



**Grupo de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Atomística Interdisciplinar
(GEEDAI)**

Hands-on: Cálculos de Estrutura Eletrônica Utilizando o Quantum Espresso em CPU/GPU

Caique Campos, Lanna Lucchetti, Bruno Ipaves

- **Brevíssima Revisão Teórica;**
- **Rodando o Quantum Espresso no Cluster Carbono/Titânio;**
- **Explicando o procedimento e os Inputs;**
- **Pós-processamento dos dados;**
- **Conclusão;**

Equação de Schrödinger

$$H \Psi(\underbrace{\{r_i\}}_{-}, \underbrace{\{R_I\}}_{+}) = E \Psi(\underbrace{\{r_i\}}_{-}, \underbrace{\{R_I\}}_{+})$$

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

Energias cinéticas de elétrons e núcleos

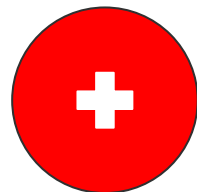
Interação entre elétrons e núcleos

Interação elétron-elétron

Interação núcleo-núcleo

Aproximação de Born-Oppenheimer

$$m_{nuclei} \gg m_e$$



Lento

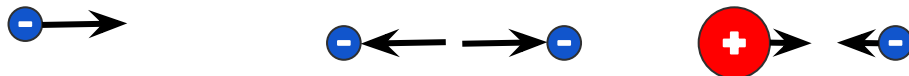


Rápido



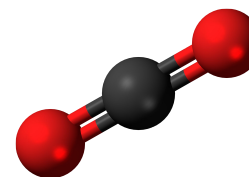
$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi(\vec{R}_I) \cdot \psi(\vec{r}_i)$$

$$H_e \psi(\vec{r}_i) = E \psi(\vec{r}_i)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$


M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. Leipzig 84, 457 (1927)

CO₂: 6+8+8 = 22 elétrons
3 coordenadas espaciais por elétrons
Problema de 66 dimensões



Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

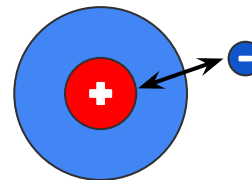
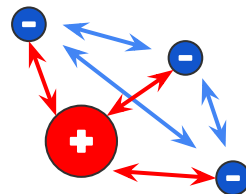
Cada quantidade observável de um sistema quântico pode ser calculada apenas a partir da densidade do sistema.

$$n(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{Dimensões } 3N \text{ são reduzidas para } 3$$

P. Hohenberg and W. Kohn, PR 136, B864 (1964)

Esquema Kohn-Sham (KS)

A densidade das partículas interagindo entre si pode ser calculada como a densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes

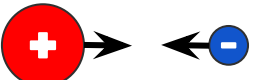


De um problema de muitos elétrons para
Muitos problemas de UM elétron

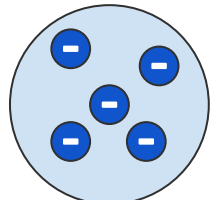
W. Kohn and L. Sham, PR 140, A1133 (1965)

Equações de Kohn-Sham (KS)

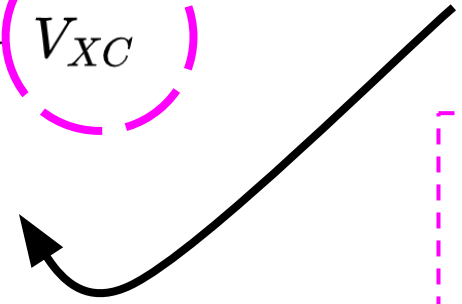
$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r})$$



$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}$$



Aproximação $n(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N |\psi_n(\vec{r})|^2$



- LDA
- GGA
- vdW
- ...

W. Kohn and L. Sham, PR 140, A1133 (1965)

Implementações de DFT:

- Particularidades: Bases utilizadas para os orbitais de Kohn-Sham, Funcionais e Descrição dos elétrons.

Bases Numéricas/Atômicas:



Octopus



Bases Gaussianas:



Ondas Planas:



Ferramenta Computacional: Quantum Espresso



→ Conjunto de códigos computacionais open-source integrados para cálculos de estrutura eletrônica em escala nanométrica, baseado na **Teoria do Funcional da Densidade**, **ondas planas** e **pseudopotenciais**.

→ Funcionalidades:

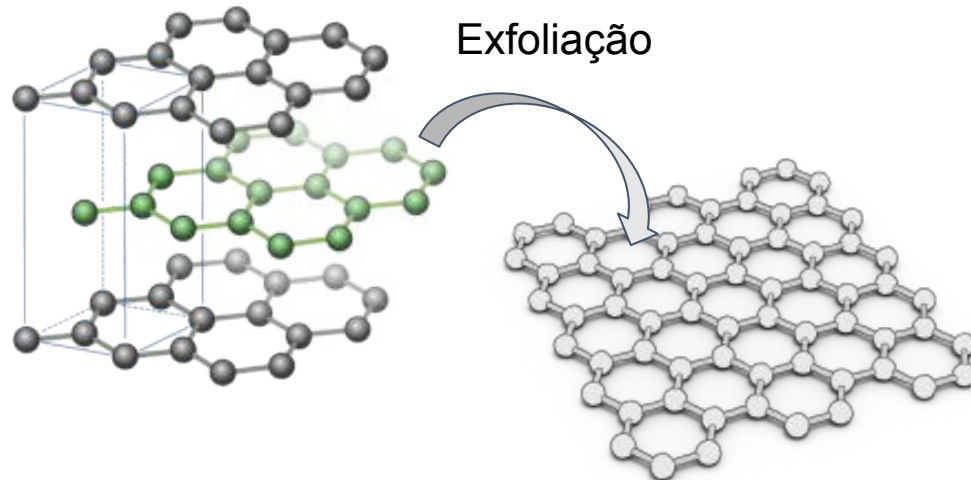
- ◆ Cálculos de estado fundamental (Densidade e Estrutura eletrônica);
- ◆ Otimização estrutural (BOMD, AIMD, NEB);
- ◆ Teoria de Perturbação (DFT+U, Phonons);
- ◆ Propriedades Espectroscópicas (espectro de absorção de raios-x, EELS, Estados excitados, etc);
- ◆ Transporte quântico;

→ Vantagens:

- ◆ Código aberto (gratuito!);
- ◆ Documentação acessível;
- ◆ Comunidade ativa;

Aplicação: Estrutura Eletrônica do Grafeno

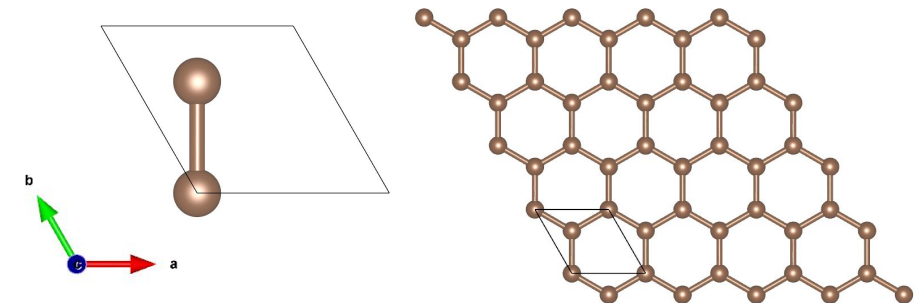
Grafeno é um material 2D material feito de átomos de carbono com hibridização sp^2 :



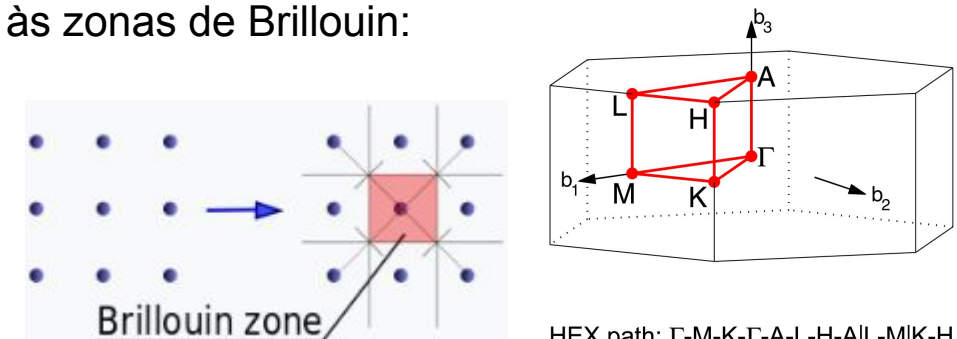
- Excelentes propriedades mecânicas e eletrônicas;
- Alta condutividade térmica;

→ Aplicações em catálise, sensores de gases, revestimentos, etc.

→ **Física do estado sólido:** As propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos podem ser obtidas a partir de sua menor representação - a célula unitária:



→ No espaço recíproco, a célula unitária dá origem às zonas de Brillouin:



HEX path: Γ -M-K- Γ -A-L-H-A|L-M|K-H

[Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

Procedimento Computacional



- PWSCF.x: Otimização estrutural, densidade eletrônica, autovalores de energias para os pontos no espaço recíproco (bandas);
- BANDS.X: Extração dos autovalores de energia e respectivos e pontos do espaço recíproco;
- PROJWFC.x: Cálculo de densidade de estados e projeção das funções de onda nos orbitais atômicos;
- PYTHON: Pós-processamento;



PWSCF.x: Densidade eletrônica, energias para os pontos no espaço recíproco (k)

SCF

→ Input:

Informações estruturais,
Parametros físicos,
Parâmetros computacionais.

→ Output:

Funções de onda,
Densidade eletrônica,
Energias e forças

NSCF

→ Input:

Funções de onda
previamente calculadas;

→ Output:

Autovalores das bandas em
cada ponto (k) do espaço
recíproco.

BANDS

→ Input:

Funções de onda
previamente calculadas;

→ Output:

Autovalores de energia ao
longo de um caminho que
passa pelos pontos de alta
simetria da estrutura.

BANDS.x e PROJWFC.x: Arquivos para pós-processamento e densidade de estados

BANDS

→ Input:

Funções de onda;
Caminho ao longo dos
pontos de alta simetria na
BZ;

→ Output:

Autovalores de energia e
respectivos pontos no
espaço recíproco
ordenados;

PROJWFC

→ Input:

Funções de onda
previamente calculadas;

→ Output:

Autovalores de energia e
densidade de estados
($D(E)$) total e projetados ao
longo de orbitais;

Pós-processamento

→ Python:

- Numpy;
- Matplotlib;
- Pandas;

- Mão na massa!
- Todos os inputs do espresso e scripts para o cluster estão disponíveis no GitHub:
<https://github.com/Oliveiras96/Tutorial-espresso-2023/blob/master/README.md>

🔗 Tutorial de utilização do Quantum Espresso no cluster Carbono (Em desenvolvimento)

Este tutorial é parte do workshop ministrado pelo [Grupo de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Atômica Interdisciplinar](#) no CCC realizado na UFABC em Dezembro de 2023. O intuito é fornecer uma base para a utilização do software [Quantum Espresso](#) no cluster [Carbono](#). O tutorial será dividido em duas partes, a primeira consiste em um tutorial de como utilizar o QE para cálculos de otimização estrutural e estrutura eletrônica. Já a segunda parte é focada na utilização do cluster para a realização das simulações. Todos os inputs e scripts utilizados para realizar este tutorial podem ser encontrados neste repositório: (i) inputs do espresso para os cálculos de otimização estrutural e estrutura eletrônica podem ser encontrados em `structure-optimization` e `eletronic-structure-new`, respectivamente. (ii) Os script para submissão de jobs no cluster Carbono podem er encontrados em `SLURM`. (iii) Os scripts de pós-processamento estão em `post-processing`.

[Parte 1: Cálculos de Otimização Estrutural e Estrutura Eletrônica com o Quantum Espresso](#)

[Parte 2: Utilizando o Cluster Carbono para Realização das Simulações](#)