



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

动量空间的非绝热分子动力学 (Hefei-NAMD-EPC) 培训

郑镇法

Department of Physics
University of Science and Technology of China

November 19, 2023

- 1 动量空间的非绝热分子动力学理论
- 2 安装计算软件
 - Quantum Espresso (QE) & Perturbo
 - Hefei-NAMD-EPC
- 3 计算示例——Graphene 中的热电子弛豫
 - 电子和声子计算 (QE)
 - 电声耦合计算 (Perturbo)
 - 动量空间动力学 (Hefei-NAMD-EPC)

- 1 动量空间的非绝热分子动力学理论
- 2 安装计算软件
 - Quantum Espresso (QE) & Perturbo
 - Hefei-NAMD-EPC
- 3 计算示例——Graphene 中的热电子弛豫
 - 电子和声子计算 (QE)
 - 电声耦合计算 (Perturbo)
 - 动量空间动力学 (Hefei-NAMD-EPC)

Hard to deal with different K points!

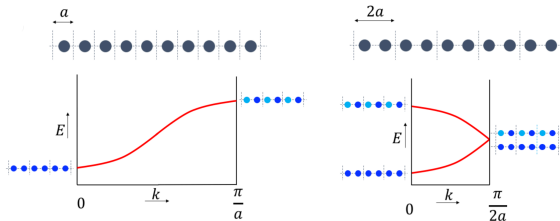
The non-adiabatic couplings (NACs) can be calculated by finite difference method (use $d_{mn} = -d_{nm}^*$)

$$d_{mn} = i\hbar \langle \psi_m | \frac{d}{dt} | \psi_n \rangle = i\hbar \frac{\langle \psi_m(t) | \psi_n(t + \Delta t) \rangle - \langle \psi_m(t + \Delta t) | \psi_n(t) \rangle}{2\Delta t}.$$

For Bloch form wavefunctions, it can be proved that the inner product of wavefunctions from different K points is zero.

$$\langle \psi_{mk'} | \psi_{nk} \rangle = 0, \text{ if } k \neq k'.$$

So the NACs of different K points **can not be calculated!** To solve this problem, we use a supercell as energy bands from different K points fold to Gamma point.



Replace NACs with EPCs

In condensed matter systems, the atom motion can be taken as vibrating near-equilibrium position. The total Hamiltonian can be written

$$\hat{\mathcal{H}}^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) = \hat{\mathcal{H}}_0^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) + \Delta V(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)).$$

Use **static basis** $\{|\psi_{nk}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\rangle\}$ which are eigen states of equilibrium Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}_0^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)$ to expand electronic wavefunction

$$|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle = \sum_{nk} c_{nk}(t) |\psi_{nk}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0)\rangle,$$

substitute to TDSE: $i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}^{el} |\Psi\rangle$, we have

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{mk'}(t) = \sum_{nk} (H_{mk',nk}^0 + H_{mk',nk}^{ep}) c_{nk}(t),$$

where $H_{mk',nk}^0$ and $H_{mk',nk}^{ep}$ are diagonal energy matrix element and e-ph coupling (EPC) matrix element, respectively

$$H_{mk',nk}^0 = \langle \psi_{mk'} | \hat{\mathcal{H}}_0^{el} | \psi_{nk} \rangle = \epsilon_n \delta_{mn,k'k}, \quad H_{mk',nk}^{ep} = \langle \psi_{mk'} | \Delta V | \psi_{nk} \rangle.$$

e-ph coupling matrix element

By combining the equations above, we have

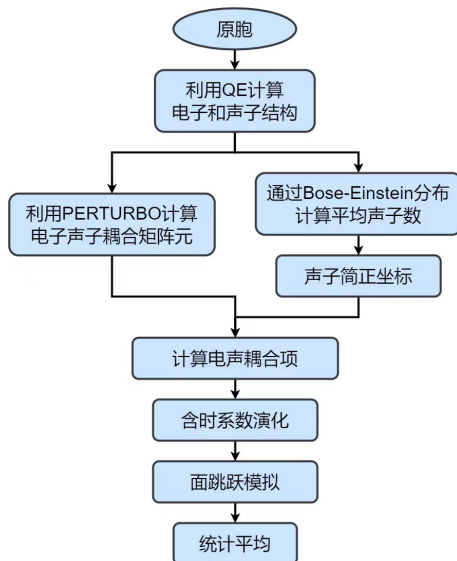
$$\begin{aligned} H_{mk',nk}^{ep} &= N_p^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}\nu} N_p^{-1} \langle u_{mk'} | e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \Delta_{\mathbf{q}\nu} v(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) | u_{nk} \rangle_{sc} Q_{\mathbf{q}\nu}(t) / l_{\mathbf{q}\nu} \\ &= N_p^{-1/2} \sum_{\nu} g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{k}} Q_{\mathbf{q}\nu}(t) / l_{\mathbf{q}\nu}, \end{aligned}$$

where *e-ph* matrix element $g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}' - \mathbf{k})$ is defined as

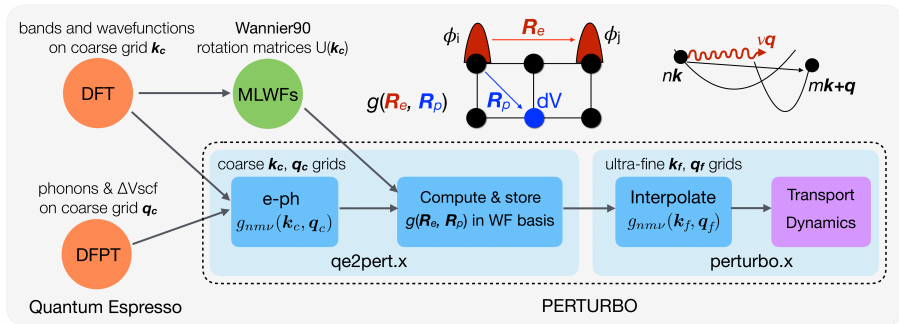
$$g_{mn\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle u_{m\mathbf{k} + \mathbf{q}} | \Delta_{\mathbf{q}\nu} v(\mathbf{r}; \mathbf{R}_0) | u_{n\mathbf{k}} \rangle_{uc}.$$

Here the subscript “sc” and “uc” indicate that the integral is carried out within an entire supercell and one unit cell of the crystal, respectively.

动量空间的动力学计算流程



电声耦合计算流程



- 1 动量空间的非绝热分子动力学理论
- 2 安装计算软件
 - Quantum Espresso (QE) & Perturbo
 - Hefei-NAMD-EPC
- 3 计算示例——Graphene 中的热电子弛豫
 - 电子和声子计算 (QE)
 - 电声耦合计算 (Perturbo)
 - 动量空间动力学 (Hefei-NAMD-EPC)

安装 QE

- 推荐下载 QE7.2 版本
\$ wget https://github.com/QEF/q-e/archive/qe-7.2.tar.gz
\$ tar xvzf qe-7.2.tar.gz
\$ cd q-e-qe-7.2
- 编译前推荐使用 intel 的编译器
\$./configure FC=ifort
- 编译 QE 中的 PW, PH, PP, W90 包
\$ make pw ph pp w90

安装 HDF5

Perturbo 需要使用 HDF5 的文件系统，如果系统没有安装，需要先安装 HDF5。

- 首先从 HDF5 官网下载源程序，然后配置安装路径、打开 fortran 的选项以及使用 intel 的编译器

```
$ cd hdf5-1.12.0-source-codes
```

```
$ ./configure --prefix=mylib/hdf5 --enable-fortran CC=icc CXX=icpc FC=ifort
```

- 编译安装 HDF5

```
$ make
```

```
$ make install
```

```
$ make test
```

安装 Perturbo

与 QE7.2 对应的 Perturbo 的 2.1.0 版本, 请从 Perturbo 官网 (<https://perturbo-code.github.io>) 获取源程序。

- 将 Perturbo 源程序拷贝进 QE7.2 的安装目录
`$ cp -r perturbo-2.1.0 qe-7.2/`
- 编译前请从 Hefei-NAMD-EPC 源程序里获取相应的 Perturbo 补丁 (calc_ephmat.f90), 并替换 Perturbo 中的相应的源文件 (pert-src/calc_ephmat.f90)
`$ cp path-to-NAMD-EPC/patch/2.1.0/calc_ephmat.f90 path-to-Perturbo/pert-src`
- 然后修改 Perturbo 的配置文件 make.sys 中的 HDF5 库的路径
`IFLAGS += -I/path/to/hdf5/include`
`HDF5_LIBS = -L/path/to/hdf5/lib -lhdf5 -lhdf5_fortran`
- 编译 Perturbo
`$ make`

安装 Hefei-NAMD-EPC

- 从 Github 下载 Hefei-NAMD-EPC 程序的源代码
网址: <https://github.com/ZhenfaZheng/NAMDinMomentumSpace.git>
- 解压并进入 src 目录, 修改 Makefile 中的 HDF5 路径。
IFLAGS = -I/public/apps/qe/hdf5/1.12.1_intel/include
LFLAGS = -L/public/apps/qe/hdf5/1.12.1_intel/lib -lhdf5 -lhdf5_fortran
- 编译
\$ make

- 1 动量空间的非绝热分子动力学理论
- 2 安装计算软件
 - Quantum Espresso (QE) & Perturbo
 - Hefei-NAMD-EPC
- 3 计算示例——Graphene 中的热电子弛豫
 - 电子和声子计算 (QE)
 - 电声耦合计算 (Perturbo)
 - 动量空间动力学 (Hefei-NAMD-EPC)

电子自洽 (SCF) 计算

- 输入文件: scf.in
- 工作目录: pw-ph-wann/scf
- 使用 QE 中的 pw.x 包进行计算。
\$ mpirun -n 16 pw.x < scf.in > scf.in
- 自洽计算的结果 (tmp/graphene.save) 是后续非自洽计算和声子计算的输入文件。
- 注意这里自洽计算的电子步应设置较高精度, 以确保后续声子计算准确。

```
&control
  prefix='graphene'
  calculation='scf'
  pseudo_dir = '../pseudo'
  outdir='./tmp'
  verbosity = 'high'
/
&system
  assume_isolated='2D'
  ibrav = 4
  a = 2.46
  c = 12
  nat= 2
  ntyp= 1
  ecutwfc = 90
  occupations='smearing'
  degauss = 0.02
/
&electrons
  diagonalization='david'
  conv_thr = 1.0d-20
  diago_full_acc = .true.
/
ATOMIC_SPECIES
C 12.01078 C_DOJO_LDA.upf
ATOMIC_POSITIONS crystal
C 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 0 0 0
C 0.3333333333 0.6666666666 0.0000000000 0 0 0
K_POINTS automatic
60 60 1 0 0 0
```

Listing 1: scf.in 示例

- 工作目录: pw-ph-wann/phonon
- 输入文件: ph.in, SCF 的计算结果 tmp 文件夹
- 使用 QE 中的 ph.x 包进行计算。
\$ cp -r ../scf/tmp .
\$ mpirun -n 16 ph.x < ph.in > ph.out
- 计算完成后, 使用 Perturbo 网站提供的 ph-collect.sh 脚本收集不同 q 点的声子信息, 存储在 save 文件夹中, 这是后续 qe2pert 计算的输入文件。
\$ bash ph-collect.sh
- 注意声子计算应设置较高精度, 计算完成应检查声子频率是否正确。

```
Phonons on a uniform grid
&inputph
  verbosity='debug'
  tr2_ph=1.0d-17
  prefix='graphene'
  ldisp=.true.
  lqdir = .true.
  outdir='./tmp'
  fildyn  = 'graphene.dyn.xml'
  fildvscf = 'dvscf'
  nq1=18, nq2=18, nq3=1,
/
```

Listing 2: ph.in 示例

- 计算稀疏 k 点网格下的电子波函数。
- 工作目录: pw-ph-wann/nscf
- 输入文件: nscf.in, 自洽计算的结果 tmp 文件夹
- 使用 QE 中的 pw.x 包进行计算。
\$ cp -r ../scf/tmp .
\$ mpirun -n 16 pw.x < nscf.in > nscf.out
- 注意非自洽计算中每一个 k 点的坐标都要给出, 而不是 36 36 1 这类格式。

```
&control
  prefix='graphene'
  calculation='nscf'
  pseudo_dir = '../pseudo'
  outdir='./tmp'
  verbosity = 'high'
/
&system
  assume_isolated='2D'
  ibrav = 4
  a = 2.46 !2.461976
  c = 12
  nat= 2
  ntyp= 1
  nbnd = 11
  ecutwfc = 90
  occupations='smearing'
  degauss = 0.02
/
&electrons
  diagonalization='david'
  conv_thr = 3.0d-11
  diago_full_acc = .true.
/
ATOMIC_SPECIES
  C 12.01078 C_D0J0_LDA.upf
ATOMIC_POSITIONS crystal
  C 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 0 0 0
  C 0.3333333333 0.6666666666 0.0000000000 0 0 0
K_POINTS crystal
1296
  0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 7.716049e-04
  0.0000000000 0.0277777777 0.0000000000 7.716049e-04
  ...
```

Listing 3: nscf.in 示例

- 计算 Wannier 波函数。
- 工作目录: pw-ph-wann/wann
- 输入文件: graphene.win, pw2wan.in
- 使用 wannier90.x 和 pw2wannier90.x 的软件包计算
\$ mpirun -n 16 wannier90.x -pp graphene
\$ mpirun -n 16 pw2wannier90.x < pw2wan.in > pw2wan.out
\$ mpirun -n 16 wannier90.x graphene
- 注意这一步要设置好参数 proj, num_wann, dis_froz_min/max, dis_win_min/max. 计算完查看一下 Wannier 插值的电子能带是否准确。

```
begin projections
C:pz
end projections
guiding_centres=.true.

num_bands = 11
num_wann = 2
iprint = 2
dis_num_iter = 4000
dis_mix_ratio = 0.9
dis_win_max = 12
dis_win_min = -25
dis_froz_max = -1.1 !-1.1
dis_froz_min = -7.5 !-7.5
dis_conv_tol = 1.0d-13
num_iter = 500
write_u_matrices = .true.
write_xyz=.true.

begin unit_cell_cart
ang
2.460 0.000000000000 0.0000
-1.230 2.13042249331 0.0000
0.0000 0.000000000000 12.000
end unit_cell_cart
begin atoms_frac
C 0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000
C 0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.0000000000
end atoms_frac

bands_plot = true
begin kpoint_path
G 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 M 0.5000000000
0.0000000000 0.0000000000
M 0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000 K 0.3333333333
0.3333333333 0.0000000000
K 0.3333333333 0.3333333333 0.0000000000 G 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000
end kpoint_path

mp_grid : 36 36 1
begin kpoints
0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.02777777777777778
0.0000000000000000
...
end kpoints
```

Listing 4: graphene.win 示例

- 计算粗糙 k 和 q 点网格下的电声耦合以及 Wannier 表象下的电声耦合。
- 工作目录: `qe2pert/`
- 输入文件: `qe2pert.in`, `nSCF` 计算的电子波函数 (`tmp` 文件夹), 声子的 `save` 文件夹, `wann` 的输出文件。
- 使用 Perturbo 的 `qe2pert.x` 软件包计算。
`$ mpirun -n 16 qe2pert.x -npools 16 < qe2pert.in > qe2pert.out`
- 计算得到的 `graphene_epr.h5` 文件是下一步 `perturbo` 计算的输入文件。

```
qe2pert
&qe2pert
  prefix='graphene'
  outdir='./tmp'
  phdir='../pw-ph-wann/phonon/save'
  nk1=36, nk2=36, nk3=1
  dft_band_min = 1
  dft_band_max = 11
  num_wann = 2
  lwannier = .true.
  system_2d = .true.
/
```

Listing 5: `qe2pert.in` 示例

密网格电声耦合计算 I

- 计算密集 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} 点网格下的电声耦合 $g_{nm\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$
- 工作目录: perturbo/ephmat
- 输入文件: pert.in, \mathbf{k} 点列表 eph.kpt, \mathbf{q} 点列表 eph.qpt, graphene_epr.h5 (qe2pert 计算结果)
- 准备好输入文件, 我们用 perturbo.x 计算电声耦合。\$ mpirun -n 16 perturbo.x < pert.in > pert.out
- 计算结果中, graphene_ephmat_p{i part}.h5 存储电声耦合的相关信息, 是动量空间动力学模拟的输入文件。

```
&perturbo
  prefix = 'graphene'
  calc_mode = 'ephmat'
  fklist = 'eph.kpt'
  fqlist = 'eph.qpt'

  band_min = 1
  band_max = 2

  phfreq_cutoff = 0.625      ! meV
  output_yaml = .False.
/
```

Listing 6: pert.in 示例

密网格电声耦合计算 II

- 在使用 `perturbo.x` 计算电声耦合时，我们需要密集的 k 点和 q 点网格采样倒空间的所有电子态和声子模式。
- 这里可以使用 python 脚本 `kqgen.py` 生成 `eph.kpt` 和 `eph.qpt`。
`$ python kqgen.py`
- 如果 $nks * nqs > 10^7$ ，脚本会将 k 点分成多部分存在多个文件夹中 (`1P`, `2P`, ...), 我们需要分别计算各个文件夹中不同部分的 k 点的电声耦合矩阵元 $g_{nm\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ 。
- 在上述的所有文件夹 (`1P`, `2P`, ...) 中，分别准备 `pert.in` 和 `graphene_epr.h5` 文件。推荐以 Bash 指令批量拷贝或者链接文件到各自的文件夹。

```
$ for i in *P
$ do
$   cd $i
$   cp ../pert.in .
$   ln -sf ../../../qe2pert/graphene_epr.h5 .
$   cd ..
$ done
```

- 我们提供一个 Sbatch 脚本 `sub_pert_parts` 实现批量按顺序运行这些文件夹中电声耦合计算。用户可以多次提交这一脚本，同时计算多个文件夹，脚本会自动忽略在算的或者已算完的文件夹。

```
$ sbatch sub_pert_parts
```

动量空间 NAMD 计算

- 读取 Peturbo 计算的电声耦合，做动量空间的非绝热分子动力学模拟。
- 工作目录：namd
- 输入文件：inp, INICON, h5files (perturbo 计算结果)
- 首先拷贝或者链接 perturbo 计算的电声耦合文件 (graphene_ephmat_p{i part}.h5), 我们提供了一个 Bash 脚本，将所有 HDF5 文件收集到 h5files 文件夹。
\$ bash lnh5.sh
- 使用 gen_inicon.py 脚本，生成初始电子设置 INICON。
\$ python gen_inicon.py
- 准备输入文件 inp，做动量空间动力学模拟。
\$ mpirun -n 16 namd-epc > namd.out
- 使用 python 脚本 (namdplt.py & postnamd.py) 处理数据并画图。
\$ cp NAMD-EPC/scripts/postnamd.py .
\$ cp NAMD-EPC/scripts/namdplt.py .
\$ python namdplt.py

NAMD-EPC 输入文件

```
&NAMDPARA
  BMIN      = 1      ! 最小能带指标
  BMAX      = 2      ! 最大能带指标
  EMIN      = -4.6   ! 能量范围最小值 (eV)
  EMAX      = -3.5   ! 能量范围最大值 (eV)
  NBANDS     = 2
  NKPOINTS  = 8100  ! Perturbo 计算所用k点个数
  NINIBS     = 1
  Np        = 8100  ! k点网格对应的Bvk超胞中原胞个数

  NSW       = 2200
  POTIM     = 1.0
  TEMP      = 300

  NSAMPLE    = 3
  NAMDTIME   = 2000
  NELM       = 1000
  NTRAJ      = 10000
  LHOLE      = .F.

  LEPC       = .T.
  LSORT      = .T.  ! 电子态是否按照能量排序
  EPCTYPE    = 1
  NPARTS     = 14   ! 全部prefix_ephmat_p.h5 文件的个数
  EPMDIR     = 'h5files/'
  EPMMPREF   = 'graphene'
  SIGMA      = 0.025 ! eV ! 能量守恒因子中的能量展宽
/
```

Listing 7: inp 示例

#	初始时刻	k点指标	带指标
	194	2458	2
	20	2467	2
	14	3268	2

Listing 8: INICON 示例