

Θέση		V_{aa}	V_{bb}	V_{cc}	η
Yttrium	Πείραμα (διάφορες πηγές)	-	-	-	-
	Ambrosch et al ([30, 32])	-0.2	-3.2	3.4	0.9
	Παρούσα Διπλωματική	-0.04	2.15	-2.10	0.95
Barium	Πείραμα (διάφορες πηγές)	-	-	9.4	≈ 1
	Ambrosch et al	-6.7	-0.6	7.3	0.8
	Παρούσα Διπλωματική	-9.89	-0.31	10.21	0.93
Copper1	Πείραμα (διάφορες πηγές)	∓ 7.4	± 7.5	± 0.0	1
	Ambrosch et al	-6.7	7.4	-0.7	0.8
	Παρούσα Διπλωματική	-5.11	6.41	-1.29	0.59
Copper2	Πείραμα (διάφορες πηγές)	± 6.2	± 6.2	∓ 12.3	0.0
	Ambrosch et al	3.0	2.6	-5.6	0.1
	Παρούσα Διπλωματική	2.99	2.57	-5.57	0.07
Oxygen1	Πείραμα (διάφορες πηγές)	∓ 5.1	± 17.3	∓ 12.1	0.4
	Ambrosch et al	-6.1	18.3	12.2	0.3
	Παρούσα Διπλωματική	-5.65	18.29	-12.64	0.38
Oxygen2	Πείραμα (διάφορες πηγές)	± 10.5	∓ 6.3	∓ 4.1	0.2
	Ambrosch et al	11.8	-7.0	-4.8	0.2
	Παρούσα Διπλωματική	12.56	-7.5	-4.96	0.20
Oxygen3	Πείραμα (διάφορες πηγές)	∓ 6.3	± 10.2	∓ 3.9	0.2
	Ambrosch et al	-7.0	11.9	4.9	0.2
	Παρούσα Διπλωματική	-7.55	12.70	-5.14	0.18
Oxygen4	Πείραμα (διάφορες πηγές)	∓ 4.0	∓ 7.6	± 11.6	0.3
	Ambrosch et al	-4.7	-7.0	11.7	0.2
	Παρούσα Διπλωματική	-4.65	-7.89	12.54	0.25

Πίνακας 4.1: Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21} V * m^{-1}$) για το $YBa_2Cu_3O_7$.

Στο πίνακα 4.1 μπορεί κανείς να συγκρίνει τις υπολογισμένες EFGs με τις αντίστοιχες παραμέτρους ανισοτροπίας, τόσο με πειραματικά δεδομένα, όσο και με παλαιότερους υπολογισμούς. Η προέλευση της βαθμίδας βρίσκεται στην ανισοτροπία που παρουσιάζεται στη κατανομή φορτίου. Έχει βρεθεί ότι η βασική συνεισφορά έρχεται από το σκέλος των ηλεκτρονίων σθένους, το πρώτο όρο στη σχέση 4.2.4, όπου οι άλλοι δύο απλά συνεισφέρουν σε ένα μικρό ποσοστό. Αυτό δε σημαίνει ότι αναιρείται ο ρόλος τους, όμως λόγω αποστάσεων δεν έχουν τόσο σημαντική επίδραση. Στο γενικό κανόνα, και το φορμαλισμό της μεθόδου LAPW αξίζει να αναφερθεί κανείς στη συμμετρία των καταστάσεων σθένους. Για το σχηματισμό της βαθμίδας αυτής, για μια σύγκριση, οφείλει

κάνει να προσομοιώσει πλήρως τον εκάστοτε υπολογισμό, ώστε να είναι σε θέση να κάνει ουσιαστική σύγκριση των μερικών φορτίων που έχουν τα τροχιακά, τόσο των καταστάσεων σθένους, όσο και των καταστάσεων ημι-πυρήνα (semi-core states).

Σημαντική είναι η απόκλιση που παρουσιάζεται στον Cu2. Μελέτες που έγιναν στη [31] δείχνουν πως μια μικρή μεταφορά φορτίου 0.07e από το $Cu-d_{x^2-y^2}$ στο $Cu-d_{z^2}$ τροχιακό, είναι αρκετή για να φέρει τη τιμή της EFG στα πειραματικά δεδομένα. Αυτή η διαπίστωση οδηγεί σε δύο βασικά συμπεράσματα:

1. Πράγματι, η EFG παρουσιάζει πολύ μεγάλη ευαισθησία στη κατανομή φορτίου, άρα η έστω και σχετική σύγκλιση με τα όποια πειραματικά δεδομένα αποτελεί ένα χρήσιμο αποτέλεσμα.
2. Η LDA(GGA) καταφέρνει να προσεγγίσει ικανοποιητικά ακόμα και ένα ισχυρά συσχετισμένο σύστημα ηλεκτρονίων όπως το YBCO.

Παρόμοια διαπίστωση, σχετικά με μεταφορά φορτίου, έχει γίνει και πιο πρόσφατα στη μελέτη επιφανειών Fermi [28]. Κοιτώντας σε μια σύγκριση “1-1” τα αποτελέσματα, έχουμε τα εξής:

Υ Το Υτριο αποτελεί μια δύσκολη περίπτωση για να αξιολογηθεί ως αποτέλεσμα, καθώς δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Η σύγκριση με τα θεωρητικά δεδομένα[31] τα κατατάσσει στα πιο “άστοχα” αποτελέσματα, καθώς όχι μόνο έχουν ουσιαστικές διαφορές, αλλά δεν παρουσιάζουν καμία αντιστοιχία όσον αφορά τα πρόσημά τους. Εξαίρεση αποτελεί το η .

Ba Το Βάριο αποτελεί ένα διαφορούμενο αποτέλεσμα. Πειραματικά είναι διαθέσιμο μόνο το V_{cc} και το η , αλλά τα τωρινά αποτελέσματα συγκλίνουν πολύ περισσότερο στα πειραματικά νούμερα, παρά στα θεωρητικά που είχαν υπολογιστεί.

Cu1 Άστοχο αλλά όχι στο βαθμό που είναι το Υτριο. Η βασική αιτία που δημιουργείται πρόβλημα δείχνει να είναι μια V_{cc} συνιστώσα με ανεξήγητη προέλευση. Προσομοιώσεις που διάφορες παραλλαγές ($RK_{max}=7,8$ πλήθος k σημείων 200, 1000, 2000, GGA, δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα.

Cu2 Στο Cu2 υπάρχει εξαιρετική ακρίβεια με τις θεωρητικές τιμές από τα [30, 31] και η εξήγηση βρίσκεται παραπάνω.

O1,2,3,4 Τέλος και τα 4 μη ισοδύναμα οξυγόνα έχουν αρκετά καλή σύγκλιση τόσο με τα θεωρητικά, όσο και με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Υπολογισμοί EFG στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Τα στοιχεία για τη σύγκριση των αριθμών αντλήθηκαν από τις [32, 33]. Στο πίνακα 4.2 μπορεί κανείς να συγκρίνει τις υπολογισμένες EFGs με τις αντίστοιχες παραμέτρους ανισοτροπίας, τόσο με πειραματικά δεδομένα, όσο και με παλαιότερους υπολογισμούς.

Επαναλαμβάνοντας την ανάλυση, έχουμε:

Υ Δυστυχώς, τα διαθέσιμα από τις δημοσιεύσεις δεδομένα δεν είναι επαρκή για τον εντοπισμό του σφάλματος, παρόλα αυτά η ιδιαίτερα μεγάλη διαφορά που εντοπίζεται στο παράγοντα ανισοτροπίας υποδεικνύει πως στα δημοσιευμένα νούμερα, οι δύο μικρότεροι από τους παράγοντες V_{aa} , V_{bb} και V_{cc} είναι ίσοι. Μελετώντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για αυτή τη στοιχειομετρία, είναι εύκολο να δει κανείς ότι μηδενικός συντελεστής αφορά άτομα στα οποία εκδηλώνεται η τετραγωνική συμμετρία στους παράγοντες V_{aa} και V_{bb} , κάτι το οποίο δείχνει λογικό. Η έλλειψη πειραματικών δεδομένων καθιστά οποιαδήποτε υπόθεση ριψοκίνδυνη, παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι στους παρόντες υπολογισμούς η μέγιστη εκ των τριών συνιστωσών ΔΕΝ είναι η V_{cc} , το οποίο σημαίνει ότι η τετραγωνική συμμετρία έχει αρθεί προ πολλού.

Ba Το Ba2 παρουσιάζει μια απόκλιση της τάξης του 25%, το οποίο όμως έχει καλή σύγκλιση στο παράγοντα ανισοτροπίας.

Cu1,1' Αποτελεί το μοναδικό στοιχείο για το οποίο υπάρχουν πειραματικά δεδομένα (EFG= 8.4 και $\eta = 1.0$). Στους υπολογισμούς υπάρχουν 2 Cu1: ένας που αντιστοιχεί σε χαλκό πάνω σε αλυσίδα που υπάρχει πρόσμιξη και φαίνεται από το μηδενικό V_{bb} , και ένας που αντιστοιχεί σε χαλκό εκτός τέτοιας αλυσίδας, ο οποίος έχει ένα πιο τετραγωνικό περιβάλλον. Προφανώς, ο μετρημένος πειραματικά αντιστοιχεί σε χαλκό που βρίσκεται σε άδεια αλυσίδα, και θα είναι συγκρίσιμος με Cu1 της ένωσης $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Cu2 Και πάλι το άτομο του Cu2 έχει δύο μη-ισοδύναμες εκδοχές. Δυστυχώς δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα, τα οποία να υποστηρίζουν μια τιμή, παρόλα αυτά μπορεί κανείς να συγκρίνει LDA και GGA.

O1 Στο O1 υπάρχει ικανοποιητική ακρίβεια της τάξης του 6%. Αξιοσημείωτο είναι ότι ο GGA υπολογισμός είχε μεγαλύτερο σφάλμα.

O4 Στο O4 υπάρχει ένα σφάλμα της τάξης του 10% στις πλήρεις αλυσίδες ενώ στις άδειες παρατηρούνται πλησιέστερα αποτελέσματα. Οι διαφορές μεταξύ LDA και GGA δείχνουν αμελητέες.

Θέση		EFG	η
Y	Ambrosch et al([32, 33])	3.8	0.0
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	-1.84	0.68
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	-1.97	0.66
Ba	Ambrosch et al	10.5	0.3
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	12.97	0.34
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	13.03	0.32
Cu1 Cu1'	Ambrosch et al	6.0	0.5
	Ambrosch et al	-9.3	0.1
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	5.21	0.76
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	-8.98	0.02
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	5.14	0.74
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	-8.59	0.01
Cu2 Cu2'	Ambrosch et al	-4.0	0.0
	Ambrosch et al	-5.5	0.1
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	-4.57	0.00
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	-5.29	0.08
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	-4.39	0.00
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	-5.15	0.08
O1	Ambrosch et al	16.0	0.4
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	17.04	0.45
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	16.86	0.45
O2	Ambrosch et al	11.3	0.2
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	12.11	0.18
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	12.00	0.18
O3	Ambrosch et al	11.4	0.2
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	12.06	0.17
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	11.58	0.24
O O4'	Ambrosch et al	10.6	0.2
	Ambrosch et al	6.3	0.1
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	11.70	0.25
	Παρούσα Διπλωματική (GGA)	6.54	0.01
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	11.58	0.24
	Παρούσα Διπλωματική (LDA)	6.40	0.00

Πίνακας 4.2: Βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21} V * m^{-1}$) για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. Οι θέσεις με τους τόνους, αντιστοιχούν στις άδειες αλυσίδες, χωρίς προσμίξεις.

O2,3 Τέλος και τα δύο μη ισοδύναμα οξυγόνα των τετράγωνων επιπέδων έχουν

αρκετά καλή σύγκλιση με τα θεωρητικά αποτελέσματα. Οι διαφορές μεταξύ LDA και GGA δείχνουν ότι η μέθοδος GGA κάνει υπερεκτίμηση αυτών των τιμών.

Αυτό που είναι χρήσιμο να δει κανείς, είναι την αντιστοιχία που θα γίνει ορατή στην επόμενη υποπαράγραφο. Ήδη έχει εμφανιστεί η εξής σύγκριση: στη στοιχειομετρία 6.5, κάποια άτομα είναι είτε κοντά σε θέσεις που υπάρχει οξυγόνο στις αλυσίδες, είτε κοντά σε άδεια θέση. Κοιτώντας τους πίνακες 4.1 και 4.2 φαίνεται ότι τα άτομα της στοιχειομετρίας 6.5 έχουν τιμές κοντά στις αντίστοιχες με στοιχειομετρία 7 και όπως θα φανεί παρακάτω, οι τιμές του 6.5 που αντιστοιχούν σε άδειες αλυσίδες. Θα αντιστοιχίζονται με αυτές στοιχειομετρίας ίσης με 6.

Υπολογισμοί EFG στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Πριν παρουσιαστεί οποιοδήποτε αποτέλεσμα, κρίνεται σκόπιμη η υπενθύμιση ότι το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ είναι ένα υλικό με τετραγωνική δομή, οπότε αυτό που είναι άμεσα αναμενόμενο είναι μηδενικοί συντελεστές ανισοτροπίας. Από εκεί και πέρα αναμένονται τιμές όμοιες με αυτές που παρατηρούνται στις άδειες αλυσίδες του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$.

Με εξαίρεση το Ύτριο, υπάρχει πολύ καλή συμφωνία των τωρινών υπολογισμών, με τους δημοσιευμένους. Τα μόνα διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ είναι για τα δύο άτομα του χαλκού, όπου στο πρώτο επιτεύχθηκε ικανοποιητική ακρίβεια, ενώ το δεύτερο παρουσιάζει το ίδιο πρόβλημα που παρουσίαζε και στα προηγούμενα, πάντα όσον αφορά τη GGA μέθοδο.

Αυτό που χρήζει άμεσης προσοχής είναι η επίδραση που είχε στα αποτελέσματα η εκτέλεση των spin polarized GGA+U υπολογισμών. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα άτομα του Cu_2 και $\text{O}_2(3)$ ¹ παρουσιάζουν τελείως διαφορετικές τιμές από τις αντίστοιχες της GGA μεθόδου, ως πλησιέστεροι γείτονες πάνω στο CuO_2 επίπεδο. Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον, είναι το πως είναι η μοναδική προσέγγιση που έκανε εκτίμηση του EFG πάνω από την πειραματική τιμή. Συνδυάζοντας κανείς αυτό, με το γεγονός ότι έγινε και υπερεκτίμηση του ενεργειακού του χάσματος, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μια μελέτη πάνω στον διορθωτικό όρο U-J είναι μια καλή πρώτη προσέγγιση, για τη διερεύνηση αυτού. Οι διαθέσιμες τιμές της βιβλιογραφίας ξεκινάνε από τα 5 μέχρι και τα 9 eV[24] για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Ακόμα και σε αντισιδηρομαγνητικούς υπολογισμούς του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ δοκιμάζονται διάφοροι συνδυασμοί των U και J

¹Εδώ διατηρείται η κανονική ονοματολογία, και όχι αυτή της κυψελίδας $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$.

Θέση		EFG	η
Y	Ambrosch et al([32, 33])	3.6	0.0
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	-1.52	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	-1.41	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	-1.93	0.00
Ba	Ambrosch et al	11.0	0.0
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	13.66	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	13.52	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	13.25	0.00
Cu1'	Ambrosch et al	-10.9	0.0
	Πειραματικά	-11.8	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	-7.83	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	-8.10	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	-8.12	0.00
Cu2'	Ambrosch et al	-3.6	0.0
	Πειραματικά	9.0	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	-3.64	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	-3.75	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	-15.76	0.00
O2	Ambrosch et al	10.7	0.2
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	11.34	0.18
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	11.36	0.17
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	6.79	0.38
O3'	Ambrosch et al	10.7	0.2
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	11.34	0.18
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	11.36	0.17
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	6.79	0.38
O4	Ambrosch et al	6.7	0.0
	Παρούσα Διπλωματική(LDA)	6.88	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA)	6.94	0.00
	Παρούσα Διπλωματική(GGA+U)	7.08	0.00

Πίνακας 4.3: Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) για το YBCO6.

για την εκτέλεση του υπολογισμού, χωρίς όμως να παρουσιάζεται κάποιο αποτέλεσμα σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου.

Συγκεντρωτικοί Υπολογισμοί EFG

Σε αυτήν την υποπαράγραφο θα γίνει μια σύγκριση των υπολογισμένων βαθμίδων EFG, όπως αυτές υπολογίστηκαν για κάθε άτομο ξεχωριστά. Στο πίνακα 4.4 συγκεντρώνονται όλα τα αποτελέσματα από τους πίνακες 4.1, 4.2 και 4.3 για τις GGA+U προσομοιώσεις. Εκεί συγκρίνονται όλοι οι υπολογισμοί που έγιναν για τις τρεις δομές, λαμβάνοντας υπόψιν το διαφορετικό περιβάλλον που έχουν κάποια άτομα, ανάλογα με την επιλεγμένη στοιχειομετρία. Σε αυτό

Θέση	YBa ₂ Cu ₃ O ₇		YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}		YBa ₂ Cu ₃ O ₆	
	EFG	η	EFG	η	EFG	η
Yttrium	2.15	0.95	-1.84	0.68	-1.93	0.00
Barium	10.21	0.93	12.97	0.34	13.25	0.00
Copper1	6.41	0.59	5.21	0.76		
Copper1'			-8.98	0.02	-8.12	0.00
Copper2	-5.57	0.07	-4.57	0.00		
Copper2'			-5.29	0.08	-15.76	0.00
Oxygene1	18.29	0.38	17.04	0.45		
Oxygene2	12.56	0.20	12.11	0.18	6.79	0.17
Oxygene3	12.70	0.18	12.06	0.17	6.79	0.17
Oxygene4	12.54	0.25	11.70	0.25		
Oxygene4'			6.54	0.01	7.08	0.00

Πίνακας 4.4: Συνιστώσες βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου (σε $10^{21}V * m^{-1}$) και αντίστοιχοι η για το YBa₂Cu₃O_{6+x} με τη χρήση της GGA

το πίνακα (4.4) είναι πλέον ορατός ο συσχετισμός που παρουσιάζουν τα άτομα στις αλυσίδες του YBa₂Cu₃O_{6.5} και αν αυτά είναι κοντά ή όχι σε πρόσμιξη με τις αντίστοιχες δομές των YBa₂Cu₃O₇ και YBa₂Cu₃O₆.

Ξεκινώντας από τα άτομα του υτρίου και του βαρίου, αυτό που είναι άμεσα ορατό είναι πως όσο μειώνεται η ποσότητα οξυγόνου, τόσο μειώνεται και ο συντελεστής ανισοτροπίας η . Κοιτώντας την εξίσωση 4.2.6, βλέπει κανείς ότι μηδενικός η αντιστοιχεί σε δύο μικρές συνιστώσες και μια μεγάλη που αποτελεί την EFG, ενώ η που φτάνουν στη τιμή 1, αντιστοιχεί σε EFGs τα στοιχεία των οποίων είναι δύο μεγάλες συνιστώσες και μια μηδενική, ή έστω, αισθητά μικρότερη. Αυτό που είναι ενδιαφέρον στο YBa₂Cu₃O₇, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.1, είναι ότι στο υψηλό επίπεδο προσμίξεων που είναι αυτή η στοιχειομετρία, η συνιστώσα αυτή της EFG είναι για το ύτριο η V_{aa} ενώ για το βάριο είναι η V_{bb} . Δυστυχώς, δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα που να υποστηρίζουν αυτό τον υπολογισμό, καθώς για το ύτριο δεν μπορεί να

μετρηθεί η EFG καθώς δεν υπάρχει ισότοπο με πυρηνική τετραπολική ροπή και για το Ba δεν βρέθηκαν αναλυτικά δεδομένα.

Όσον αφορά το Cu1, είναι ήδη γνωστό[32, 33, 34] ότι για διάφορες στοιχειομετρίες, οι δημοσιευμένες θεωρητικές τιμές της EFG είναι μικρότερες κατά ένα παράγοντα 2-3 σε σχέση με τις πειραματικές. Οπότε, η όποια σύγκριση γίνεται είναι σε σχέση με τα θεωρητικά δημοσιευμένα αποτελέσματα αρχικά. Τέλος, όσον αφορά τα υπόλοιπα άτομα, έχουμε δει ότι υπάρχει εξαιρετική σύγκλιση τόσο με τα πειραματικά, όσο και με τα θεωρητικά.

4.3 Υπολογισμοί φωνονίων

Οι υπολογισμοί φωνονίων είναι μια ειδική εφαρμογή των υπολογισμών ηλεκτρονικών καταστάσεων. Σε συνδυασμό με πειραματικές τεχνικές όπως η Φασματοσκοπία Raman, οι υπολογισμοί των φωνονικών χαρακτηριστικών μπορούν να αποτελέσουν ένα πολύ ισχυρό εργαλείο, με τη πιο προφανή εφαρμογή να είναι η αντιστοίχιση κορυφών Raman σε συγκεκριμένους τρόπους ταλάντωσης, και την υπολογιστική μελέτη των μηχανισμών που διέπουν κάθε mode.

Παρακάτω, θα γίνει αναλυτική επεξήγηση της διαδικασίας υπολογισμού φωνονίων τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο με τη χρήση του Wien2kTM, καθώς και του απαραίτητου βοηθητικού λογισμικού που επιλέχθηκε. Αυτό που χρήζει αναφοράς στο παρόν σημείο είναι ότι ένας υπολογισμός φωνονίων είναι μια ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, τόσο σε επίπεδο υπολογισμών όσο και σε επίπεδο διεργασιών. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής η βαρύτητα των εργασιών δόθηκε περισσότερο στη δημιουργία ενός αποδοτικού και ευέλικτου πρωτοκόλλου εργασιών για μελλοντική χρήση. Σε επίπεδο ακρίβειας, οι συνθήκες προσομοίωσης έπεσαν “ποιοτικά”, χωρίς όμως να υπάρξουν ιδιαίτεροι συμβιβασμοί όσον αφορά δημοσιευμένες εργασίες, με στόχο την εκτίμηση φωνονίων, το ορθό έλεγχο της μεθόδου, και κυριότερα την σύγκριση με τα δημοσιευμένα δεδομένα.

Τέλος, σε επιλεγμένες δομές εφαρμόστηκε μια πρωτότυπη τεχνική μείωσης χρόνου αποτελεσμάτων, η οποία δύναται σε πρώτη προσέγγιση να μειώνει το χρόνο υπολογισμών κατά 37%, χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την αξιοπιστία των υπολογισμών. Δυστυχώς δεν υπήρχε δυνατότητα για εκτεταμένες συγκριτικές δοκιμές και η παραπάνω προσέγγιση αφορά τον πρόσθετο υπολογισμό που έγινε στο υλικό Sb_5O_7I , καθώς και τον υπολογισμό φωνονίων του $YBa_2Cu_3O_6$.

Πρόγραμμα Phonopy - Τεχνική Frozen Phonon

Το Phonopy είναι ένα πρόγραμμα σχεδιασμένο να συνεργάζεται με διάφορα προγράμματα DFT υπολογισμών [36]. Η βασική του εργασία είναι να προετοιμάζει τα απαραίτητα αρχεία, τα οποία τροφοδοτούνται στη συνέχεια σε ένα πρόγραμμα DFT υπολογισμών. Αφού ολοκληρωθούν οι απαραίτητοι υπολογισμοί, τα αποτελέσματα συλλέγονται, γίνεται (από το Phonopy) επεξεργασία σε αυτά και εξάγονται τα αποτελέσματα, τα οποία ποικίλουν από καμπύλες διασποράς φωνονίων, πυκνότητα φωνονικών καταστάσεων και άλλες πληροφορίες που προκύπτουν από το χαρακτήρα των φωνονικών καταστάσεων.

Θεώρημα Hellmann - Feynmann

Το Θεώρημα Hellmann - Feynmann συσχετίζει τη παράγωγο της ολικής ενέργειας ενός συστήματος ως προς μια παράμετρο, με τη μέση τιμή της παραγωγού της Χαμιλτονιανής, ως προς την ίδια παράμετρο:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \int \psi_{\lambda}^* \frac{d\hat{H}_{\lambda}}{d\lambda} \psi_{\lambda} dV \quad (4.3.1)$$

όπου:

ψ_{λ} είναι ιδιοσυνάρτηση του συστήματος, με εξάρτηση από το λ

\hat{H}_{λ} είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος, με εξάρτηση από το λ

E είναι ιδιενέργεια της κυματοσυνάρτησης ψ_{λ} του συστήματος, πάλι, με εξάρτηση από το λ

Η απόδειξη του θεωρήματος είναι ιδιαίτερα απλή. Ενώ βασίζεται στο ότι η κυματοσυνάρτηση είναι λύση της Χαμιλτονιανής, μπορεί να γίνει και πιο γενι-

κή απόδειξη, για την επέκτασή σε άλλες κυματοσυναρτήσεις, υπό συνθήκες.

$$\begin{aligned}
 E_\lambda |\psi_\lambda\rangle &= \hat{H}_\lambda |\psi_\lambda\rangle \\
 E_\lambda &= \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \\
 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \\
 &= \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \left| \hat{H}_\lambda \right| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \hat{H}_\lambda \right| \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \\
 &= E_\lambda \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \left| \psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle \quad (4.3.2) \\
 &= E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle \\
 &= E_\lambda \frac{d \cdot \overset{0}{\cancel{\lambda}}}{d\lambda} + \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle
 \end{aligned}$$

Ανάπτυγμα Δυναμικής Ενέργειας

Η αρχική κίνηση για τον υπολογισμό των φωνονίων είναι το ανάπτυγμα της δυναμικής ενέργειας ως προς τις μετατοπίσεις (U) των ατόμων του κρυστάλλου :

$$\begin{aligned}
 V &= \Phi_0 \\
 &+ \sum_M \sum_i \Phi_i(M) U_i(M) \quad \text{Δύναμη ατόμου στον εαυτό του} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{MN} \sum_{ij} \Phi_{ij}(M, N) U_i(M) U_j(N) \quad (4.3.3) \\
 &+ \frac{1}{3!} \sum_{MNP} \sum_{ijk} \Phi_{ijk}(M, N, P) U_i(M) U_j(N) U_k(P) \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

όπου Φ είναι τα *στοιχεία σύζευξης* (force constants), τα i, j, k οι καρτεσιανές συντεταγμένες, και M, N, P σημεία του πλέγματος. Για τα φωνόνια, αρκεί κανείς να μην λάβει υπόψιν τους όρους 3ης τάξης και πάνω, το οποίο λέγεται και “Αρμονική Προσέγγιση”. Τα φωνόνια, ως ενεργειακές καταστάσεις, διαγωνοποιούν την Αρμονική Χαμιλτονιανή:

$$H_0 = J + \frac{1}{2} \sum_{M\mu N\nu} \sum_{ij} \overbrace{\Phi_{ij}(M\mu, N\nu) U_i(M\mu) U_j(N\nu)}^{\text{Προς διαγωνιοποίηση}} \quad (4.3.4)$$

Η παραπάνω σχέση ανάγεται σε πρόβλημα ιδιοτιμών ενός πίνακα :

$$D_{ij}(\mu\nu, \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu N_\nu}} N_0^{-1} \sum_{MN} \Phi_{ij}(M\mu, N\nu) e^{i\mathbf{q}[\mathbf{R}(N\nu) - \mathbf{R}(M\mu)]} \quad (4.3.5)$$

όπου το M είναι η μάζα, το N_0 είναι το πλήθος των ατόμων και το \mathbf{R} είναι το διάνυσμα της θέσης. Ο πίνακας που απαρτίζεται από τα D_{ij} στοιχεία πρέπει να λυθεί/διαγωνιοποιηθεί για την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης :

$$D(\mathbf{q})w(\mathbf{q}s) = [\omega(\mathbf{q}s)]^2 w(\mathbf{q}s) \quad (4.3.6)$$

Προφανώς, ο καλύτερος τρόπος για να επιλυθεί είναι με τη χρήση υπολογιστή. Παρακάτω παρατίθεται η μορφή ενός τέτοιου πίνακα, σχηματισμένου για κρύσταλλο δύο ατόμων :

$$D(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} D_{xx}(11) & D_{xy}(11) & D_{xz}(11) & D_{xx}(12) & D_{xy}(12) & D_{xz}(12) \\ D_{yx}(11) & D_{yy}(11) & D_{yz}(11) & D_{yx}(12) & D_{yy}(12) & D_{yz}(12) \\ D_{zx}(11) & D_{zy}(11) & D_{zz}(11) & D_{zx}(12) & D_{zy}(12) & D_{zz}(12) \\ D_{xx}(21) & D_{xy}(21) & D_{xz}(21) & D_{xx}(22) & D_{xy}(22) & D_{xz}(22) \\ D_{yx}(21) & D_{yy}(21) & D_{yz}(21) & D_{yx}(22) & D_{yy}(22) & D_{yz}(22) \\ D_{zx}(21) & D_{zy}(21) & D_{zz}(21) & D_{zx}(22) & D_{zy}(22) & D_{zz}(22) \end{pmatrix} \quad (4.3.7)$$

Με το ιδιοδιάνυσμα που περιγράφει το φωνόνιο να έχει τη παρακάτω μορφή :

$$w(\mathbf{q}s) = \begin{bmatrix} \sqrt{M_1} U_x(1, \mathbf{q}, s) \\ \sqrt{M_1} U_y(1, \mathbf{q}, s) \\ \sqrt{M_1} U_z(1, \mathbf{q}, s) \\ \sqrt{M_2} U_x(2, \mathbf{q}, s) \\ \sqrt{M_2} U_y(2, \mathbf{q}, s) \\ \sqrt{M_2} U_z(2, \mathbf{q}, s) \end{bmatrix} \quad (4.3.8)$$

Τέλος, για τα φωνόνια $w(\mathbf{q}s)$ πρέπει να ισχύουν κάποιες βασικές ιδιότητες :

$$\sum_{ij} w_i(\mathbf{q}s)^* D_{ij}(\mathbf{q}) w_j(\mathbf{q}s') = [\omega(\mathbf{q}s)]^2 \delta_{ss'}$$

$$\sum_i w_i(\mathbf{q}s)^* w_i(\mathbf{q}s') = \delta_{ss'} \text{ Ορθοκανονικότητα} \quad (4.3.9)$$

$$\sum_s w_i(\mathbf{q}s)^* w_j(\mathbf{q}s) = \delta_{ij} \text{ Πληρότητα}$$

Τεχνική Frozen Phonon - Εφαρμογή στο πρόγραμμα PhonoPy

Ένας τρόπος να εφαρμόσει κανείς τη θεωρία των κρυσταλλικών ταλαντώσεων με ένα πρακτικό τρόπο είναι να υπολογίσει επακριβώς τις δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων στον κρύσταλλο και να δημιουργήσει το πίνακα των Σταθερών των Δυνάμεων (Force Constants) του κρυστάλλου. Με το πίνακα αυτό, στη συνέχεια, υπολογίζονται οι Κανονικοί Τρόποι Ταλάντωσης για οποιοδήποτε κυματόνισμα \mathbf{q} . Ο τρόπος με τον οποίο χιτίζεται αυτός ο πίνακας είναι να θεωρούμε μια μετατόπιση σε ένα από τα άτομα του κρυστάλλου. Στη συνέχεια, εκτελείται ένας υπολογισμός DFT στην διαταραγμένη δομή, και με τη χρήση του Θεωρήματος Hellmann - Feynmann, υπολογίζονται οι σταθερές με τις οποίες αλληλεπιδρούν τα άτομα μεταξύ τους, καθώς και οι δυνατοί τρόποι ταλάντωσης του υλικού μαζί με τις ανάλογες συχνότητες.

Η μέθοδος αυτή, με την οποία υπολογίζουμε το Πίνακα Σταθερών των Δυνάμεων, με τη μετατόπιση ενός ατόμου, ονομάζεται Μέθοδος Frozen Phonon. Στη γενική περίπτωση θεωρείται γρηγορότερη και υπολογιστικά αποδοτικότερη από άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Η θεωρία προϋποθέτει ότι ο κρύσταλλος βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία. Η ενέργεια έχει ελαχιστοποιηθεί και τα άτομα δεν δέχονται δυνάμεις. Για να ισχύει η παραπάνω συνθήκη, αρκεί να τρέξει ένας υπολογισμός DFT που να κάνει τα παραπάνω, δηλαδή να ελαχιστοποιεί την ενέργεια και τις δυνάμεις που δέχονται τα άτομα. Από τη στιγμή που παράγεται η νέα δομή, το πρόγραμμα PhonoPy παράγει ένα σύνολο καινούργιων δομών (*.struct files), οι οποίες είναι πανομοιότυπες με την αρχική δομή που επιλέχθηκε, ΕΚΤΟΣ από μια μετατόπιση σε ένα συγκεκριμένο άτομο. Στο συνήθη κανόνα, το πλήθος των παραγόμενων δομών ισοδυναμεί με το πλήθος των μη ισοδύναμων ατόμων εντός της Θεμελιώδους Κυψελίδας, αλλά αυτό δεν τηρείται πάντα και παρουσιάζεται μια εξάρτηση από τη πολυπλοκότητα του ατόμου.

Πέραν των παραπάνω “ρυθμίσεων”, υπάρχει άλλη μια παράμετρος η οποία επιδρά στις στήλες #3 και #4 του πίνακα 4.3. Ο υπολογισμός βελτιώνεται αναλόγως του μεγέθους της υπερκυψελίδας. Αν για παράδειγμα επιλεγεί μια υπερκυψελίδα μεγέθους $k \times l \times m$, τότε το πλήθος των δομών αυτόματα πολλαπλασιάζεται με $k \cdot l \cdot m$. Η δημιουργία όμως μια υπερκυψελίδας πολλαπλασιάζει

Υλικό	Μη ισο- δύναμα άτομα	Απαραίτητα για Phonopy μη ισο- δύναμα άτομα	Παραγόμενες δομές
TiC	2	8	2
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	8	13	13
YBa ₂ Cu ₃ O ₆	6	12	12
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5}	12	25	25
Sb ₅ O ₇ I	13	52	78

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά νούμερα κατά τη εκτέλεση του Phonopy με υπερκυψελίδα $2 \times 1 \times 1$.

μεγέθους της αρχικής επιδρά με τρεις διαφορετικούς τρόπους στην διάρκεια ενός υπολογισμού φωνονίων:

1. Ο πρώτος και πιο προφανής τρόπος είναι ότι αυξάνεται ο αριθμός των πιθανών ατομικών μετατοπίσεων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περισσότερες δομές στις οποίες πρέπει να γίνει DFT υπολογισμός. Ποιοτικά, αυτό επιδρά βελτιωτικά στον υπολογισμό των Σταθερών των Δυνάμεων, και εν τέλει στον φωνονικό υπολογισμό γενικότερα.
2. Καθώς βασική απαίτηση του Phonopy είναι η έλλειψη οποιασδήποτε συμμετρίας και γενικότερα ισοδύναμων ατόμων, η δημιουργία μιας έστω και διπλάσιας υπερκυψελίδας, αυξάνει η βάση των συναρτήσεων που αποτελούν τη λύση της εξίσωσης Schrödinger και συνεπώς τον ύπο διαγωνιοποίηση πίνακα, προκαλώντας μια εκθετική αύξηση στον υπολογιστικό φόρτο.
3. Τέλος, ο ακέραιος πολλαπλασιασμός του περιοδικού ευθύ χώρου, συνεπάγεται αυτόματα την αναδίπλωση του αντίστροφου k -χώρου, μειώνοντας τις ανάγκες για μεγάλο πλήθος k -σημείων, οπότε διατηρώντας το ίδιο πλήθος σημείων που είχε κανείς σε μια κυψελίδα $1 \times 1 \times 1$ για να κάνει μια σειρά υπολογισμών σε μια κυψελίδα $k \times l \times m$, ποιοτικά αντιστοιχεί σε μια αύξηση των k -σημείων κατά ένα παράγοντα $k \cdot l \cdot m$. Αντιστρόφως, είναι το πρώτο σημείο στο οποίο μπορεί κανείς να επέμβει, όταν έρθει η ώρα για έναν τέτοιο υπολογισμό.

Εφόσον παραχθούν οι προτεινόμενες από το Phonopy δομές, ο χρήστης καλείται να “τρέξει” έναν DFT υπολογισμό για κάθε μια από τις παραχθέντες δομές. Αυτό αποτελεί και ίσως το πιο πολύπλοκο μέρος της (αποδοτικής) χρήσης του προγράμματος, καθώς ο χρήστης πρέπει να εκτιμήσει το σύνολο

των συμπληρωματικών αλληλεπιδράσεων που θα ενσωματώσει στον υπολογισμό του, καθώς και την ακρίβεια που θα επιλέξει, σε σχέση με το διαθέσιμο για τον υπολογισμό χρόνο. Με την ολοκλήρωση των υπολογισμών, ο χρήστης συλλέγει τα απαραίτητα αρχεία (*.scf), από τα οποία το PhonoPy μαζεύει την απαραίτητη πληροφορία για τις δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα, σε συνδυασμό με τις μετατοπίσεις που δημιούργησε και ουσιαστικά λύνει το πρόβλημα του Πίνακα Σταθερών των Δυνάμεων.

Υπολογιστικοί παράμετροι και αποτελέσματα.

Καθότι οι υπολογισμοί φωνονίων είναι μια ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, η αποδοτική εκτέλεση των υπολογισμών οφείλει να είναι ένα σημαντικό μέρος της διαδικασίας. Υπό αυτό το πρίσμα, εκτελέστηκαν τα εξής:

1. Αυτοματοποίηση της διαδικασίας υπολογισμού. Καθώς το τρέξιμο του προγράμματος, απαιτεί πολλές εκτελέσεις του κώδικα Wien2K, μια παύση της εκτέλεσης για οποιοδήποτε λόγο (απομάκρυνση χρήστη από τον υπολογιστή, κλπ) μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα προβληματική. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα υπήρξε το $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, για το οποίο έτρεξαν 78 υπολογισμοί. Στο πλαίσιο αυτής της αυτοματοποίησης, οργανώθηκε ένα πρωτόκολλο μετρήσεων, λειτουργίας και αρχειοθέτησης αποτελεσμάτων.
2. Πριν την εκτέλεση οποιουδήποτε υπολογισμού γίνεται εκτίμηση τόσο του χρόνου εκτέλεσης, όσο και του βέλτιστου αριθμού k -σημείων.
3. Ενσωματώθηκε μια τεχνική μείωσης του χρόνου υπολογισμών, που μέχρι τώρα χρησιμοποιούταν σε υπορουτίνες ελαχιστοποίησης της ενέργειας.

Η ιδέα για την “επιτάχυνση” των υπολογισμών βασίζεται στην εξής απλή ιδέα: Όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, κάθε υπολογισμός που γίνεται για τον υπολογισμό φωνονίων αποτελείται από επί μέρους DFT υπολογισμούς σε ένα σύνολο από δομές, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους κατά τις συντεταγμένες δύο ατόμων. Ακόμα και αυτή η διαταραχή στις συντεταγμένες, είναι της τάξης των 0.02 Å. Έχοντας λάβει αυτό υπόψιν, το τελευταίο δεδομένο που χρειάζεται κανείς, είναι ότι κάθε υπολογισμός DFT ξεκινάει από μια συγκεκριμένη τυπική πυκνότητα ηλεκτρονίων.

Είναι λοιπόν προφανές, ότι το να ξεκινάει κάθε φορά από το “μηδέν” δεν είναι ο βέλτιστος τρόπος για να ολοκληρωθούν οι υπολογισμοί. Αντιθέτως, από τη στιγμή που έχουμε ένα σύνολο από όμοιες κρυσταλλικές δομές, μπορούμε να εκμεταλλευτούμε τη σύγκλιση που επιτεύχθηκε σε προηγούμενο υπολογισμό, το οποίο ακριβώς αυτό είναι η ιδέα. Από τη 2^η δομή και μετά, κάθε

υπολογισμός DFT, προτού ξεκινήσει, αντιγράφει τα τροχιακά τα οποία συνέκλιναν σε προηγούμενο υπολογισμό. Στη παρούσα διπλωματική, ο τρόπος που επιλέχτηκε να γίνεται αυτό, είναι να αντιγράφεται η ηλεκτρονιακή δομή από τη πρώτη σύγκλιση. Μια πρώτη βελτίωση για τη προσέγγιση αυτή, θα ήταν να τρέχει ένας ξεχωριστός υπολογισμός DFT για μία δομή χωρίς δομικές παραμορφώσεις, καθώς το πλεονέκτημα θα ήταν ότι η συγκεκριμένη δομή θα διαφέρει με την υπό προετοιμασία δομή μόνο κατά ένα, και όχι δύο άτομα. Τέλος, από τη στιγμή που όλα αυτά αφορούν αυτοσυνεπείς κύκλους, είναι προφανές ότι η μονάδα μέτρησης της οποίας βελτίωσης παρατηρήθηκε είναι το πλήθος των επαναληπτικών κύκλων που έγιναν, μέχρι να επέλθει η σύγκλιση, όπως αυτή ορίστηκε. Σε κάθε αποτέλεσμα, θα γίνεται παράλληλα και μια παρουσίαση του πόσο βοήθησε η παρούσα προσέγγιση.

4.4 Υπολογισμοί φωνονίων στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Υπολογιστικές συνθήκες

Συνολικά έγιναν δύο υπολογισμοί φωνονίων για τη δομή αυτή, με ουσιαστική διαφορά τον αριθμό των k -σημείων. Έγινε ένα τρέξιμο με 8 k -σημεία και ένα με 32 k -σημεία. Για κάθε σει μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μια “χαλαρωμένη” από εσωτερικές δυνάμεις δομή, για καλύτερα αποτελέσματα στο Phonopy. Ο μέσος χρόνος κάθε κύκλου υπολογισμού υπολογίζεται περίπου στα 7.5 λεπτά, και κάθε δομή χρειάστηκε περίπου 30 τέτοιους κύκλους για να συγκλίνει, με συνολικό χρόνο υπολογισμού περίπου 54 ώρες. Η υπερκυψελίδα που παρασκευάστηκε στο Phonopy είχε διαστάσεις $2 \times 1 \times 1$, το οποίο οδήγησε σε 26 μη-ισοδύναμα άτομα. Η τεχνική που συζητήθηκε παραπάνω για ελάττωση του χρόνου του υπολογισμού εφαρμόστηκε στον παρόντα υπολογισμό οπότε στη συγκεκριμένη υποπαράγραφο δεν θα παρουσιαστούν σχετικά αποτελέσματα.

Οι γενικές ρυθμίσεις ήταν: Η χρήση του δυναμικού ανταλλαγής PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96), 32 k -σημεία για τη ζώνη Brillouin, νούμερο άμεσα συγκρίσιμο με το δημοσιευμένο[37], το ολικό γινόμενο $RK_{max} = 7$, και οι ατομικές σφαίρες με ακτίνα τέτοια ώστε να είναι οριακά εφαιπόμενες. Τέλος, τα κριτήρια σύγκλισης ήταν: ενέργεια: 0.001 Ry, δυνάμεις: 0.5 mRy/au και φορτίο: 0.001e.

Αποτελέσματα και ανάλυση.

Κύριο άξονα της σύγκρισης των αποτελεσμάτων αποτελούν οι δημοσιεύσεις των Kouba και Ambrosch-Draxl[37, 40], στις οποίες έγινε υπολογιστική μελέτη

των A_{1g} φωνονίων του υλικού $YBa_2Cu_3O_7$, καθώς και συγκρίσεις με πειραματικά δεδομένα από φασματοσκοπία Raman. Στόχος των τότε δημοσιεύσεων ήταν η ταυτοποίηση των διαφόρων συχνοτήτων φωνονίων, με τα αντίστοιχα ι-διοδιανύσματα. Μια “1-1” αντιστοιχηση συχνοτήτων, ενώ δεν απαιτεί υψηλή ακρίβεια, αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο. Από τη στιγμή που η μόνη μέθοδος ταυτοποίησης γραμμών ήταν η ισοτοπική αντικατάσταση στοιχείων, η μέθοδος αυτή, σε συνδυασμό με τη GGA μεθοδολογία, έδειξε να είναι πολλά υποσχόμενη.

A_{1g} αναπαραστάσεις

Αρχικά παρουσιάζονται οι A_{1g} αναπαραστάσεις οι οποίες είναι ενεργές κατά Raman και αποτελούνται από ρυθμούς (modes) των οποίων οι μετατοπίσεις είναι παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα c.

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - A_{1g} αναπαραστάσεις						
	Ambrosch[37, 40]		Παρούσα εργασία			
Πείραμα	Υπολ.	Απόκ.(%)	8 k	32 k	ΔΠειρ.	ΔΘεώρ
116,118	115	-0.86,-2.54 %	111.75	117.37	1.18 %	2.06 %
145,150	144	-1.00,-4.00 %	145.41	148.48	-1.01 %	3.11 %
335	328	-2.09 %	334.98	344.56	2.85 %	5.05 %
440	405	-7.95 %	384.48	398.95	-9.33 %	-1.49 %
500	452	-9.60 %	450.68	452.08	-9.58 %	0.02 %

Πίνακας 4.6: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαραστάσης, στο $q = 0$ για το $YBa_2Cu_3O_7$. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm^{-1}). Η σύγκριση στα τωρινά αποτελέσματα βασίζεται στον υπολογισμό των 32 k.

Στο πίνακα 4.6 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά τη σύγκριση τόσο με τις πειραματικές τιμές, όσο και με τις θεωρητικές. Ενώ οι τιμές δείχνουν να έχουν μια συνέπεια είτε στα πειραματικά, είτε στα θεωρητικά δεδομένα, η ουσιαστική σύγκριση μεταξύ πειραματικών και τωρινών υπολογισμών, ή μεταξύ θεωρητικών και τωρινών θεωρητικών υπολογισμών, να είναι άστοχη. Η πρώτη σύγκριση είναι άστοχη γιατί η γνωστή υψηλή συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρονίων στο $YBa_2Cu_3O_x$ καθιστά τόσο την LDA όσο και την GGA ανεπαρκή ως μοντέλο περιγραφής. Η δεύτερη σύγκριση είναι άστοχη γιατί οι δύο μέθοδοι frozen phonon διαφέρουν μεταξύ τους. Στη περίπτωση του [37], οι υπολογισμοί που γίνονται στοχεύουν στη μεταβολή της ενέργειας, και γίνονται με διαφορετικό τρόπο από ότι εκτελούνται από το Phonopy. Όλα αυτά όμως δεν απαγορεύουν την οποιαδήποτε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών, η οποία ακολουθεί παρακάτω.

Οι δύο πρώτοι ρυθμοί αποτελούνται κυρίως από τις συζευγμένες κινήσεις του Ba και του Cu²⁺. Τόσο τα αποτελέσματα της Ambrosch όσο και οι υπολογισμοί αυτής της εργασίας, δείχνουν να πλησιάζουν το πειραματικό αποτέλεσμα. Όσον αφορά τους υπολογισμούς αυτής της εργασίας, ο τετραπλασιασμός των k -σημείων δείχνει να δρα ευεργετικά στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Όσον αφορά το ρυθμό στα 335cm^{-1} , αυτό είναι το περίφημο “out-of-phase”, κατά το οποίο οι μετατοπίσεις των O₂ και O₃ κινούνται εκτός φάσης, και το οποίο θα είναι από δω και πέρα το $O(2) - O(3)$. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε από την Ambrosch, σε κάθε περίπτωση δείχνει να υπολογίζει χαμηλότερες τιμές για το φωνόνιο, 327cm^{-1} με την LDA μέθοδο, και 328cm^{-1} με τη GGA, έχοντας το μικρότερο σφάλμα. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η αύξηση των k -σημείων, παραδόξως, λειτούργησε αρνητικά στο προσδιορισμό του φωνονίου. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι αποτελεί το μόνο φωνόνιο, για το οποίο κάνει υπερεκτίμηση της συχνότητάς του. Όλα αυτά, οδηγούν στα εξής συμπεράσματα:

- Πρώτο και σημαντικότερο είναι ότι η ακρίβεια που επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας λιγότερα σημεία, κατά πάσα πιθανότητα είναι πλασματική.
- Είναι πολύ πιθανό, τα όρια σύγκλισης να μην ήταν επαρκή.
- Η συχνότητα αυτού του ρυθμού δεν είναι υποχρεωτικά μια μονότονη συνάρτηση του πλήθους των k -σημείων που έχουν επιλεγεί. Προφανώς, μια περισσότερο συστηματική μελέτη επιβάλλεται, όσον αφορά το πλήθος αυτών, αλλά εξίσου προφανές είναι ότι υπάρχουν πιο σημαντικοί παράμετροι, υποψήφιοι για συστηματική διερεύνηση. Συνδυάζοντας δεδομένα και από άλλες δημοσιεύσεις, υπάρχει ένα άνω όριο για το οποίο το πλήθος τους έχει παρατηρήσιμη διαφορά, και το οποίο σαφέστατα βρίσκεται μακριά από τα 8 και 32 που επιλέχθηκαν για οικονομία χρόνου στη παρούσα διπλωματική.

Στα τελευταίους δύο ρυθμούς υπάρχει μια ποσοστιαία μεγαλύτερη απόκλιση σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτά είναι τα 1) $O(2) + O(3)$ όπου τα αντίστοιχα οξυγόνα κινούνται σε φάση, και 2) το περίφημο apex mode, στο οποίο το $O(4)$ κινείται με αντίθετη φάση από τα υπόλοιπα οξυγόνα. Αυτό που είναι ξεκάθαρο άμεσα είναι ότι η αύξηση των k -σημείων λειτούργησε ξεκάθαρα ευεργετικά ως προς τη ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Η δε σύγκριση με τα θεωρητικά αποτελέσματα δίνει σαφέστατα την εικόνα ότι η τωρινή μέθοδος υπολογισμού φωνονίων είναι άμεσα συγκρίσιμη με την τότε και πλέον κανείς μπορεί να επικεντρωθεί στην βελτίωση του υπολογισμού που εκτελείται με τη χρήση διαφόρων μοντέλων συσχετισμένων ηλεκτρονίων (GGA+U, Exact Exchange for Correlated Electrons, etc), ώστε να προσεγγίσει με μεγαλύτερη

ακρίβεια τέτοιου τύπου υπολογισμούς. Βέβαια, τέτοιου τύπου υπολογισμοί απαιτούν περαιτέρω πληροφορία για την εκτέλεσή τους, καθώς χρειάζονται είτε την ενέργεια U (και J) του μοντέλου Hubbard, είτε τη παράμετρο α που απαιτεί η ECE μέθοδος, αντιστοίχως.

Για να ολοκληρωθεί η ανάλυση, αρχικά θα παρατεθούν και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα. Στο πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα δημοσιευμένα δεδομένα[40].

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - A _{1g} Ιδιοδιανύσματα[40]							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	116	123	0.91	0.41	0.05	0.05	0.04
Cu2	145	147	0.42	-0.90	-0.08	-0.06	0.00
O2-O3	335	338	0.00	0.03	0.77	-0.63	-0.01
O2+O3	440	422	0.03	0.11	-0.60	-0.73	-0.31
O4	500	487	0.02	-0.02	0.19	0.24	-0.95

Πίνακας 4.7: Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον 32k υπολογισμό. Είναι φανερό ότι τα νούμερα δεν είναι ίδια αλλά από τη στιγμή που

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - A _{1g} Ιδιοδιανύσματα(32k υπολογισμός)							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	116	117.37	0.68	0.19	0.02	0.03	0.02
Cu2	145	148.48	0.19	-0.67	-0.06	-0.05	0.00
O2-O3	335	344.56	0.00	0.01	0.53	-0.46	-0.01
O2+O3	440	398.95	0.00	0.07	0.38	-0.45	-0.07
O4	500	452.08	0.01	-0.05	0.25	0.27	-0.60

Πίνακας 4.8: Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

αφορούν πλάτη ταλάντωσης αυτό που έχει σημασία είναι ο λόγος των πλατών. Υπό αυτό το πρίσμα, υπάρχει πολύ καλή συμφωνία με εξαίρεση στο ρυθμό O2+O3 και συγκεκριμένα στη κίνηση του O4.

B_{2g} αναπαραστάσεις

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις B_{2g} αναπαραστάσεις, οι οποίες επίσης είναι ενεργές κατά Raman και αποτελούνται από ρυθμούς των οποίων οι μετατοπίσεις είναι παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα a .

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B_{2g} αναπαραστάσεις						
	Ambrosch[37, 40]		Παρούσα εργασία			
Πείραμα	Υπολ.	Απόκ.(%)	8 k	32 k	ΔΠειρ.	ΔΘεώρ
70	65	-7.14 %	60.99	60.13	-14.10 %	-7.49 %
141	142	0.71 %	136.99	134.37	-4.70 %	-5.37 %
210	222	5.71 %	213.58	203.90	-2.90 %	8.15 %
370	389	5.14 %	372.60	370.50	0.14 %	-4.76 %
579	593	2.42 %	587.54	584.24	0.90 %	-1.48 %

Πίνακας 4.9: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της B_{2g} αναπαραστάσεως, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹). Η σύγκριση στα τωρινά αποτελέσματα βασίζεται στον υπολογισμό των 32 k .

Σε αυτές τις αναπαραστάσεις προκύπτουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα και πάλι. Η πρώτη και γρήγορα διαπίστωση, σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα είναι ότι με εξαίρεση το πρώτο φωνόνιο που αφορά ταλαντώσεις του ατόμου του Βαρίου οι αποκλίσεις σε σχέση με τις πειραματικές συχνότητες είναι μικρότερη από 7 κυματάριθμους. Μια πιθανή εξήγηση για την απόκλιση του Βαρίου μπορεί να είναι η προεπιλεγμένη τιμή της ενέργειας αποκοπής, η οποία συνδέεται με το διαχωρισμό των ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε πυρήνα ή ημί-πυρήνα.

Ο δεύτερος τρόπος είναι συνδεδεμένος και πάλι με το άτομο του Cu₂ [37, 40]. Εδώ παρουσιάζεται και πάλι το παράδοξο, όπου η αύξηση των k σημείων δεν βελτιώνει το αποτέλεσμα. Εδώ όμως μπορεί να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι για τη μείωση του χρόνου των υπολογισμών, δεν ενσωματώθηκαν βοηθητικά μοντέλα συσχετισμού ηλεκτρονίων, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Είναι γνωστό από πολλές αναφορές της βιβλιογραφίας ότι οι δεσμοί στα επίπεδα Cu₂ - O₂ χρήζουν ειδικής αντιμετώπισης στο πλαίσιο τέτοιου τύπου υπολογισμών.

Τέλος, όσον αφορά τους τρεις τελευταίους τρόπους, δείχνει να υπάρχει πολύ καλή προσέγγιση σε σχέση με το πειραματικό αποτέλεσμα και σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα είναι καλύτερα από τα δημοσιευμένα. Τα ελλιπή μοντέλα όμως, το πλήθος των k σημείων και η διαφορετική frozen phonon μέθοδος αφήνουν ένα περιθώριο αμφισβήτησης. Παρόλα αυτά, μπορούν να αποτελέσουν ένα καλό έναυσμα για ακριβέστερους υπολογισμούς ώστε να επιβεβαιώσουν την “σκέτη” GGA μέθοδο, ως μια αξιόπιστη πλην ίσως ελλιπή

μέθοδο.

Για να ολοκληρωθεί η ανάλυση, αρχικά θα παρατεθούν και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα. Στο πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα δημοσιευμένα δεδομένα[40].

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B _{2g} Ιδιοδιανύσματα[40]							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	70	65	0.90	0.29	0.14	0.08	0.29
Cu2	141	142	-0.35	0.82	0.38	0.24	0.00
O4	210	222	-0.27	-0.09	-0.03	-0.04	0.96
O3	370	389	0.00	-0.30	0.06	0.95	0.02
O2	579	593	0.00	0.37	-0.91	0.18	0.02

Πίνακας 4.10: Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{2g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον 32k υπολογισμό. Είναι φανερό ότι τα νούμερα δεν είναι ίδια αλλά από τη στιγμή που

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B _{2g} Ιδιοδιανύσματα(32k υπολογισμός)							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	70	60.13	0.64	0.19	0.09	0.05	0.20
Cu2	141	134.37	-0.24	0.58	0.27	0.18	0.01
O4	210	203.90	-0.18	-0.07	-0.02	-0.03	0.67
O3	370	370.50	0.00	-0.22	0.04	0.67	0.01
O2	579	584.24	0.00	0.26	-0.64	0.12	0.01

Πίνακας 4.11: Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{2g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

αφορούν πλάτη ταλάντωσης αυτό που έχει σημασία είναι ο λόγος των πλατών μεταξύ τους. Είναι εύκολο να παρατηρήσει ο αναγνώστης ότι όλα τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι τα $\frac{2}{3}$ των δημοσιευμένων. Οπότε, θεωρείται ότι τηρείται κάποια διαφορετική κανονικοποίηση σε σχέση με τα δημοσιευμένα.

B_{3g} αναπαραστάσεις

Στο τελικό μέρος της ανάλυσης των φωνονίων για το YBa₂Cu₃O₇, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις B_{3g} αναπαραστάσεις, οι οποίες είναι επίσης ενεργές

κατά Raman και αποτελούνται από ρυθμούς των οποίων οι μετατοπίσεις είναι παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα b.

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B _{3g} αναπαραστάσεις						
	Ambrosch[37, 40]		Παρούσα εργασία			
Πείραμα	Υπολ.	Απόκ.(%)	8 k	32 k	ΔΠειρ.	ΔΘεώρ
80	79	-1.25 %	75.50	75.22	-5.97 %	-4.78 %
140	141	0.71 %	136.38	133.76	-4.45 %	-5.13 %
303	293	-3.30 %	284.10	282.22	-6.86 %	-3.68 %
378	372	-1.59 %	361.97	357.90	-5.32 %	-3.79 %
526	546	3.80 %	535.85	531.48	1.04 %	-2.66 %

Πίνακας 4.12: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάρθμους (cm⁻¹). Η σύγκριση στα τωρινά αποτελέσματα βασίζεται στον υπολογισμό των 32 k.

Στο πλαίσιο μια σύγκρισης μεταξύ των υπολογισμών με το πείραμα, ή με τα τότε θεωρητικά αποτελέσματα, δεν υπάρχει κάτι το οποίο να μην έχει ήδη αναφερθεί. Εδώ, η σχετικά σταθερή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα είναι κάτι που κάνει τα αποτελέσματα σε ένα βαθμό πιο πιστευτά, όσον αφορά το τι ήταν αναμενόμενο ως αποτέλεσμα.

Αυτό που μπορεί να συγκριθεί όμως είναι η ομοιότητα των B_{3g} φωνονίων με τα αντίστοιχα B_{2g}. Ξεκινώντας από τα φωνόνια που σχετίζονται με τον Cu2, το δεύτερο σε κάθε πίνακα, φαίνεται από τους πίνακες 4.9 και 4.12 ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές, τόσο σε πειραματικά αποτελέσματα, όσο και σε υπολογισμένες συχνότητες. Σαν αποτέλεσμα, μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενο, καθώς, μαζί με τα O2, απαρτίζουν τα επίπεδα Cu-O, τα οποία επίπεδα έχουν τη μέγιστη δυνατή απόσταση από τα οξυγόνα που έχουν προστεθεί ως προσμίξεις, τα οποία και άρουν την τετραγωνική συμμετρία τόσο σε πλαίσια ηλεκτρονιακής πυκνότητας, όσο και σταθερών πλέγματος.

Επόμενο, το O4. Φαίνεται πάλι από τους πίνακες 4.9 και 4.12, ότι η ταλάντωση κατά τη διεύθυνση ||b έχει μεγαλύτερη ιδιοσυχνότητα από τη ταλάντωση ||a, κατά ένα παράγοντα της τάξης 44%. Αυτό έρχεται ξεκάθαρα από το γεγονός ότι με εξαίρεση το Cu1, το O4 αποτελεί το πλησιέστερο γείτονα των προσμίξεων. Από τη στιγμή που η μια διεύθυνση γίνεται επί του άξονα των προσμίξεων (||b), μια ουσιαστική διαφορά στις συχνότητες είναι αναμενόμενη.

Η τελευταία παρατήρηση όσον αφορά τα φωνόνια των B_{2g} και B_{3g} αναπαραστάσεων, προϋποθέτει μια πληροφορία που δεν έχει παρουσιαστεί: Στις B_{2g} αναπαραστάσεις, η σειρά των ρυθμών, κατά αύξουσα συχνότητα είναι Ba, Cu2, O4, O3 και O2. Στην B_{3g} αναπαράσταση, είναι Ba, Cu2, O4, O2 και O3, αλλάζει η σειρά των O2 και O3, το οποίο είναι αναμενόμενο. Υπενθυμίζοντας ότι

στη τετράγωνη φάση αυτά τα 2 οξυγόνα είναι ισοδύναμα, ενώ στην παρούσα έχουν μια μικρή διαφορά στη z συντεταγμένη, είναι εύκολο να συνειδητοποιήσει κανείς ότι η κίνηση που κάνει το O2 στη $\parallel a$ διεύθυνση, είναι και η κίνηση που κάνει το O3 στη $\parallel b$ διεύθυνση. Αντίστοιχα η κίνηση που κάνει το O3 στη $\parallel a$ διεύθυνση, είναι και η κίνηση που κάνει το O2 στη $\parallel b$ διεύθυνση. Το αξιοσημείωτο είναι η 10% μεταβολή που παρουσιάζει το O2 στη $\parallel a$ διεύθυνση, σε σχέση με το O3 στη $\parallel b$ διεύθυνση, η οποία κατά πάσα πιθανότητα, συνδέεται με την ύπαρξη του O1 που υπάρχει στον ίδιο κρυσταλλογραφικό άξονα, και για το O2 στη $\parallel c$ διεύθυνση η απόσταση είναι μεγαλύτερη (4.3834 Å στη πρώτη περίπτωση και 5.1628 Å στη δεύτερη).

Για να ολοκληρωθεί η ανάλυση, αρχικά θα παρατεθούν και τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα. Στο πίνακα 4.13 παρουσιάζονται τα δημοσιευμένα δεδομένα[40].

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B _{3g} Ιδιοδιανύσματα[40]							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	80	79	0.91	0.32	0.10	0.15	0.18
Cu2	140	141	-0.36	0.81	0.25	0.37	-0.03
O4	303	293	-0.17	-0.04	-0.03	0.01	0.98
O2	378	372	0.00	0.34	-0.93	-0.11	-0.01
O3	526	546	0.00	-0.34	-0.23	0.90	-0.03

Πίνακας 4.13: Παράθεση συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον 32k υπολογισμό. Και στη προκειμένη περίπτωση, πάλι τα νούμερα δεν είναι ίδια αλλά

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - B _{3g} Ιδιοδιανύσματα(32k υπολογισμός)							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	80	75.22	0.65	0.21	0.6	0.10	0.11
Cu2	140	133.76	-0.24	0.57	0.19	0.26	-0.02
O4	303	282.22	-0.11	-0.02	-0.01	0.00	0.69
O2	378	357.90	0.00	0.25	-0.65	-0.08	-0.00
O3	526	531.48	0.00	-0.24	-0.17	0.64	-0.02

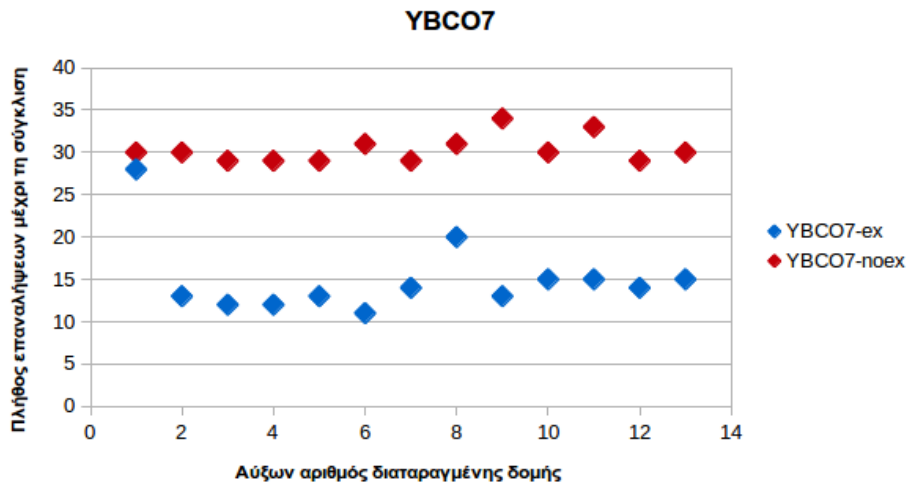
Πίνακας 4.14: Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων της B_{3g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

από τη στιγμή που αφορούν πλάτη ταλάντωσης αυτό που έχει σημασία είναι ο λόγος των πλατών μεταξύ τους. Είναι εύκολο να παρατηρήσει ο αναγνώστης ότι όλα τα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι τα $\frac{2}{3}$ των δημοσιευμένων. Οπότε, θεωρείται ότι τηρείται κάποια διαφορετική κανονικοποίηση σε σχέση με τα δημοσιευμένα.

Σύγκριση αποτελεσμάτων με/χωρίς την αντιγραφή των τροχιακών

Στα πλαίσια της τεχνικής που εφαρμόστηκε για τη μείωση του χρόνου υπολογισμών, είναι επιβεβλημένο να γίνει τουλάχιστον ένας συγκριτικός υπολογισμός με ίδιες συνθήκες, έτσι ώστε όχι μόνο να μπορέσει να χαρακτηριστεί η μέθοδος και οι δυνατότητές της, αλλά να επιβεβαιωθεί ότι δουλεύει. Υπό αυτό το πρίσμα, έγινε ένας επαναληπτικός υπολογισμός στο υλικό $YBa_2Cu_3O_7$ με σκοπό να μελετηθούν οι όποιες διαφορές υπάρχουν στα αποτελέσματα των δύο αυτών υπολογισμών.

Χρόνος Υπολογισμού - Βελτίωση



Σχήμα 4.15: Σύγκριση χρόνων για κάθε κύκλο με και χωρίς extrapolation των αντεγραμμένων τροχιακών. Σε αυτή τη δομή επιτεύχθηκε πάνω από 50% βελτίωση του χρόνου.

Στο σχήμα 4.15, παρουσιάζεται το πλήθος κύκλων που χρειάστηκε να εκτελέσει έκαστη δομή, τόσο με τη χρήση των αντεγραμμένων τροχιακών, όσο

και χωρίς. Αξίζει να τονιστεί το εξής: ακόμα και στη μέθοδο χωρίς την αντιγραφή παρατηρεί κανείς ότι ο αριθμός σε κάθε δομή διαφέρει. Είναι φανερό, ότι επιτυγχάνεται μια σοβαρή μείωση στο χρόνο υπολογισμού η οποία βελτίωση στη συγκεκριμένη περίπτωση έφτασε το 50%, κάτι το οποίο διαφέρει από περίπτωση σε περίπτωση. Στη μετέπειτα παράγραφο γίνεται μια ποιοτική ανάλυση αυτών των συγκριτικών αποτελεσμάτων, στο βαθμό που είναι εφικτό. Ακριβώς επειδή είναι μια μάλλον πρωτότυπη τεχνική, απαιτεί διερεύνηση στο αν και πως επηρεάζει έναν υπολογισμό.

Σύγκριση φωνονικών συχνοτήτων

Βασικός στόχος της παραγράφου είναι να γίνει μια σύγκριση “1-1” μεταξύ των δύο υπολογισμών και να γίνει μια πρώτη διερεύνηση στο εάν αποτελεί μια τεχνική, η οποία μπορεί να δημιουργεί προβλήματα στα αποτελέσματα. Στον πίνακα 4.15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα και για τις τρεις αναπαραστάσεις, σε αντιπαράθεση τόσο με τον προηγούμενο υπολογισμό, όσο και με τα πειραματικά δεδομένα.

Το πρώτο πράγμα που είναι άμεσα ορατό είναι ότι όλες οι συχνότητες έχουν αλλάξει. Αυτό σαν αποτέλεσμα υποδηλώνει πως και η τελική σύγκλιση κάθε δομής, από την οποία εξάγονται δεδομένα, είναι διαφορετική ανάλογα με την εφαρμογή ή μη αυτής της τεχνικής. Αυτό από μόνο του θα μπορούσε να αποτελεί μια απόδειξη ότι η εφαρμογή της τεχνικής είναι λάθος. Προτού όμως προχωρήσει κανείς σε ένα τέτοιο συμπέρασμα, οφείλει να ανατρέξει στα αποτελέσματα του πίνακα 4.6, καθώς και στην όλη νοοτροπία που διέπει τους υπολογισμούς αυτούς. Σε εκείνο τον πίνακα αποδεικνύεται ξεκάθαρα ότι ακόμα και η αλλαγή του πλήθους των k -σημείων είναι αρκετή για να επιφέρει αλλαγή στα υπολογισμένα αποτελέσματα. Προφανώς, δεν είναι δυνατόν να επιλεχθούν άπειρα k -σημεία για να την “τέλεια” λύση έτσι, και στα 32 σημεία που έχουν επιλεχθεί είναι αναμενόμενο να υπάρχουν αλλαγές. Το γεγονός ότι όλες οι υπολογισμένες με τη τεχνική αυτή συχνότητες είναι εξίσου κοντά, αποτελεί μια σαφέστατη ένδειξη ότι η τεχνική αυτή δεν επηρεάζει τη ποιότητα των αποτελεσμάτων.

Στον πίνακα 4.15 περιλαμβάνεται και η μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα για κάθε μια αναπαράσταση αντίστοιχα. Το αν είναι άσκοπο να κοιτάξει κανείς αν η μέση απόκλιση βελτιώθηκε ή χειροτέρευσε είναι αμφιλεγόμενο. Αυτό, καθώς η τεχνική δεν αποτελεί κάποιο φυσικό μοντέλο, κάποια προσέγγιση όσον αφορά τα φωνόνια του υλικού, απλά είναι ένα υπολογιστικό τρικ ώστε να μειωθεί ο αντίστοιχος χρόνος. Από την άλλη, η επιβολή συγκεκριμένων καταστάσεων σε διαταραγμένες με τυχαίο τρόπο δομές είναι μια κίνηση η οποία ίσως να μην είναι σωστή εφόσον βέβαια δεχθούμε ότι το πρόγραμμα

YBa ₂ Cu ₃ O ₇ - Όλες οι αναπαραστάσεις					
Αναπ.	Πείραμα	Χωρίς extrapolation		Με extrapolation	
		Υπολ.	Απόκ.(%)	Υπολ.	Απόκ.(%)
<i>A_{1g}</i>	116	117.37	1.18	115.95	-0.04
	150	148.48	-1.01	142.18	-5.21
	335	344.56	2.85	356.86	6.53
	440	398.95	-9.33	398.98	-9.36
	500	452.08	-9.58	450.62	-9.88
		Μέση απόκλιση	4.79	Μέση απόκλιση	6.20
<i>B_{2g}</i>	70	60.13	-14.10	68.86	-1.63
	141	134.37	-4.70	134.22	-4.81
	210	203.90	-2.90	218.2	3.90
	370	370.50	0.14	378.24	2.23
	579	584.24	0.90	589.14	1.75
		Μέση απόκλιση	4.55	Μέση απόκλιση	2.86
<i>B_{3g}</i>	80	75.22	-5.97	79.99	-0.01
	140	133.76	-4.45	135.87	-2.95
	303	282.22	-6.86	293.31	-3.20
	378	357.90	-5.32	369.33	-2.29
	526	531.48	1.04	535.69	1.84
		Μέση απόκλιση	4.73	Μέση απόκλιση	2.06

Πίνακας 4.15: Σύγκριση φωνονικών αποτελεσμάτων για εκτελέσεις του κώδικα με και χωρίς αντιγραφή τροχιακών για το YBa₂Cu₃O₇. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάρθμους (cm⁻¹).

κινείται πάντα εξ ορισμού προς μια πραγματική και μοναδική λύση. Αυτό όμως είναι μια παραδοχή που εξαρτάται από πολλούς άλλους παράγοντες. Το σίγουρο συμπέρασμα από την παραπάνω σύγκριση, λαμβάνοντας υπόψιν τόσο τις συχνότητες που προέκυψαν όσο και τη 50% βελτίωση του χρόνου υπολογισμού, είναι ότι αποτελεί μια ενδιαφέρουσα τεχνική που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

4.5 Υπολογισμοί φωνονίων στο YBa₂Cu₃O_{6.5}

Η δομή που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή που υπολογίστηκε με χρήση περίθλασης ακτίνων X[41, 42]. Κατά την επεξεργασία, βρέθηκε ένα λάθος στις συντεταγμένες, συγκεκριμένα αυτό που είναι αριθμημένο ως O2, έχει y συντεταγμένη 0.5 αντί για 0 που είναι το σωστό. Φυσικά, και έχει ληφθεί υπόψιν

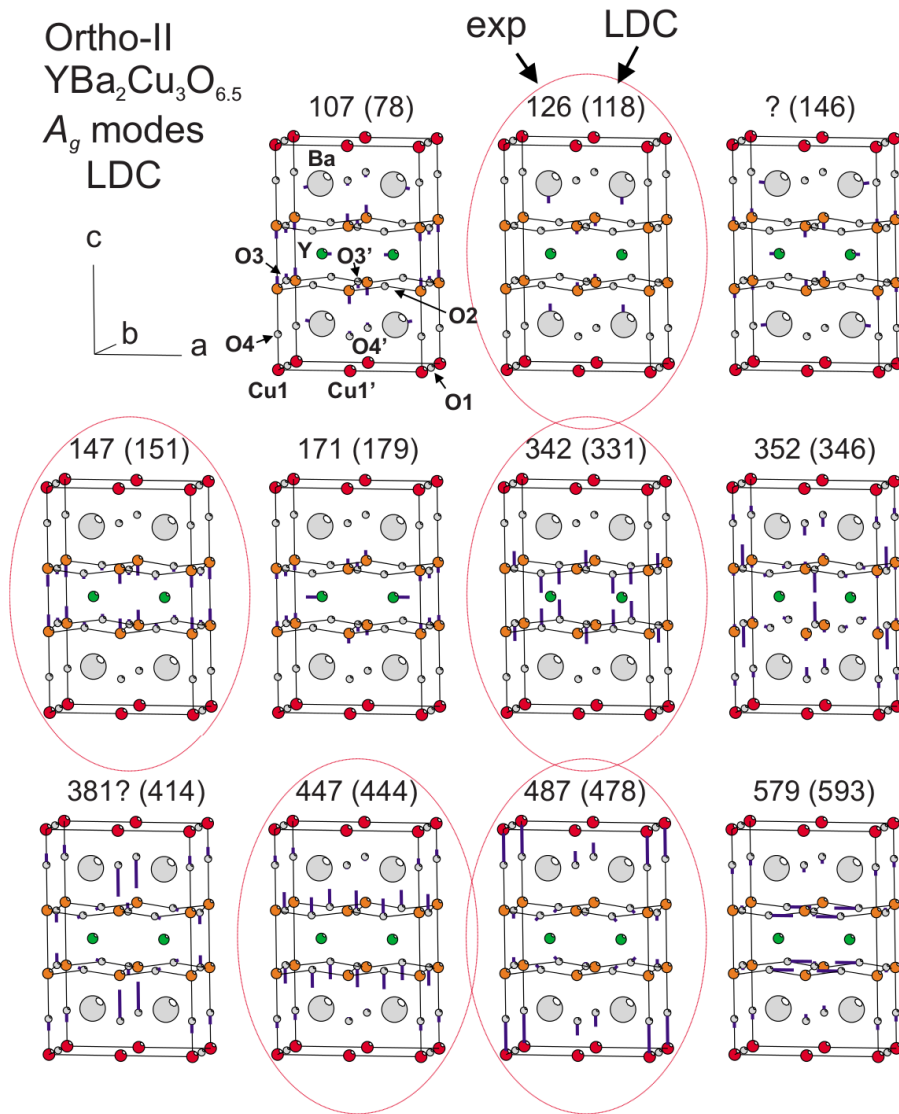
και στις προηγούμενες παραγράφους.

Υπολογιστικές συνθήκες

Όπως είναι γνωστό, για να παρασκευαστεί μια κυψελίδα με “6+x” άτομα, χρειάζεται μια υπερκυψελίδα (supercell). Για να έχει κανείς μια εκτίμηση του πλήθους των Θεμελιώδων Κυψελίδων για το συγκεκριμένο υλικό, αρκεί να εκφράσει το x ως ένα κλάσμα ακεραίων $x = N_1/N_2 = N_{YBCO7}/(N_{YBCO6} + N_{YBCO7})$ όπου N_{YBCO7} είναι το πλήθος των δομών $YBa_2Cu_3O_7$, και N_{YBCO6} είναι το πλήθος των δομών $YBa_2Cu_3O_6$. Τότε οι συνολική υπερκυψελίδα που θα σχηματιστεί θα αποτελείται από $N_{YBCO6} + N_{YBCO7}$ κυψελίδες, οι οποίες θα αποτελούνται από μια αναλογία τέτοια ώστε να υπολογίζεται το επιθυμητό x . Για παράδειγμα, για τη δομή $YBa_2Cu_3O_{6.3}$, χρειάζονται συνολικά 10 θεμελιώδεις κυψελίδες, από τις οποίες οι 3 να είναι $YBa_2Cu_3O_7$, και οι υπόλοιπες 7 να είναι $YBa_2Cu_3O_6$, με το κλάσμα $\frac{3}{10}$ να μην απλοποιείται περαιτέρω. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το πρόγραμμα PhonoPy, χρειάζεται συνήθως υπερκυψελίδες ώστε να υπολογίσει δυνάμεις σε μεγάλες αποστάσεις. Είναι εύκολο να συμπεράνει κανείς ότι, αν χρησιμοποιούταν το μοτίβο που χρησιμοποιήθηκε για τις δομές $YBa_2Cu_3O_7$ και $YBa_2Cu_3O_6$ ($2 \times 1 \times 1$), τότε θα είχαμε: μια αρχική δομή με 13 μη ισοδύναμα άτομα, η οποία θα πολλαπλασιάζονταν επί 2 ως ελάχιστη υπερκυψελίδα, οδηγώντας σε ένα σύνολο 26 ανεξάρτητων ατόμων, το οποίο θα χρειαζόταν υπερδιπλάσιο χρόνο υπολογισμού, καθώς ο διπλασιασμός του υπό διαγωνιοποίηση πίνακα οδηγεί σε εκθετικά μεγαλύτερο χρόνο επίλυσης για κάθε κύκλο SCF. Υπό αυτό το πρίσμα, επιλέχθηκε μια απλή κυψελίδα $1 \times 1 \times 1$, ώστε να μην υπάρξει σοβαρή αύξηση του χρόνου. Επιλέχθηκαν αυτόματα 25 διαφορετικές μετατοπίσεις με $32k$ -σημεία. Για κάθε σει μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μια “χαλαρωμένη” από εσωτερικές δυνάμεις δομή για καλύτερα αποτελέσματα στο PhonoPy. Η τεχνική που συζητήθηκε παραπάνω για ελάττωση του χρόνου του υπολογισμού δεν εφαρμόστηκε στο παρόν υπολογισμό, οπότε στη παρούσα υποπαράγραφο, δεν θα παρουσιαστούν σχετικά αποτελέσματα.

Οι γενικές ρυθμίσεις ήταν: Η χρήση του δυναμικού ανταλλαγής PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96), $32k$ -σημεία για τη ζώνη Brillouin, το ολικό γινόμενο $RK_{max} = 7$, και οι ατομικές σφαίρες με ακτίνα τέτοια ώστε να είναι οριακά εφαιπόμενες. Τέλος, τα κριτήρια σύγκλισης ήταν: ενέργεια: 0.001 Ry, δυνάμεις: 1 mRy/au και φορτίο: 0.001e. Παρόλο που η μόνη αλλαγή που υπήρξε ήταν η αλλαγή του κριτηρίου σύγκλισης των δυνάμεων, καταλαβαίνει κανείς ότι είναι από τα πιο κρίσιμα κριτήρια σε έναν υπολογισμό δυνάμεων και παρατηρώντας τους υπολογισμούς, είναι εύκολο να δει κανείς ότι συνήθως είναι το τελευταίο που συγκλίνει, οπότε καθορίζει και τη διάρκεια των υπολογισμών.

Αποτελέσματα



Σχήμα 4.16: Κύριες μετατοπίσεις των A_g αναπαραστάσεων-τρόπων για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. Οι υπολογισμένες με LDC συχνότητες είναι σε παρένθεση για άμεση σύγκριση με τα αντίστοιχα Raman φωνόνια. Οι κυκλωμένοι τρόποι είναι οι A_g αναπαραστάσεις της $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ δομής[43].

Στη διαθέσιμη βιβλιογραφία, βρέθηκαν δύο αναφορές στις οποίες έχει γίνει υπολογισμός φωνονίων για τη παρούσα δομή. Η πρώτη [43], δημοσιεύτηκε

το 2008, και αφορά τη μελέτη Raman φασμάτων της παρούσας δομής, σε συνδυασμό με τη χρήση Υπολογισμών Δυναμικής Πλέγματος (LDC - Lattice Dynamical Calculations). Η δεύτερη αφορά μια πρόσφατη μελέτη[44] που δημοσιεύτηκε το Δεκέμβριο του 2014, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν παλμοί στη περιοχή των THz, για τη διέγερση επιλεγμένων τρόπων ταλάντωσης, έτσι ώστε να μετακινηθούν τα Cu-O₂ επίπεδα. Σύμφωνα με τους DFT υπολογισμούς, αυτές οι κινήσεις μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή, όπως για παράδειγμα το $d_{x^2-y^2}$ τροχιακό εντός του επιπέδου, το οποίο είναι συνδεδεμένο με την υπεραγωγιμότητα.

Στο σχήμα 4.16 μπορεί κανείς να δει τα ιδιοδιανύσματα των A_{1g} αναπαραστάσεων, όπως αυτά βρέθηκαν[43], καθώς και τις κορυφές Raman στις οποίες αντιστοιχίζονται. Οι κυκλωμένες εικόνες αφορούν τους τρόπους που είναι από την YBCO7 - Ortho-I φάση, του υλικού. Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε σύγκριση με αυτή τη δημοσίευση.

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} - A_{1g} αναπαραστάσεις							
		Iliev[43]			Παρούσα εργασία		
	A_{1g}	Raman	Υπολ.	Σφάλμα	32 k	Δ -Raman	Δ -Υπολ
	14	107	78	-27.10%	92.75	-13.31%	18.91%
Ortho-I	15	126	118	-6.35%	106.89	-15.17%	-9.42%
	21		146		125.00		-14.38%
Ortho-I	29	147	151	2.72%	153.80	4.63%	1.86%
	39	171	179	4.68%	202.50	18.42%	13.13%
Ortho-I	52	342	331	-3.22%	328.63	-3.91%	-0.72%
	53	352	346	-1.70	339.96	-3.42%	-1.75%
	61	381	414	8.66%	394.91	3.65%	-4.61%
Ortho-I	63	447	444	-0.67%	441.70	-1.19%	-0.52%
Ortho-I	65	487	478	-1.85%	487.02	0.00%	1.89%
	74	579	593	2.42%	560.73	-3.16%	-5.44%

Πίνακας 4.16: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O_{6.5}. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάρια (cm⁻¹).

Το A_{1g} στα 146cm⁻¹ είναι ένα φωνόνιο, το οποίο αν και προβλέφθηκε και στους δύο υπολογισμούς, δεν φαίνεται στα φάσματα, ή δεν δίνει επαρκές σήμα για να βρεθεί η συχνότητά του. Όσον αφορά τα υπόλοιπα αποτελέσματα, βλέπει κανείς ότι με εξαίρεση τους τρόπους 14,15 και 39, σε γενικές γραμμές υπάρχει αρκετά μεγάλη συνάφεια τόσο με τις μετρήσεις Raman, όσο και με τους υπολογισμούς που διεξάχθηκαν για τις ανάγκες της δημοσίευσης. Το μόνο μοτίβο που εντοπίζεται σε αυτούς τους τρεις τρόπους (όπως και στον τρόπο

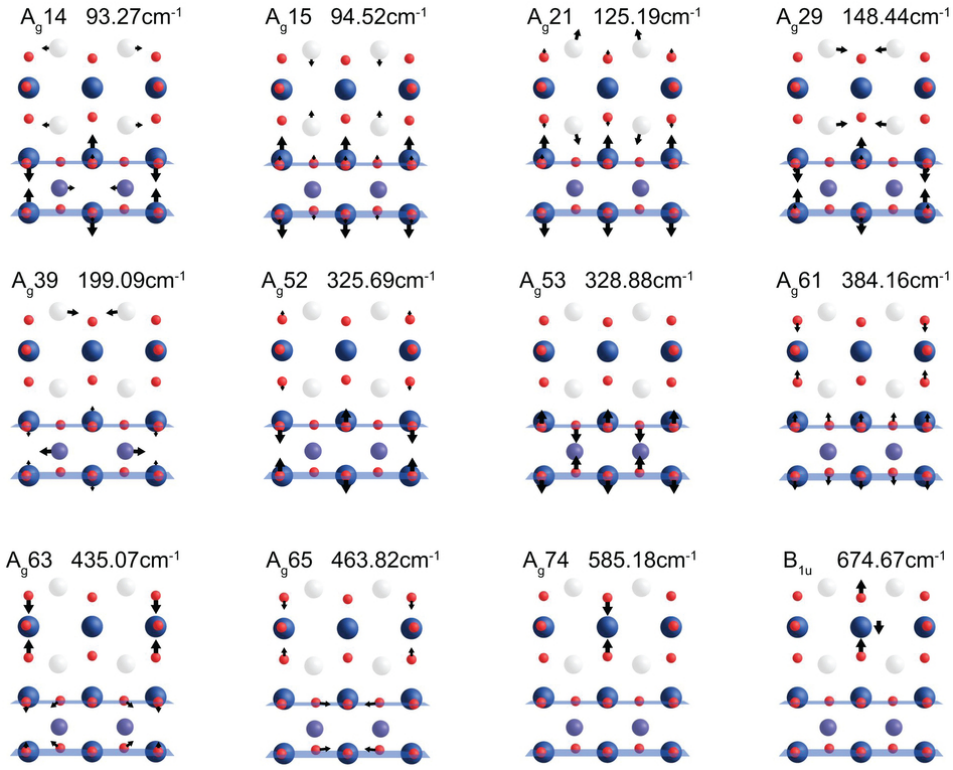
21), είναι ότι αυτοί οι 3+1 τρόποι είναι οι μόνοι που περιλαμβάνουν κίνηση είτε Υπτρίου, είτε Βαρίου. Μια εξήγηση λοιπόν για τα αυξημένα σφάλματα στη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε, πολύ πιθανά να συνδέεται με την ενέργεια διαχωρισμού των ενεργειακών καταστάσεων, κατά την ταξινόμηση των τροχιακών. Επίσης, όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο των υπολογιστικών συνθηκών, αυτή ήταν η μόνη δομή η οποία μελετήθηκε με $1 \times 1 \times 1$ κυψελίδα, οπότε οι δυνάμεις μακράς απόστασης (Long Range Interaction) δεν περιγράφονται σωστά. Τέλος, αυτά τα δύο άτομα είναι και τα βαρύτερα στην ένωση $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Η ανάλυση σχετικά με τη δεύτερη δημοσίευση[44], παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το πείραμα που πραγματοποιήθηκε ήταν το εξής: Έγινε χρήση οπτικών παλμών διάρκειας 300fs, συχνότητας 670cm^{-1} πολωμένοι στον c άξονα του υλικού, με σκοπό τη διέγερση του $IR-B_{1u}$ οπτικού τρόπου. Στη δημοσίευση αυτή αποδεικνύεται ότι οι A_g τρόποι ταλάντωσης συζευγνύονται με αυτό τον τρόπο. Στη συνέχεια, θεωρήθηκε μια δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ στην οποία μετατοπίσεις του B_{1u} τρόπου είναι μια “μόνιμη” κατάσταση, και υπολογίστηκαν οι A_g τρόποι ταλάντωσης, για να μελετηθεί η σύζευξη τους με τον B_{1u} τρόπο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η εν λόγω παραμόρφωση είναι η αύξηση της απόστασης των apical οξυγόνων από τα άτομα του χαλκού στις αλυσίδες.

Στην εισαγωγή του κεφαλαίου, κατά τη περιγραφή ενός φωνονικού υπολογισμού, είχε αναφερθεί ότι η πρώτη κίνηση για τον φωνονικό υπολογισμό είναι ένα “χαλάρωμα” (relaxation) της δομής. Το πρόγραμμα υπολογίζει τις δυνάμεις που δέχονται τα άτομα μεταξύ τους και, λαμβάνοντας υπόψιν τις συμμετρίες και τα ισοδύναμα άτομα, προσθέτει μικρές μετατοπίσεις στα άτομα, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δυνάμεις που δέχονται. Αυτό είναι ένα απαραίτητο βήμα, το οποίο βοηθάει τη διαδικασία του υπολογισμού των δυνάμεων, καθώς εξαλείφει τις εσωτερικές τάσεις, κάνοντας πιο αξιόπιστα στα αποτελέσματα που προκύπτουν. Μελετώντας τα *.struct files πριν τη διαδικασία αυτή, και μετά, δύο από τις μετατοπίσεις που προέκυψαν κατά τη διαδικασία αυτή, είναι πράγματι η μείωση της προαναφερθείσας απόστασης. Συγκεκριμένα:

	Ορθή δομή	Δομή με παραμορφώσεις	Μεταβολή
Άδεια αλυσίδα	1.7787 Å	1.7847 Å	0.006 Å
Πλήρης αλυσίδα	1.8855 Å	1.8863 Å	0.0008 Å

Σύμφωνα με το [44], οι μετατοπίσεις που εισάχθηκαν ήταν μέχρι τα 0.022 Å, παραμόρφωση που είναι μεγαλύτερη από αυτές που τυχαία παράχθηκαν στη περίπτωση του υπολογισμού που έγινε, παρόλα αυτά η σύγκριση με τα παρόντα δεδομένα είναι αξιοσημείωτη. Η χαλάρωση της δομής είχε και ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των CuO_2 επιπέδων, αλλά με εξαίρεση το άτομο του Cu , οι περισσότερες κινήσεις κατά τον άξονα y κρίνονται αμελητέες. Παρόλο που η σύγκλιση 10 εκ των 11 συχνοτήτων είναι ικανοποιητική, από τις οποίες οι οκτώ αποκλίνουν λιγότερο από 4%, οι υποχωρήσεις που έγιναν για



Σχήμα 4.17: Κύριες μετατοπίσεις των A_g αναπαραστάσεων-τρόπων για το $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ με παραμορφωμένο κατά B_{1u} πλέγμα.

τον υπολογισμό καθιστούν τη ποιότητα των αποτελεσμάτων περισσότερο συμπτωματική, παρά κάποιο υπολογισμό ακριβείας. Φυσικά, δε μπορεί κανείς να παραβλέψει το γεγονός ότι υπάρχει μικρή πληροφορία σχετικά με τη ποιότητα των υπολογισμών που εκτελέστηκαν στο [44], καθώς και το ότι χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα VASP, γεγονός που καθιστά τη σύγκριση δύσκολη. Τέλος, όπως έχει αναφερθεί, η ένωση $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ αποτελεί μια ιδιαίτερη περίπτωση, καθώς μόνο η γεωμετρία και τοποθέτηση του οξυγόνου της πρόσμειξης αποτελούν από μόνα τους ένα ξεχωριστό πεδίο στην έρευνα του υπεραγωγού αυτού.

Το τελευταίο σκέλος των φωνονικών υπολογισμών είναι η παράθεση των ιδιοδιανυσμάτων των ρυθμών του υλικού. Στο πίνακα 4.18 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον $32k$ υπολογισμό. Θα παρουσιαστούν αποκλειστικά τα αποτελέσματα για τους ρυθμούς που αφορούν την $YBCO7 - Ortho-I$ φάση του υλικού. Αυτό γίνεται έτσι ώστε να μπορεί να υπάρξει μια λογική συνέχεια μεταξύ των αποτελεσμάτων των ιδιοδιανυσμάτων ώστε να μπο-

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} - A _{1g} αναπαραστάσεις			
	Mankowsky[44]	Παρούσα εργασία	
A _g	Υπολογισμός	32k	Σφάλμα
14	93.27	92.75	-0.55%
15	94.52	106.87	13.08%
21	125.19	125.00	-0.15%
29	148.44	153.80	3.61%
39	199.09	202.50	1.71%
52	325.69	328.63	0.90%
53	328.88	339.96	3.37%
61	384.16	394.91	2.80%
63	435.07	441.70	1.52%
65	463.82	487.02	5.00%
74	585.18	560.73	-4.18%

Πίνακας 4.17: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων της A_{1g} αναπαράστασης, στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O_{6.5} με πλέγμα παραμορφωμένο κατά B_{1u}. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

ρούν τόσο να γίνουν συγκρίσεις, όσο και να μπορεί να αναδειχθεί μια λογική συνέχεια μεταξύ των τριών στοιχειομετριών. Αυτό που παρατηρήθηκε στη παρούσα στοιχειομετρία είναι ότι υπάρχει συνεισφορά στους ρυθμούς και από κινήσεις κάθετα στη διεύθυνση z, σε αντίθεση με τις άλλες δομές.

YBa ₂ Cu ₃ O _{6.5} - Ιδιοδιανύσματα(32k υπολογισμός)							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	126	106.89	0.33	0.31(0.41)	0.02	0.03	0.03(0.01)
Cu2	147	153.80	0.02	-0.31	0.00	0.04	0.00
O2-O3	342	328.63	0.00	0.04	-0.46	0.50	0.04
O2+O3	447	441.70	0.00	-0.01	-0.12	-0.19	0.63
O4	487	487.02	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.18(0.05)

Πίνακας 4.18: Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O_{6.5}. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹), και οι μετατοπίσεις αφορούν τον άξονα z.

Η πρώτη εξήγηση που σχετίζεται με αυτό το φαινόμενο είναι το γεγονός ότι είναι η μόνη δομή της οποίας η υπερκυψελίδα παράχθηκε στο πρόγραμμα supercell, και όχι από το Phonopy. Όταν το Phonopy παράγει μια υπερκυψελίδα δεν πρόκειται να επιτρέψει έναν ρυθμό που να αντίκειται στην αρχική

συμμετρία όπως για παράδειγμα out of phase κίνηση δύο ατόμων Ba με ίδιο z κατά τον άξονα των x. Εάν όμως η υπερκυψελίδα έρχεται έτοιμη στο Phonopy μια τέτοια κίνηση δε μπορεί να θεωρηθεί απαγορευμένη, ειδικά αν ευνοεί ή βοηθάει τις υπόλοιπες κινήσεις που όπως φαίνεται στο σχήμα 4.16, δείχνει να συμβαίνει.

Κοιτώντας τα αποτελέσματα στο πίνακα 4.18 βλέπει κανείς ότι στους τρεις πρώτους ρυθμούς υπάρχει μια αναμενόμενη κατανομή των πλατών. Ο in-phase ρυθμός O2+O3 ενώ παρουσιάζει μια πολύ ισχυρή ταλάντωση στο apical οξυγόνο. Η μόνη εξήγηση που μπορεί να υπάρχει είναι ότι η αλλαγή γεωμετρίας που ακολουθήθηκε ως τυποποιημένη διαδικασία οδήγησε σε μια κατάσταση που (όπως δείχνουν τα στοιχεία) ευνόησε μια επιπλέον κίνηση στα O2 κατά τον άξονα x, οδηγώντας σε διαγώνια κίνηση των O2 επί του επιπέδου xz και συνεπώς κίνηση στα δύο από τα τέσσερα apical οξυγόνα. Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί κάτι σχετικά με το πλήθος των ισοδύναμων ατόμων. Δεδομένης της δομής που εισάχθηκε [41, 42] και ανατρέχοντας στις εν λόγω δημοσιεύσεις, ο αναγνώστης μπορεί να δει ότι υπάρχει άρση της ισοδυναμίας των ατόμων. Πλέον τα άτομα του χαλκού για παράδειγμα δεν κατηγοριοποιούνται σε Cu1 και Cu2, αλλά σε τέσσερα διαφορετικά είδη Cu1-4, κάτι που έχει συμβεί και στα άτομα του οξυγόνου (7 είδη). Αυτό δημιουργεί μια δυσκολία όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς υπάρχουν μη-ισοδύναμοι Cu2. Όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές, τα αποτελέσματα είναι σε παρένθεση. Το πιο ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι στον apical ρυθμό, όπου υπάρχει σημαντική διαφορά στο βαθμό συνεισφοράς έκαστου O4 ατόμου.

4.6 Υπολογισμοί φωνονίων στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Υπολογιστικές συνθήκες

Οι γενικές ρυθμίσεις ήταν: Η χρήση του δυναμικού ανταλλαγής PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96), 32k-σημεία για τη ζώνη Brillouin, το ολικό γινόμενο $RK_{max} = 7$, και οι ατομικές σφαίρες με ακτίνα τέτοια ώστε να είναι οριακά εφαιπτόμενες. Τέλος, τα κριτήρια σύγκλισης ήταν: ενέργεια :0.001 Ry, δυνάμεις: 1/0.5 mRy/au και φορτίο :0.001e. Παρόλο που η μόνη αλλαγή που υπήρξε ήταν η αλλαγή του κριτηρίου σύγκλισης των δυνάμεων, καταλαβαίνει κανείς ότι είναι από τα πιο κρίσιμα κριτήρια σε έναν υπολογισμό δυνάμεων και, παρατηρώντας τους υπολογισμούς, είναι εύκολο να δει κανείς ότι συνήθως είναι το τελευταίο που συγκλίνει, οπότε καθορίζει και τη διάρκεια των υπολογισμών.

Αποτελέσματα

Ένα πράγμα που παρατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής είναι ότι η συγκεκριμένη στοιχειομετρία είναι “δύστροπη”. Για έναν ανεξήγητο λόγο, ενώ είναι η απλούστερη δομή (στους φωνονικούς υπολογισμούς δε λήφθηκε υπόψη η αντισιδηρομαγνητική διάταξη των Cu2), παρατηρήθηκαν δυσανάλογα μεγαλύτεροι χρόνοι. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$: Είναι προφανές ότι σε σχέση με τους προη-

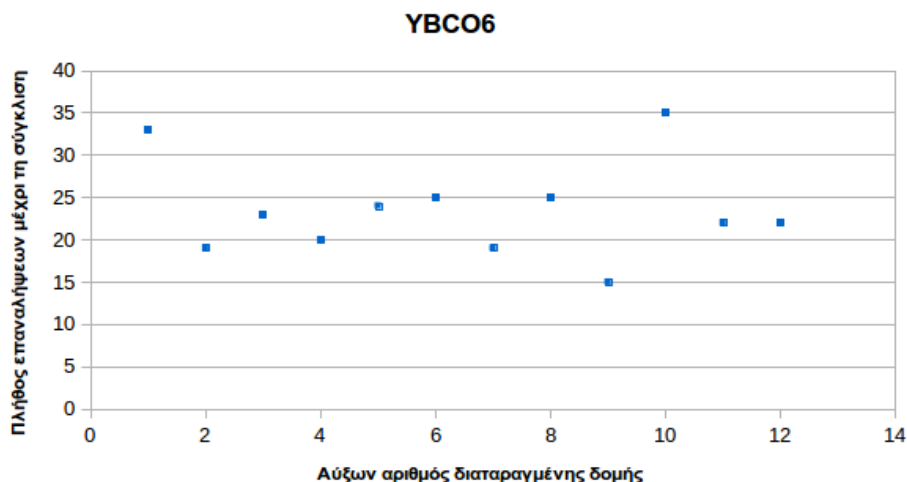
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$					
		Παρούσα εργασία			
Ρυθμός	Πειραματικά	32k No-extra	Σφάλμα	32k extra	Σφάλμα
A_g	115	102.34	-11.01%	100.28	-12.80%
A_g	141.5	122.54	-13.09%	120.65	-14.43%
B_g	342	321.67	-5.94%	317.61	-7.13%
A_g	452	394.61	-12.70%	388.94	-14.05%
A_g	481	510.55	12.70%	512.96	13.54%

Πίνακας 4.19: Σύγκριση υπολογισμών φωνονίων στο $q = 0$ για το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm^{-1}).

γούμενους υπολογισμούς φωνονίων, η τάξη σφάλματος έχει αυξηθεί αισθητά. Υπάρχει μια πληθώρα αιτιών για αυτό, κάποιες από τις οποίες είναι γνωστές.

1. Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ είναι μια στοιχειομετρία με $x = 0$, πολύ μικρότερη από $x \approx 0.4$ η οποία είναι και η στοιχειομετρία στην οποία το υλικό κάνει τη μετάβαση. Στη παρούσα στοιχειομετρία, το υλικό είναι αντισιδηρομαγνητικό, κάτι που δεν έχει ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς. Είναι προφανές ότι υπάρχουν περαιτέρω πληροφορίες για να προστεθούν στο παρόν μοντέλο προσομοίωσης.
2. Τέλος, οφείλουμε να τονίσουμε ότι λόγω του “υπολογιστικού κόστους” που έχει ένας τέτοιος υπολογισμός, έχουν επιλεγεί πολύ χαμηλά κριτήρια όσον αφορά την ποιότητα των υπολογισμών. Ένα σαφές βήμα για τη βελτίωση αυτού του προβλήματος, θα ήταν η εκτέλεση του υπολογισμού πάνω σε ένα grid υπολογιστών, κάτι το οποίο κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας δεν ήταν εφικτό.
3. Όλα σχεδόν τα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι κάτω από τις πραγματικές τιμές. Όλα εκτός από το ρυθμό 04, στον οποίο έχει γίνει υπερεκτίμηση της τιμής της συχνότητας. Η απάντηση βρίσκεται στον πίνακα 4.20. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν έχει γίνει GGA+U υπολογισμός άρα

δεν έχει γίνει διόρθωση στα τροχιακά του $\text{Cu}2$ γεγονός που επηρεάζει άμεσα τα CuO_2 επίπεδα, το μόνο που μένει για τον αναγνώστη είναι να δει από τα ιδιοδιανύσματα ότι ο ρυθμός $O4$ είναι ο μόνος ο οποίος δε σχετίζεται με κινήσεις των $\text{Cu}2$ και $O4$. Αυτό αποτελεί τη πιο προφανή εξήγηση που μπορεί να δοθεί.



Σχήμα 4.18: Πλήθος κύκλων για την σύγκλιση στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Η δομή $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ είναι η δεύτερη δομή στην οποία εφαρμόζεται το extrapolation ή αλλιώς η αντιγραφή των τροχιακών. Δυστυχώς από αμέλεια, δεν κρατήθηκαν όλα τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά ίδια, και ενώ ο φυσιολογικός υπολογισμός είχε σαν κριτήριο σύγκλισης των δυνάμεων 0.5 mRy/au , ο δε τρόπος με την αντιγραφή, είχε 1 mRy/au . Αυτό εξηγεί ίσως τα ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Εκείνο που όμως έχει σημασία είναι ότι για άλλη μια φορά έδωσε αποτελέσματα ίδιας τάξης σφάλματος. Καθώς τα κριτήρια σύγκλισης ήταν διαφορετικά, η μόνη δομή που μπορεί να αποτελέσει σημείο αναφοράς για τη σύγκριση των κύκλων είναι η πρώτη. Βλέπει κανείς ότι με εξαίρεση την 10^7 την οποία θα μελετήσουμε παρακάτω, και τη πρώτη δομή που έχει 32 κύκλους, οι υπόλοιπες δομές έχουν μέσο όρο 23.4 κύκλους, οδηγώντας σε μια ελάττωση του χρόνου υπολογισμού της τάξης του 26%. Μπορεί να μην πλησιάζει το 50% που επιτεύχθηκε στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, αλλά όπως έχει πολλάκις αποδειχθεί, η συγκεκριμένη δομή δείχνει να χρήζει μιας διαφορετικής προσέγγισης.

Το τελευταίο σκέλος των φωνονικών υπολογισμών είναι πάλι η παράθεση των ιδιοδιανυσμάτων των ρυθμών του υλικού. Στο πίνακα 4.20 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον $32k$ υπολογισμό χωρίς το extrapolation. Δυστυχώς δεν βρέθηκαν συγκρίσιμα δεδομένα σε δημοσιεύσεις. Η μόνη επι-

YBa ₂ Cu ₃ O ₆ - Ιδιοδιανύσματα(32 <i>k</i> υπολογισμός)							
Ρυθμός	ω_{exp}	ω_{th}	Ba	Cu2	O2	O3	O4
Ba	115	102.34	0.59	0.39	0.05	0.03	0.00
Cu2	141.5	122.54	-0.38	0.58	0.02	0.01	0.03
O2-O3	342	321.67	0.01	0.01	-0.48	0.51	0.02
O2+O3	452	394.61	-0.04	-0.04	0.50	0.48	0.16
O4	481	510.55	0.01	-0.03	0.10	0.12	-0.68

Πίνακας 4.20: Υπολογισμός συχνοτήτων και ιδιοδιανυσμάτων των φωνονίων στο $q = 0$ για το YBa₂Cu₃O₆. Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm⁻¹).

κτή σύγκριση που μπορεί να γίνει είναι με τα δεδομένα του πίνακα 4.8. Στους δύο πρώτους ρυθμούς μπορεί κανείς να παρατηρήσει μια πτώση στη συνεισφορά των O2-4. Μπορεί κανείς εύκολα να υποθέσει ότι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν πραγματοποιήθηκε GGA+U υπολογισμός. Στους επόμενους δυο ρυθμούς των O2 και O3 φαίνεται ξεκάθαρα το “in” και “out-of-phase” χαρακτηριστικό τους.

4.7 Υπολογισμοί φωνονίων στο σιδηροελαστικό Sb₅O₇I - Αξιολόγηση τεχνικής extrapolation

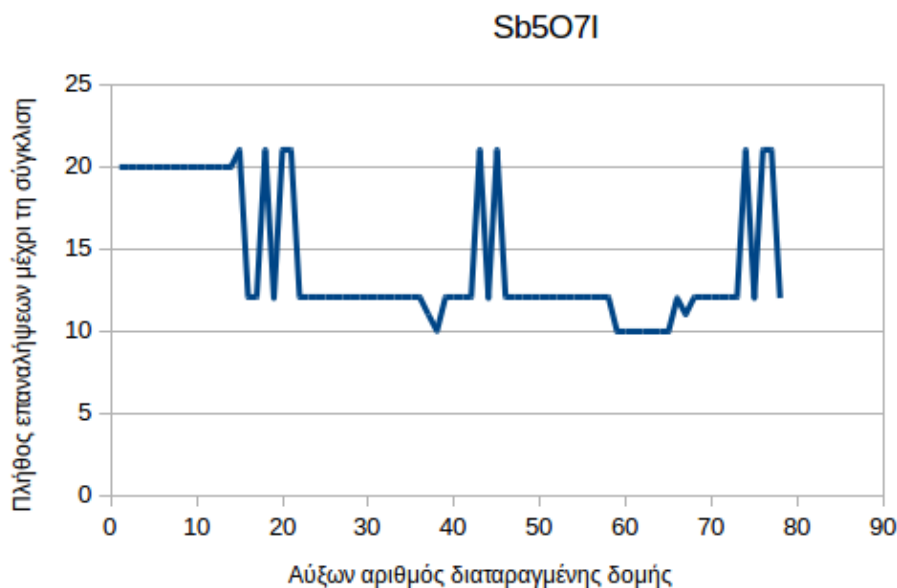
Υπολογιστικές συνθήκες

Ο φωνονικός υπολογισμός που έγινε εδώ, δεν αποσκοπεί σε ακριβείς μετρήσεις. Οι βασικοί λόγοι που εκτελέστηκε ήταν δύο. Αφενός αποτέλεσε μια δοκιμή για τη ακρίβεια των αποτελεσμάτων των υπολογισμών σε “ελαφρύτερους” υπολογισμούς. Οι βασικές αλλαγές ήταν ότι ο υπολογισμός έγινε με το αποδοτικότερο κάτω όριο k -σημείων, το οποίο στη περίπτωση 4-πύρηνου υπολογιστή με hyper-threading είναι το 8. Επίσης, το RK_{max} που επιλέχτηκε ήταν 5, σε αντίθεση με τους άλλους φωνονικούς υπολογισμούς που είχε την τιμή 7, και τα κριτήρια σύγκλισης ήταν 1mRy/au για τις δυνάμεις, το οποίο είναι οριακά μεγάλο. Αφετέρου, λόγω μεγέθους (78 διαταραγμένες δομές), αποτέλεσε μια καλή αφορμή για ένα στατιστικό δείγμα για την βελτίωση που προστέθηκε στους φωνονικούς υπολογισμούς, το οποίο θα αποτελέσει και το βασικό σκέλος

της υποπαραγράφου, παρά όποια σύγκριση με πειραματικά μετρημένες συχνότητες.

Αποτελέσματα

Η πρώτη εφαρμογή αντιγραφής των τροχιακών έγινε κατά τη διάρκεια του 15^{ου} κύκλου, όπου δόθηκε η εντολή να αντιγραφούν τα κατάλληλα αρχεία στους κατάλληλους φακέλους. Είναι φανερά από το σχήμα 4.19 τα αποτελέσματα



Σχήμα 4.19: Πλήθος κύκλων για την σύγκλιση στο φωνονικό υπολογισμό του Sb_5O_7I .

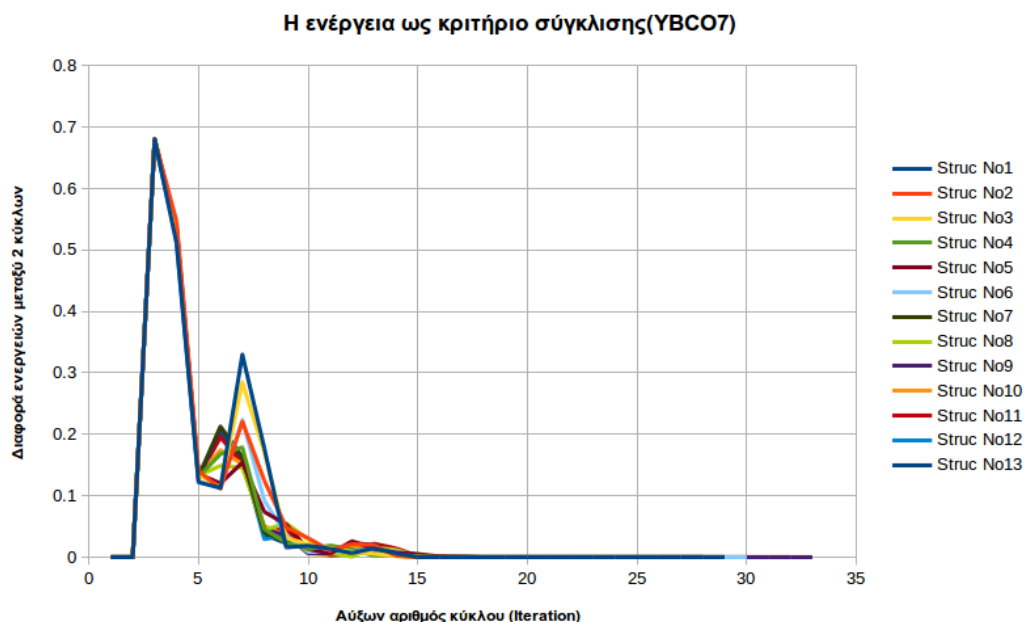
που είχε η μέθοδος. Στην ισχυρή πλειοψηφία των περιπτώσεων, ο απαραίτητος αριθμός κύκλων για τη σύγκλιση κάθε δομής μειώθηκε από τους 20 που δείχνει να είναι ο κανόνας για τους πρώτους 15 κύκλους, στους 12. Αυτό ισοδυναμεί με μια μείωση της τάξης του 40%, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις, αυτό ισοδυναμεί με 50%.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν 9, εκ των 63 δομών που εφαρμόστηκε, στις οποίες όχι μόνο δεν παρουσιάζεται σημαντική βελτίωση, αλλά αντιθέτως απαιτούν 21 κύκλους αντί για τους 20 που είχαν τεθεί ως ο κανόνας. Υπάρχει μια πλειονότητα λόγων που μπορεί να συμβαίνει αυτό:

1. Κοιτώντας κανείς τα αρχεία καταγραφής από τους άλλους φωνονικούς υπολογισμούς, μπορεί να δει ότι μπορεί ένα σύνολο δομών να απαιτεί το ίδιο πλήθος επαναλήψεων για τη σύγκλιση, αλλά ακριβώς επειδή είναι ένα πρόβλημα σύγκλισης με αριθμητική λύση, δεν μπορεί να αποκλειστεί μια διακύμανση στον αριθμό αυτό. Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ για παράδειγμα χρειάστηκε από 29 μέχρι 33 κύκλους(iterations) ανά δομή.
2. Όπως ήδη αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, υπάρχει το εξής ζήτημα: Κάθε δομή για την οποία τρέχει ο DFT υπολογισμός, είναι η αρχική, με επιπλέον μια δομική διαταραχή. Αυτό σημαίνει ότι από δομή σε δομή υπάρχουν δύο δομικές αλλαγές. Συνεπώς θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η αντιγραφή των τροχιακών δεν προτείνεται. Για αυτό το λόγο, και η πρώτη βελτίωση που μπορεί να προτείνει κανείς είναι η αντιγραφή των τροχιακών από δεδομένα που έχουν συγκλίνει, βασισμένα στην αδιατάρακτη δομή για να ελαχιστοποιηθούν τέτοιοι κίνδυνοι. Αυτό όμως είναι μια υποψία που θα είχε βάση σε δομές με λίγα άτομα και όχι όπως η παρούσα, η οποία έχει στη θεμελιώδη της κυψελίδα 52 άτομα.
3. Μελετώντας τα αρχεία καταγραφής που κρατήθηκαν, υπάρχουν διάφορες πληροφορίες. Τρέχοντας την εντολή `grep ETEST Sb5O7I-min.log |awk '{ 4,5 }'`, είναι θα επιστραφούν όλες οι διαφορές ενέργειας σε κάθε κύκλο που εκτελέστηκε. Οι δομές που είχαν πάνω από 12 κύκλους παρουσιάζουν ένα “σκαλοπάτι” στην συγκλίνουσα ανά τους κύκλους ενέργεια, το οποίο μπορεί να έχει πολλές προελεύσεις. Η παράμετρος του MIXER, που παράγει ένα μείγμα παλιάς και νέας ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι για παράδειγμα μια από αυτές. Σίγουρα η ύπαρξη του αποκλειστικά στις δομές που έχει εφαρμοστεί η αντιγραφή των τροχιακών είναι από μόνη του ύποπτη, παρόλα αυτά δεν δείχνει να δημιουργεί σοβαρά προβλήματα. Άλλωστε, αυτό που προκύπτει κατόπιν ελέγχου και στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ είναι μια αντίστοιχη κατάσταση. Στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ δεν έχει γίνει καμία αντιγραφή τροχιακών, και βλέπει κανείς, ότι κοντά στον έκτο με έβδομο κύκλο, η διαφορά ενέργειας κάνει το προαναφερθέν σκαλοπάτι. Συνεπώς, δεν είναι ένα φαινόμενο το οποίο οφείλεται στη μέθοδο που εφαρμόστηκε.

Παρακάτω ακολουθούν αντίστοιχα διαγράμματα τόσο για τις αρχικές 15 δομές του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, στην οποία κάθε δομή ξεκινάει από το μηδέν, όσο και για κάποιες δομές που έτρεξαν αργότερα, στις οποίες φαίνεται ξεκάθαρα η βελτίωση της αντιγραφής των συγκεκλιμένων τροχιακών.

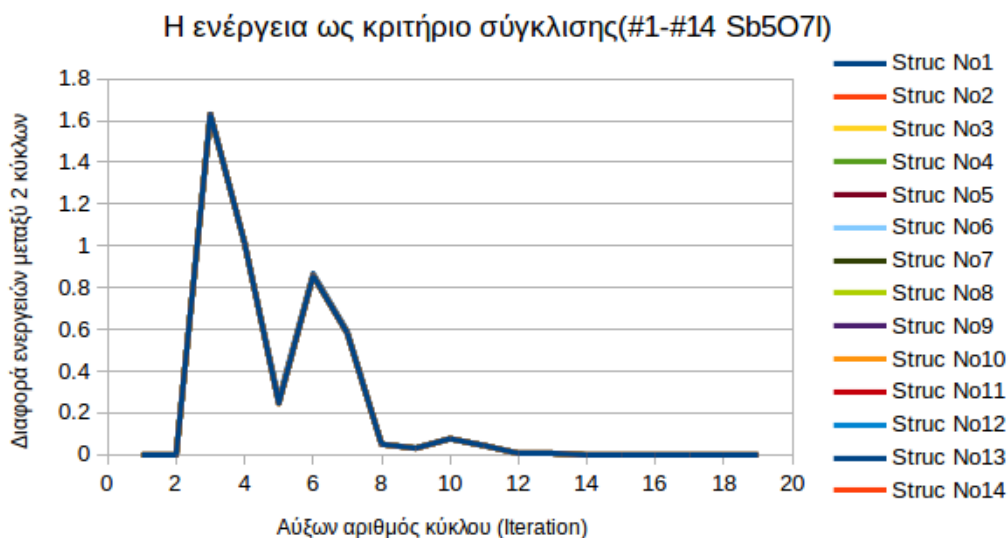
Συγκρίνοντας το σχήμα 4.20 με το σχήμα 4.21 υπάρχει μια βασική ομοιότητα και μια βασική διαφορά:



Σχήμα 4.20: Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Τα δύο πρώτα σημεία είναι πάντα μηδενικά σε κάθε δομή, και η ενέργεια δίνεται σε Rydberg.

Όσον αφορά την ομοιότητα, και αγνοώντας τα δύο πρώτα μηδενικά βήματα, βλέπει κανείς ότι ξεκινάει από μια τιμή να συγκλίνει και περίπου στον 6^ο με 7^ο κύκλο μεγαλώνει πάλι η διαφορά ενέργειας, μέχρι να ξαναπέσει και να τείνει πάλι προς τη σύγκλιση. Η διαφορά που παρατηρείται είναι ότι ενώ στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ οι καμπύλες για την εκάστοτε δομή παρουσιάζουν αρκετές διακυμάνσεις στις τιμές μεταβολές της ενέργειας, στο $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ όλες οι γραμμές πέφτουν ξεκάθαρα η μία πάνω στην άλλη, με διαφοροποιήσεις σε μικρότερο δεκαδικό ψηφίο. Η πιθανότερη εξήγηση για αυτό είναι η εξής: το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ αποτελείται από 13 άτομα. Από τη στιγμή που από δομή σε δομή υπάρχει διαφορά στις θέσεις δύο ατόμων, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη συνολική ενέργεια του συστήματος και στο πως αυτή μεταβάλλεται ανά βήμα αυτοσυνεπών κύκλων. Το $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ αποτελείται από 52 άτομα. Ουσιαστικά, από δομή σε δομή υπάρχουν ελάχιστες διαφορές, μόνο 2 άτομα στα 52, κάτι το οποίο ήταν και το έναυσμα για την ιδέα που εφαρμόστηκε. Οπότε, είναι αναμενόμενο οι καμπύλες της διαφοράς ενέργειας να είναι πολύ περισσότερο όμοιες από ότι σε συστήματα με λιγότερα άτομα.

Στο σχήμα 4.22 φαίνεται η διαφορά ενέργειας, όπως αυτή διαμορφώθη-

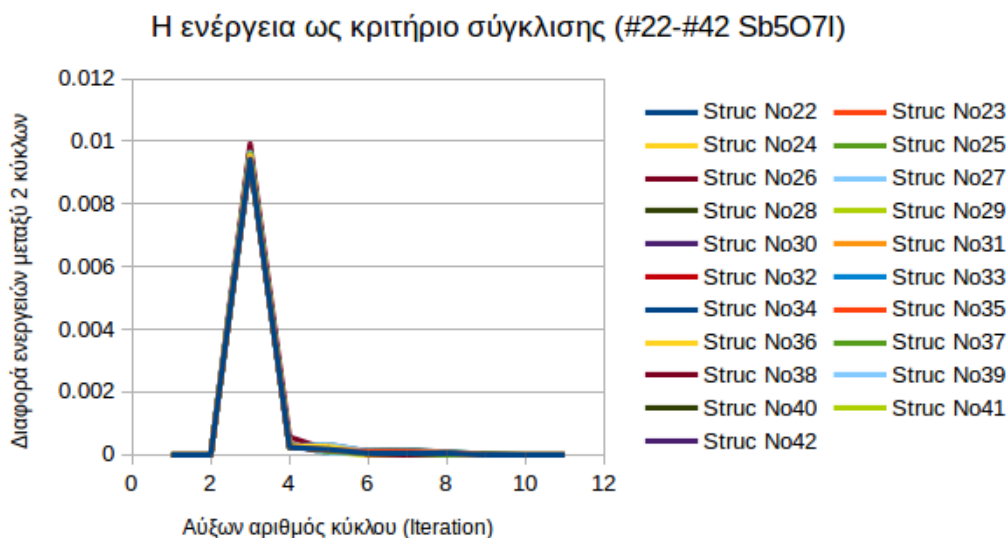


Σχήμα 4.21: Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του Sb_5O_7I για τις δομές 1 έως 14. Τα δύο πρώτα σημεία είναι πάντα μηδενικά σε κάθε δομή, και η ενέργεια δίνεται σε Rydberg.

κε ανά επανάληψη για κάθε μια από τις δομές 22 έως 42, στις οποίες έχει εφαρμοστεί η αντιγραφή των τροχιακών.

Σε σχέση με τα σχήματα 4.20 και 4.21, υπάρχουν πολλές διαφορές. Η βασική είναι ότι, πλέον, ξεκινώντας με συγκεκριμένα δεδομένα από το πρώτο κύκλο, η μέγιστη διαφορά ενέργειας είναι της τάξης του 0.01Ry, σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από ότι οι αρχικές δομές που δεν είχαν αντιγραμμένα τροχιακά. Η δεύτερη σημαντική διαφορά είναι ότι δεν υπάρχουν σκαλοπάτια σε αυτές τις γραφικές, αλλά καταλήγουν σχετικά άμεσα στη σύγκλιση.

Οι δύο αυτές μορφές της διαφοράς ενέργειας ανά κύκλο, δίνουν μια εικόνα στο πως η τεχνική που εφαρμόστηκε στους φωνονικούς υπολογισμούς συνέβαλλε στην βελτίωση του χρόνου υπολογισμών. Στη περίπτωση που δεν εφαρμόζεται η τεχνική, το σύστημα ξεκινά να συγκλίνει όντας σε μια κατάσταση, έστω “Κατάσταση 1”. Προτού όμως φτάσει στη τελική σύγκλιση, παρατηρείται μια αλλαγή σε αυτή τη διαδικασία, όπου αποκλίνει, για να εισέλθει σε μια ενδεχομένως νέα κατάσταση την οποία χαρακτηρίζουμε ως “Κατάσταση 2”, στην οποία και τελικά συγκλίνει. Αντίθετα, οι δομές για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που είχαν προηγουμένως συγκλίνει, έδειξαν να βρίσκονται άμεσα στη “Κατάσταση 2” με αποτέλεσμα να συγκλίνουν άμεσα.



Σχήμα 4.22: Εξέλιξη του κριτηρίου της ενέργειας στο φωνονικό υπολογισμό του Sb₅O₇I για τις δομές 22 έως 42. Τα δύο πρώτα σημεία είναι πάντα μηδενικά σε κάθε δομή, και η ενέργεια δίνεται σε Rydberg.

Υπάρχουν δύο πράγματα που χρειάζονται επανάληψη πριν οποιαδήποτε διατύπωση της υπόθεσης που έχει γίνει.

- Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, όταν ένας υπολογισμός ξεκινάει, παράγεται από την ρουτίνα LStart ένα σύνολο από ατομικές πυκνότητες, σε ένα ανεξάρτητο πλαίσιο, οι οποίες πυκνότητες στη συνέχεια συνδυάζονται από την ρουτίνα DStart, για να αποτελέσουν την αρχική κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο χώρο.
- Το δεύτερο είναι η λειτουργία του προγράμματος MIXER. Περισσότερες πληροφορίες μπορούν να βρεθούν και στην υποπαράγραφο 3.3. Ενδεικτική είναι η εξίσωση 1.7.28 στη σελίδα 21. Ουσιαστικά γίνεται μια μίξη των προηγούμενων πυκνοτήτων με την πυκνότητα που υπολογίστηκε για να οριστεί η νέα πυκνότητα του επόμενου κύκλου-iteration και η παράμετρος β , που καταχωρείται από τον χρήστη ορίζει το πόσο γρήγορα μεταβάλλεται η πυκνότητα.

Η υπόθεση που γίνεται είναι η εξής: Η “Κατάσταση 1” που ξεκινούν οι υπολογισμοί και στην οποία βρίσκονται στους πρώτους κύκλους, είναι μια κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου δεν έχουν προλάβει να αλληλε-

πιδράσουν με τα ηλεκτρόνια των γειτονικών τους ατόμων, και η όποια αλληλεπίδραση έχει υπάρξει, “πνίγεται” από τη μίξη που πραγματοποιείται στις ηλεκτρονικές πυκνότητες. Με το που εμφανιστεί η συνεισφορά των νέων καταστάσεων, το σύστημα προσαρμόζεται στη “Κατάσταση 2”, όπου και αρχίζει να συγκλίνει προς την τελική κατάσταση. Εφαρμόζοντας τη τεχνική της αντιγραφής των τροχιακών, από μια κατάσταση για την οποία έχει γίνει σύγκλιση, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις “γνωρίζουν” ήδη τους γείτονές τους και βρίσκονται ήδη στη προσαρμοσμένη σε αυτούς “Κατάσταση 2”. Με αυτό το τρόπο προσπερνάμε το τυπικό στάδιο, και ο υπολογισμός ξεκινάει άμεσα τη τελική του σύγκλιση.

Σαφώς και το παραπάνω αποτελεί απλά μια υπόθεση η οποία χρήζει βαθύτερης διερεύνησης. Τα μέχρι τώρα δεδομένα των υπολογισμών δείχνουν ότι αυτή η τεχνική συνεισφέρει θετικά στο χρόνο υπολογισμού φωνονικών καταστάσεων, τουλάχιστον στη παρούσα μεθοδολογία και αποτελεί μια υποσχόμενη τεχνική για αποδοτικότερους υπολογισμούς στο μέλλον.

Αποτελέσματα φωνονικών υπολογισμών.

Στο πίνακα 4.21 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς. Το Sb_5O_7I στη σιδηρή φάση χαμηλής θερμοκρασίας δίνει συνολικά $39A_g + 39B_g + 39A_u + 39B_g + 39A_u$ ενεργά κατά Raman φωνόνια. Οι αναπαράστασεις A_g είναι και αυτές που μελετήθηκαν διεξοδικά[46] και αυτές που χρησιμοποιούνται εδώ. Παρόλα αυτά, δεν κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθούν συχνότητες πάνω από τα 618 cm^{-1} , οπότε δεν υπάρχει διαθέσιμο υλικό για σύγκριση. Το γεγονός ότι παρουσιάστηκαν αρκετές συχνότητες οι οποίες παρουσιάζουν παραπάνω από ικανοποιητική συμφωνία αποτέλεσε μια ευχάριστη έκπληξη. Το γρήγορο επιχείρημα της “συπτωματικής” εύρεσης είναι λίγο απίθανο. Στις 32 συχνότητες υπάρχει καλή συμφωνία (< 5%) στις 16. Λόγοι για τους οποίους μπορεί να υπήρξαν κάποια καλά αποτελέσματα είναι το γεγονός ότι η θεμελιώδης κυψελίδα περιλαμβάνει τέσσερις φορές το χημικό τύπο της ένωσης, το οποίο ισοδυναμεί με τέσσερις υπερκυψέλες. Αντί να κάνει 52 μετατοπίσεις, παρήγαγε και υπολόγισε 78 μετατοπίσεις, πολλές περισσότερες από ότι στις άλλες ενώσεις. Επίσης έχει τρία διαφορετικά στοιχεία αντί για τέσσερα, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν έξι ζεύγη δυνάμεων, που προσδιορίζονται καλύτερα από ότι τα δέκα ζεύγη δυνάμεων.

Ενώ ο στόχος του συγκεκριμένου υπολογισμού δεν ήταν κάποια φωνονική μελέτη αλλά κυρίως η συμπεριφορά ενός υπολογισμού με τη χρήση των extrapolated/αντεγραμμένων τροχιακών τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μια καλή αντιστοιχία με μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο μ -Raman του Ε.Μ.Π. . Σίγουρα, δεν μπορεί να συγκριθεί με τα $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ και $YBa_2Cu_3O_7$ σε ε-

#	Μετρήσεις[46] και υπολογισμοί			Βιβλιογραφία [47]
	T=80K	Υπολογισμοί	Σφάλμα (%)	T=100K
1	31	31.56	4.96	30
2	38	33.71	-13.06	37
3	41	35.87	-14.32	41
4	46.5	47.30	1.69	48.5
5	49	-	-	-
6	52	51.28	-1.40	-
7	58	59.46	2.46	-
8	63	63.26	0.42	-
9	72	76.93	6.41	79
10	81	81.26	0.32	100.5
11	86	94.49	8.98	104
12	101	101.75	0.74	104.5
13	116	113	-2.66	115
14	124	126.83	2.23	123
15	146	141.18	-3.42	145
16	152	145.28	-4.63	151
17	159	162.18	1.96	157.5
18	181	184.89	2.10	-
19	191	214.20	10.83	-
20	218	224.24	2.78	216
21	233	247.18	5.74	231
22	252	252.66	0.26	250
23	267	267.23	0.09	-
24	279	319	12.70	276
25	333	357.37	6.82	330
26	392	434.15	9.71	390
27	410	451.25	9.14	410
28	418	467.83	10.65	-
29	463	508.51	6.41	460
30	489	519.6	5.89	486
31	545	575.95	5.37	543
32	618	606.77	-1.85	-

Πίνακας 4.21: Σύγκριση υπολογισμών A_g φωνονίων στο $q = 0$ για το Sb_5O_7I . Όλες οι συχνότητες είναι σε κυματάριθμους (cm^{-1}).

πίπεδο ακρίβειας, αλλά λαμβάνοντας υπόψιν τις ρυθμίσεις των υπολογισμών, καθώς και τα κριτήρια σύγκλισης, υπάρχουν καλές ενδείξεις για ενδεχόμενο

καλύτερο υπολογισμό. Αυτό που χρήζει έρευνας και ανάλογης μελέτης είναι ότι το παρόν υλικό είναι ένα σιδηροελαστικό υλικό, παρουσιάζει δηλαδή μια αυθόρμητη εσωτερική τάση strain. Ως εκ τούτου, το πως αντιμετωπίζεται ένα τέτοιο υλικό σε έναν φωνονικό υπολογισμό, δεν είναι απαραίτητα μια τετριμμένη διαδικασία.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα - Προοπτικές

Συμπεράσματα

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, γίνεται χρήση του υπολογιστικού πακέτου Wien2KTM, ενός δημοφιλούς προγράμματος υπολογισμού κρυσταλλικών ιδιοτήτων, βασισμένο στη μέθοδο LAPW+LO. Συγκεκριμένα μελετήθηκε το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) για τιμές του $x = 0, 1/2, 1$. Στο πλαίσιο των υπολογισμών αυτών μελετήθηκαν θέματα ηλεκτρονιακής δομής, Βαθμίδας Ηλεκτρικού Πεδίου (EFG) και τέλος, έγινε μελέτη φωνονικών χαρακτηριστικών. Παρατηρήθηκε καλή συμφωνία τόσο με θεωρητικά αποτελέσματα αντίστοιχων υπολογισμών, όσο και με τα όποια πειραματικά δεδομένα βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Υπήρξαν κάποιες διαφοροποιήσεις μεταξύ πειράματος και θεωρητικού υπολογισμού, με πιο χαρακτηριστικό τη βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου του Cu2 σε όλα τα x για τα οποία εκτελέστηκε ο υπολογισμός, όπου πάντα υπολογιζόταν μειωμένη κατά ένα παράγοντα περίπου δύο. Αυτή η διαφοροποίηση αναπαράχθηκε επιτυχώς αντανακλώντας την ορθή εκτέλεση των υπολογισμών στο πλαίσιο της σύγκρισης με δημοσιευμένα δεδομένα. Προχωρώντας όμως ένα βήμα παραπέρα, παρατηρήσαμε ότι η εφαρμογή της διόρθωσης με το παράγοντα Hubbard στο αντισιδηρομαγνητικό $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ έδωσε αποτελέσματα πλησιέστερα στα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, κατά την εκτέλεση των φωνονικών υπολογισμών αναπτύχθηκε ένα πρωτόκολλο υπολογισμού σε συνδυασμό με το κώδικα Phonopy. Βάσει αυτού γράφτηκε πηγαίος κώδικας (script) ο οποίος παρατίθεται παρακάτω και αυτοματοποιεί κατά μεγάλο βαθμό αυτή τη χρονοβόρα και ευπαθή σε ανθρώπινα λάθη διαδικασία. Εντός αυτού περιέχεται τεχνική μείωσης του χρόνου υπολογισμού η οποία δεν εντοπίστηκε στη διαθέσιμη βιβλιογραφία, ως εκ τούτου δύναται να χαρακτηριστεί πρωτότυπη. Εξετάστηκε τόσο στο υπό μελέτη υλι-

κό, όσο και σε έναν υπολογισμό μεγαλύτερης κλίμακας και τα πρώτα στοιχεία δίνουν μείωση στο χρόνο υπολογισμού της τάξης του 50% .

Προοπτικές

Οι δυνατότητες του υπολογιστικού πακέτου Wien2K™ σαφώς και δεν εξαντλούνται σε υπολογισμούς βαθμίδας πεδίου ή μελέτη ενεργειακών ζωνών. Ενώ η αναπαραγωγή δημοσιευμένων δεδομένων δεν αποτελεί κάποιο πρωτότυπο υλικό, η διόρθωση στον Cu2 οδήγησε σε κάποια ενδιαφέροντα υπολογιστικά δεδομένα, πλησιέστερα στο πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό από μόνο του αποτελεί ένα έναυσμα για περαιτέρω ερευνητική εργασία πάνω στο μοντέλο το οποίο αντιμετωπίζεται το εν λόγω υλικό.

Ο πηγαίος κώδικας που γράφτηκε είναι ένα έργο υπό εξέλιξη. Αναπτύχθηκε στο βαθμό που να καλύπτει τις ανάγκες τις παρούσας μεταπτυχιακής και αποτελεί ένα σημαντικό αρχικό βήμα για την εξέλιξή του τόσο σε θέμα λειτουργικότητας όσο και σε θέμα λειτουργιών. Επίσης, τα πρώτα δεδομένα της τεχνικής μείωσης χρόνου είναι αρκετά ενθαρρυντικά, χωρίς όμως να σημαίνει ότι είναι μια τεχνική που έχει δοκιμαστεί στα όρια της. Είναι επιβεβλημένες εκτενέστερες δοκιμές σε πιο ακριβείς υπολογισμούς έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί ο βελτιωτικός της χαρακτήρας.

Η πιο προφανής προοπτική για οποιοδήποτε αποτέλεσμα υπολογισμού είναι η εκτέλεση αυτού με πιο αυστηρά κριτήρια σύγκλισης, περισσότερα k -σημεία και γενικότερα οτιδήποτε μπορεί να οδηγήσει σε έναν πιο ακριβή υπολογισμό. Δεδομένης της δυνατότητας εκτέλεσης του προγράμματος σε παραπάνω από έναν υπολογιστές είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς την τάξη ακρίβειας που μπορεί να επιτευχθεί, αλλά και τις δυνατότητες που ανοίγονται.

Παράρτημα Α΄

Εγκατάσταση του προγράμματος Wien2K™

Το παρόν κείμενο αποτελεί τον οδηγό εγκατάστασης του προγράμματος Wien2K™ έκδοσης 13.1 σε περιβάλλον Linux και πιο συγκεκριμένα στη διανομή **Ubuntu 12.04 LTS - 64bit**. Ο λόγος που έχει επιλεχθεί η παρούσα διανομή είναι εκείνη για την οποία παρέχεται Υποστήριξη Μακράς Διάρκειας (Long Term Support). Οι μεταγλωττιστές (compilers) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι μη-εμπορικές εκδόσεις από την Intel™ των C++ και Fortran, έκδοσης **11.1**. Παρόλο που έχουν βγει νεότερες εκδόσεις των μεταγλωττιστών αυτών, συνιστάται η χρήση των συγκεκριμένων εκδόσεων, καθώς η συγκεκριμένη έκδοση Wien2K™ έχει έτοιμες ρυθμίσεις για αυτούς.

Οι οδηγίες θα βασιστούν σε καινούργια (“φρέσκια”) εγκατάσταση λειτουργικού, θεωρώντας ότι δεν υπάρχει κάτι προ-εγκατεστημένο. Στις παρακάτω οδηγίες θεωρούμε ότι ο χρήστης έχει μια καινούργια εγκατάσταση των Ubuntu 12.04, είτε με τη μορφή κανονικής εγκατάστασης, είτε με τη μορφή Virtual Machine. Όπου υπάρχει διαφοροποίηση, θα υπάρχει και μια σχετική υποσημείωση. Οι διαδικασίες προετοιμασίας και εγκατάστασης γίνονται σε μεγάλο βαθμό μέσω του τερματικού (Γραμμή Εντολών), το οποίο μπορεί ο χρήστης να καλέσει με την συντόμευση Ctrl+Alt+T¹.

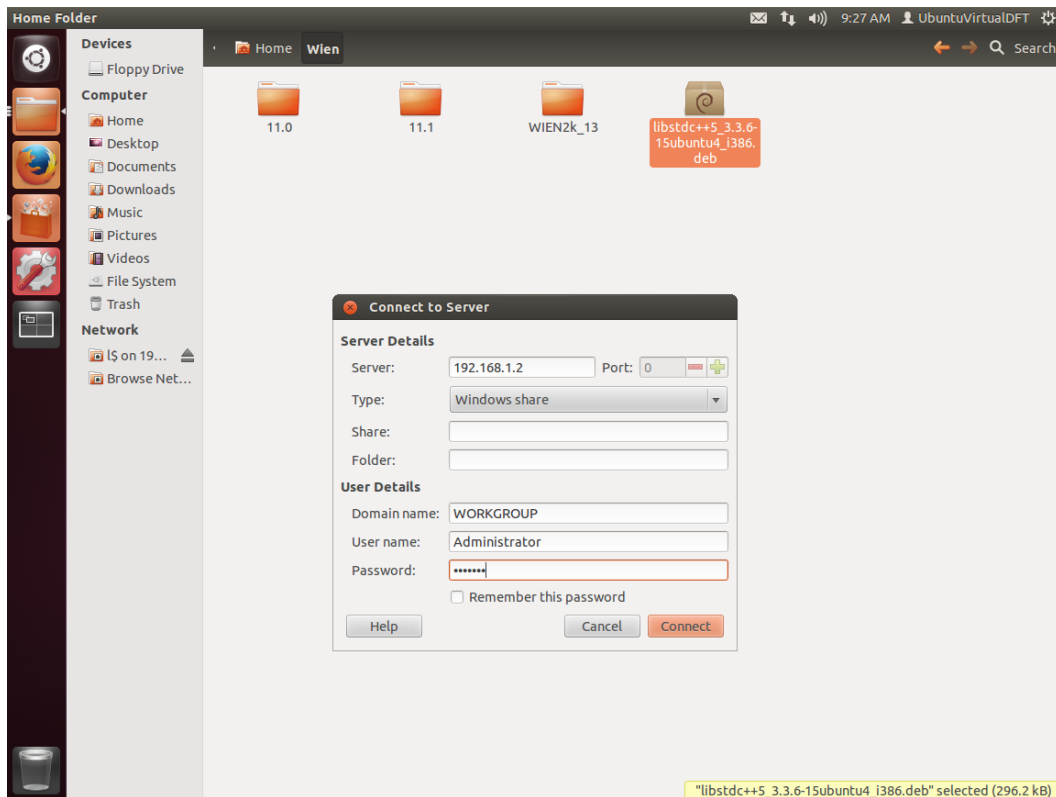
Προτού ξεκινήσει ο χρήστης την οποιαδήποτε διαδικασία, καλό είναι να αποθηκεύσει σε ένα υποφάκελο, στο /home του υπολογιστή του, όλα τα απαραίτητα αρχεία, τα οποία είναι:

1. Wien2K™, κατά προτίμηση τελευταία έκδοση, είτε με τη μορφή *.tar, είτε σε ανεπτυγμένο φάκελο.

¹Διανομή Ubuntu

2. Οι απαραίτητοι Compilers της Fortran και της C++, έκδοσης 11.1, με τις άδειές τους.
3. Το αρχείο libstdc++5_3.3.6-20 lucid1_i386.deb, το οποίο είναι απαραίτητο για τις εγκαταστάσεις των Compilers.

Αν η εγκατάσταση γίνεται σε φυσικό υπολογιστή, τότε ο χρήστης μπορεί να αντιγράψει τα αρχεία από ένα flash drive. Στη περίπτωση που το στήσιμο του προγράμματος γίνεται σε Virtual Machine, τότε ο συνήθης τρόπος είναι να τοποθετηθούν τα αρχεία σε ένα Κοινό Φάκελο (Shared Folder) του host υπολογιστή και μέσω δικτύου να τα αντιγράψει στη ζητούμενη τοποθεσία(σχ Α΄.1).



Σχήμα Α΄.1: Σύνδεση στον απομακρυσμένο υπολογιστή.

Α.1 Προετοιμασία Υπολογιστή

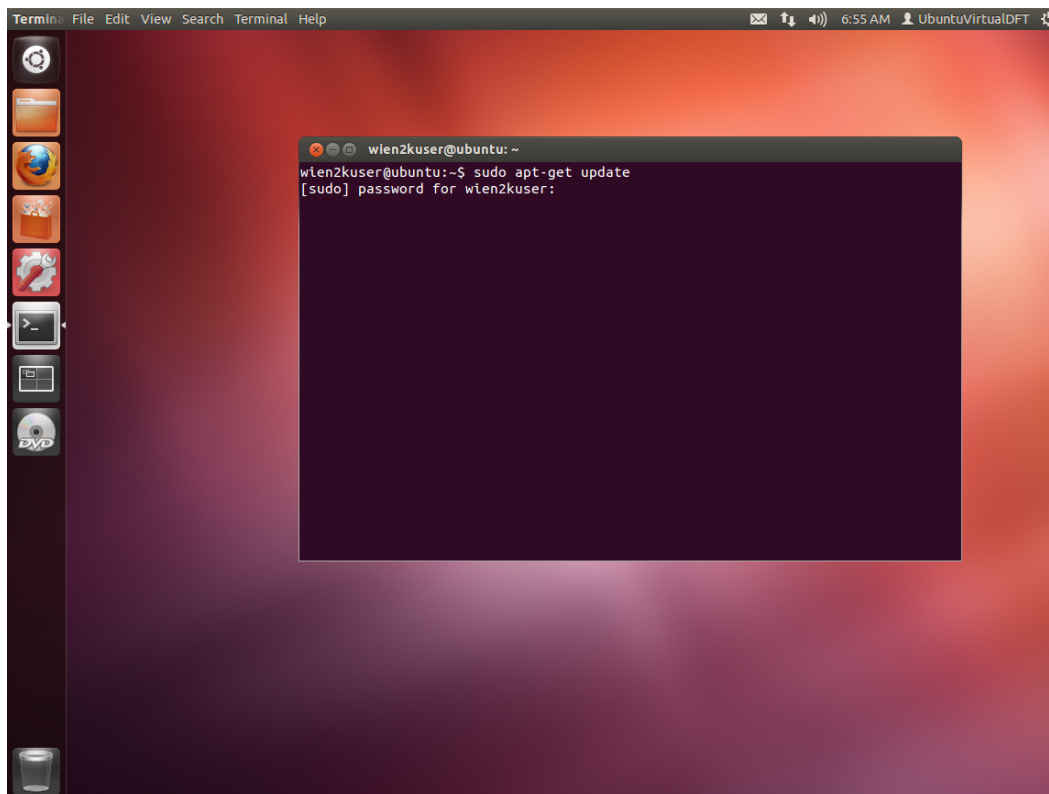
Αυτόματες εγκαταστάσεις

Αρχικά φροντίζουμε να έχουν γίνει όλες οι ενημερώσεις μέσω του Update Manager. Σε περίπτωση που το γραφικό περιβάλλον των Ubuntu (Unity) αποτελεί πρόβλημα για το χρήστη, μπορεί εύκολα να γυρίσει στο κλασικό Gnome δίνοντας τις εντολές:

```
sudo apt-get install gdm gnome-shell
```

```
sudo apt-get remove unity unity-2d
```

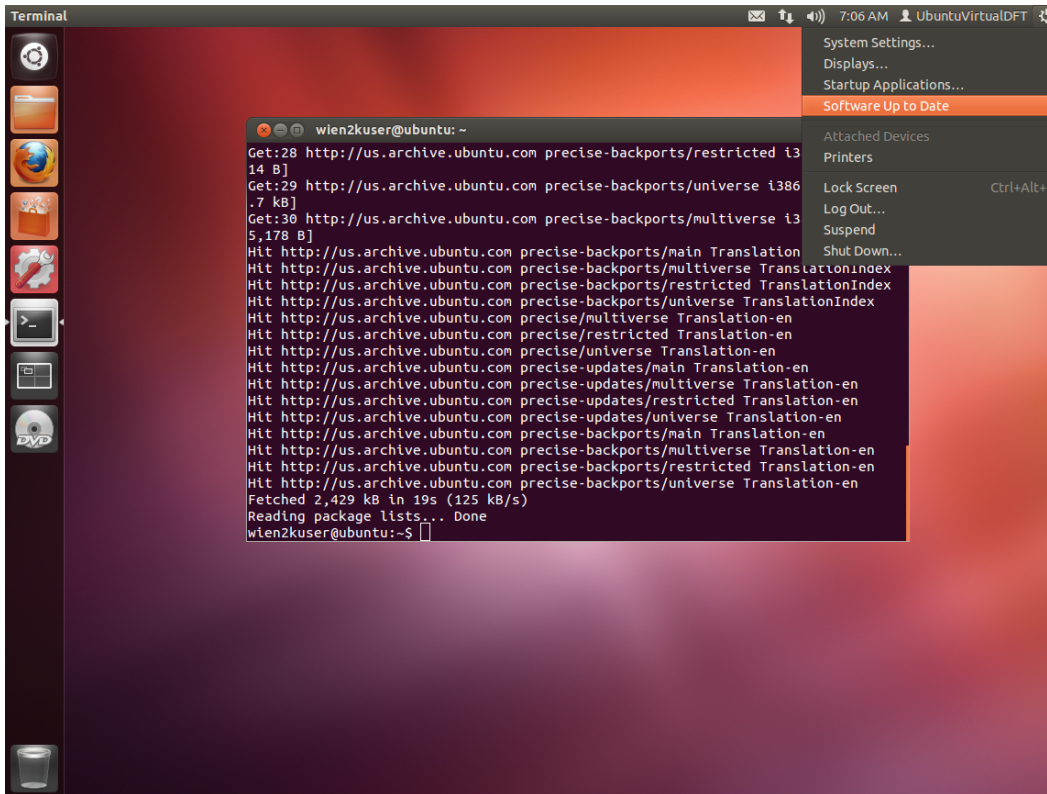
Στη συνέχεια, κάνοντας επανεκκίνηση, μπορεί να επιλέξει γραφικό περι-



Σχήμα Α.2: Updating the system.

βάλλον κατά την είσοδό του στο λειτουργικό. Παρόλα αυτά συνίσταται να παραμείνει στο περιβάλλον που έρχεται εξ' ορισμού, για την αποφυγή προβλημάτων. Τρέχοντας στο τερματικό την εντολή `sudo apt-get update` το λειτουργικό σύστημα ανανεώνει τη λίστα των διαθέσιμων αναβαθμίσεων και στη

συνέχεια, χρησιμοποιώντας τη κατάλληλη εντολή όπως φαίνεται στο σχ. Α.3, να ξεκινήσει τη διαδικασία αναβάθμισης. Στην διαδικασία αναβάθμισης, καλό είναι να προσέχουμε τη λίστα με τις αναβαθμίσεις αφενός, αφετέρου να γίνεται σχετικά τακτικά κατά τη διάρκεια της εγκατάστασης.



```
wien2kuser@ubuntu: ~  
Get:28 http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/restricted i3  
14 B]  
Get:29 http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/universe i386  
.7 kB]  
Get:30 http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/multiverse i3  
5,178 B]  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/main Translation-  
en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/multiverse TranslationIndex  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/restricted TranslationIndex  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/universe TranslationIndex  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise/multiverse Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise/restricted Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise/universe Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-updates/main Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-updates/multiverse Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-updates/restricted Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-updates/universe Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/main Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/multiverse Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/restricted Translation-en  
Hit http://us.archive.ubuntu.com precise-backports/universe Translation-en  
Fetched 2,429 kB in 19s (125 kB/s)  
Reading package lists... Done  
wien2kuser@ubuntu:~$
```

Σχήμα Α.3: Update του συστήματος με τη χρήση του γραφικού περιβάλλοντος

Το επόμενο βήμα είναι η εγκατάσταση των αναγκαίων για τους μεταγλωττιστές αρχείων, με τη χρήση της εντολής:

```
sudo apt-get install build-essential rpm liblapack-dev libblas-dev openjdk-6-jre-headless gcc-multilib csh gnuplot xcrysden gedit libstdc++5 libreoffice
```

όπως φαίνεται και στο σχ. Α.4

Θεωρούμε δεδομένο ότι, πριν από την εντολή αυτή, πρέπει να έχει γίνει μια σχετική ενημέρωση των repositories, έτσι ώστε να κατέβουν όλα τα απαραίτητα πακέτα. Αυτό μπορεί να γίνει με την εντολή **sudo apt-get update**, όπως στο σχ. Α.2.

χρησιμοποιούνται στο παρόν ζητούν τη συγκεκριμένη έκδοση της C++ Standard Library, η οποία όμως πλέον δεν υποστηρίζεται. Η εντολή στο τερματικό απλά δημιουργεί ένα σύνδεσμο της, ακριβώς εκεί που θα τη ψάξει ο μεταγλωττιστής.

Εγκατάσταση Μεταγλωττιστών

Μεταφέρουμε τα συμπιεσμένα αρχεία των μεταγλωττιστών στο σύστημά μας, σε μια τοποθεσία που να βολεύει, πχ. ένα φάκελο με την ονομασία Compilers στο home folder. Είναι προτιμητέο να βάλουμε το σύστημά μας να κάνει την αποσυμπίεση των αρχείων καθώς εξασφαλίζουμε ότι δε θα υπάρξει πρόβλημα με τα δικαιώματα χρήστη στα αρχεία μας. Στο γραφικό περιβάλλον, κάνουμε την αποσυμπίεση, και στη συνέχεια μπαίνουμε σε κάθε φάκελο και τρέχουμε το αρχείο install.sh μέσω του τερματικού.

Προσοχή: Φροντίζουμε οι Fortran και C++ να είναι από κοινή διανομή, αλλιώς τους εγκαθιστούμε σε διαφορετικές τοποθεσίες. Οι 11.1 που χρησιμοποιούνται είναι κοινή έκδοση (080), οπότε δεν τίθεται τέτοιο ζήτημα. Επίσης περιλαμβάνουν και την απαραίτητη MKL™.

Εγκατάσταση Fortran 11.1

Η εγκατάσταση και των δύο μεταγλωττιστών γίνεται μέσω τερματικού. Ανοίγουμε το τερματικό και μπαίνουμε στο κατάλληλο directory, όπου έχουμε το φάκελο της Fortran.

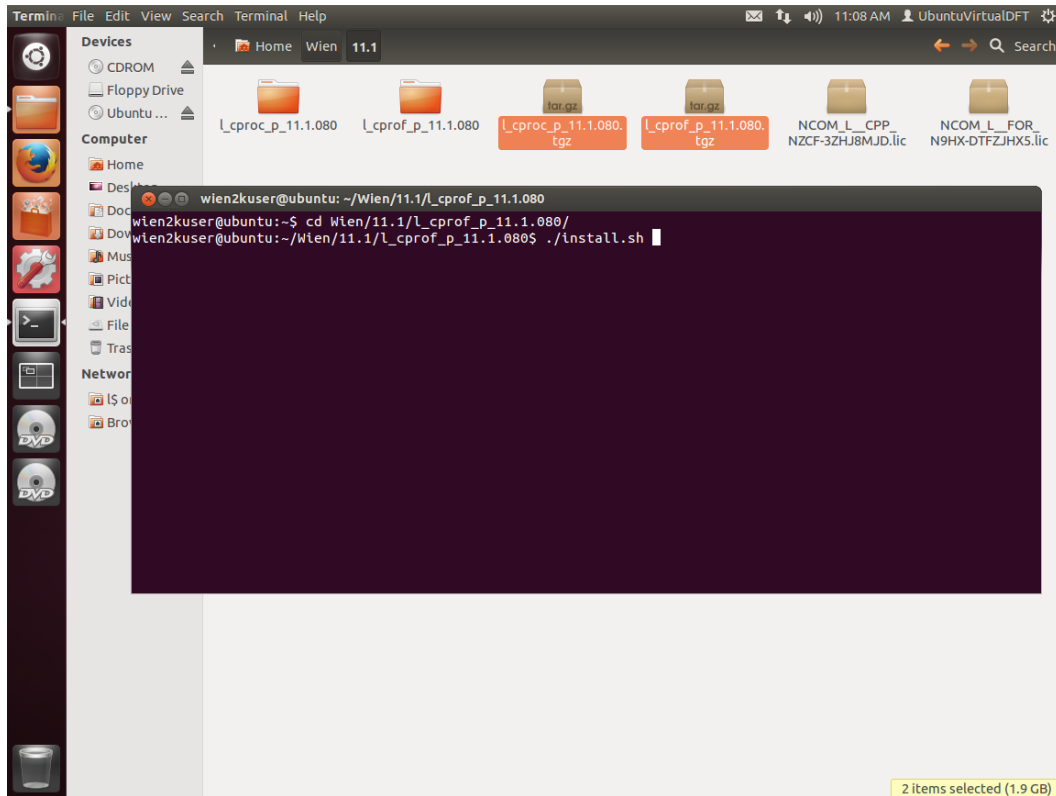
Πηγαίνουμε στον υποφάκελο που περιλαμβάνει τη Fortran ³ και δίνουμε την εντολή

```
./install.sh
```

όπως φαίνεται και στο σχ. Α΄.5. Το σύστημα θα ξεκινήσει την εγκατάσταση της Fortran.

1. Επιλέγουμε τη 2^η επιλογή, Install to root for system wide access for all users using sudo priveleges και όχι το προεπιλεγμένο, καθώς απαιτεί ένα password που δεν είναι γνωστό στο χρήστη και δεν υπάρχει λόγος.
2. Προχωράμε στο τέλος των όρων χρήσης και στο τέλος πληκτρολογούμε τη λέξη accept.
3. Επιλέγουμε την 1^η επιλογή “I want to activate and install my product.” όπου μας ζητάει το σειριακό αριθμό. Πηγαίνουμε στο φάκελο με τους

³Είναι αυτός με το cprof για τη Fortran



Σχήμα Α.5: Εγκατάσταση της Fortran.

μεταγλωττιστές, όπου και έχει δύο αρχεία με τη κατάληξη *.lic και αντιγράφουμε το μέρος που μας ενδιαφέρει. Για παράδειγμα για τη Fortran είναι το αρχείο με τίτλο NCOM_L_FOR_N9HX-DTFZJHX5.lic από το οποίο αντιγράφουμε το N9HX-DTFZJHX5 και το κάνουμε επικόλληση⁴ στο τερματικό.

4. Επιλέγουμε την 1^η επιλογή, “typical install” και σε αυτό το σημείο, κάνει έλεγχο των προαπαιτούμενων. Αν όλα τα προηγούμενα βήματα της προετοιμασίας έχουν γίνει σωστά, τότε το πιθανότερο είναι να εμφανίσει κάποια optional προαπαιτούμενα, τα οποία δεν μας ενδιαφέρουν.
5. Στην τελευταία επιλογή, επιλέγουμε πάλι την 1^η επιλογή και σημειώνουμε τον υποφάκελο που έγινε η εγκατάσταση, ο οποίος λογικά είναι ο /opt/intel/Compiler/11.1/080

⁴Υπενθυμίζουμε ότι η επικόλληση στα Ubuntu γίνεται με το μεσαίο κουμπί του ποντικιού. Αν δεν είναι διαθέσιμο, πληκτρολογούμε το σειριακό αριθμό.

Εγκατάσταση C++ 11.1

Η διαδικασία είναι πανομοιότυπη, με τη διαφορά ότι στο 3^ο βήμα, καθώς έχουμε τις προεπιλεγμένες επιλογές, θα πέσει πάνω στην εγκατάσταση της Fortran. Παρόλα αυτά, μας λέει ότι εφόσον έχουμε Fortran και C++ από ίδια διανομή, όπως έχουμε φροντίσει, δεν θα υπάρξει πρόβλημα. Συνεχίζουμε κατά τα γνωστά, μέχρι να ολοκληρωθεί η εγκατάσταση.

Ρύθμιση του συστήματος για τους μεταγλωττιστές

Εφόσον γίνει η εγκατάσταση και δεν έχουν δημιουργηθεί προβλήματα πρέπει να βρεθεί τρόπος να αναγνωρίζεται από το σύστημα. Αυτό γίνεται με τη χρήση της εντολής:

```
sudo gedit5 /etc/ld.so.conf  
όπου στο αρχείο που θα ανοίξει συμπληρώνουμε στο τέλος τις εξής γραμμές:
```

```
/opt/intel/Compiler/11.1/080/lib/ia32  
/opt/intel/Compiler/11.1/080/mkl/lib/32
```

εφόσον φυσικά, έχουμε αφήσει τα default μονοπάτια στην εγκατάσταση των compilers. Σε κάθε άλλη περίπτωση, τροποποιούμε αναλόγως. Για καλό και για κακό, επιβεβαιώνουμε αυτά τα μονοπάτια. Με αυτό γνωρίζει ο υπολογιστής που είναι εγκατεστημένοι οι μεταγλωττιστές. Τελικό βήμα είναι να αναθέσουμε μια συγκεκριμένη εντολή σε κάθε έναν για να τους καλούμε. Για αυτό τρέχουμε στο τερματικό την εντολή:

```
sudo gedit /home/wien2kuser6/.bashrc
```

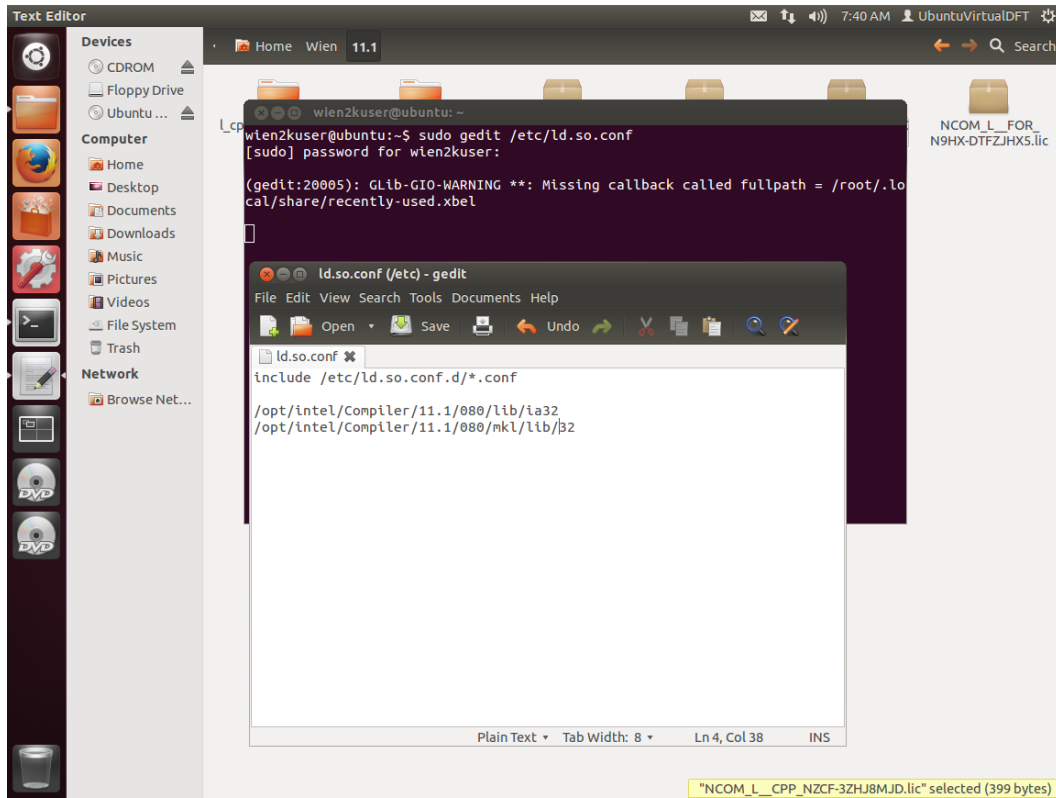
και προσθέτουμε στο τέλος τις εξής γραμμές, εφόσον έχουμε εγκαταστήσει τους μεταγλωττιστές στα συγκεκριμένα μονοπάτια:

```
source /opt/intel/Compiler/11.1/080/bin/iccvars.sh ia32  
source /opt/intel/Compiler/11.1/080/bin/fortvars.sh ia32
```

και τρέχουμε στο τερματικό την εντολή `source ~/.bashrc`.

⁵Υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει ο Gedit editor ως επεξεργαστής κειμένου. Ποικίλει από διανομή σε διανομή, φροντίζουμε να ξέρουμε ποιόν έχουμε.

⁶Το όνομα του χρήστη με το οποίο μπαίνουμε στον υπολογιστή



Σχήμα Α'.6: Ρύθμιση των μεταγλωττιστών

Τέλος, τρέχουμε στο τερματικό την εντολή(σχ. Α'.7)⁷

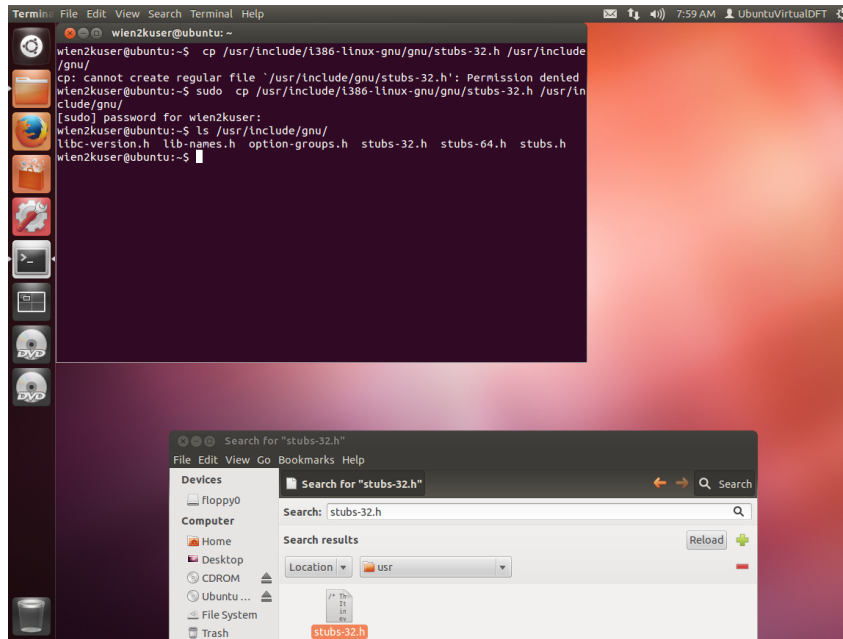
```
sudo cp /usr/include/i386-linux-gnu/gnu/stubs-32.h /usr/include/gnu-
/
```

Πληκτρολογούμε στο τερματικό τη λέξη ifort. Αν βρει την εντολή και ψάχνει ορίσματα, η εγκατάστασή τους έγινε σωστά. Δοκιμάζουμε και την εντολή icc και επιβεβαιώνουμε τη καλή λειτουργία των μεταγλωττιστών.

Α'.2 Εγκατάσταση του Wien2K™

Ανοίγουμε πάλι το τερματικό και πηγαίνουμε στο φάκελο που περιέχει είτε το *.rar αρχείο του Wien2K™, είτε στο φάκελο που δημιουργήθηκε κατά την

⁷Ενδέχεται να ποικίλει από διανομή σε διανομή, καλό θα ήταν να ψάξει ο χρήστης τους σωστούς φακέλους, και να τροποποιήσει τις εντολές αναλόγως.



Σχήμα Α'.7: Ρύθμιση βιβλιοθηκών για τους μεταγλωττιστές.

ανάπτυξη (extraction) του εν λόγω αρχείου. Δίνουμε τις παρακάτω εντολές:

```
tar -xvf Wien2k_13.tar8
gunzip *.gz
sudo chmod +x ./expand_lapw
./expand_lapw
```

Και ξεκινάει η εγκατάσταση του προγράμματος.

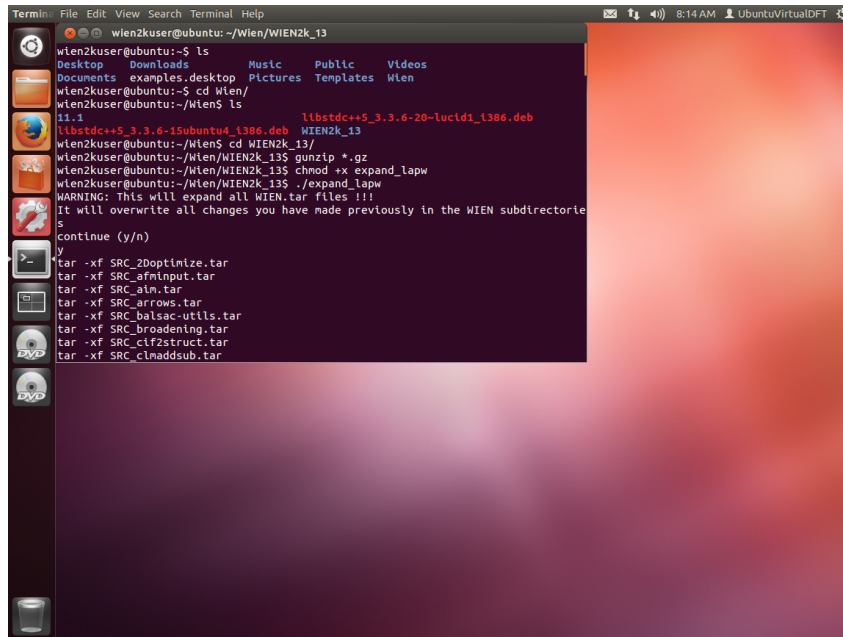
Για να ξεκινήσει η εγκατάσταση, δίνουμε την εντολή
`./siteconfig_lapw`

και προκύπτει η εισαγωγική οθόνη, όπως αυτή φαίνεται στο σχ.Α'.9

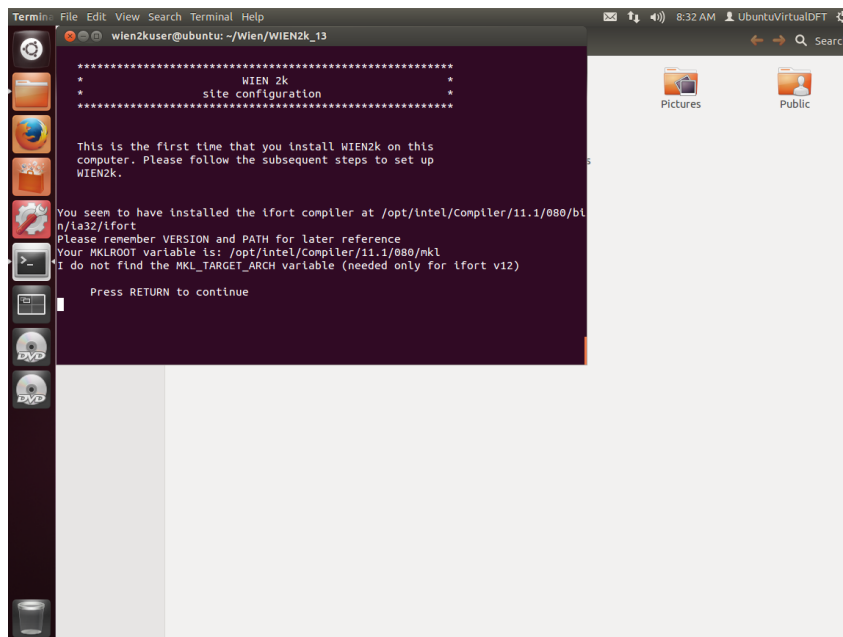
Στην αρχική οθόνη, ο χρήστης καλείται να επιλέξει το συνδυασμό λειτουργικού και μεταγλωττιστών που χρησιμοποιεί. Δεδομένου ότι οι μεταγλωττιστές έκδοσης 12.0 δε βρέθηκαν, εξηγείται η επιλογή των 11.1 για τη παρούσα έκδοση (13) του Wien2K™, που είχε αναφερθεί στην αρχή του παραρτήματος Α'. Προφανώς η επιλογή σε αυτό το υπομενού είναι η **K1**.

Στο επόμενο μενού, ο χρήστης καλείται να προσδιορίσει τους μεταγλωττι-

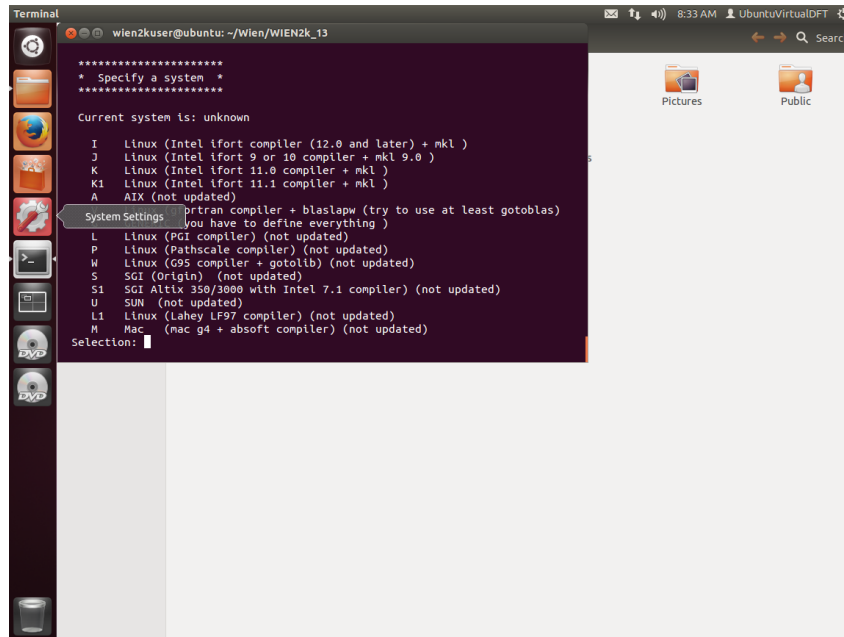
⁸Αν δεν έχουμε πειράξει το αρχικό *.rar, ή έχουμε αποκτήσει τα πακέτα ένα-ένα.



Σχήμα Α'8: Εγκατάσταση του Wien2K™.



Σχήμα Α'9: Ρύθμιση παραμέτρων για το Wien2K™.



Σχήμα Α.10: Προσδιορισμός συστήματος.

στές που θα χρησιμοποιήσει και ουσιαστικά προετοιμάστηκε ο υπολογιστής. Στον f90 μεταγλωττιστή, συμπληρώνουμε ifort, ενώ στον C δίνουμε icc.

Το επόμενο βήμα είναι το Compiler Options, το οποίο είναι ίσως το σημαντικότερο σκέλος αυτής της εγκατάστασης. Στο σχ. Α.11 μπορεί κανείς να δει τις επιθυμητές ρυθμίσεις στο κάτω μέρος της οθόνης.

Οι βασικές αλλαγές που πρέπει να έχει υπόψιν του ο χρήστης είναι οι εξής:

1. **Linker Flags** Αρχικά δίνουμε την εντολή “L” για να επεξεργαστούμε αυτό το πεδίο και στη συνέχεια δίνουμε το αντίστοιχο μονοπάτι της MKL βιβλιοθήκης, όπου στη περίπτωσή μας είναι
`-L/opt/intel/Compiler/11.1/080/mkl/lib/32 -pthread`
2. **R_LIB** Αυτό αποτελεί ένα πιο πολύπλοκο πεδίο και αποτελεί συνήθως το λόγο αποτυχημένης μεταγλώττισης των υποπρογραμμάτων του Wien2K™. Ο πιο ασφαλής τρόπος για τη σωστή συμπλήρωσή του είναι να ανοίξει ο χρήστης σε ένα ξεχωριστό παράθυρο τις βιβλιοθήκες της MKL και να κάνει μια νοητή αντιστοιχία μεταξύ των προτεινόμενων από το πρόγραμμα, εντοπίζοντας αυτές που τελικά θα χρειαστεί⁹. Για παράδειγμα η -

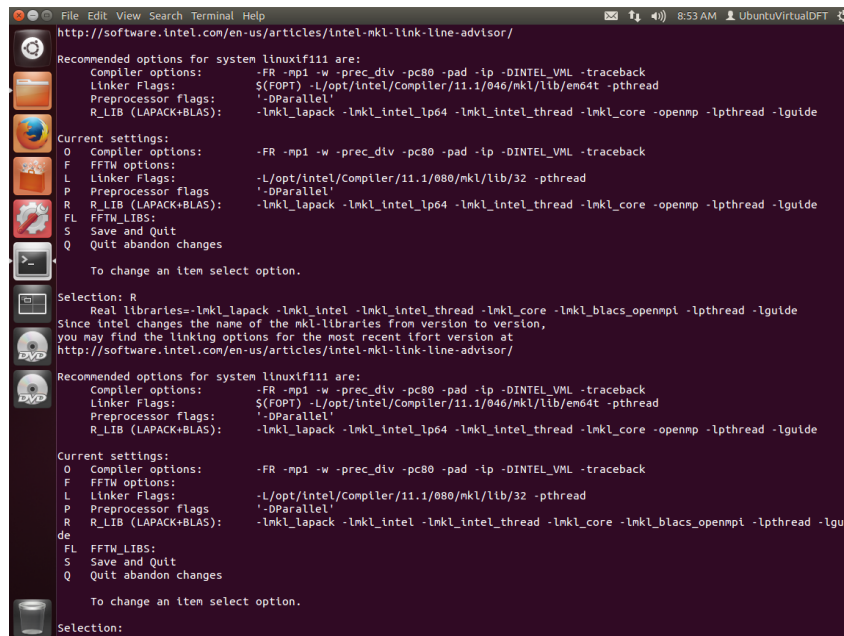
⁹Μια καλή ευκαιρία για πειραματισμό, αποτελούν οι LAPACK και BLAS που εγκαταστάθηκαν στην υποπαράγραφο Α.1. Δημιουργώντας τις κατάλληλες συντομεύσεις στον φάκελο της MKL, **λογικά**, θα μπορεί να τις καλέσει, και χρησιμοποιήσει.

lmkl_intel_lp64¹⁰ αντικαθίσταται από την -lmkl_intel.

Για να τις επιλέξουμε δίνουμε τη εντολή “R” και για την αποφυγή λαθών, τις πληκτρολογούμε μία προς μία. Στη παρούσα δοκιμαστική εγκατάσταση, οι βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: -lmkl_lapack -lmkl_intel -mkl_intel_thread -lmkl_core -lmkl_blacs_openmpi -lpthread -lguid.

3. **Preprocessor flags** το οποίο επιλέγεται με P και δίνουμε τη τιμή ‘’.

Ολοκληρώνοντας αυτή τη διαδικασία επιλέγουμε “S” για να αποθηκευτούν οι επιλογές μας και συνεχίζουμε τη διαδικασία.



Σχήμα Α.11: Επιλογές μεταγλωττιστών.

Στο Configure Parallel Execution επιλέγουμε y. Σε αυτό το σημείο ουσιαστικά διευκρινίζεται το αν θα τρέξουμε το πρόγραμμα σε έναν αυτόνομο υπολογιστή με πολλούς πυρήνες οι οποίοι “γράφουν” σε μια κοινή μνήμη (Shared Parallel Architecture on one single multi-core node). Στη συνέχεια μας δίνει την ευκαιρία να επιλέξουμε την εντολή που αναθέτει συγκεκριμένες διεργασίες σε συγκεκριμένου πυρήνες του συστήματος. Καθώς πρόκειται για εντολή του συστήματος και όχι του προγράμματος επιλέγουμε “N”, ώστε να

¹⁰Υπάρχει μια ασαφής υπόνοια για α σύστημα 64-bit. Λογικά, το Wien2K™ έχει έτοιμες επιλογές για 64-bit συστήματα, με πολύ υψηλότερες δυνατότητες σε μνήμη RAM.

μην πειραχθεί. Στη τελική ερώτηση δίνουμε την εντολή “n”, καθώς αφορά περιπτώσεις είτε με >16 πυρήνες, είτε κάποιου cluster υπολογιστών.

Στο Dimension Parameters αφήνουμε τα προεπιλεγμένα νούμερα και στο τέλος στην επιλογή της perl.

Σειρά έχει η ρύθμιση του προγράμματος για τον χρήστη. Αυτό γίνεται με την εντολή:

```
./userconfig_lapw
```

Αρχικά ζητάει επεξεργαστή κειμένου, με προτεινόμενο τον emacs. Καταχωρούμε τον επεξεργαστή της επιλογής μας και επιβεβαιώνουμε. Στη συνέχεια επιλέγουμε το σημείο Working Directory στο οποίο θα αποθηκεύονται τα αρχεία των υπολογισμών μας. Εδώ αποτελεί μια καλή ευκαιρία να επιλέξουμε έναν φάκελο ο οποίος να είναι πιο ασφαλής (Τακτικά backup, Cloud Storage, Network Storage) από πιθανά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν. Στο παρόν σύστημα επιλέχθηκε το μονοπάτι /media/Data/Dropbox/MasterThesis/Data/. Μετά επιλέγουμε το προεπιλεγμένο μονοπάτι για scratch directory, όπως και για πρόγραμμα ανάγνωσης *.pdf αρχείων.

Συνεχίζουμε και εφόσον δουλεύουμε σε αυτόνομο υπολογιστή επιλέγουμε να μην πειράζουμε τα αρχεία .rhosts. Και με αυτό το βήμα, πρακτικά, ο υπολογιστής είναι έτοιμος να ξεκινήσει τους υπολογισμούς, αφού τρέξουμε την εντολή

```
source /.bashrc
```

Πέρα όμως των προγραμμάτων και των ρυθμίσεων των υπολογισμών υπάρχει διαθέσιμο και ένα γραφικό περιβάλλον GUI με την ονομασία w2web. Για τη ρύθμισή του, αρκεί να τρέξουμε την εντολή:

```
./w2web
```

Αφού τη τρέξουμε, δίνουμε όνομα διαχειριστή και κωδικό. Επιλέγουμε όλα τα προεπιλεγμένα (7890, όνομα υπολογιστή, y). Μόλις γίνει αυτό ανοίγουμε έναν οποιοδήποτε περιηγητή διαδικτύου, και δίνουμε για διεύθυνση το εξής:

```
http://127.0.0.1:7890
```

ή

```
http://computer_name_over_network:7890
```

αν δουλεύουμε σε κάποιον υπολογιστή στο ίδιο τοπικό δίκτυο με τον υπολογιστή που έγινε η εγκατάσταση. Εφόσον όλα ολοκληρώθηκαν με επιτυχία, θα ανοίξει στον περιηγητή η μάσκα του Wien2k™.

Παράρτημα Β΄

Περιγραφή του Shell script που κατασκευάστηκε.

Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η εκτέλεση των φωνονικών υπολογισμών είναι μια ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία καθώς πρέπει να γίνουν υπολογισμοί για ένα πλήθος διαταραχών επί της αρχικής δομής, το πλήθος των οποίων είναι ευθέως ανάλογο του πλήθους των ατόμων της στοιχειομετρίας. Συνδυάζοντας αυτό με το γεγονός ότι ο κάθε υπολογισμός απαιτεί μια συγκεκριμένη προετοιμασία, κρίθηκε από πολύ νωρίς αναγκαία η θέσπιση ενός συγκεκριμένου πρωτοκόλλου εργασιών και η αυτοματοποίησή του. Αυτή η επιλογή συνεισφέρει με 2 βασικούς τρόπους σε αυτή τη κατηγορία υπολογισμών. Αφενός υπάρχει συγκεκριμένη ονοματολογία για κάθε αρχείο, και όλες οι πληροφορίες είναι ταξινομημένες. Αφετέρου, αποφεύγονται καθυστερήσεις στην εκτέλεση των υπολογισμών, καθώς δεν υπάρχει κάποια ανάγκη επιτήρησης των υπολογισμών. Όπως κάθε πρόγραμμα, αποτελεί μια διαδικασία η οποία πάντα χρήζει βελτιώσεων. Στο παρόν κεφάλαιο, θα αναπτυχθεί όλη η απαραίτητη πληροφορία που χρειάζεται ένας χρήστης του Wien2k™, καθώς και τα βήματα που πρέπει να ακολουθήσει, για εκτελέσει έναν ολοκληρωμένο φωνονικό υπολογισμό. Καθώς αποτέλεσε μια δουλειά που εξελισσόταν παράλληλα με τη συγγραφή της παρούσας μεταπτυχιακής, υπάρχουν στοιχεία που δε μπόρεσαν να συμπεριληφθούν, καθώς οποιαδήποτε προσθήκη σε έναν κώδικα, απαιτεί και ανάλογες δοκιμές, που δεν ήταν πάντα εφικτές. Υπό αυτό το πρίσμα, στο τέλος κάθε ενότητας θα καταγράφονται και ενδεχόμενες ιδέες σε αυτό το πρόγραμμα οι οποίες είτε δεν μπόρεσαν να υλοποιηθούν εγκαίρως, είτε να δοκιμαστούν αναλόγως.

Β.1 Περιγραφή της διαδικασίας φωνονικών υπολογισμών

Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Προτού παρατεθεί οποιοδήποτε σκέλος κώδικα, πρέπει ο χρήστης να έχει μια σαφή αντίληψη τόσο της ροής των διεργασιών που γίνονται καθώς και των παραμέτρων που πρέπει να έχει υπόψιν του. Όπως είχε αναφερθεί, σε κάθε φωνονικό υπολογισμό δεν χρησιμοποιείται η δομή όπως αυτή έχει βρεθεί από κάποια δημοσίευση. Αυτό που είναι απαραίτητο να γίνει είναι το “Energy/Force Minimization”. Κατά τον ορισμό, αυτό είναι μια διαδικασία στην οποία τροποποιούνται οι αποστάσεις των ατόμων μεταξύ τους με σκοπό να γίνει ελαχιστοποίηση των δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ τους ανά ζεύγη. Το Wien2k™ έχει έτοιμο πρόγραμμα για αυτή τη διαδικασία, το [mini.positions]. Υπενθυμίζεται εδώ ότι για την ομαλή εκτέλεσή του πρέπει να έχει ληφθεί υπόψιν, κατά την αρχικοποίηση των υπολογισμών, ότι οι ακτίνες RMTs των ατόμων δεν πρέπει να είναι εφαιπόμενες, καθώς τότε, σε οποιαδήποτε διορθωτική μετατόπιση προς κάποια χαμηλότερη ενέργεια, θα υπάρξει αλληλεπικάλυψη δημιουργώντας πρόβλημα στον υπολογισμό. Αντιθέτως, πρέπει να υπάρξει μια πρόβλεψη, και να επιλεγθούν 5-10% μικρότερες σφαίρες.

Από τη στιγμή που έχει γίνει σωστή προετοιμασία, ο χρήστης επιλέγει τα όρια σύγκλισης που επιθυμεί στο αρχείο case.inM¹. Στη συνέχεια, εκτελούνται αυτοσυνεπείς κύκλοι όπου στο πέρας έκαστου, η θεμελιώδης κυψελίδα υφίσταται μετατοπίσεις στα μη-ισοδύναμα άτομά της, πάντα λαμβάνοντας υπόψιν την συμμετρία που χαρακτηρίζει το κρύσταλλο. Δεδομένου ότι, στο τέλος κάθε κύκλου υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες τόσο για την ολική ενέργεια του συστήματος, όσο και για τις δυνάμεις που δέχεται κάθε άτομο δεν υπάρχουν δοκιμαστικά τρεξίματα. Όταν η μετρική των δυνάμεων πέσει κάτω από το όριο της σύγκλισης που έχει τεθεί, το πρόγραμμα σταματάει. Στο φάκελο του συγκεκριμένου session υπάρχουν n αρχεία της μορφής case_n.struct. Το μέγιστο n αντιστοιχεί στη τελευταία δομή που παρήγαγε το Wien2k™, και αποτελεί τη δομή η οποία θα χρησιμοποιηθεί για το φωνονικό υπολογισμό.

Προετοιμασία case.struct αρχείου

Λόγω του τρόπου λειτουργίας και της λογικής που διέπει Phonopy, το αρχείο που παράχθηκε στη παραπάνω διαδικασία δεν είναι κατάλληλο για απευθείας

¹Υπενθυμίζεται εδώ ότι στα Unix συστήματα, τα πεζά και τα κεφαλαία θεωρούνται διαφορετικοί χαρακτήρες.

χρήση. Ο λόγος είναι ότι στο αρχείο αυτό εμπεριέχεται ρητά η πληροφορία της Ομάδας Συμμετρίας του υλικού. Εάν το Phonopy μετατοπίσει ένα τυχαίο άτομο του υλικού, βάσει συμμετρίας, θα μετακινήσει ταυτόχρονα όλα τα ισοδύναμα αυτού άτομα, κάτι το οποίο πρέπει να αποφευχθεί. Έχοντας ως παράδειγμα το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, γνωρίζουμε ότι έχει 2 ισοδύναμα άτομα Βαρίου. Εάν κινηθεί το ένα αντισυμμετρικά από το άλλο, τότε δε θα μπορεί να υπάρξει επαρκής πληροφορία για τις μεταξύ τους δυνάμεις. Οπότε, σε αυτό το σημείο μεσολαβεί η παρασκευή μιας νέας δομής με Ομάδα Συμμετρίας “1”. Για να γίνει αυτό, γίνεται χρήση της εντολής supercell του Wien2k™ [14]. Με αυτή την εντολή παρασκευάζεται μια υπερκυψελίδα διαστάσεων $1 \times 1 \times 1$ και δομής P. Στη συνέχεια το Phonopy παίρνει αυτή την τελική πλέον δομή και παρασκευάζει τον απαραίτητο αριθμό των δομών που χρειάζεται. Στο πίνακα 4.3 μπορεί ο αναγνώστης να δει ενδεικτικά πλήθος παραγόμενων δομών. Κατά τη διαδικασία παρασκευής των δομών, πρέπει να επιλέξει το μέγεθος της υπερκυψελίδας που θα χρησιμοποιηθεί. Καθώς τα αποτελέσματα του Phonopy βασίζονται σε ζεύγη δυνάμεων, όσο μεγαλύτερη είναι η υπερκυψελίδα τόσο πιο αξιόπιστα είναι τα αποτελέσματα. Τα πλεονεκτήματα μεγαλύτερων υπερκυψελίδων έχουν ήδη συζητηθεί παραπάνω. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η επιβάρυνση του χρόνου υπολογισμού, συναρτήσει των απαραίτητων υπολογιστικών συστημάτων, καθώς και το γεγονός ότι ο υπολογισμός έχει ήδη επιβαρυνθεί από την έλλειψη οποιασδήποτε πράξης συμμετρίας.

Εκτέλεση των αυτοσυνεπών κύκλων

Αυτό είναι το σκέλος που αντιμετωπίστηκε εξ αρχής αυτοματοποιημένα. Εδώ, εκμεταλλευόμαστε ένα ισχυρό όπλο που έχει το Wien2k™, την δυνατότητα που έχει να εκτελείται μέσω τερματικού. Στην ουσία κάθε μια δομή αντιμετωπίζεται σαν ένα ξεχωριστό session υπολογισμών. Αυτό είναι μια λεπτομέρεια που σχετίζεται άμεσα και με την ονοματολογία των αρχείων καθώς, όπως θα επαναλάβουμε αργότερα, μια βασική συνθήκη για να εκτελεστεί το Wien2k™ είναι ότι το έкаστο case.struct αρχείο πρέπει να βρίσκεται σε ένα φάκελο με τίτλο case. Σε αυτό το σημείο ο χρήστης επιλέγει τις συνθήκες, όσο και τα κριτήρια σύγκλισης των υπολογισμών. Με εξαίρεση το μέγεθος της υπερκυψελίδας, εδώ ουσιαστικά γίνεται η επιλογή της ακρίβειας των υπολογισμών. Επίσης, είναι εφικτό να προστεθούν όλα τα διορθωτικά μοντέλα (Spin-polarized calculations, GGA+U, Spin-orbit interaction κλπ). Κατά αρχή, αποτελεί μια εύκολη διεργασία όπου απλά χρειάζονται να προστεθούν κάποια αρχεία και κάποια αντίστοιχα flags. Αυτό δεν έχει γίνει στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής, καθώς στα πλαίσια της αυτοματοποίησης, αυξάνονται πολύ οι απαιτήσεις σε χρόνους δοκιμών, χρόνους υπολογισμών και το θέμα πλέον κινείται εκτός

πλασιού μιας μεταπτυχιακής στη φυσική.

Ανάλυση αποτελεσμάτων

Με το πέρας των υπολογισμών έχει ολοκληρωθεί και η δημιουργία όλων των *.scf αρχείων, ένα για κάθε διαταραγμένη δομή. Με το που αυτά γίνουν διαθέσιμα τροφοδοτούνται πίσω στο Phonopy όπου γίνεται η απαραίτητη εξόρυξη δεδομένων και η επεξεργασία τους. Φυσικά σε αυτό το στάδιο το Phonopy χρειάζεται και κάποιες περαιτέρω πληροφορίες όπως το μέγεθος της υπερκυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για τους αυτοσυνεπείς κύκλους. Έχοντας αυτά και τις απαραίτητες οδηγίες, γίνεται ο απαραίτητος υπολογισμός και δίνονται οι ιδιοσυχνότητες για το ζητούμενο σημείο της Ζώνης Brillouin. Εφόσον έχουν καταχωρηθεί τα κατάλληλα δεδομένα, αυτές χωρίζονται στις αντίστοιχες αναπαραστάσεις, οπότε και είναι ευκολότερη η αξιολόγησή τους.

Β.2 Δομή αρχείων - Αρχική κατάσταση υπολογισμών

Η βασική ιδέα είναι να υπάρχει σαφήνεια στο τι βρίσκεται που. Αυτό που ισχύει για όλα τα προγράμματα-scripts είναι ότι είναι ευκολότερο να ρυθμιστούν, όσο εκτελούν εντολές εντός ενός συγκεκριμένου φακέλου, ή αλλιώς ενός Parent Folder. Στη συγκεκριμένη εργασία ο φάκελος αυτός ονομάστηκε “MyPhononCalcs”. Η τοποθεσία του φακέλου αυτού είναι εντελώς αδιάφορη παράλα αυτά ας έχει ο χρήστης υπόψιν του ότι θα καταλάβει σημαντικό χώρο στον εκάστοτε δίσκο. Αναφορικά, ο υπολογισμός του Sb_5O_7I , με τις 78 διαταραχές κατέλαβε συνολικό χώρο $\geq 100GB$ δεδομένων.

Πέρα από το φάκελο που αντιστοιχεί σε κάθε φωνονικό υπολογισμό, υπάρχει ο φάκελος “MyFiles”. Σε αυτό το φάκελο υπάρχουν όλα τα τυπικά αρχεία που θα χρειαστούν σε κάποιο βήμα του υπολογισμού. Αυτά είναι:

.machines Το .machines είναι το αρχείο το οποίο λέει στο Wien2k™ πόσοι επεξεργαστές είναι διαθέσιμοι για τον υπολογισμό, ή αλλιώς πόσα k -σημεία να υπολογίζονται ταυτόχρονα.

band.conf Το band.conf είναι ένα αρχείο το οποίο εμπεριέχει την απαραίτητη πληροφορία που χρειάζεται το Phonopy έτσι ώστε να εκτελέσει επιτυχώς την ανάλυση. Συγκεκριμένα:

(α) Έχει τη πληροφορία του μεγέθους της υπερκυψελίδας. Αυτή είναι μια πληροφορία η οποία μπορεί να μεταβάλλεται από υπολογισμό

σε υπολογισμό, αλλά για τη συνέπεια, στο πλαίσιο ενός συγκεκριμένου υλικού θεωρούμε ότι είναι κοινή πληροφορία για όλες τις διαταραγμένες δομές.

(β) Έχει τη πληροφορία του σημείου της Ζώνης Brillouin.

(γ) Έχει τη πληροφορία για το σχηματισμό του διαγράμματος διασποράς των φωνονίων (Phonon Dispersion).

Επίσης εντός του Parent Folder βρίσκονται και τα τρία script files τα οποία εκτελούν τις απαραίτητες για τους υπολογισμούς εντολές. Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής επιλέχθηκε επιτηδευμένα ο διαχωρισμός σε τρία στάδια κυρίως για την δυνατότητα να γίνονται οι απαραίτητες δοκιμές στο εκάστοτε μέρος των υπολογισμών, χωρίς να υπάρχει εξάρτηση από τα άλλα στάδια.

Έχοντας ολοκληρώσει την ιεραρχική δομή του Parent Folder, σημαντικό ρόλο έχει και ο τρόπος που αποθηκεύονται τα αρχεία μέσα στο φάκελο που αντιστοιχεί στον εκάστοτε υπολογισμό. Υπάρχουν συνολικά 4 κατηγορίες φακέλων:

Original Αυτός ο φάκελος περιέχει ένα μόνο πράγμα: Το αρχικό struct αρχείο. Ο λόγος που δημιουργήθηκε φάκελος, ήταν καθαρά για να προστατεύεται από διάφορες εντολές remove που μπορεί να έτρεχαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Έκτοτε έμεινε έτσι και σε περίπτωση που κάποιος θέλει να επαναλάβει τον υπολογισμό του, αρκεί να σβήσει όλα τα περιεχόμενα του φακέλου του υπολογισμού εκτός από αυτό το φάκελο.

Case-XXX Αυτοί οι φάκελοι περιέχουν ουσιαστικά την XXX διαταραγμένη δομή και εντός αυτών των φακέλων εκτελούνται οι υπολογισμοί για την εκάστοτε δομή. Η XXX αρίθμηση (πάντα τριψήφιο) επιβλήθηκε από το Phonopy.

Case-phonopyfiles Εδώ αποθηκεύονται οι διαταραγμένες δομές που παράγει αρχικά το Phonopy, μαζί με ένα βοηθητικό αρχείο disp.yaml το οποίο εμπεριέχει τη πληροφορία για τις μετατοπίσεις που εφαρμόστηκαν σε κάθε μια από τις διαταραγμένες δομές.

Case-results Τέλος, σε αυτό το φάκελο συγκεντρώνονται τα Case-XXX.scf αρχεία από κάθε υπολογισμό από τα οποία το Phonopy αντλεί την σχετική με τις δυνάμεις πληροφορία και να εξαγάγει τα αποτελέσματα.

Στο επόμενο μέρος θα γίνει αναλυτική περιγραφή των script files που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής, και παράλληλα θα αναπτυχθούν κάποιες βελτιώσεις που μπορούν να ενσωματωθούν. Προτού

προχωρήσουμε όμως σε αυτό το σκέλος, θα γίνει μια περιγραφή της κατάστασης που χρειάζεται το script file για να ξεκινήσουν.

Έστω ότι ο υπολογισμός που προετοιμάζεται αφορά το υλικό “material”. Στη λέξη αυτή μπορούμε να περιλαμβάνουμε ότι θέλουμε π.χ.: “YBCO65_32k_0.1fc”. Για να ξεκινήσει επιτυχώς ο υπολογισμός πρέπει στο Parent Folder να υπάρχει ένας φάκελος με όνομα “YBCO65_32k_0.1fc”. Εντός αυτού να υπάρχει ένας άλλος φάκελος με όνομα Original μέσα στον οποίο θα υπάρχει το αρχείο YBCO65_32k_0.1fc.struct . Προφανώς, αυτό είναι το αρχείο το οποίο παράχθηκε από τη διαδικασία [mini.positions] του προγράμματος Wien2k™. Όλες οι επόμενες διεργασίες περιλαμβάνονται στα script files.

B.3 Script A - Αρχικοποίηση υπολογισμών

Οι λειτουργίες αυτού του αρχείου αναλύθηκαν παραπάνω, σε αυτό το σημείο θα γίνει απλά περιγραφή των εντολών.

Περιγραφή

```
#!/bin/bash
```

```
#The necessary parameters are being inserted
```

```
echo "Please insert name of the material"
```

```
read material
```

```
cd $material
```

```
mkdir super
```

```
cp original/$material.struct super/$material.struct
```

```
cd super
```

```
x supercell
```

```
cp ${material}_super.struct ../$material.struct
```

```
cd ..
```

```
mkdir $material-phonopyfiles
```

```
cp $material.struct $material-phonopyfiles/$material.struct
```

```
cd $material-phonopyfiles
```

```
phonopy --wien2k -d --dim="2_1_1" -c $material.struct
```

```
cd ../..
```

Αρχικά ζητείται από το χρήστη το όνομα του υπολογισμού που θα εκτελεστεί. Όταν αυτό γίνει διαθέσιμο μπαίνει στο φάκελο που είναι ήδη δημιουργημένος για τον υπολογισμό. Εκεί κατασκευάζει τον κατάλληλο φάκελο για

την εκτέλεση του supercell όπου και το εκτελεί καλώντας το χρήση να εισαγάγει τις επιθυμητές τιμές. Στη συνέχεια παίρνει την υπερκυψελίδα που κατασκευάστηκε και τη τοποθετεί μέσα στο case folder με το κατάλληλο όνομα. Αφού γίνουν αυτά μπαίνει στο τελικό στάδιο. Κατασκευάζει το φάκελο material-phonopyfiles, τοποθετεί το τελικό αρχείο material.struct, και καλεί το Phonopy να σχηματίσει μια υπερκυψελίδα $2 \times 1 \times 1$, και να παράξει το απαραίτητο πλήθος δομών μαζί με τις ανάλογες διαταραχές στη δομή.

Μελλοντικές βελτιώσεις

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχουν κάποιες ελλείψεις και βελτιώσεις. Η προφανέστερη εξ αυτών είναι η χρήση ενός ενιαίου script για να μην χρειάζεται να δίνονται οι ίδιες εντολές κάθε φορά. Όσον αφορά το πρώτο script οι βασικές βελτιώσεις που θα χρειαζόντουσαν σε κάποιον που τρέχει τακτικά υπολογισμούς είναι τρεις:

1. Μια χρήσιμη βελτίωση θα ήταν να αποφεύγεται η προετοιμασία με τους φακέλους και να υπάρχει ένας φάκελος που να λειτουργεί σαν τράπεζα προετοιμασμένων δομών.
2. Στη παρούσα μορφή του η εκτέλεση του supercell είναι ορισμένη. Σε οποιαδήποτε δομή και να τρέξει, τα ορίσματα που απαιτεί έχουν συγκεκριμένες τιμές. Οπότε υπάρχει ένα ζήτημα για το πώς αυτό μπορεί να προσπεραστεί με αυτόματη τροφοδότηση αυτών και ίσως έναν έλεγχο.
3. Η τελευταία και πιο προφανής βελτίωση είναι να ορίζει ο χρήστης κάθε φορά το μέγεθος της υπερκυψελίδας και να μην έχει μια κλειδωμένη τιμή. Εδώ δεν τοποθετήθηκε αυτή η δυνατότητα εξαιτίας συγκεκριμένου υλικού και συγκεκριμένων υπολογιστικών πόρων.

B'4 Script B - Εκτέλεση υπολογισμών

Περιγραφή

Αυτό, αποτελεί και τη καρδιά των υπολογισμών. Λόγω όγκου θα αναλυθεί τμηματικά. Σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι η εκτέλεση του παρόντος script γίνεται με την εντολή `./MyscriptB | tee material.log` για να εξασφαλιστεί ότι το αντίστοιχο του STOUT του Wien2k™ θα είναι διαθέσιμο όχι μόνο κατά το πέρας αλλά και κατά τη διάρκεια του υπολογισμού.

```
#!/bin/bash
```

```

#The necessary parameters are being inserted
echo "Please insert name of the material"
read material
echo "Please insert number of displacements"
read COUNTER
#echo "Please input cut-off energy"
#read ECUT
echo "Please enter number of K-points"
read kpoints

cd $material

#Creation of necessary folders, and struct files
INT=1
while [ $INT -le $COUNTER ]; do
echo The counter is $INT
inputNo="${INT}"
while [[ $(echo -n $inputNo | wc -c) -lt 3 ]]
    do inputNo="0${inputNo}"; done
mkdir $material-$inputNo
cp ../myfiles/.machine* $material-$inputNo/
cp $material-phonopyfiles/$material.structS-$inputNo
    $material-$inputNo/$material-$inputNo.struct
let INT=INT+1
done

#Initialize calculations for all structures
INT=1
#correct form of numbering
while [ $INT -le $COUNTER ]; do
inputNo="${INT}"
while [[ $(echo -n $inputNo | wc -c) -lt 3 ]]
    do inputNo="0${inputNo}"; done
cd $material-$inputNo
echo "Structure No" $INT "is being initialized"
init_lapw -b -vxc 13 -red 0 -ecut -12 -numk $kpoints
echo "Structure No" $INT "is initialized"
cd ..
let INT=INT+1
done

```


Κάποιες εντολές παραποιήθηκαν χάριν της εμφάνισης. Αρχικά ζητούνται όπως και πριν κάποιες βασικές μεταβλητές. Πέραν του ονόματος ζητείται το πλήθος των μετατοπίσεων που παρήγαγε το Phonopy και επίσης μπορούν να εισαχθούν οι μεταβλητές E_{cut} , καθώς και το πλήθος των k -σημείων που θα χρησιμοποιηθούν στους αυτοσυνεπείς κύκλους.

Στη συνέχεια με τη χρήση ενός βρόγχου while δημιουργεί για κάθε διαταραχή έναν ξεχωριστό φάκελο, στον οποίο αντιγράφει το κατάλληλο αρχείο δομής με τη χρήση του κατάλληλου ονόματος καθώς και το αρχείο .machines το οποίο εξασφαλίζει την εκτέλεση του κύκλου με τη χρήση πολλών πυρήνων. Σε αυτό το σημείο, έχει ενσωματωθεί ένας εσωτερικός βρόγχος², ο οποίος φτιάχνει σωστά το τριπήφιο σκέλος της αρίθμησης των διαταραχών. Πλέον όλες οι δομές είναι έτοιμες για αρχικοποίηση η οποία και συμβαίνει για κάθε μια μέσω του τελευταίου βρόγχου με την εντολή `init_larw` και τα ανάλογα ορίσματα, στα οποία περιλαμβάνονται.

Προτού συνεχιστεί η περιγραφή του επόμενου μέρους υπάρχει ένα σοβαρό ζήτημα το οποίο πρέπει ο χρήστης να έχει υπόψιν του. Όπως είχε αναφερθεί στη παράγραφο 4.1 το Wien2kTM έχει ενσωματωμένους αλγόριθμους, οι οποίοι είναι σε θέση να συγκρίνουν τις Συμμετρικές Τοποθεσίες κάθε δομής, και να εντοπίζουν μια νέα Ομάδα Συμμετρίας για όποια δομή δεν έχει σαφώς ορισμένη. Ενώ αυτό είναι πολύ χρήσιμο στα πλαίσια ενός ηλεκτρονικού υπολογισμού, μπορεί να αποδειχθεί καταστροφικό σε έναν φωνονικό υπολογισμό δεδομένου ότι το Phonopy θεωρεί εξ ορισμού ότι ΔΕΝ υπάρχουν ισοδύναμα άτομα. Καθώς η διαδικασία της αρχικοποίησης είναι σχετικά σύντομη ($\approx 1 - 2$ λεπτά/δομή) είναι καλή στιγμή για το χρήστη να ελέγξει το `material.log` αρχείο του με μια `grep` εντολή, για να επιβεβαιώσει ότι όλες οι δομές έχουν διατηρήσει την Ομάδα Συμμετρίας. Αν για παράδειγμα στο $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ μια από τις προτεινόμενες παραμορφώσεις ήταν η κάθετη κίνηση ενός Ba, τότε υπάρχει σίγουρα μια ομάδα η οποία περιγράφει τη τετραγωνική συμμετρία του συστήματος. Η λύση όπως αυτή προτάθηκε στη mailing list του Wien2kTM είναι η εξής: Πρέπει μετά την εκτέλεση του supercell να δοθεί ένας αριθμός σε κάθε άτομο, ώστε να μη μπορεί να τα αναγνωρίσει το πρόγραμμα ως ισοδύναμα.

```
#Run calculations for all structures
INT=1
while [ $INT -le $COUNTER ]; do
    inputNo="{INT}"
#correct form of numbering
    while [[ $(echo -n $inputNo | wc -c) -lt 3 ]]
```

²Ευχαριστίες στη φοιτήτρια της σχολής Η.Μ.Μ.Υ Βίκυ Κοντουρά για τη παροχή του κώδικα.

```

                do inputNo="0${inputNo}"; done
#Insert procedure of copying the converged CLM_data
    if [ $INT -gt 1 ]
    then
        cp $material-001/$material-001.clmsum
        $material-$inputNo/$material-$inputNo.clmsum
        cp $material-001/new_super.clmsum
        $material-$inputNo/new_super.clmsum
    fi
#End of that
cd $material-$inputNo
#Insert procedure of extrapolation CLM_data
if [ $INT -gt 1 ]
    then
        echo "CLM_extrapolation_for_structure_no" $INT "is_running"
        clmextrapol_lapw
    fi
#End of that
echo "LAPW_procedure_for_structure_no" $INT "is_running"
run_lapw -p -it -i 100 -ec 0.001 -cc 0.001 -fc 0.1 -NI
echo "LAPW_procedure_for_structure_no" $INT "is_completed"
let INT=INT+1
cd ..
done

```

Αυτό το σκέλος είναι ένας τεράστιος βρόγχος ο οποίος εμπεριέχει μέσα άλλους μικρότερους. Αρχικά φτιάχνει το σωστό όνομα όπως χρειάζεται κάθε φορά. Στη συνέχεια ενσωματώνει την τεχνική μείωσης χρόνου που εφαρμόστηκε στη παρούσα μεταπτυχιακή: Για κάθε δομή η οποία δεν είναι η πρώτη, αντιγράφονται τα CLM δεδομένα από την πρώτη η οποία έχει συγκλίνει. Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου έχουν ήδη συζητηθεί και παρουσιαστεί στη παράγραφο 4.7. Στη συνέχεια δίνεται η εντολή για την εκτέλεση του αυτοσυνεπούς κύκλου. Εδώ κρίνεται αναγκαίο να γίνει μια περιγραφή των flags που παρουσιάζονται.

- p Είναι το flag το οποίο ενεργοποιεί τη παράλληλη επεξεργασία των k -σημείων.
- it Είναι το flag το οποίο ενεργοποιεί μια iterative διαδικασία διαγωνιοποίησης για την επίλυση των πινάκων, με αποδεδειγμένη μείωση του χρόνου επεξεργασίας.

- i Εδώ επιλέγεται ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων μέχρι τη σύγκλιση του συστήματος.
- ec,-cc,-fc Αυτά είναι τα κριτήρια σύγκλισης, τα οποία είναι με τη σειρά Energy Convergence, Electron Convergence και Force Convergence.
- NI Αυτό διασφαλίζει ότι σε περίπτωση επανάληψης του υπολογισμού με διαφορετικά κριτήρια σύγκλισης, θα διατηρηθούν τα απαραίτητα αρχεία, για να συνεχιστεί ο υπολογισμός, από το σημείο που είχε τελειώσει νωρίτερα.

Τελευταίο και σημαντικό μέρος αυτού του script είναι η συλλογή των αρχείων στον κατάλληλο φάκελο για επεξεργασία.

```
#Collect the necessary files. Working in material folder
mkdir $material-results
INT=1
while [ $INT -le $COUNTER ]; do
inputNo="{INT}"
while [[ $(echo -n $inputNo | wc -c) -lt 3 ]]
    do inputNo="0${inputNo}"
done
cp $material-$inputNo/$material-$inputNo.scf
$material-results/$material-$inputNo.scf
echo "SCF file no"$INT", is sent to post-process folder"
let INT=INT+1
done

cp original/$material.struct $material-results/$material.struct
echo "Original struct file is sent to post-process folder"

cp super/${material}_super.struct
$material-results/${material}_super.struct
echo "Original struct file is sent to post-process folder"

cp $material-phonopyfiles/disp.yaml $material-results/disp.yaml
echo "disp.yaml file is sent to post-process folder"

#perhaps an if statement, for proper band file choice.
cp ../myfiles/YBCO7.band.conf $material-results/band.conf
echo "band.conf file is sent to post-process folder"
```

Σε αυτό το σκέλος, απλά δημιουργείται ο φάκελος material-results, συλλέγονται τα απαραίτητα για το Phonopy αρχεία *.scf καθώς και όλα τα υπόλοιπα.

Μελλοντικές βελτιώσεις

Όπως πάντα, η πρώτη και σημαντική βελτίωση είναι η κατάλληλη παραμετροποίηση. Η δυνατότητα δηλαδή να επιλέγονται διαφορετικά κριτήρια σύγκλισης, πλήθη k -σημείων. Δεν είναι κάτι το δύσκολο, επειδή όμως το εύρος των υλικών που μελετήθηκαν ήταν περιορισμένο, δεν υπήρχε λόγος να ενσωματωθεί κάτι τέτοιο, Αυτό το οποίο χρήζει μελέτης και σίγουρα αλλαγής, είναι η εξασφάλιση ότι οι παραχθείσες δομές ικανοποιούν τα κριτήρια του Phonopy για σωστό υπολογισμό, ή έστω ένας έλεγχος για το αν κατασκευάστηκαν ορθά οι δομές χωρίς να έχουν ισοδύναμα άτομα. Από κει και πέρα, μια ενδιαφέρουσα ιδέα, είναι να ανεξαρτητοποιηθεί η αρχικοποίηση από τους υπολογισμούς, έτσι ώστε ο χρήστης να είναι σε θέση να τα εκτελεί κατά επιλογή, και με διαφορετικά κριτήρια κάθε φορά. Επίσης είχε υπάρξει μια δυσκολία στην αυτοματοποίηση του αρχείου *.log. Τέλος, είχε αναφερθεί στην παράγραφο 4.3 ότι μια πιθανή βελτίωση της μεθόδου αντιγραφής τροχιακών είναι να υπάρχει μια εκτέλεση του Wien2k™ σε μια αδιατάρακτη δομή, για την εξαγωγή βέλτιστων CLM δεδομένων. Προφανώς, εδώ είναι το σημείο που θα ενσωματωθεί αυτή η ιδέα, αλλά παραμένει ένα θέμα που ξεφεύγει από το πλαίσιο της βελτίωσης ενός script.

B.5 Script C - Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Περιγραφή

Το τελευταίο script είναι αυτό που κάνει και την ανάλυση. Το κυρίαρχο πλεονέκτημά του είναι ότι χρειάζεται ΜΟΝΟ το φάκελο των αποτελεσμάτων. Όπως και στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής είναι πολύ πιθανό οι υπολογισμοί να εκτελούνται σε κάποιον απομακρυσμένο υπολογιστή. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι ο συγκεκριμένος φάκελος περιλαμβάνει μόνο ascii αρχεία μικρού όγκου, οπότε εύκολα μετακινήσιμα, είναι κατανοητό το πλεονέκτημα που προσφέρεται.

```
#!/bin/bash
```

```
#The necessary parameters are being inserted  
echo "Please_insert_name_of_the_material"
```

```

read material
echo "Please_insert_number_of_displacements"
read COUNTER

cd $material

#create and run the phonopy command
INT=1
inputtext=""
while [ $INT -le $COUNTER ]; do
inputNo="$INT"
while [[ $(echo -n $inputNo | wc -c) -lt 3 ]]
do inputNo="0${inputNo}"; done
inputtext="$inputtext_.$material-$inputNo.scf"
let INT=INT+1
done
echo $inputtext

cd $material-results
phonopy --wien2k -f $inputtext
phonopy --wien2k -c ${material}_super.struct -p
band.conf --factor=114.9431082 -s > $material-irreps
grep Ag $material-irreps
#mv band.pdf $material-band.pdf
cd ..

```

Αρχικά, ζητούνται τα συνηθη στοιχεία. Στη συνέχεια, ακολουθεί ένας βρόγχος ο οποίος κατασκευάζει μια `string` μεταβλητή η οποία χρειάζεται για τη τελική εκτέλεση του Phonopy. Αφού αυτή ετοιμαστεί, τρέχουν δύο εντολές στο Phonopy. Η πρώτη υπολογίζει τα στοιχεία σύζευξης, ως αποτέλεσμα των υπολογισμών που έγιναν. Η δεύτερη είναι πιο πολύπλοκη. Καλούνται οι υπερκυψελίδα που παράχθηκε από το supercell, και το αρχείο `band.conf`. Αυτό που μπορεί να δημιουργήσει προβληματισμό είναι ο παράγοντας 114.9431082 που εισαγάγεται. Κανονικά, το Phonopy παράγει αποτελέσματα σε μονάδες THz. Η μετατροπή THz σε cm^{-1} έχει ένα συντελεστή περίπου 33. Διαβάζοντας όμως τις οδηγίες του Phonopy, βλέπει κανείς ότι όταν ο χρήστης δεν ορίζει παράγοντα, χρησιμοποιεί έναν δικό του συγκεκριμένο. Εάν ο χρήστης επιλέξει κάποιον δικό του, πρέπει να λάβει υπόψιν ότι παρακάμπτει τον αρχικό παράγοντα. Οπότε, ο παράγοντας 114.9431082 περιλαμβάνει τόσο την αρχική μετατροπή

σε THz όσο και τη μετέπειτα μετατροπή σε cm^{-1} . Τέλος, περιλαμβάνεται και μια τυπική εντολή `grep` για όσες αναπαραστάσεις ήταν Ag, καθώς αυτές αποτέλεσαν το βασικό ενδιαφέρον της παρούσας μεταπτυχιακής. Σαφώς, στο τελικό αρχείο `material-irreps` που παράγεται, είναι διαθέσιμες οι πληροφορίες για τις συχνότητες ταλάντωσης, και τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις στις οποίες αντιστοιχούν.

Μελλοντικές βελτιώσεις

Καθώς πρόκειται για το πρόγραμμα που κάνει την ανάλυση, τα βήματα είναι πολύ συγκεκριμένα. Δεν υπάρχει χώρος για βελτιώσεις. Παρόλα αυτά, ακριβώς επειδή τα βήματα είναι πολύ συγκεκριμένα, ο αναγνώστης πρέπει να λάβει υπόψιν του πως ότι τροποποιήσεις ή/και βελτιώσεις γίνουν στα προηγούμενα προγράμματα, θα έχουν άμεση σχέση με τα τελικά αποτελέσματα. Αν για παράδειγμα, γίνει αλλαγή στο πρώτο `script` και το μέγεθος της υπερκυψελίδας γίνει μεταβλητό, τότε το `band.conf` πρέπει να τροποποιηθεί αναλόγως.

Σε κάθε περίπτωση, το παρόν αποτελεί αφενός έναν οδηγό υπολογισμών για τις φωνονικές καταστάσεις των υλικών, αφετέρου, μια αρχή προς ένα πιο ολοκληρωμένο πρόγραμμα ικανό να διαχειριστεί και να απλοποιήσει αυτή τη σύνθετη και μη τετριμμένη διαδικασία υπολογισμών.

Παράρτημα Γ΄

Βιβλιογραφία

- [1] Peter M. W. Gill Density Functional Theory, Hartree-Fock and the Self-Consistent Field.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev. B*, 1964, **136**, 864-871.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys.Rev.* **140**, 4A
- [4] N.E.Bickers, Self-Consistent Many-Body Theory for Condensed Matter Systems, Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons, Springer, 2004
- [5] Hande Üstünel, Lecture notes on Principles of Density Functional Theory - Lecture XII, Exchange and Correlation
- [6] Ross David Adamson, PhD Thesis, Novel Methods for Large Molecules in Quantum Chemistry, 1999
- [7] Xin Xia, PhD Thesis, Computational Modelling Study of Yttria-stabilized Zirconia, 2010
- [8] Di Zhou, An introduction of Density Functional Theory and its application
- [9] C. K. Skylaris, Lecture notes on Density Functional Theory, Kohn-Sham DFT
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [11] Mike Finnis - Interatomic Forces in Condensed Matter, 2010, OUP Oxford

- [12] Robert Parr, Weitao Yang - Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, 1989, The international series of monographs on chemistry.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [14] Wien2K™, Users Guide v13.1, Vienna University of Technology, P.Blaha, K.Swartz, G.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luitz
- [15] D.Singh, L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method Second Edition, Springer, 2006
- [16] J.P.Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys.Rev. Volume **77**, n.18 (1996).
- [17] Zhigang Wu, R.E.Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, Phys.Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [18] Ann E. Mattsson, Rickard Armiento, Joachim Paier, Georg Kresse, John M. Wills and Thomas R. Mattsson, The AM05 density functional applied to solids, 2008, Journal of Chemical Physics, (128), 8, 084714.
- [19] Ν.Α.Πουλάκης, Διδακτορική Διατριβή, Φασματοσκοπική μελέτη Raman υπεραγωγών της σειράς YBCO, 1997.
- [20] Plakida N. M., High-Temperature Superconductivity, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
- [21] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBaCuO compound system at ambient pressure, Phys. Rev. Lett. **58** pp.908-910, 1987
- [22] <http://www.crystallography.net/1001452.html?cif=1001452>
- [23] Atsushi GOTO, Hiroshi YASUOKA and Yutaka UEDA, Carrier Concentration Dependence of the Spin Pseudo-Gap Behaviors in YBa₂Cu₃O_{6+x}, Journal of Physical Society of Japan Vol.65, No 9, September 1996, pp.3043-3048

- [24] G.M.Lopez, A.Filipetti, M.Mantega and V.Fiorentini, First-Principles Calculation of Electronic and Structural Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, 2010, Physical Review B **82**, 195122 (2010).
- [25] Danilo Puggioni, Alessio Filipetti and Vincenzo Fiorentini, Fermi-surface pockets in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$: Comparison of ab initio techniques, 2009, Physical Review B **79**, 064519 (2009).
- [26] I.S.Elifimov, G.A.Sawatzky and A.Damascelli, Theory of Fermi-surface pockets and correlation effects in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, 2008, Physical Review B **77**, 060504 (2008).
- [27] Hyungju Oh, Hyoung Joon Choi Steven G.Louie and Marvin L.Cohen, Fermi surfaces and quantum oscillations in the underdoped high- T_c superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 2011, Physical Review B **84**, 014518 (2011).
- [28] A. Carrington and E. A. Yelland, Band-structure calculations of Fermi-surface pockets in *ortho*-II $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Physical Review B **76**, 140508(R) (2007)
- [29] J.M.Tranquada, D.E.Cox, W.Kunnmann H.Moudden, G.Shirane, M.Suenaga and P.Zolliker, Neutron-Diffraction Determination of Antiferromagnetic Structure of Cu Ions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with $x = 0.0$ and $x = 0.15$, Physical Review Letters, Volume **60** No2 (1988)
- [30] C.Ambrosch-Draxl, P. Blaha and K. Schwarz, Electric-field gradient calculations for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, J.Phys.:Condens Matter **1** (1989) 4491-4496
- [31] K. Schwarz, P. Blaha and C.Ambrosch-Draxl, Charge Distribution and Electric-field gradient in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by Band Structure Calculations, International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium **24**, 339-347 (1990)
- [32] R.Abt R.Kouba and C.Ambrosch-Draxl, Electronic Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ compared to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, inis.iaea.org Ref.Num **29043396** (1995)
- [33] K. Schwarz, P. Blaha and C.Ambrosch-Draxl, Charge Distribution and Electric-field gradient in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Physical Review B, Volume **42**, Number 4 (1990)

- [34] K. Schwarz, P. Blaha and C.Ambrosch-Draxl, Electronic structure of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from LAPW band structure calculations, *J.Phys. Condensed Matter* **6** 2347 (1994)
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985)
- [36] First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures, Atsushi Togo, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka, *Phys. Rev. B*, **78**, 134106 (2008)
- [37] Robert Kouba and Claudia Ambrosch-Draxl, Investigation of Al \bar{g} phonons in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by means of linearized-augmented-plane-wave atomic-force calculations, *Phys. Rev. B* **56**, 14766 (1997)
- [38] W.E. Pickett, R.E.Cohen and H Krakauer, Precise band structure and Fermi-surface calculation for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Importance of three-dimensional dispersion, *Phys.Rev B Volume* **42**, Number 13 (1990)
- [39] S.Monastra, F.Manghi and C.Ambrosch-Draxl, Role of electron-electron correlation in the valence states of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Low energy excitations and Fermi surface, *Phys.Rev B Volume* **64**, 020507(R) (2001)
- [40] C.Ambrosch-Draxl, A.R.Kouba, E.Ya.Sherman, P.Knoll and M.Mayer, Raman scattering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: A comprehensive theoretical study in comparison with experiments, *Physical Review B*, Volume **65**, 064501, (2002)
- [41] J.Grybos, D.Hohlwien, Th.Zeiske, R.Sonntag, F.Kubanek, K.Eichhorn and Th.Wolf, Atomic displacements in the ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ by synchrotron X-ray diffraction, *Physica C* **220** (1994) 138-142
- [42] J.Grybos, D.Hohlwien and F.Kubanek, Disappearance of copper displacements in the 20K ortho-II structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ observed X-ray diffraction, *Physica C* **244** (1995) 349-356
- [43] M.N.Iliev, V.G.Hadjiev, S.Jandl, D.Le Boeuf, V.N.Popov, D.Bonn, R.Liang and W.N.Hardy, Raman study of the twin-free ortho-II $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ single crystals, *Phys.Rev. B* **77**, 174302 (2008)
- [44] R.Mankowsky, A.Subedi M.Först, S.O.Mariager, M.Chollet, H.T.Lemke, J.S.Robinson, J.M.Glownia, M.P.Minitti, A.Frano, M.Fechner, N.A.Spaldin, T.Loew, B.Keimer, A.Georges and A.Cavalleri, Nonlinear lattice dynamics as a basis for enhanced superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, *Nature* **516**, 71 (2014).

- [45] Andrea Damascelli, Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES, *Physica Scripta*. Vol. T109, 61– 74, 2004
- [46] Μαδέσης Ι. - Μελέτη του σιδηροελαστικού $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ με χρήση της φασματοσκοπίας Raman, Διπλωματική εργασία, Τομέας Φυσικής, Ε.Μ.Π., 2012
- [47] W.Prettl K.H.Rieder P.Nitsche - Raman scattering investigation of Ferrelastic $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ crystals