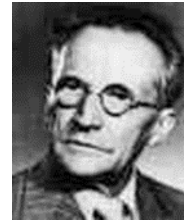


# Kvantová mechanika (z rychlíku)

## Stacionární Schrodingerova rovnice



$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Hamiltonián  
(operátor celkové energie)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Vlnová funkce popisující stav systému  
(není měřitelná)

## Dirac o kvantové teorii (1929)

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

**It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.**

# Kvantová mechanika (z rychlíku)

## Bornova-Oppenheimerova (adiabatická) aproximace

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

vzájemná interakce elektronů

operátor kinetické energie  
elektronů

interakce elektronů a jader

Hmotnost elektronů je o 3-4 řády menší, než hmotnost jader.

- Elektrony ve stacionárním stavu v poli jader.
- Pomalá změna polohy jader (klasické částice) představuje pro soustavu elektronů adiabatickou poruchu.
- Lze tedy studovat nejprve elektrony v poli nehybných jader a potom řešit problém pohybu jader v potenciálovém poli (zahrnující elektrony).
- **Nevýhoda:** nemožnost vysvětlit jevy související se vzájemnou interakcí elektronů a jader (rezistivita, supravodivost).

# Jednoelektronová aproximace (z rychlíku)

## Hartreeho – Fockova aproximace

$$[-\Delta - U(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) + W(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r})$$

(v Rytbergových jednotkách:  $2m_e = e^2/2 = \hbar = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$ )

$$U(r) = 2\sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}$$

$$V_e(\vec{r}) = \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \rho(\vec{r}') = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')$$



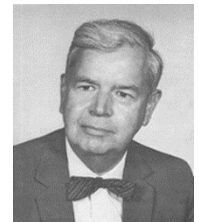
Douglas Hartree



Vladimir Fock

Pro homogení elektronový plyn  
o lokální hustotě  $\rho$

$$W(\vec{r}) = -6\alpha^3 \sqrt{\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r})}$$



John Slater



Hartreeho diferenciální analyzátor

iterativní řešení  
v self-konsistentním cyklu

# Teorie funkcionálu elektronové hustoty (z pendolína)

## Density Functional Theory – DFT

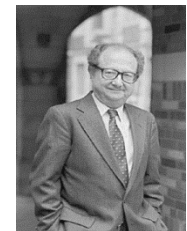
Teorie funkcionálu (elektronové) hustoty

### Hohenbergovy-Kohnovy teorémy

- **Existenční teorém:** pro libovolný systém interagujících elektronů je externí potenciál  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  jednoznačně určen elektronovou hustotou  $\rho(\mathbf{r})$
- **Variační princip** se týká minimalizace celkové energie mnohoelektronového systému změnami elektronové hustoty základního stavu. To znamená, že nemusíme řešit komplikovanou Schrödingerovu rovnici, ale pouze měníme  $\rho(\mathbf{r})$  nehledě na počet částic v systému, dokud nedosáhneme minima  $E(\rho)$ .



Walter Kohn  
1923 – 2016



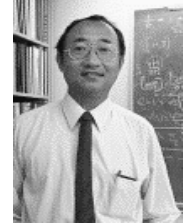
Pierre Hohenberg  
1934 – 2017

# Teorie funkcionálu elektronové hustoty (z pendolína)

jednoelektronový tzv. Kohnův - Shamův hamiltonián

$$H_s = [-\Delta + V_{ef}(\vec{r})]$$

Efektivní potenciál (zahrnuje i výměnnou a korelační energii)



Lu Jeu Sham

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(\vec{r})}$$

$E_{xc}$  funkcionál není znám – nutno jej aproximovat  
problém: DFT nemá vnitřní zdroje pro vytváření takových aproximací (LDA, GGA, ....)

- Byla publikována v Phys. Rev. 1964
- Šla zcela mimo hlavní proud
- Vyvolávala dojem, že jde o další kvaziklasický rozvoj v duchu zlepšeného Thomase-Fermiho přístupu
- Rozčílila všechny Slaterovy stoupence, protože trvala na jiném koeficientu pro výměnnou energii
- Odezva byla zpočátku chladná

# Teorie funkcionálu elektronové hustoty (z pendolína)

Z databáze WOS 23. 2. 2018

## **INHOMOGENEOUS ELECTRON GAS**

By: HOHENBERG, P; **KOHN, W**

PHYSICAL REVIEW B Volume: 136 Issue: 3B Pages: B864+ Published: 1964

Times Cited: **28,176**  
(from Web of Science  
Core Collection)

## **SELF-CONSISTENT EQUATIONS INCLUDING EXCHANGE AND CORRELATION EFFECTS**

By: **KOHN, W**; SHAM, LJ

PHYSICAL REVIEW Volume: 140 Issue: 4A Pages: 1133-& Published: 1965

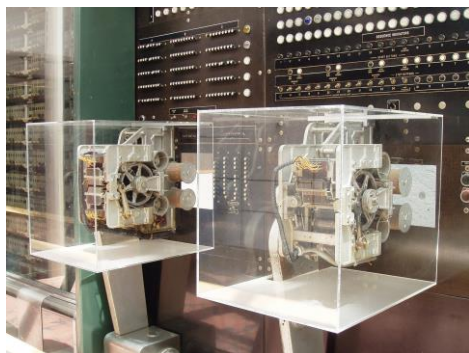
Times Cited: **34,043**  
(from Web of Science  
Core Collection)



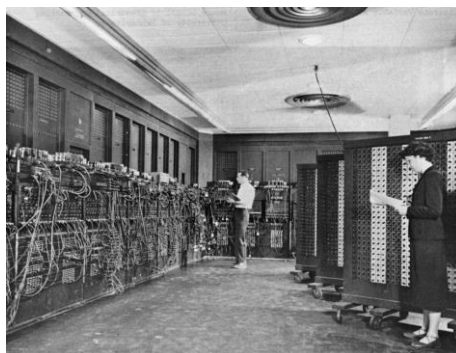
1998

# Výpočetní materiálová věda (chemie, fyzika PL)

40's

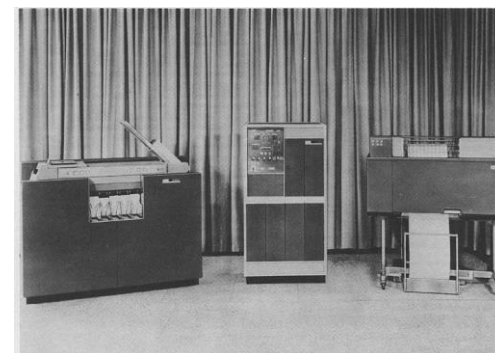


Harvard Mark 1



ENIAC

60's



IBM 1401

Nov 2017

Rank	Site	System	Cores	Rmax (TFlop/s)	Rpeak (TFlop/s)	Power (kW)
1	National Supercomputing Center in Wuxi China	Sunway TaihuLight - Sunway MPP, Sunway SW26010 260C 1.45GHz, Sunway NRCPC	10,649,600	93,014.6	125,435.9	15,371
87	IT4Innovations National Supercomputing Center, VSB-Technical University of Ostrava Czech Republic	Salomon - SGI ICE X, Xeon E5-2680v3 12C 2.5GHz, Infiniband FDR, Intel Xeon Phi 7120P HPE	76,896	1,457.7	2,011.6	4,806

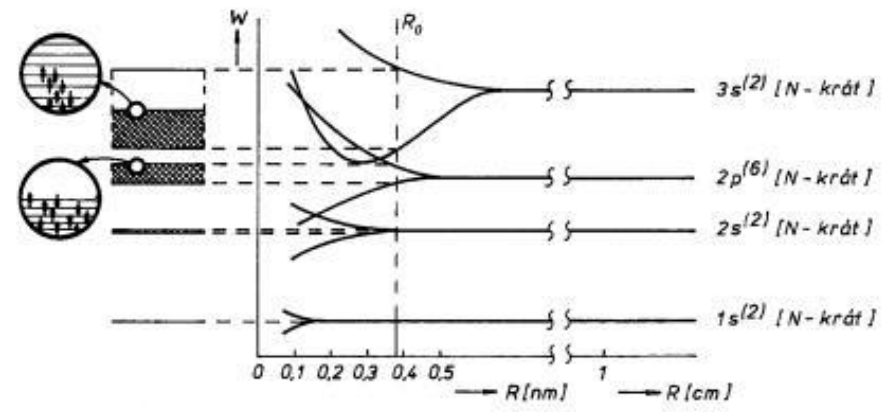
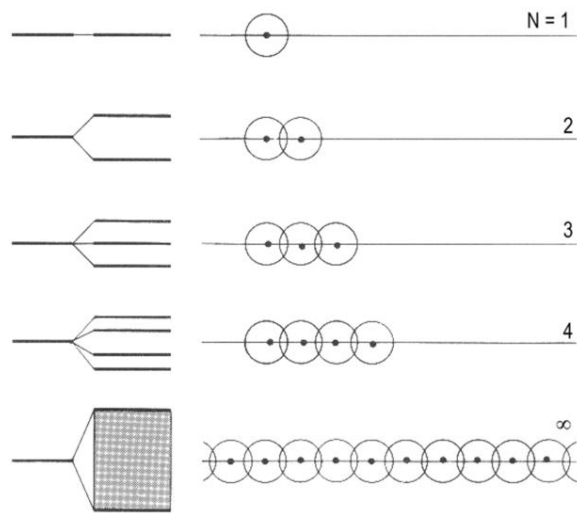


Methods	Scaling	$N_{\max}$ (atoms)
Schrödinger	$O(e^N)$	1
Hartree-Fock	$O(N^4)$	~50
DFT	$O(N) \sim O(N^3)$	~200
MD	$O(N)$	$10^{7-11}$

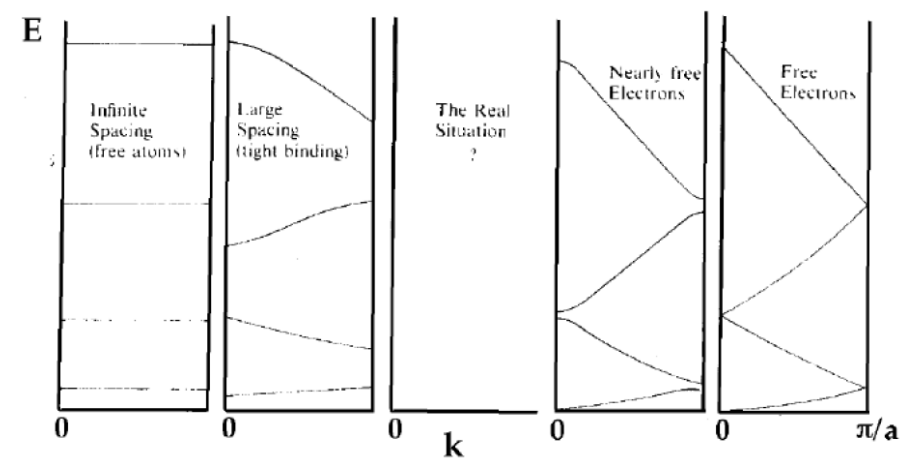
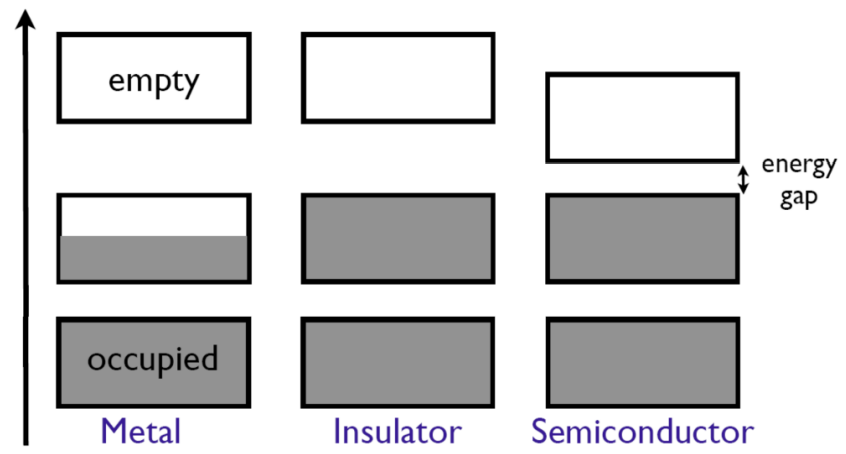
Cluster Mark @ VUT, mixed architecture 650 cores



# Pásová struktura (ted' už skoro Nozomi)



Např. Na (bcc,  $a=4,3\text{\AA}$ )  $1\text{cm}^3$  obsahuje  $\sim 3 \cdot 10^{22}$  atomů





# Pásová struktura

