

# **Sesión Práctica de Computación con Métodos Ab Initio en Ciencia de Materiales**

**Instituto de Ciencia de Materiales de  
la Universidad de Valencia**

**Curso de verano 2019**

**Alejandro Molina Sánchez  
([alejandro.molina@uv.es](mailto:alejandro.molina@uv.es))  
Alberto García Cristóbal  
([alberto.garcia@uv.es](mailto:alberto.garcia@uv.es))**

## Introducción

El software ab initio o de primeros principios permite resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para materiales periódicos o moleculares. La principal característica y ventaja de los códigos ab initio es la ausencia de parámetros para obtener el resultado. Introduciendo la estructura del material (especies atómicas y sus posiciones) tendremos acceso a muchas de sus propiedades físicas, químicas, ópticas, etc.

En esta clase de demostración aprenderemos como usar Quantum Espresso en dos ejemplos de materiales 2-dimensionales tales como el grafeno y el nitruro de boro hexagonal.

Figura 1: Celda unidad de grafeno y nitruro de boro hexagonal

## Descarga de ficheros

En el siguiente link podrás descargar un archivo zip con los ficheros para ser ejecutados con quantum espresso.

<https://github.com/alexmorata/curso-icmuv-2019/tree/master>

Descarga el fichero zip y descomprímelo con el comando:

```
unzip curso-icmuv-2019-master.zip
```

Una vez descargado podemos entrar al directorio y examinar que ficheros contiene con el comando ls:

```
eduroam_ext-116-33:curso-icmuv-2019 alejandro$ ls
README.md bn graphene
```

## Visualizar la estructura atómica

Entra al directorio del grafeno o nitruro de boro y prueba a visualizar la estructura atómica con xcrysden:

```
xcrysden --pwi bn.scf
```

Ejecutando este commando xcrysden te muestra la celda unidad.

Una vez comprobado que la celda unidad es la correcta podemos entrar al fichero con un editor de texto como "vi" o gedit.

## 1. Cálculo autoconsistente. Self-consistent calculation

En las diapositivas podemos ver un ejemplo de "input file" de Quantum Espresso. Para ejecutar hay que pasarle dicho "input file" al ejecutable:

```
pw.x < bn.scf | tee scf.log
```

La función "tee" imprime la salida del programa en pantalla y en el fichero scf.log

Una vez realizado el cálculo podemos extraer información del fichero de salida ("output file").

Por ejemplo, la información básica de la estructura:

```
bravais-lattice index      =          4
lattice parameter (alat)   =      4.7000  a.u.
unit-cell volume           =    229.5660 (a.u.)^3
number of atoms/cell       =          2
number of atomic types     =          2
number of electrons        =      8.00
number of Kohn-Sham states=          4
kinetic-energy cutoff       =    40.0000  Ry
charge density cutoff      =    160.0000  Ry
```

La energía del material,

```
total energy              =    -26.70001195 Ry
```

Para realizar este ejemplo hemos puesto un parámetro de red cercano de 4.7 Bohr, que suponemos cercano al real que desconocemos.

## 2. Optimización

La mayoría de los códigos ofrecen la posibilidad de encontrar la estructura con el mínimo de energía. Es lo que se conoce como el proceso de optimización de la celda unidad. Para ello hemos preparado los ficheros bn.relaxation and graphene.relaxation.

Las opciones que hemos añadido son:

```

control
    calculation = 'vc-relax'
&ions
    ion_dynamics = 'bfgs'
/&end
&cell
    cell_dofree = '2Dxy'
    cell_dynamics = 'bfgs'
/&end

```

Con el tipo de cálculo “vc-relax” seleccionamos de hecho dos opciones. Por un lado minimizer la energía respecto las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad, controlado por la variable **ion\_dynamics**. Por otro lado minimizamos la energía respecto a la variación de la celda unidad, controlado por la variable **cell\_dynamics**. Como estamos trabajando con un material 2D, hemos seleccionado la opción **cell\_dofree=“2Dxy”**, la cual solo optimiza los parámetros de red en el plano, dejando invariable la distancia entre capas.

Podemos proceder tanto con el BN como con el grafeno. Hemos fijado para este ejemplo un  $ecut=40$  y un mallado de puntos  $K = [3\ 3\ 1]$ . Si introducimos un valor de 5.3 Bohr, encontraremos para ambos casos los siguientes resultados.

BN = 4.6726398374 Bohr  
 Grafeno = 4.6325914527 Bohr

Como podemos apreciar los parámetros de red de ambos materiales son muy parecidos. Sin embargo, como veremos más adelante sus estructuras de bandas son radicalmente diferentes.

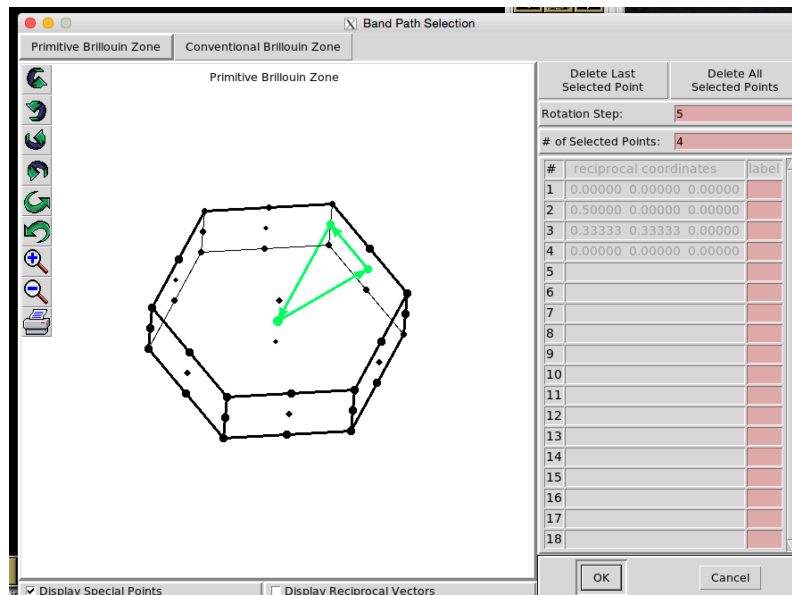
Otra tarea necesaria a la hora de optimizer el parámetro de red es evaluar su cambio cuando vamos aumentando los parámetros de convergencia. Si ahora incrementamos el cutoff ( $ecut$ ) en pasos de 10 Ry o el mallado  $k$  a las dimensiones (6,6,1) o (9,9,1) veremos que el parámetro de red también cambia. Esto se llama convergencia y hay que realizarla siempre si queremos obtener resultados realistas o al menos consistentes.

### 3. Cálculo y representación de la estructura de bandas.

Una vez realizado el cálculo del parámetro de red podemos calcular la estructura de bandas. Esta tarea requiere de

dos pasos:

- (a) Calculamos la densidad electrónica seleccionando un cálculo "scf" o autoconsistente, introduciendo el parámetro de red obtenido en la optimización. En este ejemplo hemos obtenido el parámetro de red para  $ecut=50$  y  $k=(6,6,1)$ .
- (b) Calculamos las energías y las funciones de onda a lo largo de un camino en la zona de Brillouin determinado. Esto lo podemos encontrar en los ficheros `bn.bands` y `graphene.bands`. Hemos seleccionado el camino Gamma-M-K-Gamma a lo largo de la zona de Brillouin hexagonal mostrada en la figura. También hemos añadido más bandas con la variable "`nbnd=10`".



Una vez realizado estos dos pasos estamos listos para representar el resultado. Podemos utilizar gnuplot, uno de los programas de representación más sencillos y versátiles. Otra opción es utilizar python. En la carpeta encontraremos las dos opciones.

Primero convertimos los ficheros de datos a una archivo de texto que podamos leer con gnuplot o python. Hemos preparado un programa en python que realiza esta operación.

```
eduroam_ext-116-33:bn alejandro$ python band-reading-qe.py pw
nkpoints: 27
nbands: 10
Reading eigenvalues... Done!
Writing in gnuplot format... Done!
```

Encontraremos un fichero llamado pw.dat que contiene las bandas. Si realizamos las siguientes instrucciones obtendremos las bandas para el material sobre el que estamos trabajando.

```
eduroam_ext-116-33:bn alejandro$ gnuplot

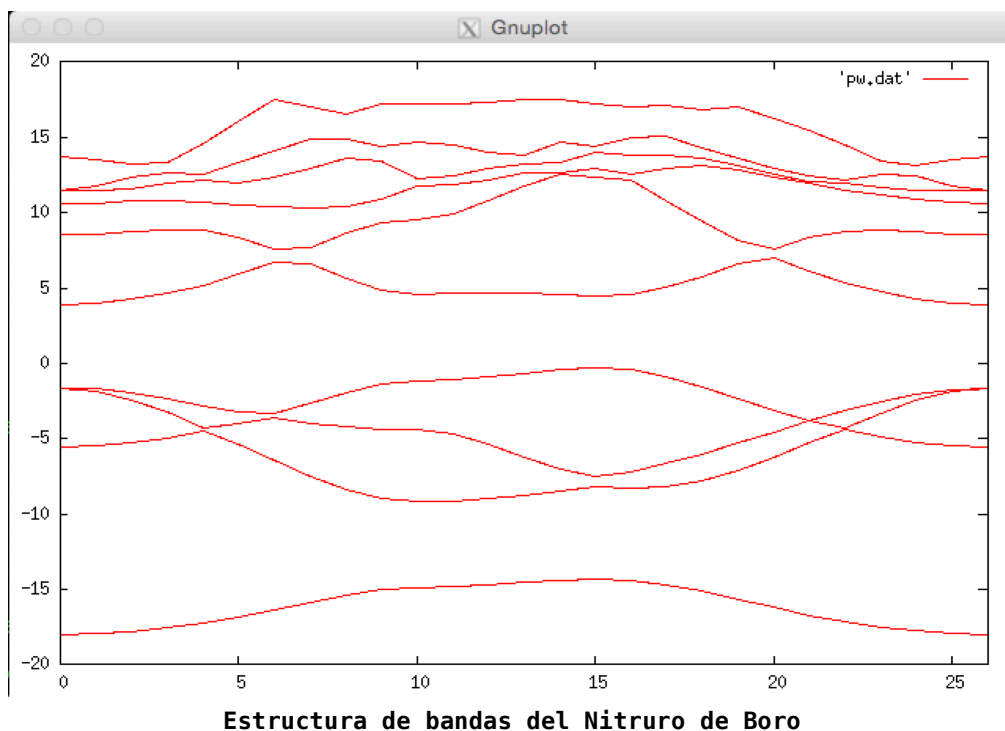
G N U P L O T
Version 5.2 patchlevel 6    last modified 2019-01-01

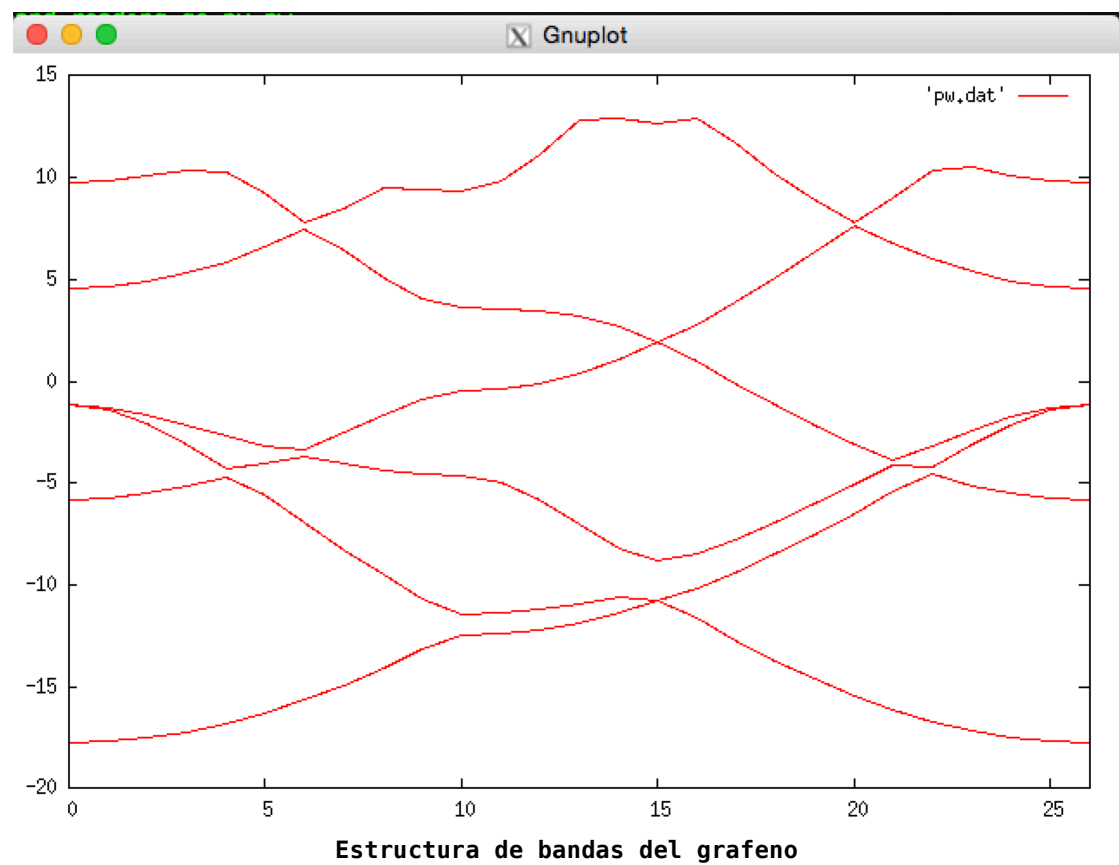
Copyright (C) 1986-1993, 1998, 2004, 2007-2018
Thomas Williams, Colin Kelley and many others

gnuplot home:      http://www.gnuplot.info
faq, bugs, etc:    type "help FAQ"
immediate help:    type "help" (plot window: hit 'h')

Terminal type is now 'aqua'
gnuplot> p 'pw.dat'
```

El resultado que obtenemos es:





#### 4. Límites de los cálculos ab initio

Podría parecer que con Quantum Espresso podría hacerse un cálculo de cualquier sistema. Aunque en teoría es así, a poco que empecemos a aumentar los parámetros (buscando convergencia o precisión) veremos que el tiempo de cálculo aumenta considerablemente. En resumen, el tiempo de cálculo depende del tamaño de la base de ondas planas y puntos  $k$ , del número de átomos y del tipo de funcional. Si aumentamos  $E_{\text{cut}}$  junto con el mallado de puntos  $k$  veremos que pronto el ordenador tarda demasiado o incluso detiene el cálculo por falta de memoria.

Para poder realizar simulaciones de sistemas grandes y en un tiempo asumible tenemos a nuestra disposición los superordenadores (ver referencias). La Universidad de Valencia dispone del suyo propio, Tirant

#### Referencias

La documentación de Quantum Espresso así como muchos tutorials se encuentra en <http://www.quantum-espresso.org/>

Otros programas de primeros principios son:

AB INIT: <https://www.abinit.org/>

VASP: <https://www.vasp.at/>

FHI-AIMS: <https://aimsclub.fhi-berlin.mpg.de/>

Para interesados en códigos post-DFT:

YAMBO: <http://www.yambo-code.org/>

Información sobre supercomputadores:

Tirant: <https://www.uv.es/siuv/cas/zcalculo/res/>

BSC: <https://www.bsc.es/>

Ministerio de Ciencia: <http://www.ciencia.gob.es/>