بسمه تعالی

کارگاه پیشرفته‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی

محاسبه‌ی خواص بلورهای اپتیکی

معرفی بسته‌یِ محاسباتی اکسایتینگ

گرد آورنده:

سید محمدحسین مدرسی، حسین کریمی

(دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان)

۲۲ و ۲۳ آبان ۹۷

فهرست مطالب

۱- معرفی بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ ۱

۲- فایل ورودی در اکسایتینگ ۲

۳- انجام یک محاسبه‌ی خودسازگار (SCF) ٤

٤- توصیف فایل خروجی اصلی ٥

هدف: در این راهنما با مبانی بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ (exciting) و سپس با فایل ورودی آن آشنا می‌شویم؛ انتظار می‌رود پس از مطالعه این راهنما فرد بتواند محاسبات خودسازگاز حالت پایه را انجام دهد. این گونه محاسبات، نقطه شروع هرگونه محاسبات ابتدا به ساکن ساختار الکترونی محسوب می‌شود.

نکته: تمام پارامترهای ورودی در بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ بر حسب واحدهای اتمی (انرژی برحسب هارتری و فاصله بر حسب بوهر) بیان می‌شوند.

۱- معرفی بسته‌ی محاسباتیِ اکسایتینگ

امروزه نظریه‌ی تابعی چگالی کوهن-شم، یک ابزار مرسوم و بسیار مناسب در محاسبه‌ی خواص حالت پایه بسیاری از بلورها، نانوساختارها و مولکول ها بشمار می‌رود، با وجود این، محاسبه خواص حالات برانگیخته نظیر خواص اپتیکی در این رهیافت چالش برانگیز است و تمایل به فراتر رفتن از DFT برای توصیف حالات برانگیخته‌ی الکترونی ضروری به نظر می رسد. این هدف در نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT) واقعیت پیدا می‌کند، هرچند این گونه محاسبات وابسته به زمان، در عمل برای سیستم های کوچک عملی است و با بزرگ شدن سیستم حجم محاسبات بسیار سنگین می شود. برای انجام محاسبات حالات برانگیخته برای سیستمهای بزرگ، رهیافت تابع گرین تک-ذره‌ای مناسب تر به شمار می رود. اکسایتینگ یک بسته تمام الکترونی با پتانسیل کامل است که از نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلال بس-ذره‌ای استفاده می‌کند. همانطور که از نام این بسته‌ی محاسباتی مشخص است، اکسایتینگ تنها به محاسبات حالت پایه محدود نمی‌شود، بلکه تمرکز فراوانی بر روی خواص حالت برانگیخته دارد. به منظور بررسی خواص حالت برانگیخته، امکان استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان، تقریب GW، روش DFT-1/2 و روش BSE در بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ وجود دارد. در بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ از امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی به عنوان توابع پایه برای بسط ویژه حالات تک-ذره‌ی کان-شم استفاده می‌شود. روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی به عنوان یکی از دقیق‌ترین روش‌های عددی برای حل معادلات کان-شم در نظریه تابعی چگالی (DFT) شناخته شده است. در

این روش می‌توان فضای بلور را به دو قسمت تقسیم کرد، نواحی اطراف هسته‌ها که با کره‌های مفین‌تین مشخص می‌شوند، و نواحی بین کره‌ها. رفتار الکترون‌ها درون کره‌های مفین‌تین با استفاده از اربیتال‌های جایگزیده و در نواحی بین جایگاهی با استفاده از امواج تخت توصیف می‌شود. هدف ما در این قسمت معرفی فایل ورودی و خروجی اکسایتینگ به منظور انجام یک محاسبه‌ی خودسازگار با تابعی PBE است.

۲- فایل ورودی در اکسایتینگ

فایل ورودی در اکسایتینگ در فرمت xml، و معمولا با نام input.xml ذخیره می‌شود. استفاده از فرمت xml خطای نوشتاری در فایل ورودی را کاهش می‌دهد. به صورت شهودی یک فایل ورودی اکسایتینگ شبیه به یک مقاله شامل بخش‌ها و زیر بخش‌هایی است. در یک فایل ورودی با فرمت xml بخش ها و زیر بخش‌های مختلف را عنصرهای تشکیل دهنده‌ی فایل ورودی می‌نامند. تمامی پارامترهای ورودی در اکسایتینگ برحسب واحدهای اتمی هستند.

در زیر فایل ورودی مربوط به بلور LiF به منظور انجام یک محاسبه‌ی خود سازگار قابل مشاهده است:

```
<input>

  <title>LiF</title>

  <structure speciespath="$EXCITINGROOT/species">

    <crystal scale="7.6820">
      <basevect>0.0  0.5  0.5</basevect>
      <basevect>0.5  0.0  0.5</basevect>
      <basevect>0.5  0.5  0.0</basevect>
    </crystal>

    <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
    </species>
    <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
      <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>
    </species>
  </structure>

  <groundstate
    do="fromscratch"
    rgkmax="7.00"
    ngridk="6 6 6"
    gmaxvr="14"
    outputlevel="high"
    xctype="GGA_PBE">
  </groundstate>

</input>
```

فرمت xml به فضای خالی بین خطوط و تورفتگی‌های ابتدای پاراگراف حساس نیست. پس به راحتی می‌توانید بخش‌ها و زیربخش‌ها را از هم تفکیک کنید تا ساختار ظاهری فایل منظم‌تر دیده شود. در ادامه قسمت‌های مختلف این فایل را معرفی می‌کنیم. خط اول و آخر فایل ورودی همواره به صورت زیر است و مشخص کننده‌ی شروع و پایان فایل ورودی می‌باشد:

```
<input>
...
</input>
```

عنصر title معین کننده‌ی عنوان انتخابی برای محاسبات مورد نظر است. به جای عبارت LiF می‌توان هر عنوانی را قرار داد:

```
<title>LiF</title>
```

قسمت بعد، بخش structure است که توصیف کننده‌ی هندسه و ترکیب شیمیایی سیستم مورد مطالعه می‌باشد:

```
<structure speciespath="$EXCITINGROOT/species/">
```

عبارت speciespath مکانی را مشخص می‌کند که در آن اطلاعات مربوط به ساختار شیمیایی قرار دارد. این آدرس با اعمال دستور زیر در پنجره‌ی ترمینال تنظیم می‌شود:

```
SETUP-excitingroot.sh
```

بخش structure که مهم‌ترین بخش فایل ورودی است شامل زیربخش‌های **crystal** و **species** است.

```
<structure ....>

 <crystal scale="7.6820">
    <basevect>0.0   0.5   0.5</basevect>
    <basevect>0.5   0.0   0.5</basevect>
    <basevect>0.5   0.5   0.0</basevect>
 </crystal>

 <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
    <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
 </species>

 <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
    <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>
 </species>

</structure>
```

از زیربخش crystal برای تعریف شبکه‌ی براوه‌ی سیستم مورد مطالعه استفاده می‌شود. و شامل اطلاعات مربوط به پارامتر شبکه و بردارهای شبکه می‌باشد. در زیربخش species فرمول شیمیایی، شعاع کره‌ی مفین تین و مکان اتم‌ها در واحد کریستال مشخص می‌شود. سلول واحد اولیه‌ی LiF یک لوزی رُخ شامل یک اتمِ Li و یک اتم F است که موقعیت آن‌ها بر اساس بردارهای شبکه مشخص می‌شود.

قسمت بعد یعنی بخش groundstate شامل پارامترهای مربوط به محاسبات حالت پایه است:

```
<groundstate
  do="fromscratch"
  rgkmax="7.00"
  ngridk="6 6 6"
  gmaxvr="14"
  outputlevel="high"
  xctype="GGA_PBE">
</groundstate>
```

در سیستم‌های دوره‌ای محاسبات تنها برای منطقه‌ی اول بریلوئن انجام می‌شود. بنابراین نحوه‌ی انتخاب نقاط k بسیار مهم است. پارامتر ngridk مش‌بندی منطقه‌ی اول بریلوئن را در جهت محورهای مختصات مشخص می‌کند. پارامتر outputlevel حجم اطلاعات چاپ شده در فایل خروجی را مشخص می‌کند. اگر آن را high قرار دهیم، بیشترین اطلاعات ممکن را در فایل خروجی چاپ می‌کند. پارامتر xctype تابعی تبادلی-همبستگی را معین می‌کند. پارامتر rgkmax به طور ضمنی مشخص کننده‌ی تعداد توابع پایه برای حل معادلات تک ذره‌ی کان-شم است. مقدار این پارامتر در دقت محاسبات بسیار تأثیر گذار است و به صورت زیر مشخص می‌شود:

$$\text{rgkmax}=RMT_{min}\times K_{max}$$

عدد آن معمولا بین ۷ تا ۹ انتخاب می‌شود. اما هرچه پارامتر شبکه‌ی سیستم کوچک‌تر باشد مقادیر کمتر نیز از دقت خوبی برخوردار هستند. به عنوان نمونه برای هیدروژن مقدار ۳ یا ۴ نیز دارای دقتی قابل قبول است.

پارامتر دیگری که در این قسمت قابل مشاهده است، gmaxvr است. این پارامتر مشخص کننده‌ی بزرگترین مقدار بردار G برای بسط پتانسیل و چگالی است.

۳- انجام یک محاسبه‌ی خودسازگار (SCF)

به منظور انجام یک محاسبه‌ی SCF محتویات زیر در یک فایل با نام input.xml در پوشه‌ی کار شما قرار داده شده است. با دستور زیر در ترمینال، وارد آن شوید:

```
cd ~/Desktop/workshop/day1/scf-LiF
gedit input.xml
```

محتویات فایل به شکل زیر قابل مشاهده است:

```
<input>

  <title>LiF</title>

  <structure speciespath="$EXCITINGROOT/species">

    <crystal scale="7.6820">
      <basevect>0.0   0.5   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.0   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.5   0.0</basevect>
    </crystal>

    <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
```

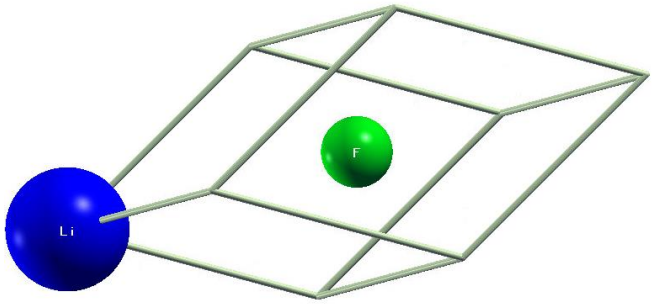
```
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
    </species>

    <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
      <atom coord="0.5 0.5 0.5"/>
    </species>

  </structure>

  <groundstate
    do="fromscratch"
    rgkmax="7.00"
    ngridk="6 6 6"
    gmaxvr="14"
    outputlevel="high"
    xctype="GGA_PBE">
  </groundstate>

</input>
```

برای تنظیم آدرس در قسمت speciespath دستور زیر را وارد کنید:

```
SETUP-excitingroot.sh
```

قبل از شروع محاسبات، با دستور زیر ساختار را مشاهده کرده و از درستی آن اطمینان حاصل کنید:

```
xcrysden --exciting input.xml
```



یاخته‌ی واحد بلور LiF

با دستور زیر محاسبات را آغاز کنید:

```
excitingser input.xml
```

بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی (۳-۴ دقیقه) محاسبات به پایان می‌رسد و تعدادی فایل خروجی ساخته می‌شود. اما تمامی اطلاعات مفیدِ خروجی در یک فایل اصلی با نامِ INFO.OUT قابل مشاهده است.

۴- توصیف فایل خروجی اصلی

در ابتدای فایل خروجی اطلاعاتی در مورد نسخه‌ی اکسایتینگ و تاریخ و زمان انجام محاسبات وجود دارد:

```
================================================================
| EXCITING NITROGEN started                                    =
|                                                              =
| MPI version using      4 processor(s)                        =
|                                                              =
| Date (DD-MM-YYYY) : 03-11-2018                               =
| Time (hh:mm:ss)   : 23:56:27                                 =
|                                                              =
| All units are atomic (Hartree, Bohr, etc.)                   =
================================================================
```

خط بعد اطلاعاتی در مورد چگالی اولیه و مقدار دهی اولیه می‌دهد:

```
*****************************************************************
* Ground-state run starting from atomic densities               *
*****************************************************************

+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
+ Starting initialization                                       +
+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
```

قسمت بعد شامل اطلاعاتی در مورد بردارهای شبکه مستقیم و وارون است:

```
Lattice vectors (cartesian) :
     0.0000000000     3.8410000000     3.8410000000
     3.8410000000     0.0000000000     3.8410000000
     3.8410000000     3.8410000000     0.0000000000

 Reciprocal lattice vectors (cartesian) :
    -0.8179100895     0.8179100895     0.8179100895
     0.8179100895    -0.8179100895     0.8179100895
     0.8179100895     0.8179100895    -0.8179100895

 Unit cell volume                :    113.3347046420
 Brillouin zone volume           :      2.1886518717
```

در قسمت بعد اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی بلور قابل مشاهده است:

```
Species :   1 (Li)
    parameters loaded from          :   Li.xml
    name                        :   lithium
    nuclear charge              :     -3.00000000
    electronic charge           :      3.00000000
    atomic mass                 :  12652.66897000
    muffin-tin radius           :      1.60000000
    # of radial points in muffin-tin     :   250

    atomic positions (lattice) :
      1 :  0.00000000  0.00000000  0.00000000

 Species :   2 (F)
    parameters loaded from          :   F.xml
    name                        :   fluorine
    nuclear charge              :     -9.00000000
    electronic charge           :      9.00000000
```

```
    atomic mass                  :  34631.97043000
    muffin-tin radius            :      1.60000000
    # of radial points in muffin-tin     :    250

    atomic positions (lattice) :
      1 :  0.50000000  0.50000000  0.50000000

 Total number of atoms per unit cell      :      2
```

در قسمت بعد اطلاعاتی در مورد مغناطیسی بودن یا نبودن محاسبات قابل مشاهده است:

```
 Spin treatment               :  spin-unpolarised
```

بسته‌ی محاسباتی اکسایتینگ به طور خودکار تقارن‌های بلوری را شناسایی می‌کند که در این قسمت اطلاعاتی در این باره قابل مشاهده است:

```
 Number of Bravais lattice symmetries     :     48
 Number of crystal symmetries             :     48

 k-point grid                 :      6   6   6
 Total number of k-points             :     16
 k-point set is reduced with crystal symmetries
```

در بخش بعد اطلاعاتی در مورد توابع پایه و شعاع کره‌ی مفین تین قابل مشاهده است:

```
 R^MT_min * |G+k|_max (rgkmax)        :      7.00000000
 Species with R^MT_min                :      1 (Li)
 Maximum |G+k| for APW functions      :      4.37500000
 Maximum |G| for potential and density    :     12.00000000
 Polynomial order for pseudochg. density  :      9

 G-vector grid sizes          :     24   24   24
 Total number of G-vectors            :   3287

 Maximum angular momentum used for
    APW functions             :      8
    computing H and O matrix elements    :      8
    potential and density     :      8
    inner part of muffin-tin  :      2
```

در قسمت بعد اطلاعاتی در مورد تابعی تبادلی-همبستگی و غیره قابل مشاهده است:

```
 Total nuclear charge         :    -12.00000000
 Total electronic charge      :     12.00000000
 Total core charge            :      2.00000000
 Total valence charge         :     10.00000000

 Effective Wigner radius, r_s         :      1.31128679

 Number of empty states       :      5
 Total number of valence states       :     11

 Maximum Hamiltonian size             :    176
 Maximum number of plane-waves        :    169
 Total number of local-orbitals       :      7

 Exchange-correlation type            :     20
```

```
   Perdew-Burke-Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
   Generalised gradient approximation (GGA)

Smearing scheme                 :   Gaussian
Smearing width                  :    0.00100000

Using multisecant Broyden potential mixing
```

در قسمت بعد چرخه‌ی خودسازگار آغاز می‌شود:

```
++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
+ Self-consistent loop started                                               +
++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
```

از این مرحله به بعد اطلاعات مربوط به هر چرخه شامل انرژی کل و گاف نواری چاپ می‌شود:

```
++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
+ SCF iteration number :  1                                                   +
++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
Total energy                    :   -109.78421493

------------------------------------------------------------------------------
Fermi energy                    :      0.05617563
Kinetic energy                  :    106.71553074
Coulomb energy                  :   -203.93147579
Exchange energy                 :    -12.17730653
Correlation energy              :     -0.39096336
Sum of eigenvalues              :    -53.98302661
Effective potential energy      :   -160.69855735
Coulomb potential energy        :   -144.52518175
xc potential energy             :    -16.17337560
Hartree energy                  :     32.56915376
Electron-nuclear energy         :   -209.66348927
Nuclear-nuclear energy          :    -26.83714028
Madelung energy                 :   -131.66888491
Core-electron kinetic energy    :      0.00000000
DFT-1/2 contribution to total energy :      0.00000000

DOS at Fermi energy (states/Ha/cell) :      0.00000000

Electron charges :
   core                         :      2.00000000
   core leakage                 :      0.00000001
   valence                      :     10.00000000
   interstitial                 :      1.44453647
   charge in muffin-tin spheres :
            atom    1    Li     :      2.05238718
            atom    2    F      :      8.50307635
   total charge in muffin-tins  :     10.55546353
   total charge                 :     12.00000000

Estimated fundamental gap       :      0.37737148
     valence-band maximum at    1     0.0000  0.0000  0.0000
   conduction-band minimum at   1     0.0000  0.0000  0.0000
```

```
Wall time (seconds)                :       3.36
```

بعد از چرخه‌ی اول، مقادر همگرایی به همراه معیارهای همگرایی چاپ می‌شوند:

```
RMS change in effective potential (target) :   49.1659      ( 0.100000E-05)
Absolute change in total energy   (target) :   1.46809      ( 0.100000E-05)
Charge distance                   (target) :  0.262031E-01  ( 0.100000E-04)
```

در صورتی که مقادیر همگرایی در دو چرخه‌ی متوالی از معیارهای همگرایی کوچک‌تر باشند، چرخه‌ی خودسازگار متوقف می‌شود. و قسمت زیر چاپ می‌شود:

```
+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
| Convergency criteria checked for the last 2 iterations                    +
| Convergence targets achieved. Performing final SCF iteration              +
+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
 Total energy                      :     -107.54871894

 ___________________________________________________________________________

 Fermi energy                      :        0.10957305
 Kinetic energy                    :      107.35042254
 Coulomb energy                    :     -202.54624651
 Exchange energy                   :      -11.96311499
 Correlation energy                :       -0.38977999
 Sum of eigenvalues                :      -53.16858308
 Effective potential energy        :     -160.51900562
 Coulomb potential energy          :     -144.62546389
 xc potential energy               :      -15.89354173
 Hartree energy                    :       31.08364234
 Electron-nuclear energy           :     -206.79274857
 Nuclear-nuclear energy            :      -26.83714028
 Madelung energy                   :     -130.23351456
 Core-electron kinetic energy      :        0.00000000
 DFT-1/2 contribution to total energy     :        0.00000000

 DOS at Fermi energy (states/Ha/cell)     :        0.00000000

 Electron charges :
    core                           :        2.00000000
    core leakage                   :        0.00000001
    valence                        :       10.00000000
    interstitial                   :        1.63927795
    charge in muffin-tin spheres :
             atom    1    Li       :        2.07886661
             atom    2    F        :        8.28185544
    total charge in muffin-tins    :       10.36072205
    total charge                   :       12.00000000

 Estimated fundamental gap         :        0.32557219
      valence-band maximum at   1     0.0000  0.0000  0.0000
    conduction-band minimum at   1     0.0000  0.0000  0.0000
```

در قسمت بعد که قسمت آخر نیز بحساب می‌آید نحوه‌ی متوقف شدن محاسبات و زمان انجام محاسبات و ... چاپ می‌شود:

```
+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
+ Self-consistent loop stopped                                              +
+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
```

```
+
 STATE.OUT is written

*********************************************************************************
*
* Groundstate module stopped                                    *
*********************************************************************************
*


-------------------------------------------------------------------------------
- Timings (seconds)                                                           -
-------------------------------------------------------------------------------
 Initialisation                 :       1.01
 Hamiltonian and overlap matrix set up  :       1.94
 First-variational secular equation     :       0.84
 Calculation of charge-density          :       2.29
 Calculation of potential               :      13.63
 Muffin-tin manipulations               :      16.20
 APW matching                   :       0.15
 Disk reads/writes              :       2.56
 Mixing efforts                 :       0.00
 Solver of Dirac eqn.           :       0.23
 Solver of rel. Schroedinger eqn.       :       7.07
 Total time spent in radial solvers     :       7.30

 Total time spent (seconds)             :      33.82
================================================================================
=
| EXCITING NITROGEN stopped
================================================================================
=
```

اگر محاسبات با خطا همراه باشد در فایلی به نام WARNING.OUT خطا را چاپ می‌کند.