

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda

IFUSP

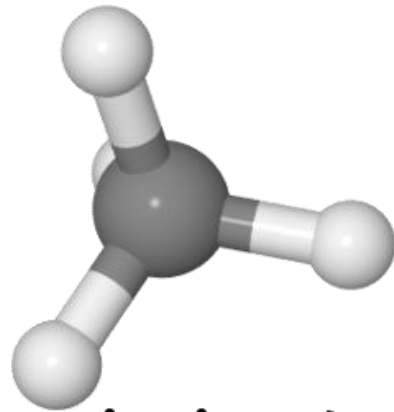
crmiranda@usp.br

AULA 17 – 15/10/2020



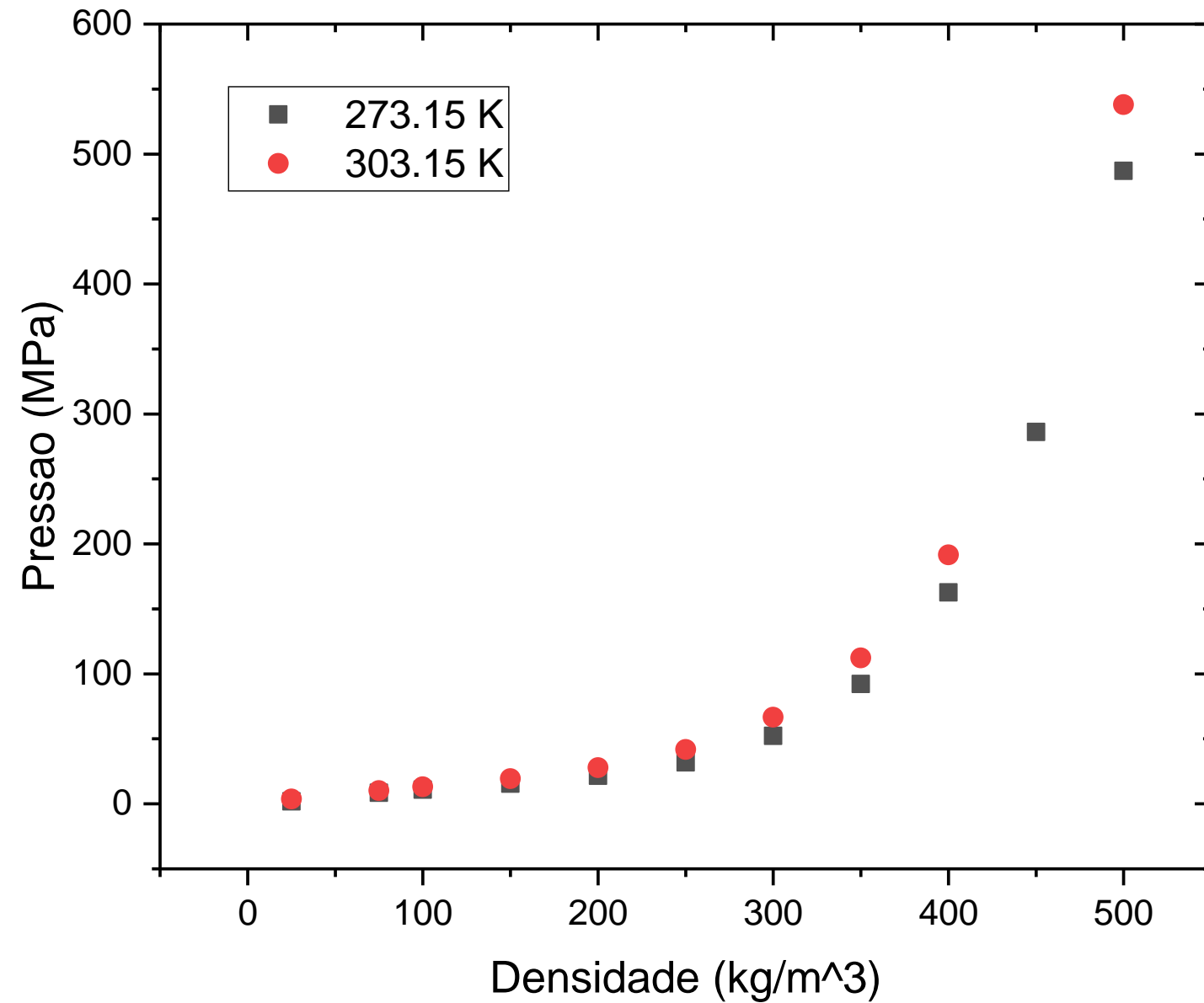
LAB 3 - Missão 2 - Calcular as propriedades dinâmicas e estruturais do metano

Todos irão contribuir com a análise para uma dada **Temperatura** e **Pressão**

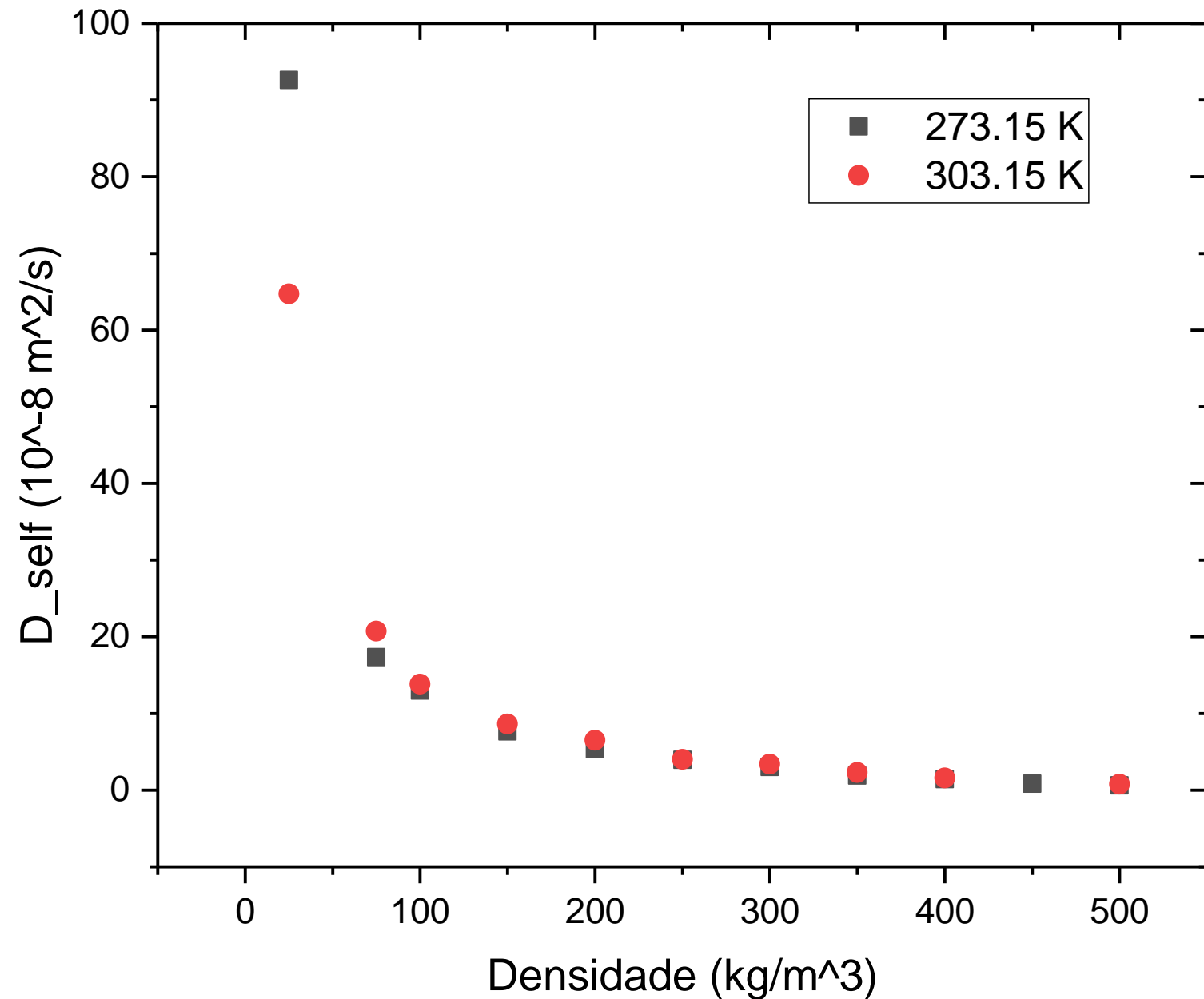


Discente	Temperatura (K)	Densidade (kg/m ³)
1
2
3

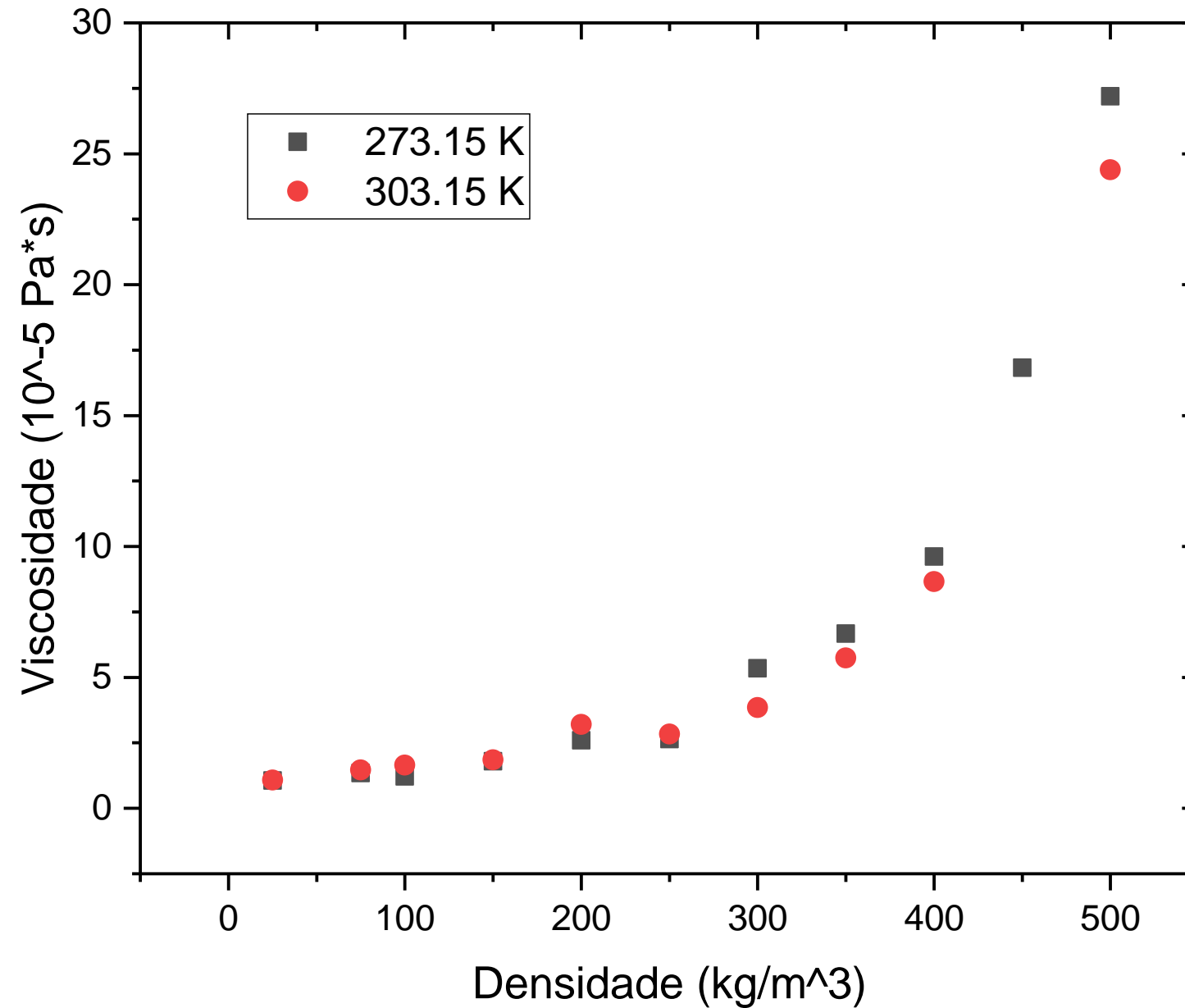
Propriedades termodinâmicas



Propriedades de transporte - Difusão



Propriedades de transporte - Viscosidade



Relatório - (Aula 12 - 25/09/2020) – Formato livre

- Nome / #USP
- **Motivação:** Informação quanto as condições simuladas
- **Metodologia:** Método / Potencial / Protocolo /
- **Resultados:** Gráficos (Equilibração e Produção)
- Instantâneo da configuração final
- Gráficos quanto as propriedades físicas de interesse
- Valores da Pressão, Viscosidade, Coeficiente de Difusão e curva da distribuição radial de pares
- Qual fase está seu Sistema ? Comparação com o experimental.

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda

Dra. Elizane Moraes

Dra. Michele Salvador

AULA 17 – 15/10/2020

IFUSP

crmiranda@usp.br





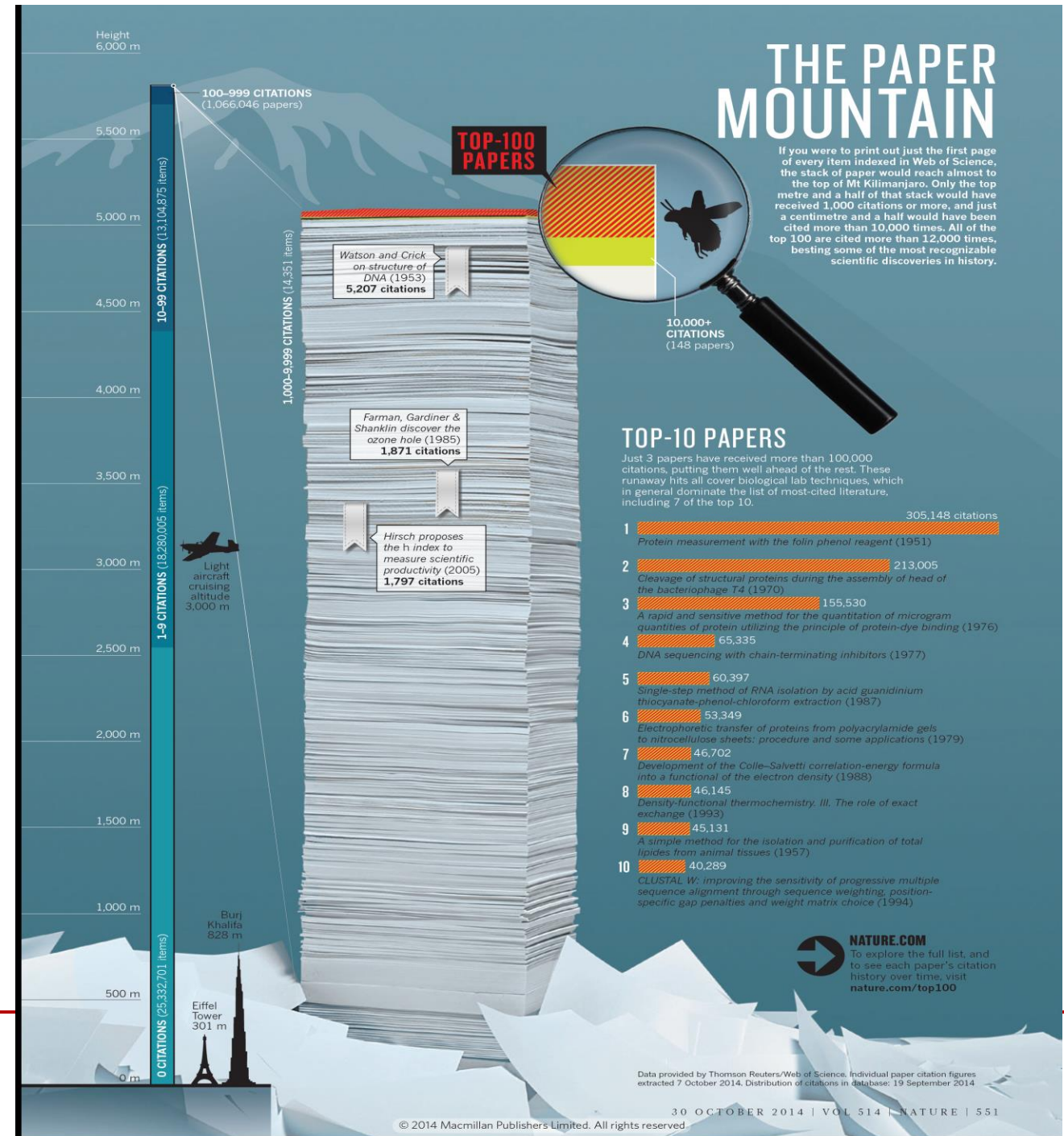
LABORATÓRIO
CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

The top 100 scientific papers

DFT:

4 no top 100

2 no top 10



The top 100 scientific papers

Density functional theory

When theorists want to model a piece of matter — be it a drug molecule or a slab of metal — they often use software to calculate the behaviour of the material's electrons. From this knowledge flows an understanding of numerous other properties: a protein's reactivity, for instance, or how easily Earth's liquid iron outer core conducts heat.

Most of this software is built on density functional theory (DFT), easily the most heavily cited concept in the physical sciences. Twelve papers on the top-100 list relate to it, including 2 of the top 10. At its heart, DFT is an approximation that makes impossible mathematics easy, says Feliciano Giustino, a materials physicist at the University of Oxford, UK. To study electronic behaviour in a silicon crystal by taking account of how every electron and every nucleus interacts with every other electron and nucleus, a researcher would need to analyse one sextillion (10^{21}) terabytes of data, he says — far beyond the capacity of any conceivable computer. DFT reduces the data requirement to just a few hundred kilobytes, well within the capacity of a standard laptop.

Theoretical physicist Walter Kohn led the development of DFT half a century ago in papers^{20, 21} that now rank as numbers 34 and 39. Kohn realized that he could calculate a system's properties, such as its lowest energy state, by assuming that each electron reacts to all the others not as individuals, but as a smeared-out average. In principle, the mathematics are straightforward: the system behaves like a continuous fluid with a density that varies from point to point. Hence the theory's name.

But a few decades passed before researchers found ways to implement the idea for real materials, says Giustino. Two^{22, 23} top-100 papers are technical recipes on which the most popular DFT methods and software packages are built. One (number 8) is by Axel Becke, a theoretical chemist at Dalhousie University in Halifax, Canada, and the other (number 7) is by US-based theoretical chemists Chengteh Lee, Weitao Yang and Robert Parr. In 1992, computational chemist John Pople (who would share the 1998 Nobel prize with Kohn) included a form of DFT in his popular Gaussian software package.

Software users probably cite the original theoretical papers even if they do not fully understand the theory, says Becke. “The theory, mathematics and computer software are specialized and are the concern of quantum physicists and chemists,” he says. “But the applications are endless. At a fundamental level, DFT can be used to describe all of chemistry, biochemistry, biology, nanosystems and materials. Everything in our terrestrial world depends on the motions of electrons — therefore, DFT literally underlies everything.”

Cálculos de primeiros princípios

Born-Oppenheimer

Desacoplamento dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares

Teoria do funcional da densidade

Tratamento das interações elétron – elétron.

Pseudopotenciais

Tratamento do (núcleos + elétrons de caroço) – valência.

Base

Para expandir dos autovetores do hamiltoniano.

Avaliação numérica (FFT, Matrizes, derivadas,...)

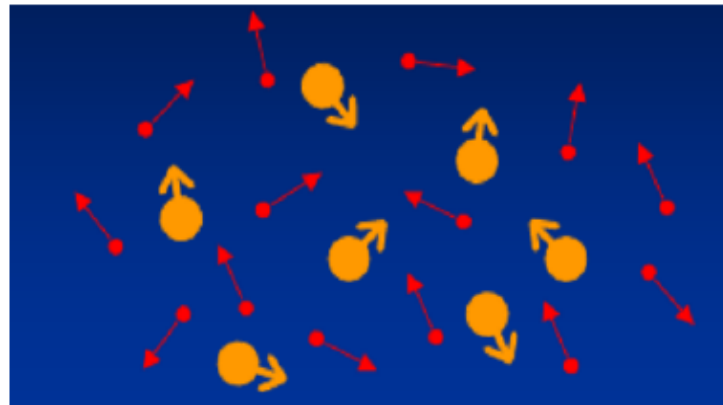
Cálculos eficientes e autoconsistentes

Supercélulas

Tratamento de sistemas periódicos

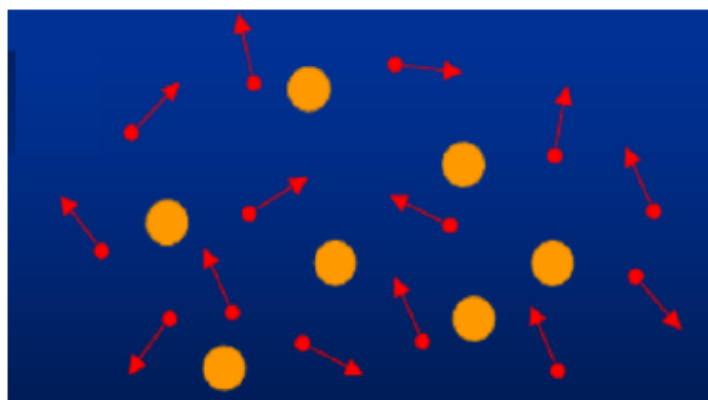
Aproximação de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E_{tot}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$$



$$\frac{m_n}{m_e} \gg 1$$

Supõe-se que os núcleos estejam em posições FIXAS



$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

\downarrow T_e \downarrow V_{en} \downarrow V_{ee}

- Aproximações:**
- ❖ α de Slater
 - ❖ Hartree-Fock
 - ❖ Pós Hartree-Fock
 - ❖ DFT

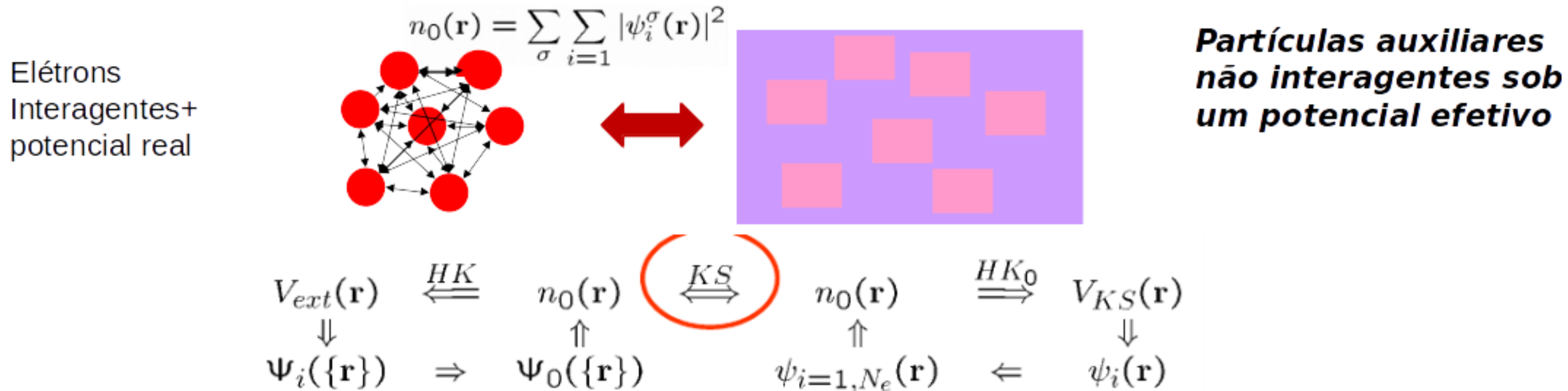
Teoria do funcional da densidade

- Toda quantidade observável de um sistema quântico estacionário (não excitado) é determinado pela densidade do estado fundamental APENAS.
- A densidade do estado fundamental de um sistema interagente pode ser calculado a partir da densidade do estado fundamental de um sistema não interagente auxiliar em um campo efetivo.

IMPORTANTE: A *densidade* é a variável básica: o potencial externo determina unicamente a densidade de carga e a densidade de carga determina unicamente o potencial externo.

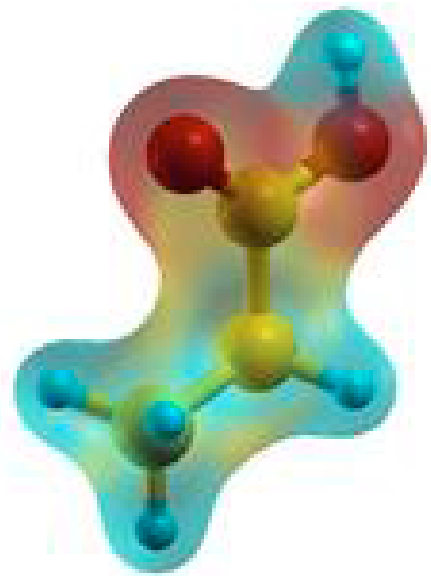
Retomando: Teoria do funcional da densidade

- **Kohn-Sham** (1965) – Substitui o problema original de muitos corpos por um problema eletrônico de **elétrons independentes** - que pode ser resolvido!
- A densidade do estado fundamental deve ser a mesma que a densidade exata



- Somente a densidade do estado fundamental e a energia são requeridas para ser as mesmas que no sistema original de muitos corpos

Retomando: Teoria do funcional da densidade



Sistema de elétrons não interagentes:
partícula independente



Sistema fictício com densidade $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$:
orbitais e autofunções de Kohn-Sham

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

↓
Energia
cinética de
elétrons não
interagentes

↓
Interação
núcleo-elétron
(potencial
externo)

↓
Interação
elétron-
elétron

↓
Energia de
troca e
correlação

Funcionais de troca e correlação

O Funcional de troca-correlação é claramente a chave para o sucesso do DFT.

Um aspecto mais atraente do DFT é que mesmo as aproximações relativamente simples ao V_{xc} podem dar resultados bastante precisos.

A aproximação de densidade local (LDA) é de longe a mais simples e mais utilizada entre os funcionais de troca-correlação.

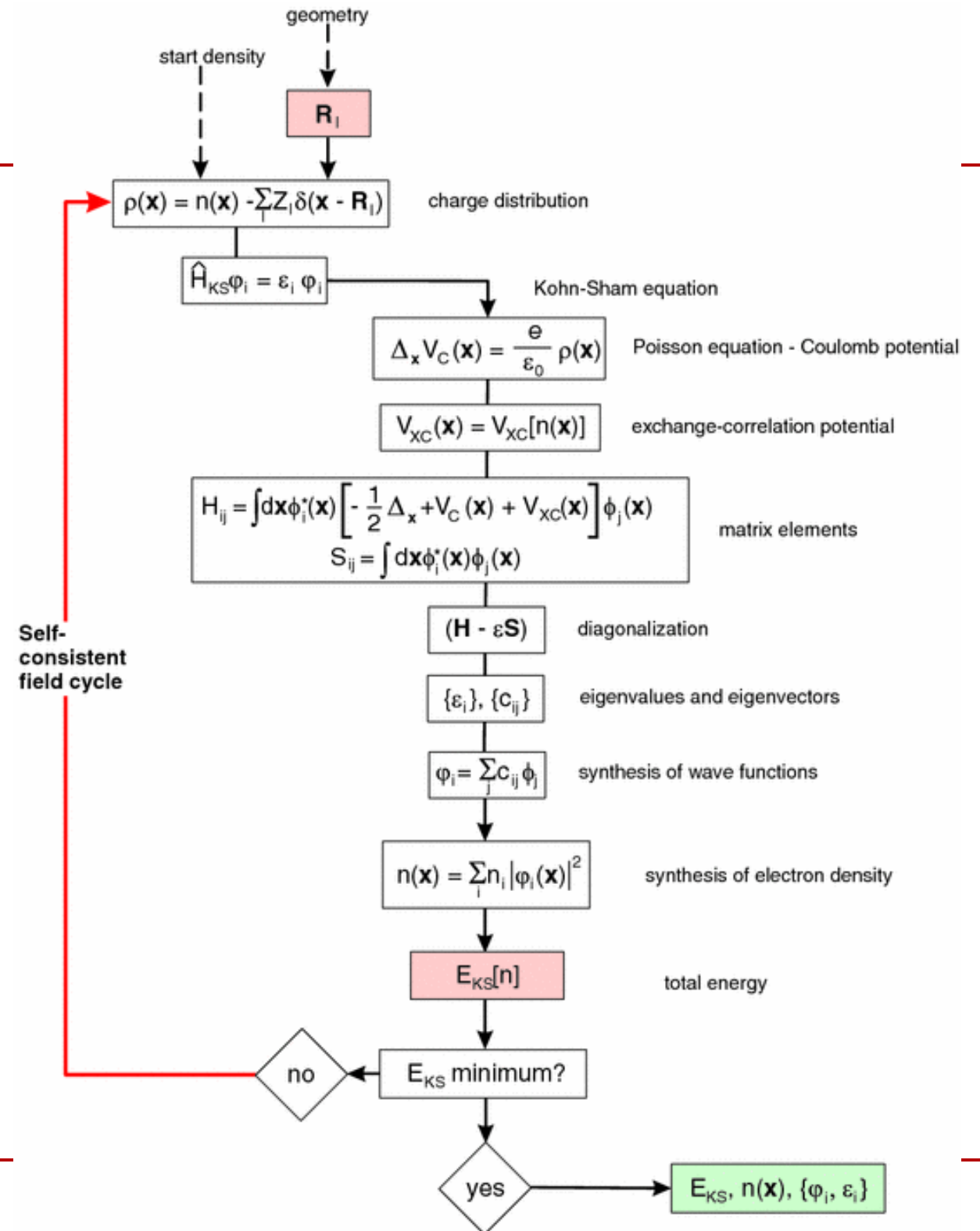
$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) f(\rho) dr$$

Aproximado como a energia xc de gás de elétrons homogêneo

Ceperley e Alder * realizaram cálculos Monte Carlo quântico bastante acurados para o gás de elétrons.

Parametrizar energias (ex., Perdew-Zunger) to obter $f(\rho)$

DFT algoritmo



Tipos de Funcionais de Troca e Correlação:

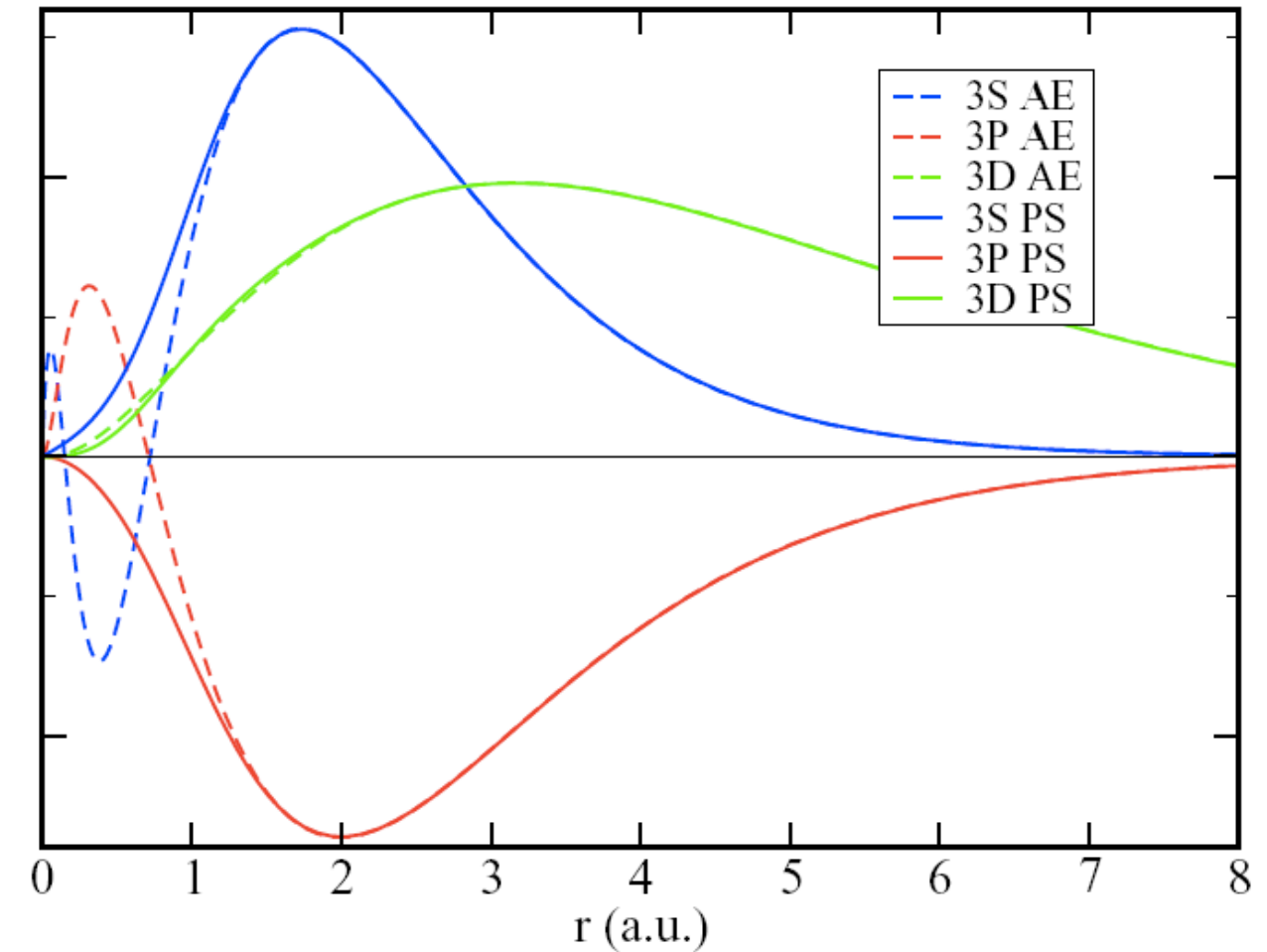
	<i>Descrição</i>
LDA, LSDA	Valor da densidade e pode também incluir densidade de spin
GGAs (PBE, BLYP, PW91)	Inclui também gradientes
meta-GGA (TPSS)	Laplaciano, densidade da energia cinética
DFT+U	Correção ad-hoc para orbitais localizados
Hybrid DFT (B3LYP, HSE)	Hartree-Fock superestima gap. Mistura em ~ 20% de HF, para obter corretamente os gaps.

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

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

Pseudopotenciais

- O objetivo é suavizar as ψ_i para minimizar $E_{\text{cut-off}}$ (relacionada com o número de ondas planas para representar o sistema);
- Compromisso entre r_c e transferibilidade;



Aplicações em ciência de materiais

entrada

Modelo:

- célula unitária
- vetores de rede
- base

Aproximação física:

- Funcionais (LDA, GGA, etc)

Aproximação numérica:

- raios de corte
- pontos k
- procedimento autoconsistente



saída

Quantidades físicas:

- densidade de carga
- energia total
- funções de onda KS
- energias KS

Preparação para a prática

Expansão em ondas planas

Sistema periódico: podemos escrever os estados de KS como uma superposição de ondas planas:

$$\Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},n}^{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

\mathbf{G} s são os vetores no espaço recíproco;

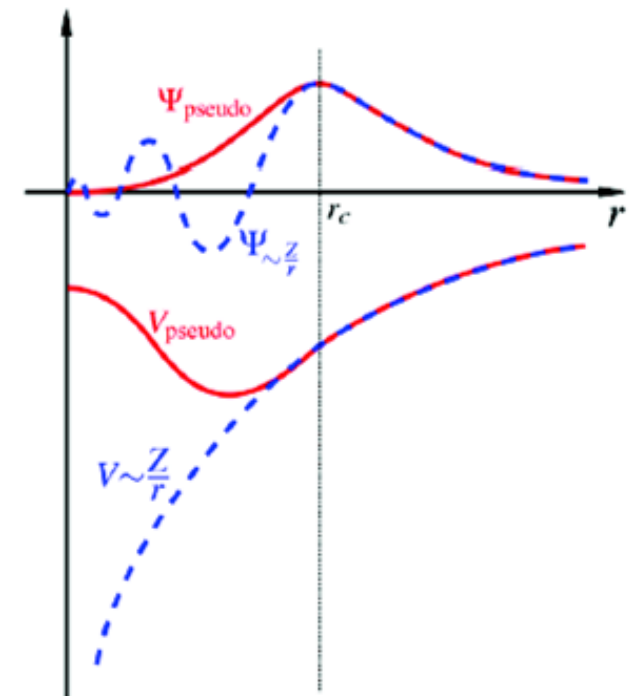
A soma, em princípio infinita, pode ser truncada:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Problemas:

- 1 - os elétrons do caroço são localizados;
- 2 - elétrons de valência têm nós próximos ao núcleo;

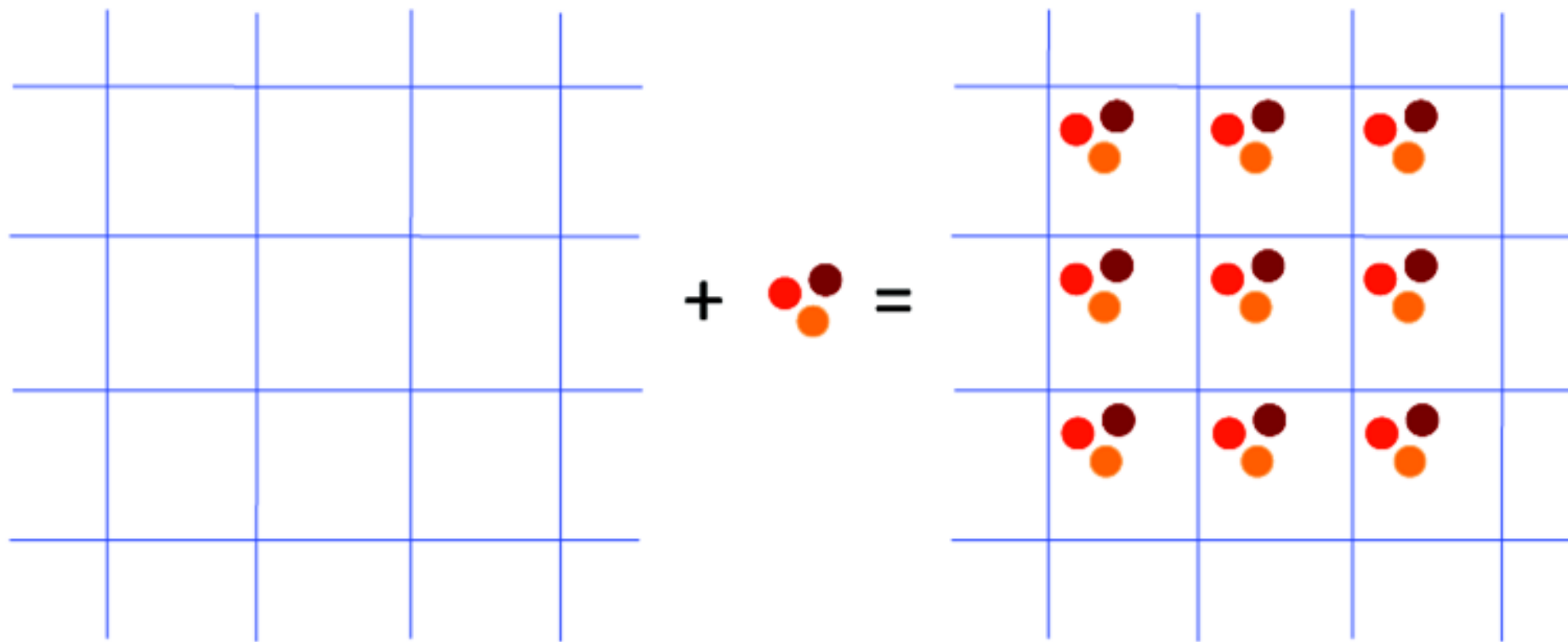
Um cálculo *all-electron* iria necessitar de um alto E_{cut}



Preparação para a prática

Condições periódicas de contorno

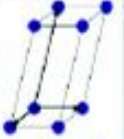
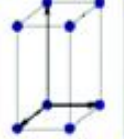
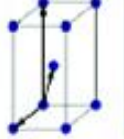
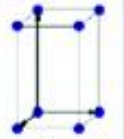
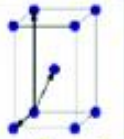
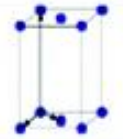
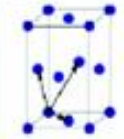
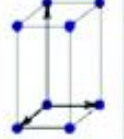

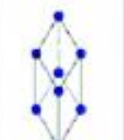
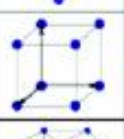
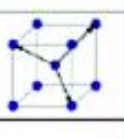
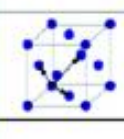
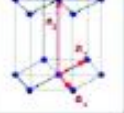
Sistema periódico: rede + base



Preparação para a prática

4 tipos de redes

7 tipos de cristais

Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Preparação para a prática

Amostrando a zona de Brillouin

Muitas quantidades que precisamos computar envolvem uma integral sobre a BZ:

$$\bar{A} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} A(k) d(k)$$

Um exemplo é a densidade eletrônica $n(r)$

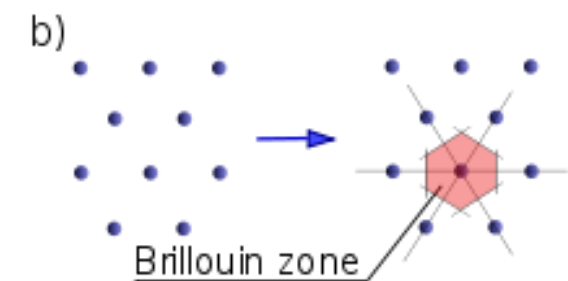
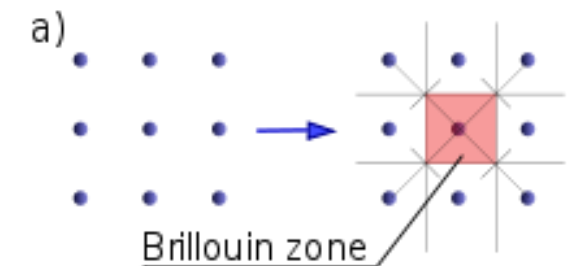
$$n(r) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{BZ} |\Psi_{i,k}(r)|^2 f(\epsilon_{i,k} - \epsilon_F) d(k)$$

Na prática a integral é discretizada:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d(k) \rightarrow \sum_k \omega_k$$



Como escolhemos os pontos k para incluir na soma?



Preparação para a prática

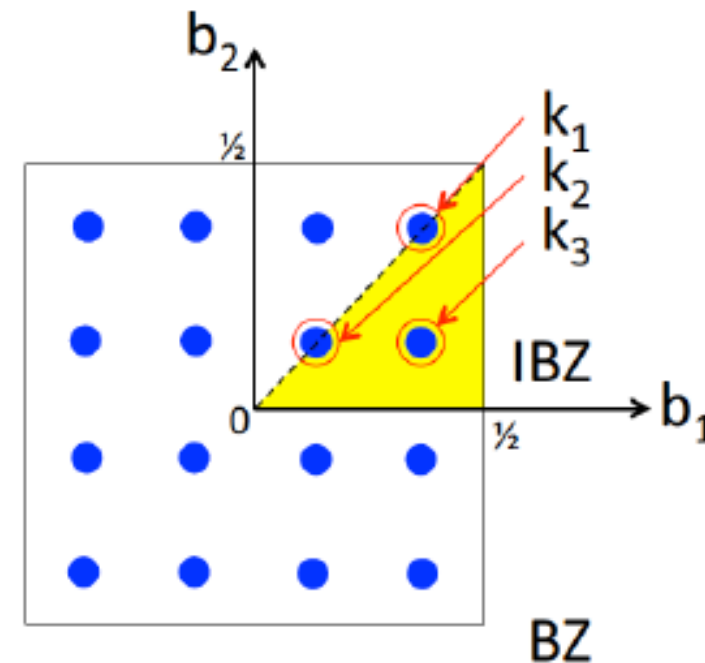
Exemplo: rede quadrada 2D
grid de 4x4 pontos k (16 pontos)

3 pontos não equivalentes (IBZ)

$$4 \times k_1 \rightarrow \omega_1 = 4/16 = 1/4$$

$$4 \times k_2 \rightarrow \omega_2 = 4/16 = 1/4$$

$$8 \times k_3 \rightarrow \omega_3 = 8/16 = 1/2$$




$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} A(k) d(k) \simeq \frac{1}{4} A(k_1) + \frac{1}{4} A(k_2) + \frac{1}{2} A(k_3)$$

Biblioteca dos pseudopotenciais

scm2020/Lab6 at master · Sampa x Pseudopotentials - QUANTUMESPRESSO x +

quantum-espresso.org/pseudopotentials



QUANTUMESPRESSO

HOME PROJECT DOWNLOAD RESOURCES PSEUDOPOTENTIALS CONTACTS NEWS & EVENTS

PSEUDOPOTENTIALS

- More about pseudopotentials
- SSSP on Materials Cloud
- Pseudo DoJo
- ONCV Potentials
- SCAN pseudopotentials
- PSlibrary table
- Original QE PP table
- Hartwigesen-Goedecker-Hutter PP table
- Old FHI PP table

PSLIBRARY

Ready-to-use pseudopotentials from **PSlibrary** (*recommended*). For other ready-to-use tables, follow the links of the menu at the left. For more info, see [here](#).

Please cite the pseudopotentials used and give proper credit to their authors (see [this page](#) for a rather complete list of acknowledgments).

1															2			
H															He			
3	4								5	6	7	8	9	10				
Li	Be								B	C	N	O	F	Ne				
11	12								13	14	15	16	17	18				
Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	Ar				
19	20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-102	103	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
* Lanthanoids			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
** Actinoids			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Elements for which at least a pseudopotential is available will appear in red in the periodic table.

Type here to search

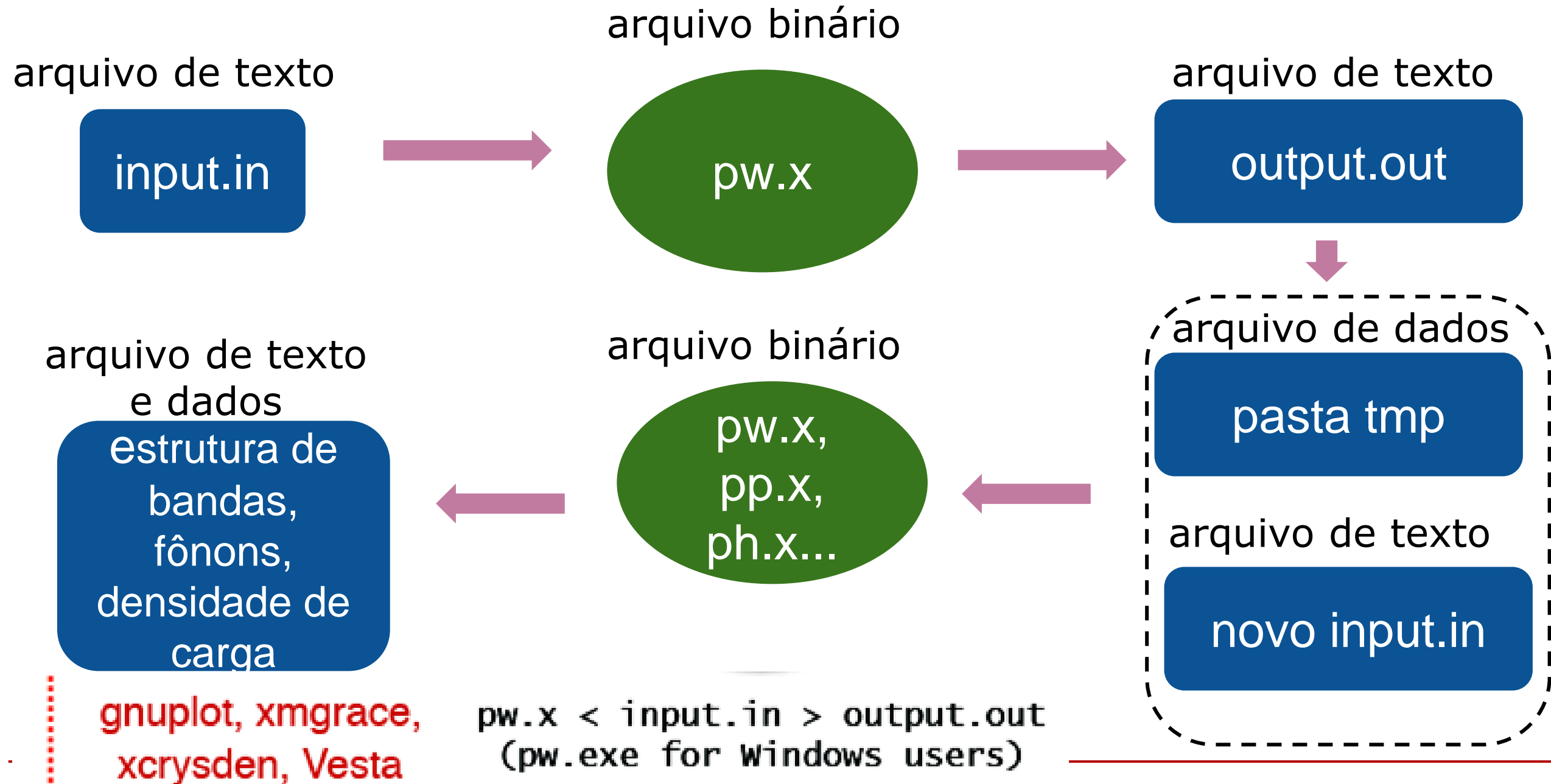
3:10 PM 10/15/2020

Quantum espresso

Utilizaremos os arquivos executáveis já disponíveis na máquina virtual:

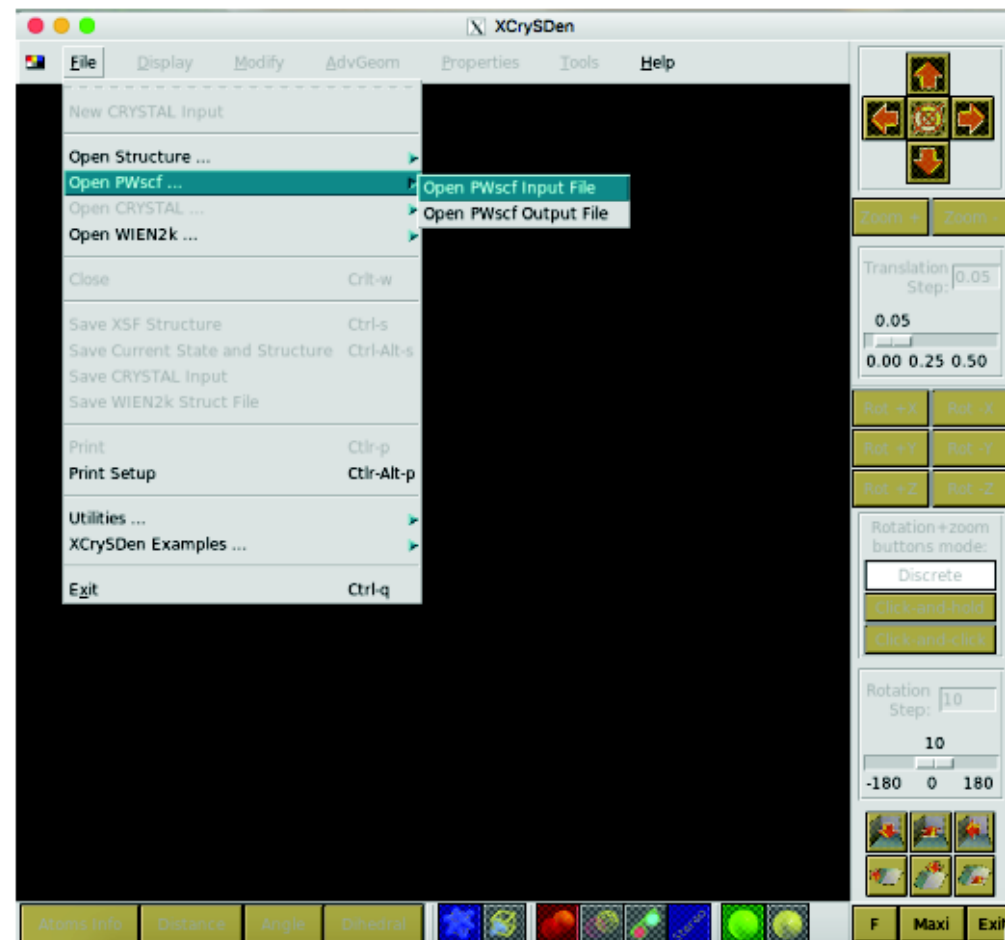
1. **pw.x** = arquivo executável para cálculos de primeiros princípios;
2. **bands.x** = arquivo executável para determinar as bandas eletrônicas do sistema;
3. **ev.x** = calcula a equação de estado;
4. **pp.x** = realiza o pós-processamento para visualizar a estrutura de bandas;
5. **plotrho.x** = visualiza a densidade de carga do sistema;
6. **plotband.x** = faz o gráfico da estrutura de bandas do sistema;

Preparação para a prática



Preparação para a prática

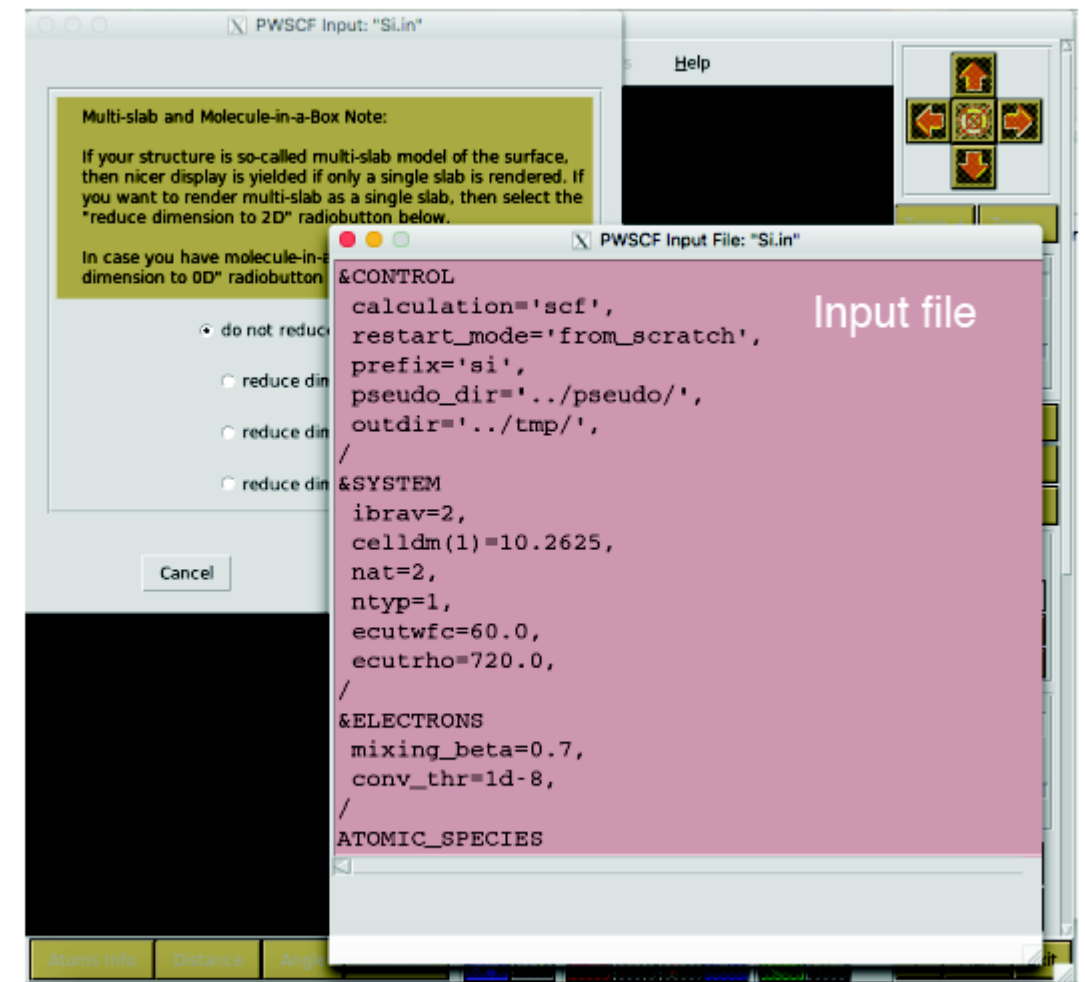
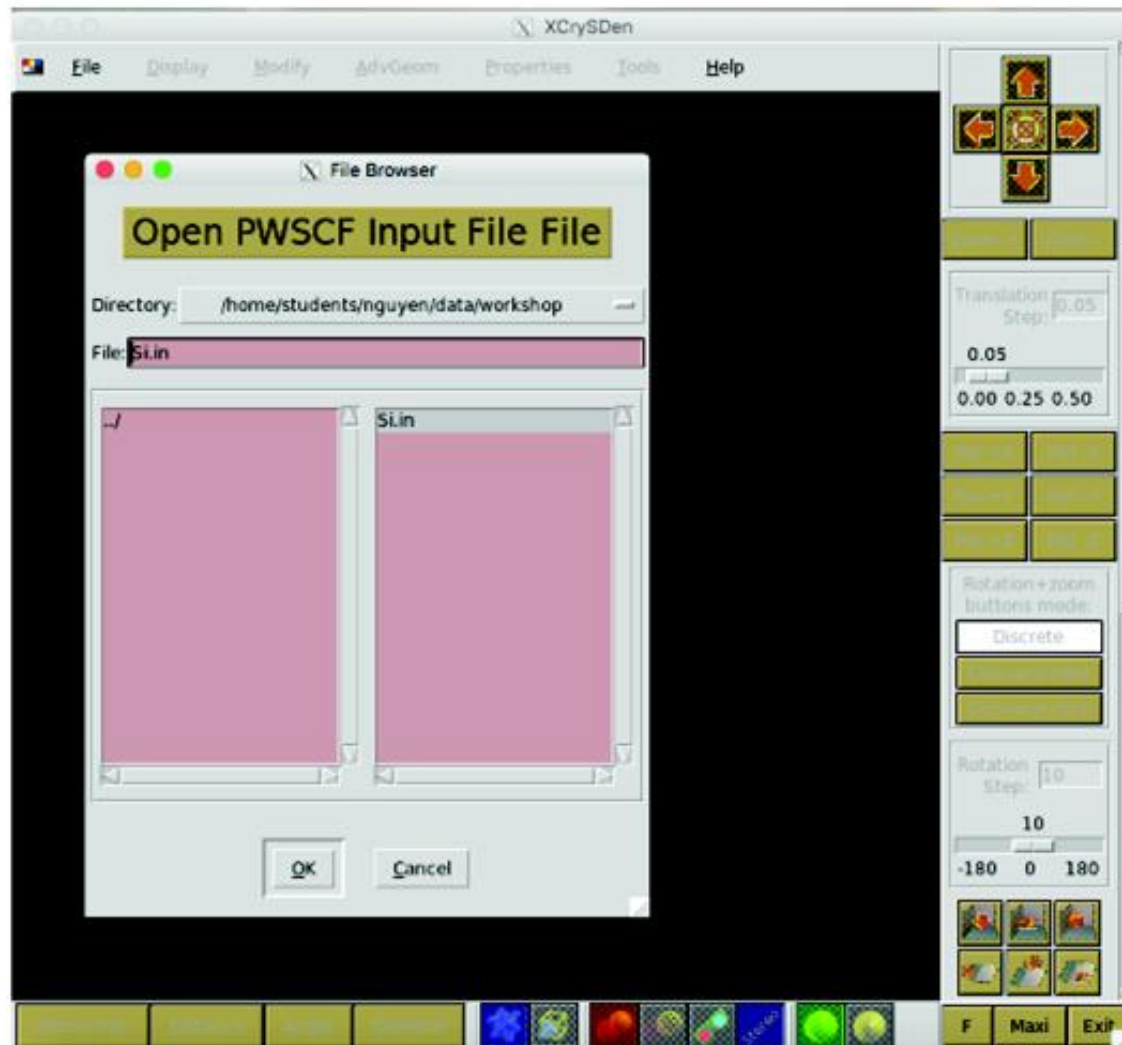
Como checar a estrutura



Xcrysdn: <http://www.xcrysdn.org/>

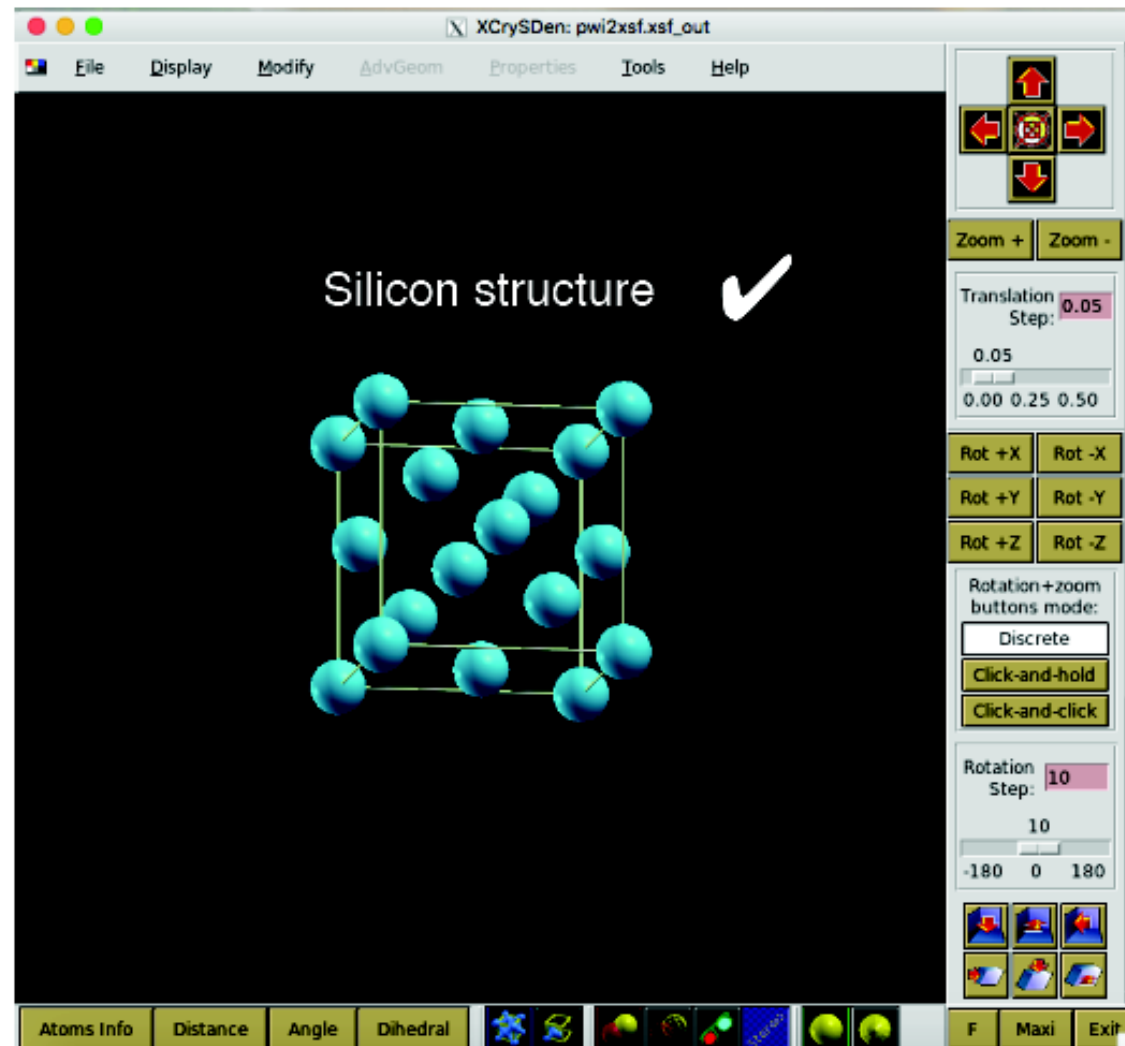
Preparação para a prática

Como checar a estrutura



Preparação para a prática

Como checar a estrutura



Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
  ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  4 4 4 1 1 1
```

ibrav = 1 (SC)
ibrav = 2 (FCC)
ibrav = 4 (Hexagonal)
...

simple cubic:

v1 = a(1,0,0)
v2 = a(0,1,0)
v3 = a(0,0,1)

face centered cubic:

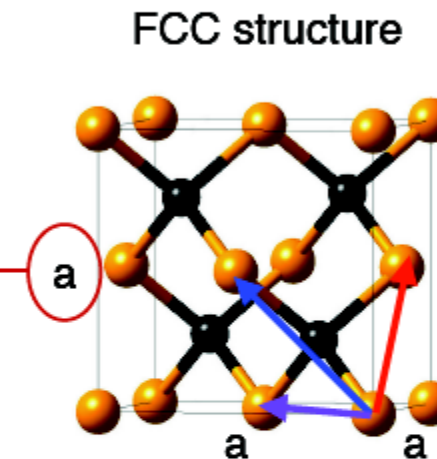
v1 = (a/2)(-1,0,1)
v2 = (a/2)(0,1,1)
v3 = (a/2)(-1,1,0)

Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  4 4 4 1 1 1
```

unit bohr



face centered cubic:
 $v_1 = (a/2)(-1, 0, 1)$
 $v_2 = (a/2)(0, 1, 1)$
 $v_3 = (a/2)(-1, 1, 0)$

1 bohr = 0.529177 Å

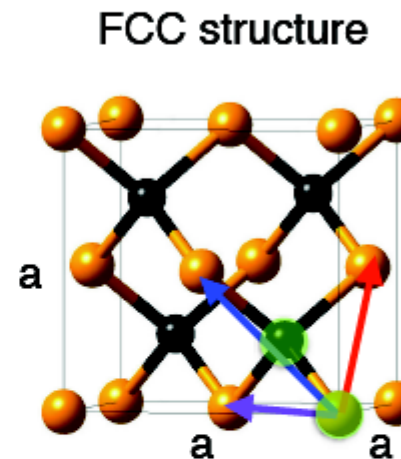
Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  4 4 4 1 1 1
```

PP file

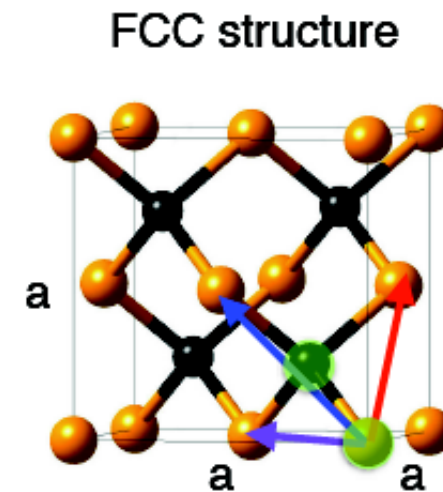
Silicon



Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
Si 0.00 0.00 0.00
Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
4 4 4 1 1 1
```



atomic positions are in cartesian coordinates, in units of the lattice parameter.

Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  4 4 4 1 1 1
```

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut}$$

Units: Ry (1 Ry = 0.5 Ha = 13.6057 eV)

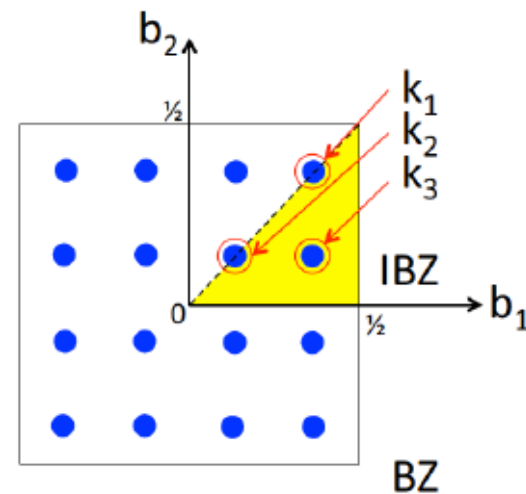
For ultrasoft pseudopotentials we have also:

ecutrho = usually 8-12 x ecutwfc

Preparação para a prática

Estrutura do input QE

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
4 4 4 1 1 1
```



K_POINTS automatic
nk1, nk2, nk3, k1, k2, k3

nk1, nk2, nk3 as in Monkhorst-Pack
grids k1, k2, k3 must be 0 (no offset) or
1 (grid displaced by half a grid step in
the corresponding direction)

Práticas

Prática 0: cálculo de relaxação de uma molécula isolada.

Será feito o cálculo de relaxação de uma molécula de metanol em uma caixa. O cálculo de moléculas isoladas é o mais simples e o resultado será utilizado na prática 3.

Prática 1: Testes iniciais com o Silício Si; (github)

Prática 2: Testes com o Alumínio; (github)

Prática 3: Homodímeros de Metanol; (github)

Prática 0

Primeiro passo: entre no diretório Lab6/Metanol/molecula_isolada e abra com o seu editor de preferência o *input espresso.in*;

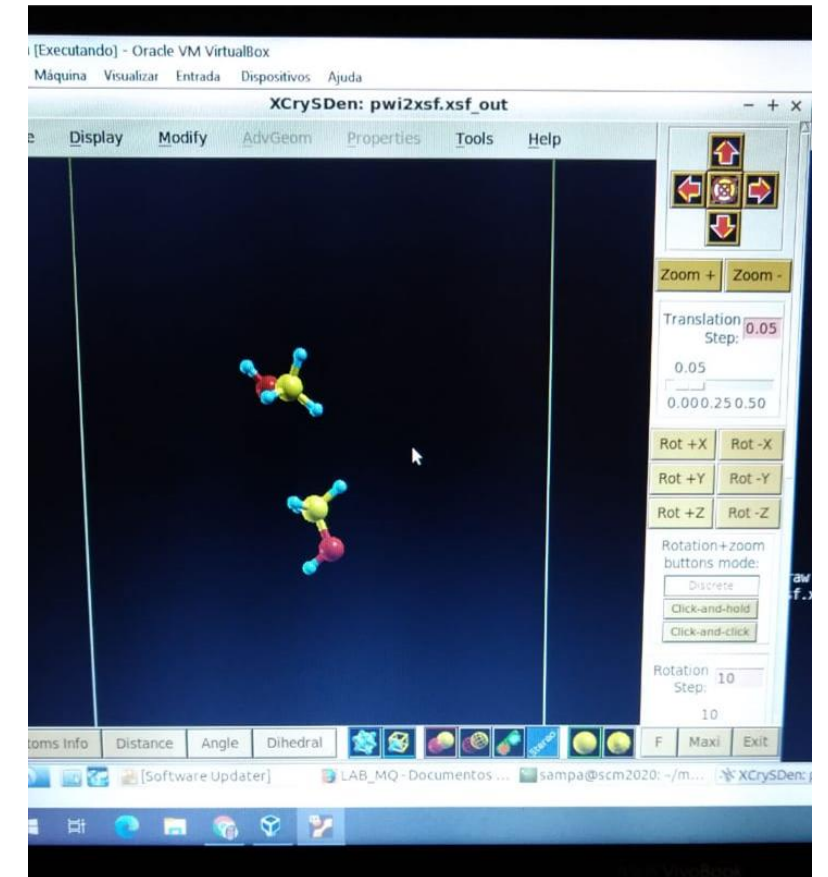
- Utilize o software XCRYSDEN para visualizar a estrutura:
 - digite no terminal xcrysdn;
 - Abra o menu File > Open PWscf > Open PWscf input file
 - selecione seu arquivo de input.
 - observe a estrutura, as posições atômicas da molécula. Gire a estrutura, explore o menu do software

Prática 0

Agora vamos à parte importante: efetuar seu primeiro cálculo!

Para executar o código:

```
pw.x <espresso.in > espresso.out
```



Próximas práticas:

Tutoriais no Github...

<https://github.com/Sampa-USP/scm2020/tree/master/lab6>

Divirtam-se

