



**КИЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**І.В. ПЛЮЩАЙ, Т.В. ГОРКАВЕНКО,
О.І. ПЛЮЩАЙ**

Abinit: практичні роботи

для студентів фізичного факультету

Київ 2024

І.В. Плющай, Т.В.Горкавенко, О.І.Плющай

Abinit: практичні роботи (для студентів фізичного факультету).
Київ, 2024.–57 с.

В методичній розробці представлені практичні роботи по методам моделювання просторової структури та електронного спектра матеріалів з використанням програмного пакета *Abinit*. На прикладі молекули H_2 , кристалів кремнію та алюмінію проводиться послідовний розрахунок повної енергії та зонного спектра системи кінцевого розміру та періодичних структур. Ілюструється можливість оптимізації структури досліджуваної системи. Розглядаються основні прийоми роботи з програмним пакетом *Abinit*.

Рецензенти:

Теус С.М., д-р. фіз.-мат. наук, пров.наук.спів.

Макаренко О.В., д-р. фіз.мат. наук, доцент

*Рекомендовано до друку
Вченою радою фізичного факультету
Київського Національного університету
імені Тараса Шевченка
протокол № від 2024 року*

ВСТУП

Практичні роботи з моделювання просторової структури та електронного спектра наноматеріалів та кристалічних тіл з використанням програмного пакета Abinit заплановані для студентів фізичного факультету в межах нормативної навчальної дисципліни “Спеціальні методи програмування та моделювання у фізиці наносистем” і є складовою циклу професійної підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня "магістр" за ОП «Фізика наносистем». Система знань та умінь, отримана при вивченні курсу “Спеціальні методи програмування та моделювання у фізиці наносистем”, є необхідною для вільного ознайомлення з науковою літературою та використання сучасних програмних розрахункових пакетів, а також подальшої наукової роботи у галузі фізики твердого тіла та фізики наносистем.

Предметом дисципліни “Спеціальні методи програмування та моделювання у фізиці наносистем ” є вивчення сучасних методів розрахунку електронної структури матеріалів та знайомство з відповідними пакетами програм, зокрема з програмним пакетом *Abinit*, якому присвячується даний методичний посібник.

Для розуміння та опису властивостей кристалічних систем, молекул та нанооб’єктів необхідно проводити коректне моделювання їх електронного спектра, а також розглядати задачі оптимізації структури цих систем. Для моделювання структури та властивостей матеріалів на атомному рівні більшість вчених використовують пакети програм, написані науковими групами, які займаються їх розробкою та покращенням впродовж більш ніж 50 років. Вміти користуватися цими пакетами програм в наш час є

дуже корисним для спеціалістів, що працюють в галузі фізики твердого тіла та фізики наносистем.

При розгляді достатньо великих систем, таких як органічні молекули та наночастинки, найбільш зручним розрахунковим підходом для дослідження їх макроскопічних властивостей є та або інша реалізація теорії функціонала густини. Програмне середовище *Abinit* є представником цього класу програм. Для того, щоб користуватися цим потужним інструментом теоретичних досліджень електронних властивостей різних систем, необхідно отримати первинні навички подібних розрахунків.

Призначення та можливості програмного пакета *Abinit*

Пакет програм *Abinit* є одним з найбільш популярних та доступних інструментів для розрахунку електронного спектру, просторової структури та макроскопічних властивостей різних систем з використанням теорії функціоналу густини.

Abinit – це програмний пакет, який дозволяє знайти повну енергію, густину заряду та електронну структуру систем електронів та ядер (молекул, нанооб'єктів та періодичних структур). В основній програмі пакета *Abinit* реалізований підхід теорії функціоналу густини з можливістю обирати форму псевдопотенціалу, обмінно-кореляційного потенціалу та один з двох (на сьогоднішній день) наборів базисних функцій: плоских хвиль або приєднаних плоских хвиль. Крім того, за допомогою програмного пакета *Abinit* можна розв'язувати задачі оптимізації структури молекул, нанооб'єктів чи кристалів;

проводити моделювання методом молекулярної динаміки з перших принципів; а також розраховувати деякі макроскопічні властивості досліджуваних об'єктів: динамічні, діелектричні, механічні, магнітні, термодинамічні та інші характеристики.

Програмний пакет *Abinit* розповсюджується безкоштовно на умовах ліцензії GNU/GPL (General Public Licence), яка дає право на вільне розповсюдження та копіювання програми, її вільну зміну та використання. При цьому треба дотримуватись права авторства, а змінена чи передана програма повинна супроводжуватися тією самою ліцензією. Завдяки відкритості коду, програмний пакет *Abinit* не тільки отримує все більш широке розповсюдження, але також проходить всебічне тестування та доробку.

Програмний пакет *Abinit* повністю написаний на мові Фортран з суворим дотриманням правил програмування та великою кількістю коментарів англійською мовою. Більш докладний опис будови та можливостей програмного пакета *Abinit* можна знайти на офіційному сайті <http://www.abinit.org>.

#- знак початку коментарю.

Практична робота № 1

Тема: Молекула H_2 , без дослідження збіжності.

Мета: показати, як отримати наступні фізичні властивості:

(псевдо) повну енергію;
довжину зв'язку;
густину заряду;
енергію атомізації.

Дана практична робота охоплює розділи 1, 3, 4 і 6 файлів `abinit_help` (<https://docs.abinit.org/guide/abinit/>).

Зміст практичної роботи 1:

1.1. Обчислення повної енергії і деяких пов'язаних з цим величин.

1.2. Розрахунок міжатомної відстані (перший метод).

1.3. Розрахунок міжатомної відстані (другий метод).

1.4. Розрахунок густини заряду.

1.5. Обчислення енергії атомізації.

1.1. Обчислення повної енергії, і деяких пов'язаних з цим величин.

Необхідно відкрити папку з вхідними даними, шлях до якої

```
cd ~abinit/tests/tutorial/Input
```

У цьому каталозі Ви знайдете необхідні вхідні файли для запуску різних прикладів з цього посібника. Прочитайте імена файлів, що знаходяться в цій папці `~abinit/tests/tutorial/Input`.

Вам потрібна робоча папка. Отже, необхідно створити підкаталог з ім'ям "Work" (~abinit/tests/tutorial/Input/Work). Якщо Ви працюєте в комп'ютерному класі, то слід використовувати директорию "Work_Прізвище". Змініть робочий каталог на "Work":

```
mkdir Work  
cd Work
```

Тепер Ви зможете виконувати дії з цього посібника у цій робочій директорії. Скопіюйте файл tbase1_1.abi в "Work":

```
cp ../tbase1_1.abi
```

Далі ми детально розберемо вміст цього файлу, але спершу спробуйте запустити код. Надрукуйте в робочому каталозі:

```
abinit tbase1_1.abi >& log &
```

За кілька секунд ви можете подивитися на зміст робочої папки за допомогою команди :

```
ls
```

Ви повинні отримати щось подібне:

```
log tbase1_1o_DDB tbase1_1o_EIG tbase1_1o_OUT.nc  
tbase1_1.abi tbase1_1o_DEN tbase1_1o_EIG.nc  
tbase1_1o_WFK  
tbase1_1.abo tbase1_1o_EBANDS.agr tbase1_1o_GSR.nc
```

Як можна побачити, були створені різні вихідні файли, в тому числі "log" файл та вихідний файл "tbase1_1.abo". Щоб перевірити чи все правильно, ви можете порівняти tbase1_1.abo з файлом, що міститься в директорії ~abinit/tests/tutorial/Refs:

```
diff tbase1_1.abo ../../Refs/tbase1_1.abo | less
```

Даний файл може містити дещо інші імена файлів. Відмінності будуть зовсім незначні, наприклад, буде інше ім'я вхідного файлу, або деяка різниця у часі розрахунку.

Далі детально розглянемо як запустити код, що знаходиться у вхідному файлі "tbase1_1.abi", та які дані ми отримали у вихідних файлах "tbase1_1.abo" і "log".

Запуск коду програми описано в розділі 1.2 файлу abinit_help. Будь ласка, прочитайте його зараз.

Відкрийте файл tbase1_1.abi. Прогляньте його: він не дуже довгий, близько 50 рядків, в основному коментарі (починаються зі значка #). Не намагайтеся зрозуміти все одразу. Прочитайте загальні пояснення щодо змісту файлу tbase1_1.abi та формату вхідних файлів в розділі 3.1 файлу abinit_help.

Розглянемо тепер більш детально вхідні змінні. Список всіх змінних в алфавітному порядку міститься в «index of all variables», а їх опис можна знайти в наступних файлах:

Основні змінні (Basic variables), VARBAS

Програмні змінні (Developpement variables), VARDEV

Керування файлами (Files handling variables), VARFIL

Геометричні побудови та симетрія (Geometry builder + symmetry related variables), VARGEO

Розрахунок основного стану (Ground-state calculation variables), VARGS

GW-наближення (GW variables), VARGW

Внутрішні змінні (Internal variables), VARINT

Паралелізація (Parallelisation variables), VARPAR

Функція відклику (Response Function variables), VARRF

Оптимізація структури (Structure optimization variables), VARRLX

Загальна кількість вхідних змінних досить велика. Звертаємо увагу, що для першого пробного запуску програми нам потрібно буде задати з десяток вхідних змінних. Це можливо, тому що значення інших вхідних змінних задані по замовчуванню. Якщо значення за замовчуванням мають місце, то вони зазначені в кінці розділу, що стосується відповідної вхідної змінної та у відповідному файлі вхідних змінних. Деякі вхідні змінні були попередньо оброблені для того, щоб отримати зручні значення для інших вхідних змінних. Для деяких вхідних змінних у файлі `tbase1_1.abi` значення за замовчуванням не існують або не наведені. Такі вхідні змінні є особливо важливими. Отже, ознайомимося з вхідними змінними файлу `tbase1_1.abi`:

**acell,
ntypat,
znucl,
natom,
typat,
xcart,
ecut,
nkpt,
nstep,
toldfe,
diemac,
kpt,
iscf.**

Перегляньте, будь ласка, два вихідні файли.

По-перше, розглянемо "log" файл. Ви можете почати його читати, але користі від цього буде мало. Краще

подивіться в самий кінець. Ви знайдете там деяку кількість попереджень та зауважень, що були видані під час виконання коду. Ви можете спробувати знайти їх у файлі (шукайте слова "WARNING" або "COMMENT"). Деякі з зауважень призначені для досвідчених користувачів. Поки ми їх будемо ігнорувати. Ви можете знайти більш детальну інформацію про повідомлення в файлі log в розділі 5.1 файлу abinit_help.

Розглянемо файл "tbase1_1.abo". Ви знайдете загальну інформацію про вихідний файл в розділі 5.2 файлу abinit_help. В даному файлі ви повинні:

- розібрати початок "tbase1_1.abo"

- подивитися звіт про потреби в пам'яті (не читайте про значення кожного параметра)

- подивитися результат попередньої обробки вхідних даних

- Зі слів chkinp: починається перевірка вхідних даних на узгодженість.

Якщо робота програми на цьому не зупинилася, то вхідні параметри узгоджені. На цьому етапі надано багато значень за замовчуванням, і попередня обробка закінчена.

Повернемося до результатів попередньої обробки вхідних даних. Вивчіть файл "tbase1_1.abi" в подробицях і дізнайтеся значення кожної змінної у відповідному файлі вхідних змінних, якщо це ще не було зроблено. Далі вивчіть деякі змінні, які не були визначені у вхідному файлі, але з'являються в результаті обробки в "tbase1_1.abo", зокрема:

- "**nband**": приймає значення 2.

Це число електронних станів, що будуть розглядатися програмою. Значення цієї змінної обчислюється шляхом підрахунку числа валентних електронів (сумування

валентних електронів від кожного псевдо потенціалу), далі підрахунок зайнятих станів (подивіться на значення змінної **"occ"**) та додаванням декількох станів (принаймні одного чи більше, залежно від розміру системи).

- **"ngfft"**: приймає значення 30 30 30.

Це число точок тривимірної FFT-сітки. Значення цієї змінної отримано, враховуючи значення **"ecut"** та розмір комірки (**"acell"**).

Максимальна кількість плоских хвиль **"mpw"**: 752 (згадується також в розділі оцінки пам'яті).

Насправді, це не зовсім так, оскільки в програмі використано існування симетрії до обернення часу (має місце для k-точки (0 0 0)) для того, щоб зменшити кількість плоских хвиль приблизно вдвічі. Повний набір плоских хвиль 1503 (див. файл «tbase1_1.abo»).

Якщо враховується наявність симетрії до обернення часу, то треба поставити значення змінної **istwfk** = 2, замість звичайних **istwfk** = 1 за замовчуванням.

- **"nsym"**: приймає значення 16.

Це кількість операцій симетрії системи. Симетрії визначаються 3x3 матрицями «symrel». Вони не враховують симетрію відносно перетворень трансляції, що враховуються змінною **"tnons"**. Код автоматично проводить аналіз можливих симетрій.

Симетрії можна також задавати вручну, або з використанням задавача симетрії, див. далі.

"xcart" і **"xred"** – альтернативні способи завдання, щоб вказати положення атомів в елементарній комірці. Тепер вам треба прочитати опис змінних, що залишилися в файлі tbase1_1.abo. Він міститься в розділі 5.3 abinit_help.

1.2. Розрахунок міжатомної відстані (метод 1).

Починаючи з цього моменту, кожного разу, коли згадується нова вхідна змінна, вам слід прочитати відповідну описову частину в ABINIT help.

Крім того, існують деякі характеристики, які можуть з'явитися в описі деяких вхідних змінних. Щодо них варто прочитати розділ 3.2 файлу abinit_help.

Є три метода розрахунку оптимальної відстані між двома атомами водню:

- можна обчислити повну енергію для різних значень міжатомної відстані, апроксимувати енергію в різних точках деякою неперервною кривою (функцією) і визначити мінімум даної кривої;
- можна обчислити сили при різних значеннях міжатомної відстані, апроксимувати значення сили в різних точках деякою неперервною кривою (функцією) і знайти точку, де вона дорівнює нулеві;
- можна використовувати автоматичний алгоритм для мінімізації енергії (або знаходження нуля сил).

Почнемо з обчислення енергії та сили для різних значень міжатомних відстаней. Ця вправа дозволить вам дізнатися, як слід використовувати мульти-набір даних (multi-dataset).

Міжатомна відстань у файлі tbase1_1.abi становила 1,4 Бора (1 Бор =1 а.о.). Припустимо, ви вирішили дослідити міжатомну відстань від 1,0 Бора до 2,0 Бора, з кроком в 0,05 Бор. Тобто, це буде 21 розрахунок.

Якщо ви спеціаліст в UNIX вам буде легко написати програму, яка буде керувати цими 21 розрахунками, автоматично змінюючи змінну "**xcart**" у вхідному файлі, а потім збере всі дані в зручному вигляді. Якщо ви не спеціаліст в UNIX, то є більш простий шлях,

використовуючи можливості ABINIT. Це режим мульти-набору даних. Докладне роз'яснення з цього приводу можна знайти в розділах 3,3, 3,4, 3,5 і 3,6 файлу `abinit_help`.

Чи можете ви тепер написати вхідний файл, за допомогою якого будуть виконуватись описані вище розрахунки (міжатомні відстані від 1,0 Бора до 2,0 Бора з кроком в 0,05 Бор)? Ви можете почати з `tbase1_1.abi`. Спробуйте визначити послідовність даних, а також використовувати вхідну змінну **"getwfk"** (останнє пришвидшить розрахунки). Подивіться розділи, де описуються вхідні змінні **"irdwfk"** і **"getwfk"**: зокрема, подивіться на значення **getwfk -1**.

Також необхідно визначити число станів (або "зони" суперкомірки), використовуючи вхідну змінну `"nband"`. Вхідний файл `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_2.abi` є прикладом файлу, за допомогою якого будуть виконуватись розрахунки, в той час як `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase1_2.abo` є прикладом вихідного файлу.

Запустіть код з вашим вхідним файлом, перевірте вихідний файл (там повинно бути багато повторів для різних наборів даних). В решті-решт ви повинні отримати наступний кінцевий результат:

```
etotal1      -1.0557522713E+00
etotal2      -1.0719698068E+00
etotal3      -1.0847711611E+00
etotal4      -1.0947672022E+00
etotal5      -1.1024550352E+00
etotal6      -1.1082397355E+00
etotal7      -1.1124515924E+00
etotal8      -1.1153599391E+00
etotal9      -1.1171843464E+00
etotal10     -1.1181037489E+00
etotal11     -1.1182639350E+00
```

```

etotal12      -1.1177837211E+00
etotal13      -1.1167600633E+00
etotal14      -1.1152722975E+00
etotal15      -1.1133856613E+00
etotal16      -1.1111542144E+00
etotal17      -1.1086232522E+00
etotal18      -1.1058312878E+00
etotal19      -1.1028116615E+00
etotal20      -1.0995938277E+00
etotal21      -1.0962043631E+00

```

Ви можете спробувати побудувати графік по цим даним (Рис.1).

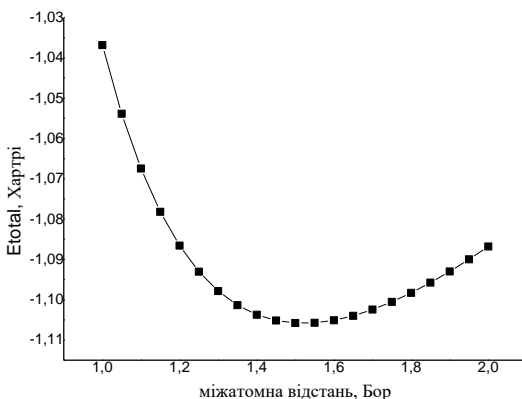


Рис.1 Залежність повної енергії від міжатомної відстані для молекули H_2 .

Мінімум енергії для вище наведеного списку, очевидно, знаходиться між 10 і 11 значеннями, а саме:

```

xcart10      -7.2500000000E-01
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00
               7.2500000000E-01
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00
xcart11      -7.5000000000E-01
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00

```

```

7.5000000000E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
що відповідає відстані між атомами H від 1,45 Бора до
1,50Бора. Сили зникають також між наборами 10 та 11:
fcart10 -1.0358194799E-02 -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00
1.0358194799E-02 -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00
fcart11 3.5571726338E-03 -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00
-3.5571726338E-03 -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00

```

Використовуючи лінійну інтерполяцію між цими двома значеннями, отримуємо оптимальне значення 1.487 Бора. Зверніть увагу, що число SCF циклів буде 5 або 6, якщо взяти хвильові функції з попередніх наборів даних.

1.3 Розрахунок міжатомної відстані (спосіб 2).

Дана методика заснована на автоматичному обчисленні мінімуму. Для цього існують різні алгоритми. Подивіться опис вхідної змінної "**ionmov**" (значення 2, 3 і 7). В даному випадку, тільки з одним ступенем свободи, кращим вибором для оптимізації є **ionmov** = 3.

При розрахунку вимагається встановити максимальну кількість ітерацій (timesteps). Встановіть значення вхідної змінної "**ntime**" = 10, цього буде більш ніж достатньо. Для зупинки розрахунків використовується критерій "**tolmxf**" (оберіть для нього розумне значення $5.0 \cdot 10^{-4}$ Хартрі/Бор). Даний критерій визначає поріг сили і означає, що геометрія сходиться. Розрахунок припиниться, коли значення залишкових сил стануть меншими значення "**tolmxf**" до досягнення "**ntime**". Варто змінити критерій зупинки для циклу SCF, щоб бути впевненим, що сили, котрі виникають для кожної пробної міжатомної відстані,

істотно сходяться. Таким чином змініть "toldfe" на "toldff", і встановіть значення вхідної змінної "toldff" в десять разів менше, ніж "tolmxf". При виконанні цього завдання подивіться на приклади вхідного та вихідного файлів – ~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_3.abi та ~ abinit/tests/tutorial/Refs/tbase1_3.abo, відповідно. Отже, запустіть код з відповідним вхідним файлом (кілька секунд) та подивіться вихідний файл (який набагато менше, ніж файл tbase1_2.abo). Ви повинні отримати наступний результат:

```

etotal          -1.1182883138E+00
fcart           -6.6032223725E-05  -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00
                6.6032223725E-05    -
0.0000000000E+00 -0.0000000000E+00

...
xcart           -7.4307198349E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                7.4307198349E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

```

Згідно з цими даними (див. xcart), оптимальна відстань між атомами становить близько 1.486 Бор, що добре узгоджується із значенням в файлі tbase1_2.abo. Як додаткове завдання, ви можете спробувати змінити критерій зупинки і повторити розрахунок, щоб побачити як при цьому змінюється збіжність міжатомної відстані.

Зверніть увагу, що в подальших розрахунках остаточне значення fcart може трохи відрізнятись від наведеного вище (менше одного відсотка). Такі коливання достатньо часто спостерігаються для величин, що сходяться до нуля (пам'ятаєте, ми запускаємо код для визначення рівноважної геометрії, тобто сила повинна дорівнювати нулю), коли однакові обчислення проводяться для різних вхідних значень.

1.4. Розрахунок густини заряду.

Густина заряду вже була обчислена для різних геометрій задачі у вищенаведених розрахунках. Тому ми не будемо її наводити.

Почнемо з оптимізованої міжатомної відстані 1.486 Бор, і виконаємо розрахунки для фіксованої геометрії. Вхідна змінна "prtden" повинна приймати значення 1. Для правильного розуміння змісту "prtden", варто прочитати докладний опис у розділі 3.2 файлу abinit_help.

Вхідний файл ~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_4.abi – є прикладом вхідного файлу для розрахунку густини. Розрахунок триватиме кілька секунд.

Густина буде виводитись в файл 1_4o_DEN file. Спробуйте прочитати його ... Не вдалося. Цей файл не відформатований, він не записаний з використанням ASCII-коду. Навіть якщо ви не можете прочитати цей файл, короткий опис його наведений в abinit_help. Він містить заголовок, а потім числове значення густини. Опис заголовка представлено в розділі 5.4 файлу abinit_help, в той час як тіло файлу _DEN представлено в розділі 5.5. Далі потрібно прочитати опис файлів, в яких містяться потенціали та хвильові функції. Ці файли містять такий же заголовок, як і файл густини (див. розділи 5.6 і 5.7 abinit_help).

За допомогою *ABINIT* можна прочитати файл густини, а також перезапустити розрахунок (див. вхідну змінну iscf, коли її значення -2), але звичайно це робиться за допомогою утиліти під назвою "cut3d". Ця утиліта доступна в пакеті ABINIT.

Прочитайте відповідний файл Cut3D help. Потім спробуйте запустити cut3d для аналізу tbase1_4o_DEN. Відформатуйте дані по густині, використовуючи опцію 6 у відповідному меню. Збережіть індексовані та відформатовані дані у файлі tbase1_4o_DEN_indexed. Тепер відкрийте цей файл, щоб мати уявлення про зміст _DEN файлів.

Для подальшого роботи, ви можете вибрати інший варіант, ніж 6. Зокрема, якщо у вас є доступ до MATLAB, виберіть опцію 5. Із незначними змінами (набір ngx = ngy = ngz до 30) ви зможете використовувати файл dim.m в ~ abinit/doc/tutorial/lesson_1 для візуалізації тривимірної ізоповерхні. Іншим варіантом може бути використання програмного забезпечення XCrysDen, для якого вам потрібно використовувати опцію 9.

1.5. Обчислення енергії атомізації.

Енергія атомізації — це енергія, необхідна, щоб розділити молекулу на складові нейтральні атоми.

В даному випадку, спочатку необхідно обчислити повну енергію ізольованого атома водню. Енергією атомізації буде різниця між повною енергією молекули H_2 та двох повних енергій атомів H.

Є деякі тонкощі в розрахунку ізольованого атома:

- у багатьох випадках основний стан окремого атома є спін-поляризованим, див. змінні "nsppol" і "spinat";
- найвищий зайнятий рівень може бути виродженим з найнижчим незайнятим рівнем з тим самим спіном, в цьому випадку будуть використані методи, які зазвичай підходять для металів (див. практичну роботу 4)
- часто густина заряду в основному стані не буде сферично-симетричною, так що автоматичне

визначення симетрії кодом, на основі координат атомів, повинно бути відключено, див вхідну змінну "nsym", яка дорівнює 1 в цьому випадку.

Для водню, нам пощастило, що основний стан є сферично-симетричним (1s-орбіталі), а найвищий зайнятий і найнижчий незайнятий рівні, хоча вироджені, мають різний спін. Ми визначимо вручну заповнення кожного спіна, див. вхідні змінні "**occopt**" (має бути встановлено на 2) і "**occ**".

Нарешті, для того, щоб не допустити чисельних помилок, важливо обчислювати вищезгадану різницю для тієї ж комірки та з тією ж енергією відсікання, і навіть для такого розміщення в комірці, що й для випадку молекули (хоча останнє може бути не так важливо).

Приклад вхідного файлу, за допомогою якого будуть виконуватись ці обчислення – ~abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_5.abi, приклад вихідного файлу – ~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase1_5.abo. Розрахунок триває кілька секунд.

Прочитайте вихідний файл, і зверніть увагу на деякі відмінності, пов'язані зі спіновою поляризацією: власні значення електрона виписуються для двох випадків (спін вгору, спін вниз):

```
Eigenvalues (hartree) for nkpt=      1      k
points, SPIN UP:
  kpt#      1, nband=      1, wtk=      1.00000, kpt=
0.0000  0.0000  0.0000 (reduced coord)
      -0.26661
Eigenvalues (hartree) for nkpt=      1      k
points, SPIN DOWN:
  kpt#      1, nband=      1, wtk=      1.00000, kpt=
0.0000  0.0000  0.0000 (reduced coord)
      -0.11113
```

Змінна $zeta$ являє собою відношення між різницею спінової густини та густини заряду. Вона знаходиться в межах від $+1$ до -1 . У випадку водню, густини спіном вниз немає, тому змінна $zeta$ дорівнює $+1$.

Повна енергія

$e_{total} \quad -4.7393103688E-01$

тоді як повна енергія H_2 молекули (див. тест 13):

$e_{total} \quad -1.1182883138E+00$

Таким чином, енергія атомізації = 0.1704 Ha . (Різниця між повною енергією молекули H_2 і подвоєною енергією ізолюваного атома Гідрогену).

На даному етапі, ми можемо порівняти наші результати:

довжина зв'язку: 1.486 Бор

енергія атомізації для цієї довжини зв'язку: $0.1704 \text{ Ha} = 4.637 \text{ eV}$

з експериментальними та теоретичними даними, отриманими за допомогою більш точних розрахунків (див. Kolos and Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 219 (1960), особливо стор. 225)

довжина зв'язку: $1,401 \text{ Бор}$

енергія атомізації: $4,747 \text{ eV}$

Довжина зв'язку майже 6% , а енергія атомізації на $2,5\%$ відрізняється від експериментальних даних.

Чому ж ми маємо відмінність?

Задамо питання, а чи правильними є значення вхідних параметрів, що ми використовували? До них відносяться:

ecut (кінетична енергія відсікання плоскої хвилі)

acell (розмір надкомірки)

іхс (ця змінна допоки навіть не згадувалася, вона визначає, який вид обмінно-кореляційного функціоналу потрібно використовувати.)

Ми використовували енергію відсікання – 10 Хартрі, суперкомірку – $10 \times 10 \times 10$ Бор³, наближення локальної густини (а також наближення локальної спінової густини) в формі параметризації Тетера, і псевдопотенціал Goedecker-Hutter-Teter (Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)).

Практична робота № 2

Тема: Розрахунок молекули H_2 , дослідження збіжності.

Мета: показати, як отримати збіжні значення для наступних фізичних величин:

довжина зв'язку
енергія атомізації

Зміст:

2.0 Повторення попередньої роботи

2.1 Збіжність по параметру **ecut**

2.2 Збіжність по параметру **ecut**

2.3 Збіжність по параметру **acell**

2.4 Остаточний розрахунок в наближенні локальної (спінової) густини (LDA).

2.5 Використання наближення узагальненого градієнта (GGA).

2.0. Повторення попередньої практичної роботи.

Ми досліджували молекулу H_2 у великій комірці. Ми використовували енергію відсікання – 10 Хартрі, надкомірку розміром $10 \times 10 \times 10$ (Бор)³, наближення локальної густини (а також наближення локальної спінової густини) в параметризації Пердью (іхс = -1012, за замовчуванням), параметри псевдо потенціалу були взяті з таблиці Goedecker-Hutter-Teter (<http://www.pseudo-dojo.org/>). На даному етапі ми порівняли наші результати: довжина зв'язку: 1.486 Бор; енергія атомізації при цій

довжині зв'язку: $0.1704 \text{ Ha} = \text{Хартрі} = 4.635 \text{ eV}$ з експериментальними даними (а також з теоретичними розрахунками, виконаними за допомогою більш точних методів, ніж теорія функціонала густини)

довжина зв'язку: 1,401 Бор

енергія атомізації: 4,747 eV

Довжина зв'язку майже 6%, а енергія атомізації на 2.5% відрізняється від експериментальних даних.

2.1 і 2.2 Збіжність по параметру ϵ_{cut}

2.1.a Обчислення довжини зв'язку і відповідної енергії атомізації в одній ітерації.

Спочатку необхідно створити інший підкаталог, як і для першої практичної роботи, наприклад, "work2".

Оскільки довжина зв'язку і енергія атомізації будуть обчислюватись багато разів, варто зробити один вхідний файл, який буде робити всі пов'язані з цим операції. Ви повинні спробувати використовувати 2 набори даних (спробуйте поєднати `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_3.abi` з `abinit/tests/tutorial/Input/tbase1_5.abi`). Не намагайтеся отримати те саме положення атома водню як у одного з атомів молекули H_2 в оптимізованій геометрії.

Приклад вхідного файлу, за допомогою якого будуть виконуватись ці розрахунки ~ `abinit/tests/tutorial/Input/tbase2_1.abi`, приклад вихідного файлу ~ `abinit/tests/tutorial/Refs/tbase2_1`. Розрахунок триватиме менше однієї хвилини.

Ви повинні отримати значення:

```

etotal1 -1.1182883137E+00
etotal2 -4.7393103688E-01

xcart1 -7.4307169181E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
7.4307169181E-01 0.0000000000E+00
0.0000000000E+00

```

Результати розрахунку схожі на ті, що визначені в першій практичній роботі, хоча вони були отримані в один прогін. Ви також можете перевірити, що залишкові сили нижчі на $5.0 \cdot 10^{-4}$. Питання про збіжність обговорюються в розділі 6 файлу `abinit_help`. Прочитайте його. Щоб завершити вивчати розділи `abinit_help`, вам залишилось прочитати розділи 2, 5, 6.

2.1.6 Багато параметрів збіжності вже визначено. Ми зупинимось тільки на **ecut** і **acell**, тому, що збіжність SCF циклів і визначення геометрії знаходяться під контролем **toldfe**, **toldff** і **tolmxf** (це може бути не так у випадку розрахунку інших фізичних величин). Також не буде проводитись дослідження збіжності вибору сітки k точок. Для ізольованої системи у великій комірці досить розглянути одну k точку. Значення **boxcut** автоматично обирається в ABINIT більше за 2 (див. визначення вхідної змінної "**ngfft**" при попередній обробці). Для визначення геометрії використовуємо **ionmov** = 3.

Для перевірки збіжності по **ecut**, ви можете або робити різні розрахунки за допомогою файлу `tbase2_1.abi` з різними значеннями **ecut**, або робити подвійний цикл з наборів даних, як це пропонується в `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase2_2.abi`. Значення **ecut** були обрані між 10 та 35 Хартрі, з кроком в 5 Хартрі. Якщо ви хочете зробити подвійний цикл, ви можете знову

скористатися описом подвійного циклу в розділі файлу `abinit_help`.

2.2.a Ви, імовірно, помітили велике зростання процесорного часу, необхідного для виконання розрахунків. Ви також повинні поглянути на збільшення пам'яті, що використовується при розрахунках (поверніться на початок вихідного файлу). Вихідні дані такі:

```
etotal11      -1.1182883137E+00
etotal12      -4.7393103688E-01
etotal21      -1.1325211211E+00
etotal22      -4.7860857539E-01
etotal31      -1.1374371581E+00
etotal32      -4.8027186429E-01
etotal41      -1.1389569555E+00
etotal42      -4.8083335144E-01
etotal51      -1.1394234882E+00
etotal52      -4.8101478048E-01
etotal61      -1.1395511942E+00
etotal62      -4.8107063412E-01

      xcart11      -7.4307169181E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      7.4307169181E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      xcart12      0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      xcart21      -7.3687974546E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      7.3687974546E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      xcart22      0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      xcart31      -7.3014665027E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
      7.3014665027E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
```

```

xcart32          0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart41          -7.2642579309E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
7.2642579309E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart42          0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart51          -7.2563260546E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
7.2563260546E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart52          0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart61          -7.2554339763E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
7.2554339763E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart62          0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

```

Отримаємо енергії атомізації та міжатомні відстані:

Escut (Хартрі)	енергія атомізації (Хартрі)	міжатомна відстань (Бор)
10	.1704	1.486
15	.1753	1.474
20	.1769	1.460
25	.1773	1.453
30	.1774	1.451
35	.1774	1.451

Для того щоб отримати для довжини зв'язку або енергії атомізації відносну точність 0,2%, слід використовувати кінетичну енергію відсікання 25 Хартрі.

2.3 Збіжність по параметру **acell**

Для дослідження збіжності по параметру **acell**, будемо використовувати такий же прийом, що і для **ecut**. Ми будемо вивчати **acell**, починаючи з 8 8 8 до 18 18 18, з кроком в 2 2 2. Підставимо **ecut** 10 для даного дослідження. Насправді, це досить загальне правило, бо існує певний взаємозв'язок між збіжністю **ecut** і **acell**. Файл ~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase2_3.abi – приклад вхідного файлу. Розрахунок також триватиме близько однієї хвилини. Отримаємо вихідні дані (~ abinit/tests/tutorial/Refs/tbase2_3.abo):

```
etotal11      -1.1305202335E+00
etotal12      -4.8429570903E-01
etotal21      -1.1182883137E+00
etotal22      -4.7393103688E-01
etotal31      -1.1165450484E+00
etotal32      -4.7158917506E-01
etotal41      -1.1165327748E+00
etotal42      -4.7136118536E-01
etotal51      -1.1167740301E+00
etotal52      -4.7128698890E-01
etotal61      -1.1168374331E+00
etotal62      -4.7129589330E-01

xcart11      -7.6471149217E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
7.6471149217E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart12      0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
xcart21      -7.4307169181E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
```

```

                                7.4307169181E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart22                                0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart31                                -7.3778405090E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                7.3778405090E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart32                                0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart41                                -7.3794243127E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                7.3794243127E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart42                                0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart51                                -7.3742475720E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                7.3742475720E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart52                                0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart61                                -7.3733248368E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                7.3733248368E-01
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
                                xcart62                                0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

```

Відповідні значення енергії атомізації та міжатомної відстані:

acell (Бор)	енергія атомізації (Хартрі)	міжатомна відстань (Бор)
8	.1619	1.529
10	.1704	1.486
12	.1734	1.476

14	.1738	1.478
16	.1742	1.475
18	.1742	1.475

Для того щоб досягти збіжність міжатомної відстані 0,2%, потрібно значення **acell** 16 16 16. Далі ми будемо використовувати **acell** 16 16 16 для остаточного розрахунку.

Для більшості твердих тіл розмір елементарної комірки буде менше, ніж для дослідження молекули H₂, оскільки наша надкомірка містить значну частину «порожнього простору». Тому, слід обмежити число станів до мінімального. Це дозволить скоротити час розрахунку.

2.4 Остаточний розрахунок в наближенні локальної (спінової) густини.

В цьому розрахунку ми будемо використовувати правильні значення **ecut** і **acell**. Змініть файл `tbase2_3.abi`, щоб виконати розрахунок з **acell** 16 16 16 і **ecut** 25. Ви все ще можете використовувати функцію подвійного циклу з **udtset** 1 2 (яка зводиться до одного циклу), щоб звести до мінімуму зміни у вхідному файлі. Файл `~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase2_4.abi` –приклад вхідного файлу, `~ abinit/tests/tutorial/Refs/tbase2_4.abo` – приклад вихідного файлу. Так як ми робимо розрахунок на одній парі значень **ecut** та **acell**, то загальний час розрахунку не сильно зміниться.

Вихідні дані:

```
etotal11 -1.1369766875E+00
```

```

etotal12      -4.7827555035E-01

xcart11      -7.2259811794E-01
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00
                    7.2259811794E-01
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00
xcart12      0.0000000000E+00
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00

```

Відповідна енергія атомізації 0.1804 Хартрі = 4.910 еВ. Міжатомна відстань 1.445 Бор. Це наші остаточні дані в наближенні локальної (спінової) густини.

Ми використовували $\mathbf{ixs} = -1012$. Можливі інші вирази для $\mathbf{ixs} = 2, 3 \dots 7$ в наближенні локальної (спінової) густини. Значення 1, 2, 3 та 7 повинні дати приблизно такий же результат, так як всі вони починаються з XC енергії однорідного електронного газу, що визначається квантовим методом Монте-Карло.

2.5 Використання узагальненого градієнтного наближення.

Ми будемо використовувати функціонал Perdew-Burke-Ernzerhof, запропонований в [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. В принципі, для GGA (узагальненого градієнтного наближення) слід використовувати інший псевдопотенціал, ніж для LDA. Тим не менш, у випадку водню, і взагалі для елементів з дуже маленьким ядром (що містять тільки 1s-орбіталь), псевдопотенціали, що отримані з LDA і GGA, дуже схожі. Таким чином, ми не будемо змінювати нашого псевдопотенціалу. Це заощадить нам багато часу, так як не треба повторювати розрахунок збіжності по параметру ϵ_{cut} (ϵ_{cut} часто є характеристикою псевдопотенціалів, які використовуються

в розрахунку). Незалежно від псевдопотенціалу, тест на збіжність аcell не потрібно проводити знову, оскільки вакуум розглядається аналогічно як в LDA, так і в GGA. Таким чином, наші кінцеві значення в межах GGA буде легко отримати, встановивши **ixs** рівне 11 у вхідному файлі tbase2_4.abi. Подивіться як приклад вхідного файлу ~abinit/tests/tutorial/Input/tbase2_5.abi.

```

etotal11      -1.1658082573E+00
etotal12      -4.9940910146E-01

      xcart11      -7.0870975055E-01      -
2.3009273766E-32 -6.6702161522E-32
      7.0870975055E-01
2.3009273766E-32 6.6702161522E-32
      xcart12      0.0000000000E+00
0.0000000000E+00 0.0000000000E+00

```

Відповідна енергія атомізації 0.1670 Хартрі = 4.544 еВ

Міжатомна відстань 1.417 Бор. Це наші остаточні дані для узагальненого градієнтного наближення. Ще раз наведемо експериментальні дані:

Довжина зв'язку: 1,401 Бор

Енергія атомізації: 4,747 еВ

У GGA, ми в межах 2% від експериментальної довжини зв'язку, але в межах 5% від експериментальної енергій атомізації. У LDA, ми були в межах 3% від експериментальної довжини зв'язку, і в межах 3.5% від експериментальної енергій атомізації.

Слід пам'ятати, що точність LDA і GGA наближень може відрізнятися для різних матеріалів.

Практична робота № 3

Тема: Кристалічний кремній.

Мета: навчитися отримувати наступні фізичні величини для ізоляторів:

повна енергія

параметр ґратки

зонна структура (насправді, зонна структура по Кону-Шему)

Зміст роботи:

3.1 Обчислення повної енергії кремнію при фіксованому числі k точок.

3.2 Дослідження збіжності по відношенню до вибору сітки k точок.

3.3 Фактичне виконання дослідження збіжності по відношенню до k точок.

3.4 Визначення параметрів ґратки.

3.5 Обчислення зонної структури.

3.1. Обчислення повної енергії кремнію при фіксованому числі k точок.

Перш ніж почати, необхідно створити новий підкаталог, наприклад, "Work3". Скопіюйте файл `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase3_1.abi` в Work3. Це ваш вхідний файл. Прочитайте його уважно, подивіться на "нові" вхідні змінні та їх пояснення:

rprim

xred (використовується замість **xcart**)

kptopt, **ngkpt**, **nshiftk** **shiftk** **kptrlatt** (це не просто, приділіть достатньо уваги!)

diemac (у випадку ізольованої молекули використовувалась вхідна змінна **diemix**).

Зверніть увагу на те, що ви будете працювати з фіксованим значенням **ecut** (12 Хартрі). Насправді, необхідно було б зробити тест збіжності по відношенню до параметру **ecut**. Але в даному випадку будемо користуватися готовим значенням **ecut**. Це дозволить отримати відносну точність 0,2% по параметрам ґратки.

Після того, як ви прочитаєте вхідний файл, ви можете запустити код, як звичайно (він буде працювати протягом декількох секунд). Тепер прочитайте вихідний файл, і зверніть увагу на повну енергію:

```
etotal -8.5187390642E+00
```

3.2. Дослідження збіжності по відношенню до k точок.

Проведемо дослідження збіжності, пов'язані з дискретизацією по зоні Бріллюена (вибором сітки k-точок). Ви повинні використати різні сітки, для підвищення точності. Ви можете спробувати наступні серії сіток:

ngkpt1 2 2 2

ngkpt2 4 4 4

ngkpt3 6 6 6

ngkpt4 8 8 8

При цьому відповідна кількість k точок у незвідній зоні Бріллюена зростає дуже швидко:

nkpt1 2

nkpt2 10

nkpt3 28

nkpt4 60

ABINIT автоматично обчислює це число k точок шляхом визначення сітки і симетрії. Тим не менш, ви можете визначити вхідне значення **nkpt** у вхідному файлі, в цьому випадку *ABINIT* буде порівнювати обчислене значення (через визначення сітки) з вхідним значенням. Ми користуємося цією можливістю, щоб вивчити поведінку *ABINIT* при виявленні проблеми. Давайте припустимо, що з **ngkpt**1 = 4 4 4, а **nkpt**1 = 2. Приклад вхідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase3_2.abi`. Повідомлення, яке ви отримаєте в кінці log файлу:

```
--- !BUG
src_file: m_kpts.F90
src_line: 1417
mpi_rank: 0
message: |
    The argument nkpt = 2, does not match
    the number of k points generated by
    kptopt, kptrlatt, shiftk,
    and the eventual symmetries, that is,
    nkpt= 10.
    However, note that it might be due to
    the user,
    if nkpt is explicitelty defined in the
    input file.
    In this case, please check your input
    file.
...
```

Action: contact *ABINIT* group (please attach the output of ``abinit -b``)

Це типове повідомлення *ABINIT* про помилку. В ньому ясно сказано, що слід використовувати **nkpt** = 10, щоб програма запрацювала.

Розрахунок **nkpt** для деяких сіток k точок не є легким завданням. Ще більш важливим є вибір конкретних економічних сіток (щоб отримати краще співвідношення між точністю інтегрування по зоні Бріллюена і кількістю k точок). Ця задача є складною, тому користувачеві надається допомога *ABINIT*. *ABINIT* автоматично перевіряє різні сітки k точок і запропонує кращі сітки для інтегрування. Це описано у файлі `abinit_help`, див. вхідну змінну **prtkpt** і пов'язану з нею характеристику інтегральної точності, що описано в **kptrlen**. Генерація наборів k точок робиться в різних тестах у папці `~abinit/test/v2`. Ви можете подивитися на результати безпосередньо у вихідних файлах `~abinit/test/v2/Refs`, вихідні файли для випробувань з 61 по 73.

Коли ви починаєте проводити дослідження нового матеріалу, рекомендується спочатку вивчити можливий список сіток k точок. Виберіть принаймні три ефективні сітки для дослідження збіжності. Не забувайте, що час розрахунку буде лінійно пропорційним до числа k точок: використання 10 k точок займе у п'ять разів більше часу, ніж при використанні 2 k точок.

3.3. Фактичне виконання дослідження збіжності по відношенню до k точок.

Для того щоб зрозуміти як обираються сітки по k точкам, ви повинні прочитати статтю Монкхорста та Пека (Monkhorst Pack), *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976) ...або [2].

Приклад вхідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase3_3.abi`, приклад вихідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase3_3.abo`. У цьому вихідному файлі вам необхідно розглянути вхідні змінні. Вхідні змінні **ngkpt** і **shiftk** використовуються для

створення списку k точок (**kpt**) і їх вагу (**wtk**). Ви повинні прочитати інформацію про змінні **kpt** та **wtk**.

З вихідного файлу отримаємо еволюцію повної енергії в елементарній комірці:

```
etotal1      -8.5187390642E+00  
etotal2      -8.5250179735E+00  
etotal3      -8.5251232908E+00  
etotal4      -8.5251270559E+00
```

Різниця між третім і четвертим набором даних досить мала. Навіть другий набір даних дає точність близько 0,0001 Хартрі. Таким чином, отримане збіжне значення для повної енергії при фіксованих **acell** і **ecut** дорівнює -8.8251 Хартрі.

3.4. Визначення параметрів ґратки.

Вхідна змінна "**optcell**" керує автоматичною оптимізацією форми комірки і об'єму. Для автоматичної оптимізації об'єму комірки, слід використовувати наступні значення вхідних змінних:

```
optcell 1  
ionmov 2  
ntime 10  
dilatmx 1,05  
ecutsm 0,5
```

Ви повинні прочитати вказівки про змінні **optcell**, **dilatmx** і **ecutsm**. Не перевіряйте всі сітки k точок, тільки ті, для яких **nkpt** = 2 і 10.

Приклад вхідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase3_4.abi`, вихідний файл – `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase3_4.abo`.

Цей розрахунок може тривати кілька хвилин ...

Ви повинні отримати наступну еволюцію параметрів ґратки:

```

      acell1                      1.0208746777E+01
1.0208746777E+01  1.0208746777E+01 Bohr
      acell2                      1.0195482058E+01
1.0195482058E+01  1.0195482058E+01 Bohr

```

з наступними дуже маленькими залишковими напругами:

```

      strten1      -2.0279878345E-08 -2.0279878345E-
08 -2.0279878345E-08
                        0.0000000000E+00
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00
      strten2      -9.2829783285E-08 -9.2829783286E-
08 -9.2829783286E-08
                        0.0000000000E+00
0.0000000000E+00  0.0000000000E+00

```

Тензор напружень наведено в одиницях Хартрі/(Бор)³, порядок компонентів такий:

```

11 22 33
23 13 12

```

Ми отримали лише 0,13% відносної різниці між *acell1* і *acell2*. Таким чином, наше збіжне значення в наближенні LDA для кремнію, з використанням Si.psp8 псевдопотенціалу становить 10.195 Бор, тобто 5.395 Ангстрем. Експериментальне значення 5,431 Ангстрем при 25 градусах Цельсія, див. [RWG Wyckoff, Кристалічні структури, ред. Wiley and sons, Нью-Йорк (1963)].

3.5. Розрахунок зонної структури

Зафіксуємо параметри **acell** до теоретичного значення 3×10.195 , і ми також фіксуємо сітку точок (сітка 4x4x4 ГЦК еквівалентна сітці 8x8x8 Monkhorst-Pack). Ми будемо розглядати 8 зон (4 валентних і 4 провідності). Зонна

структура може бути обчислена шляхом розв'язання рівняння Кона-Шема для різних k-точок, вздовж різних ліній зони Бріллюена. Потенціал, який входить в рівняння Кона-Шема треба взяти з попереднього самоузгодженого розрахунку. Він не буде змінюватися протягом сканування різних k-точок і ліній в зоні Бріллюена.

Припустимо, що ви хочете побудувати відрізок в зоні Бріллюена L-Gamma-X-(U-) Gamma, з принаймні 10 поділками для кожного сегмента. Цю послідовність можна легко отримати з наступним вибором кінцевих точок відрізка:

L (1/2 0 0)

Gamma (0 0 0)

X (0 1/2 1/2)

Gamma (1 1 1)

Примітка: остання точка Gamma знаходиться в іншій комірці оберненого простору, ніж перша. Такий вибір дозволяє легко побудувати X-U-Gamma-лінії; k-точки задаються за допомогою зведених координат – узгоджено з вхідними даними для примітивної 2-атомної елементарної комірки – в стандартних підручниках ви можете знайти точки L, Gamma або X, подані в координатах звичайної 8-атомної комірки: тоді вищезгаданий ланцюг матиме вигляд (1/2 1/2 1/2) - (0 0 0) - (1 0 0) - (1 1 1), але такі координати не можуть бути використані для 2-атомної комірки.

Таким чином, ви повинні створити у вашому вхідному файлі перший набір даних, як для звичайного SCF розрахунку і отримати на виході густину (**prtden 1**). Потім необхідно створити другий набір даних:

iscf = -2, щоб проводити розрахунок без самоузгодження;

getden = -1, щоб отримати вихідну густину з першого набору даних;

nband = 8;

kptopt = -3, для визначення трьох сегментів в зоні Бріллюена;

ndivk = 10

встановити **kptbounds**

0.5 0.0 0.0 # L точка

0,0 0,0 0,0 # Gamma точка

0,0 0,5 0,5 # X точка

1,0 1,0 1,0 # Gamma точки в іншу комірці.

enunit = 1, для того щоб мати власні значення енергії в eВ.

Єдиним можливим параметром збіжності для розрахунків без самоузгодження є параметр **tolwfr**. Ви повинні встановити **tolwfr** на 1.0d-10 (або близько того) і відмінити (наприклад поставити знак коментування) значення параметра **toldfe**.

Приклад вхідного файлу
~abinit/tests/tutorial/Input/tbase3_5.abi, вихідний файл –
~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase3_5.abo. Ви повинні отримати зонну структуру у вихідному файлі (другий набір даних), що починається з:

```
Eigenvalues ( eV ) for nkpt= 39 k
points:
kpt# 1, nband= 8, wtk= 1.00000, kpt=
0.5000 0.0000 0.0000 (reduced coord)
-4.83930 -2.21100 3.66138 3.66138
6.36920 8.18203 8.18203 12.44046
kpt# 2, nband= 8, wtk= 1.00000, kpt=
0.4500 0.0000 0.0000 (reduced coord)
-4.97880 -2.00874 3.67946 3.67946
6.39165 8.20580 8.20580 12.47444
kpt# 3, nband= 8, wtk= 1.00000, kpt=
0.4000 0.0000 0.0000 (reduced coord)
```

```

-5.30638      -1.49394      3.73328      3.73328
6.45364      8.26444      8.26444      12.56455
kpt#      4, nband=      8, wtk=      1.00000, kpt=
0.3500  0.0000  0.0000 (reduced coord)
-5.69306      -0.79729      3.82286      3.82286
6.55602      8.33970      8.33970      12.65080

```

....Для представлення всіх цих даних зручно використовувати графічний інструментарій... (спробуйте Origin). В окремому файлі (_EIG), ви знайдете набір k-точок і власних значень енергії (вхідна змінна **prteig** = 1 по замовчуванню). А поки ми без графічного інструментарію поглянемо на значення в точках L, Gamma, X і Gamma:

```

kpt#      1, nband=      8, wtk=      1.00000, kpt=
0.5000  0.0000  0.0000 (reduced coord)
-4.83930      -2.21100      3.66138      3.66138
6.36920      8.18203      8.18203      12.44046

```

```

kpt#     11, nband=      8, wtk=      1.00000, kpt=
0.0000  0.0000  0.0000 (reduced coord)
-7.22396      4.87519      4.87519      4.87519
7.42159      7.42159      7.42159      8.26902

```

```

kpt#     23, nband=      8, wtk=      1.00000, kpt=
0.0000  0.5000  0.5000 (reduced coord)
-3.01262      -3.01262      1.97054      1.97054
5.46033      5.46033      15.02324      15.02382

```

```

kpt#     39, nband=      8, wtk=      1.00000, kpt=
1.0000  1.0000  1.0000 (reduced coord)
-7.22396      4.87519      4.87519      4.87519
7.42159      7.42159      7.42159      8.26902

```

Значення енергії в останній Gamma точно відповідає значенню енергії в першій Gamma. Можна явно перекоонатися, що вершина валентної зони знаходиться в точці Gamma (= 4.87519 eV). Ширина валентної зони становить 12.1 eV, значення найнижчого незайнятого стану в X є на 0.585 eV вище за вершину валентної зони в

Gamma. Таким чином Si описується як матеріал з непрямою забороненою зоною (це правильно). Ширина забороненої зони становить близько 0.585 еВ (це кількісно абсолютно неправильно: експериментальне значення 1,17 еВ при 25 градусах по Цельсію). Мінімум зони провідності є злегка зміщеним відносно X, див. **kpt** # 21. Ця недооцінка забороненої зони добре відома (знаменита проблема забороненої зони в DFT). Для того, щоб отримати правильне значення забороненої зони, необхідно вийти за рамки теорії функціонала густини Кона-Шема та використати GW наближення. Експериментальні дані та представлення зонної структури можна знайти в [M.L. Cohen and J.R. Chelikowski // Electronic structure and optical properties of semiconductors // Springer-Verlag New-York (1988)].

Існує ще одна тонкість, яку варто прокоментувати. У несамоузгоджених обчисленнях в тому числі таких, що виконуються в даному розрахунку зонної структури, з **iscf** = -2, не всі смуги сходяться в межах допуску **tolwfr**. Дійсно, дві верхні смуги (за замовчуванням) не були прийняті до уваги при застосуванні критерію збіжності: вони являють собою «буфер». Число таких «буферних» зон регулюється вхідною змінною **nbdbuf**.

Може статися, що найвища або дві найвищі зони (якщо не розділені зазором від необроблених зон) можуть демонструвати дуже повільну швидкість збіжності. Цей буфер дозволяє досягти збіжності для "важливих", не буферних зон. В даному випадку, 6 смуг зійшлися із залишком кращим, ніж **tolwfr**, а дві верхні зони гірше (все ще суттєві для графічного представлення зонної структури). Для того, щоб досягти тієї ж збіжності для всіх 8 смуг, рекомендується використовувати **nband** = 10 (тобто 8 + 2).

Практична робота № 4

Тема: Алюміній, об'єм і поверхня.

Мета: показати, як розрахувати наступні фізичні величини для металу та його поверхні: повна енергія, параметр ґратки, релаксація поверхневих атомів, поверхнева енергія.

Зміст :

4.1. Обчислення повної енергії і параметрів ґратки алюмінію для фіксованого параметра розмиття і числа k точок.

4.2. Дослідження збіжності за k точками.

4.3. Дослідження збіжності в залежності як від числа k точок, так і фактору розмиття (**tsmear**).

4.4. Визначення поверхневої енергії алюмінію (100): зміна орієнтації елементарної комірки.

4.5. Визначення поверхневої енергії: розрахунок плівки (3 шари алюмінію + 1 шар вакууму).

4.6. Визначення поверхневої енергії: збільшення числа шарів вакууму.

4.7. Визначення поверхневої енергії: збільшення числа шарів алюмінію.

4.1. Обчислення повної енергії і параметрів ґратки алюмінію для фіксованого параметра розмиття і числа k точок.

Перш ніж почати, необхідно створити новий підкаталог, як для 1, 2 або 3 практичної роботи, наприклад, "Work4". Скопіюйте файл `~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_1.abi` в Work4. Це ваш вхідний файл. Прочитайте його уважно, подивіться на "нові" вхідні змінні та їх пояснення:

- **occopt**
- **tsmear**

Зверніть увагу також на наступне:

1) Ви будете працювати з фіксованим значенням **ecut** (= 6 Хартрі). Насправді, ви повинні зробити тест збіжності по відношенню до **ecut**. Тут пропонується зручне значення **ecut**. Це дозволить отримати відносну точність 0,2% по параметрам ґратки. Зауважимо, що в даному випадку використовується більш м'який псевдопотенціал, у порівнянні з попередніми розрахунками: 01h.pspgth для водню потребує 30 Хартрі (це досить жорсткий), Si.psp8 для Si потребує 12 Хартрі.

2) Вхідна змінна **diemac** не задається. Алюміній є металом, для якого підходить значення **diemac** за замовчуванням.

Після того, як ви прочитаєте вхідний файл, запустіть код, як звичайно (це займе кілька секунд). Тоді, уважно прочитайте вихідний файл.

Слід зазначити, що енергія Фермі і зайняті стани були обчислені автоматично. Ви повинні отримати:

```
Fermi (or HOMO) energy (hartree) =
0.27151 Average Vxc (hartree)= -0.36713
Eigenvalues (hartree) for nkpt= 2 k
points:
kpt# 1, nband= 3, wtk= 0.75000, kpt= -
0.2500 0.5000 0.0000 (reduced coord)
0.09836 0.25743 0.42131
occupation numbers for kpt# 1
2.00003 1.33305 0.00015
prteigrs : prtvol=0 or 1, do not print
more k-points.
```

Слід також зазначити, що повна енергії містить в собі доданок ентропії:

```
--- !EnergyTerms
```

```

iteration_state      : {dtset: 1, itime: 3,
icycle: 1, }
comment            : Components of total
free energy in Hartree
kinetic            : 8.68009594268178E-
01
hartree            : 3.75144741427686E-
03
xc                  : -
1.11506134985146E+00
Ewald energy       : -
2.71387012800927E+00
psp_core           : 1.56870175692757E-
02
local_psp          : 1.66222476058238E-
01
non_local_psp      : 4.25215770913582E-
01
internal           : -
2.35004517163717E+00
'-kT*entropy'      : -7.99850001032776E-
03
total_energy       : -
2.35804367164750E+00
total_energy_eV    : -
6.41656315078440E+01
band_energy        : 3.72511439902163E-
01
...

```

4.2. Дослідження збіжності відносно k точок

Це, звичайне дослідження збіжності, пов'язане з вибором сітки по зоні Бріллюена. Ви повинні вивчити різні сітки, для підвищення роздільної здатності. Ви можете спробувати наступні серії сіток:

ngkpt1 2 2 2

ngkpt2 4 4 4

ngkpt3 6 6 6

ngkpt4 8 8 8

пов'язані з цими значеннями **nkpt**:

nkpt1 2

nkpt2 10

nkpt3 28

nkpt4 60

Вхідний файл – `~ abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_2.abi`,
вихідний файл – `~ abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_2.abo`.

Ви побачите, що для конкретного значення **tsmear** = 0,05 Хартрі, параметр ґратки вже зійшовся при **nkpt** = 10:

```
      acell11  7.6023827082E+00  7.6023827082E+00  
7.6023827082E+00                Bohr                acell12  
7.5627822506E+00                7.5627822506E+00  
7.5627822506E+00                Bohr                acell13  
7.5543007304E+00                7.5543007304E+00  
7.5543007304E+00                Bohr                acell14  
7.5529744581E+00                7.5529744581E+00  
7.5529744581E+00 Bohr
```

Зверніть увагу, що зазвичай існує сильний взаємозв'язок при вивченні збіжності між кількістю *k* точок і значенням розмиття **tsmear**. Правильна процедура є такою: для кожного значення **tsmear** проводиться дослідження збіжності за числом *k* точок, потім порівнюються збіжні значення *k* точок для різних значень **tsmear**.

Надалі, ми обмежимося сітками з **nkpt** = 2, 10 і 28.

4.3. Дослідження збіжності відносно як числа точок *k*, так і фактору розмиття (**tsmear**).

Теоретична швидкість збіжності по мірі наближення **tsmear** до 0 (для **occopt** = 4) має квадратичну залежність.

Це отримується з гіпотези нескінченної густини сітки k точок. Ми будемо перевіряти еволюцію **acell** як функцію **tsmear**, для наступних значень **tsmear**: 0.01, 0.02, 0.03 і 0.04. Скористаємось multi-dataset режимом у якому в подвійних циклах, **tsmear** змінюватиметься у внутрішньому циклі. Це заощаджує процесорний час, так як хвильові функції попереднього набору будуть кращим нульовим наближенням для наступного кроку розрахунків.

Приклад вхідного файлу – ~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_3.abi, приклад вихідного файлу – ~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_3.abo.

З вихідного файлу отримуємо еволюцію **acell**:

<i>acell111</i>	7.6022357792E+00
7.6022357792E+00	7.6022357792E+00 Bohr
<i>acell112</i>	7.6022341271E+00
7.6022341271E+00	7.6022341271E+00 Bohr
<i>acell113</i>	7.6022341214E+00
7.6022341214E+00	7.6022341214E+00 Bohr
<i>acell114</i>	7.6022357148E+00
7.6022357148E+00	7.6022357148E+00 Bohr
<i>acell121</i>	7.5604102145E+00
7.5604102145E+00	7.5604102145E+00 Bohr
<i>acell122</i>	7.5605496029E+00
7.5605496029E+00	7.5605496029E+00 Bohr
<i>acell123</i>	7.5565044147E+00
7.5565044147E+00	7.5565044147E+00 Bohr
<i>acell124</i>	7.5593333886E+00
7.5593333886E+00	7.5593333886E+00 Bohr
<i>acell131</i>	7.5483073963E+00
7.5483073963E+00	7.5483073963E+00 Bohr
<i>acell132</i>	7.5482393302E+00
7.5482393302E+00	7.5482393302E+00 Bohr
<i>acell133</i>	7.5497784006E+00
7.5497784006E+00	7.5497784006E+00 Bohr
<i>acell134</i>	7.5521340033E+00
7.5521340033E+00	7.5521340033E+00 Bohr

Ці дані повинні бути проаналізовані належним чином.

Для **tsmear** = 0,01, збіжне значення **acell31** повинно порівнюватися з **acell11** і **acell21**: між **acell21** і **acell31**, різниця складає менше 0,2%. **acell31** може вважатися збіжним по відношенню до числа k-точок, при фіксованому значенні **tsmear**. Для найменшого значення **tsmear**, як правило, найбільш важко досягти збіжності, і значення **acell31**, 32,33 і 34, дійсно добре зійшлися по відношенню до числа k точок. Використання найбільшого **tsmear** (= 0,04), що дає **acell34**, викликає лише невелику помилку в параметрі ґратки. Для цього конкретного значення **tsmear**, можна використати другу сітку k точок, що дає **acell24**.

Отже, підіб'ємо підсумок: ми можемо вибрати для роботи сітку з 10 k-точок в незвідній частині зони Бріллюена, і пов'язане значення **tsmear** = 0,04, з менш ніж 0,1% помилки у параметрі ґратки. Зазначимо, що ця помилка, пов'язана з вибором сітки k точок в зоні Бріллюена, може додатися до помилки у зв'язку з вибором **ecut** (яка по порядку величини становить 0,2%). Надалі ми будемо дотримуватися цих значень **ecut** і **tsmear**, і намагатися використовувати сітки k точок з аналогічним розподілом.

Таким чином, наше остаточне значення параметра ґратки алюмінію, в LDA наближенні, використовуючи псевдопотенціал Al.psp8, становить 7.5593 Бор, що відповідає 4.0002 Ангстрем. Експериментальне значення при 25 градусах Цельсія становить 4,04958 ангстрем, отже, наше теоретичне значення має похибку 1,2%.

Значення повної енергії і точність розрахунку можуть бути виведені з наступних даних:

<i>etotal11</i>	-2.3516656074E+00
<i>etotal12</i>	-2.3532597160E+00
<i>etotal13</i>	-2.3548538247E+00
<i>etotal14</i>	-2.3564479440E+00

```

etotal21      -2.3568282638E+00
etotal22      -2.3574128355E+00
etotal23      -2.3576771874E+00
etotal24      -2.3578584768E+00
etotal31      -2.3582092001E+00
etotal32      -2.3581800122E+00
etotal33      -2.3581917663E+00
etotal34      -2.3582884106E+00

```

Таким чином: $etotal24 = -2.3578584768E+00$
Хартрі, з точністю 0.0005 Хартрі.

4. 4 Визначення поверхневої енергії алюмінію (100): зміна орієнтації елементарної комірки.

Для того, щоб вивчати поверхню алюмінію (100), ми повинні створити суперкомірку, що представлятиме собою пластину (slab). Ця суперкомірка повинна бути вибрана таким чином, щоб бути сумісною з поверхневою елементарною коміркою. Відповідні напрями $[-1 \ 1 \ 0]$ і $[1 \ 1 \ 0]$. Напрямок, перпендикулярний до поверхні $[0 \ 0 \ 1]$. Існує не елементарна (подвоєна) комірка об'ємного алюмінію, побудована на цих векторах. Спочатку ми обчислимо повну енергію, пов'язану з цією подвоєною коміркою. Це не є необхідним, але є зручним проміжним кроком на шляху до вивчення поверхні.

Ви можете почати з `tbase4_3.abi`. Змініть **rprim**. Залишаємо значення параметра **acell**, які були визначені раніше для об'ємного алюмінію. Але це ще не все: найскладніша частина при переході до цієї подвоєної комірки є визначення сітки k точок. Звичайно, можна було б просто взяти однорідну просту кубічну сітку з k точок, але такий вибір не буде точно відповідати сітці k точок, використаної в елементарній комірниці в `tbase4_3.abi`. Це не

було б великою проблемою, однак це дозволяє уникнути певних помилок при скороченнях. Відповідь на це питання дана у вхідному файлі `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_4.abi`. Процедура того, як зробити точний перехід до сітки k точок ми тут торкатися не будемо. Якщо ви не знаєте, як це зробити, просто використовуйте однорідну просту кубічну сітку, приблизно з тим же кроком, що і для випадку елементарної комірки. Існує просте правило як грубо оцінити, чи мають дві сітки для різних комірок однакову роздільну здатність: просто перемножте лінійні розміри сітки k точок на число підґраток та на число атомів у комірці. Наприклад, відповідний результат для звичайної сітки з 10 k точок буде $4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 1 = 256$. У файлі `tbase4_4.abi`, треба $4 \times 4 \times 4 \times 2 \times 2 = 256$. Сітки k точок не повинні бути занадто анізотропними, щоб така груба оцінка давала правильний результат. Розгляньте, також, вхідні змінні **rprim** і **chkprim** в цьому вхідному файлі. Таким чином, ви запустите `tbase4_4.abi`. У вихідному файлі `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_4.abo`), ви знайдете наступне значення повної енергії:

`etotal` `-4.7164794308E+00`

4.5. Визначення поверхневої енергії: розрахунок плівки (3 шари алюмінію + 1 шар вакууму).

Спочатку ми обчислимо повну енергію, пов'язану тільки з трьома шарами алюмінію, розділених тільки одним шаром вакууму. Це свого роду мінімальна пластина (slab):

- один поверхневий шар
- один "об'ємний" шар
- один поверхневий шар
- один вакуумний шар

• ...

Зручно обрати вакуумну область такої висоти, що є кратною висоті алюмінієвого шару, але це не є обов'язковим. Використана надкомірка в два рази перевищує попередню комірку (що мала два шари атомів алюмінію вздовж напрямку [0 0 1]). Звичайно, релаксація поверхні може дати важливий внесок у повну енергію. Почніть з вхідного файлу `tbase4_4.abi`. Ви повинні змінити **rprim** (подвоїти комірку у два рази вздовж [0 0 1]), атомні позиції, а також сітку `k` точок. Для останніх, передбачається, що електрони не можуть поширюватися вздовж напрямку [0 0 1]. Таким чином компонента `k_z` може бути прийнята 0: тільки один шар `k` точок необхідний по `z`-напрямку. Ви повинні також дозволити релаксацію атомних позицій, але не релаксацію ґратки (параметри ґратки вздовж `x` або `y` повинні бути фіксованими до об'ємних значень, в той час як, для `z`-напрямку не можна допустити, щоб вакуумна область зникла!). Приклад вхідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_5.abi`, приклад вихідного файлу – `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_5.abo`. Повна енергія після першого циклу SCF, коли атомні позиції дорівнюють їх початковим значенням, є:

ETOT 5 -7.0427135007667

Зверніть увагу, що повна енергія трьох атомів алюмінію в об'ємі (з розділу 4.3, `etotal24` помножено на три) дорівнює `-7.0735754304` Хартрі, так що енергія не релаксованої поверхні у розрахунку на поверхневу елементарну комірку (в нашій моделі є дві поверхні!) дорівнює `0.01543` Хартрі = `0.420` еВ. Повна енергія після релаксації за алгоритмом Бройдена буде:

etotal -7.0429806856E+00

так що енергія релаксованої поверхні у розрахунку на поверхневу елементарну комірку дорівнює `0.015297` Хартрі

= 0.416eV. Здається, що енергія релаксації у порівнянні з поверхневою енергією дуже мала, але нам ще потрібно зробити дослідження збіжності.

4.6. Визначення поверхневої енергії: збільшення числа шарів вакууму.

Тепер треба збільшити число вакуумних шарів: 2 і 3 шари, замість лише одного. Бажано задавати положення атомів в декартових координатах. Тоді ті самі координати будуть придатні для обох випадків: з 2 та 3 вакуумними шарами; для приведених координат це не так (за рахунок збільшення розміру комірки). В даному випадку вхідний файл – `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_6.abi`, вихідний файл – `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_6.abo`. Для першого набору даних на нульовому етапі відпалу положень атомів (Broyden 0), ви помітите ПОПЕРЕДЖЕННЯ:

```
scprgt:  WARNING -  
        nstep=      6 was not enough SCF cycles to  
converge;  
        maximum force difference=      6.859E-05  
exceeds toldff=  5.000E-05
```

Значення вхідної змінної **nstep** спеціально було встановлено досить низьким, щоб попередити вас про можливі труднощі збіжності. Дійсно, в залежності від розміру елементарної комірки, SCF збіжність може досягатись складніше. Це тому, що початкові дані по замовчуванню (див. повідомлення про вхідну змінну **dielng**) не дуже підходять для випадку метал + вакуум.

Для тлумачення цього розрахунку це не критично, так як критерій збіжності був близьким до виконання, але слід мати це на увазі, коли ви побачите подібне попередження.

Для випадку двох шарів вакууму, має місце повна енергія нерелаксованої поверхні:

$$E_{TOT} \quad 6 \quad -7.0350152828531$$

нерелаксована поверхнева енергія

$$0.0193 \text{ Хартрі} = 0.525 \text{ еВ};$$

і у випадку релаксації положень атомів:

$$etotal1 \quad -7.0358659542E+00$$

що дає релаксацію поверхневої енергії:

$$0.0189 \text{ Хартрі} = 0.514 \text{ еВ}$$

Зверніть увагу, що різниця між нерелаксованим і релаксованим випадком трохи більше, ніж у випадку одного вакуумного шару. Це тому, що має місце взаємодія між шарами різних надкомірок. Для випадку розгляду трьох вакуумних шарів, досягти самоузгодження дещо складніше, ніж з двома вакуумними шарами: нульовий крок відпалу (Broyden 0) не є достатньо збіжним (можна встановити для **nstep** більше значення, але краще змінити початкові дані, як описано нижче).

Тим не менш, для кроків відпалу Broyden 2 і більше, так як використовуються хвильові функції з попередньої ітерації, збіжність досягається досить гарно. Повна енергія, у релаксованому випадку:

$$etotal2 \quad -7.0371360761E+00$$

де релаксована поверхнева енергія $0.0182 \text{ Хартрі} = 0.495 \text{ еВ}$. Існує досить невелика різниця 0.019 еВ у порівнянні з двома шарами вакууму. Для наступного розрахунку ми використаємо випадок двох шарів вакууму, і також будемо пам'ятати, що точність наступного розрахунку не може бути краще, ніж 0.019 еВ . Можна дослідити випадок чотирьох шарів вакууму, але це виходить за межі даного розгляду.

4.7. Визначення поверхневої енергії: збільшення числа шарів алюмінію.

Зараз треба збільшити кількість шарів алюмінію, зберігаючи при цьому 2 шари вакууму. Ми розглянемо 4 і 5 шарів алюмінію. Це досить просто в налаштуванні, але також слід змінити предпроцесорні вхідні дані. Можна використовувати значення ефективної діелектричної проникності близько 3 або 5, з досить малим коефіцієнтом змішування (близько 0,2). Однак, є й інша можливість, використовуючи оцінку діелектричній матриці, що регулюється **iprcel** = 45. У порівнянні з попереднім розрахунком, можна заново обчислити результат з трьома шарами алюмінію.

Приклад вхідного файлу –
~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_7.abi, приклад вихідного файлу – ~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_7.abo. Цей розрахунок може тривати близько хвилини, і є найдовшим з чотирьох основних практичних робіт. Запустіть програму.

Можна помітити, що SCF збіжність досить задовільна, для всіх випадків (3, 4 або 5 шарів металу). Для випадку трьох шарів алюмінію має місце нерелаксована повна енергія:

```
ETOT 6 -7.0350153035193
```

(Ця величина збіжна, на відміну від тесту 4.6)

відповідна нерелаксована поверхнева енергія 0.0193
Хартрі = 0.525 еВ, а у випадку релаксації:
etotall -7.0358683757E+00

(у порівнянні з тестом 4.6 різниця становить менше 1 мкХартрі), що відповідає релаксованій поверхневій енергії 0.0189 Хартрі = 0.514 еВ.

Для випадку чотирьох шарів алюмінію має місце нерелаксована повна енергія:

```
ETOT 6 -9.3958299123967
```

тоді нерелаксована поверхнева енергія становить 0.0178 Хартрі = 0.484 еВ; і для випадку релаксації:

etotal2 -9.3978596458E+00

відповідна релаксована поверхнева енергія 0.0168 Хартрі = 0.457.

Для випадку п'яти шарів алюмінію, має місце нерелаксована повна енергії:

ETOT 6 -11.754755842794

тоді нерелаксована поверхнева енергія становить 0.0173 Хартрі = 0.471 еВ;

і у випадку релаксації:

etotal3 -1.1755343136E+01

відповідна релаксована поверхнева енергія 0.0170 Хартрі = 0.463 еВ.

Відносна різниця в поверхневій енергії для випадків 4 і 5 шарів становить близько 1,2%. В рамках цієї практичної роботи, ми не будемо наводити детальний опис цього дослідження. В якості додаткової інформації наведемо результат розрахунку для випадку 6 і 7 шарів алюмінію без релаксації (див. `~abinit/tests/tutorial/Input/tbase4_8.abi` та `~abinit/tests/tutorial/Refs/tbase4_8.abo`, де розглядаються 5, 6 і 7 шарів). Нерелаксована поверхнева енергія змінюється в залежності від кількості шарів наступним чином:

кількість шарів алюмінію	поверхнева енергія
3	0.525 eV
4	0.484 eV
5	0.471 eV
6	0.419 eV
7	0.426 eV

Таким чином, досягти збіжності поверхневої енергії досить важко.

Ми використовували такі величини: $4 \times 4 \times 1$ сітку k-точок, параметр розмиття - 0,04 Хартрі, кінетична енергія обрізання 6 Хартрі, Al.psp8 псевдо потенціал. При цьому значення поверхневої енергії коливається між 0.42 eV і 0.53 eV. Експериментальні дані дають поверхневу енергію близько 0,55 eV. Збільшення вибірки k точок може дещо зменшити коливання.

Інша помилка (приблизно 0,019 eV) пов'язана з тонким шаром вакууму. Для проведення аналізу інших джерел помилок необхідно провести додаткові дослідження збіжності по вхідним параметрам.

ЛІТЕРАТУРА:

1. <http://www.abinit.org/>
2. R.Martin Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods. University of Illinois 2020
(доступний для скачування) R.Martin Electronic Structure. Basic theory and practical methods. Cambridge 2004
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
3. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, Computer Phys. Commun. 180, 2582-2615 (2009).
"ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties."
4. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan. Zeit. Kristallogr. 220, 558-562 (2005).
"A brief introduction to the ABINIT software package."
5. Ашкрофт А., Мермин Дж. Физика твердого тела. Т.1,2. М.: Мир, 1979,