# Metody ab initio w fizyce ciała stałego Laboratorium 1

Gabriel Kuderowicz

30 październik 2024

### 1 Cel

- Omówienie zasad zaliczenia.
- Przypomnienie komend w systemach UNIX.
- Zalogowanie się na serwer obliczeniowy, szukanie informacji o strukturze krystalicznej materiału, wizualizacja komórki elementarnej.
- Zapoznanie się z pakietem obliczeniowym WIEN2k.

### 2 Logowanie

Obliczenia będą prowadzone na serwerach z systemem operacyjnym typu UNIX, do których można się dostać z sieci wydziałowej lub pośrednio przez Taurusa.

1. Logowanie z terminala

ssh -XC login@172.30.254.133

Opcja -X pozwala korzystać z interfejsów graficznych, a 172.30.254.133 to IP serwera. Uwaga: jest to adres starego serwera, który będzie zmieniany w niedługim czasie.

Prowadzenie obliczeń równoległych w WIEN2k wymaga możliwości logowania się bez hasła ze swojego konta jeszcze raz na nie, dlatego należy wygenerować klucz ssh i dodać go do listy zaufanych.

ssh-keygen -t rsa
ssh-copy-id -i ~/.ssh/id\_rsa.pub ~/.ssh/authorized\_keys

- 2. Logowanie z Windowsa wymaga dodatkowego programu, na przykład PuTTY (sam terminal). Do korzystania z interfejsów graficznych z Windowsa można skorzystać z programu Moba-Xterm.
- 3. Przydatne komendy z przykładami:
  - cp kopiowanie kopiowanie pliku dane.dat do dane2.dat oraz kopiowanie całego folderu tmp do tmp2

```
cp dane.txt dane2.txt
cp -r tmp tmp2
```

• scp - wysyłanie pliku na inny komputer przez internet przesłanie pliku dane.dat (jest w obecny w katalogu, z którego wywołujemy scp) na konto użytkownika gabriel na serwerze 172.30.0.169, do folderu /home/gabriel/Documents

scp dane.txt gabriel@172.30.254.133:/home/gabriel/Documents

 scp - pobieranie pliku z innego komputera przez internet pobranie pliku dane.dat (jest w obecny na koncie użytkownika gabriel na serwerze 172.30.0.169 w katalogu /home/gabriel/Documents) na komputer do folderu, w którym wywołano scp

scp gabriel@172.30.254.133:/home/gabriel/Documents/dane.txt .

 ls - wyświetl zawartość folderu wyświetlenie zawartość obecnego folderu wraz z opcją -a pokazującą ukryte pliki, na przykład zaczynające się kropką

ls -a

- pwd wyświetl adres obecnego folderu
- ps pokaż działające programy wyświetlenie procesów użytkownika gabriel

ps -au gabriel

• grep - wyszukaj tekst w pliku wyświetlenie wierwszy z pliku Al.scf, w których występuje wyrażenie :ENE

grep ":ENE" Al.scf

• przekierowanie wyniku komendy z poprzedniego przykładu do pliku

grep ":ENE" Al.scf > ene.dat

• dopisanie wyniku komendy z poprzedniego przykładu do końca pliku

grep ":ENE" Al.scf >> ene.dat

#### 3 Struktura krystaliczna

Metody ab initio pozwalają wyznaczyć optymalną strukturę danego związku od zera, ale jeżeli to nie jest celem w samym sobie, punktem wyjścia do obliczeń najcześciej jest struktura znaleziona w eksperymencie dyfrakcji czy w bazach danych. Jedną z takich baz jest na przykład Materials Project, w której po zalogowaniu można wyszukać związek i pobrać plik .cif, który definiuje strukturę krystaliczną. W dodatku bazy mogą zawierać wyniki obliczeń struktury elektronowej, fononowej i innych własności.

Ponadto baza Bilbao Crystallographic Server zawiera wiele narzędzi do tworzenia i analizowania struktur. Na przykład można zobaczyć dozwolone pozycje atomowe czy punkty wysokiej symetrii w danej grupie przestrzennej.

Zdefiniowany plik wejściowy do programów warto podejrzeć, na przykład za pomocą programów XCrysDen czy VESTA i sprawdzić czy poprawnie zapisaliśmy strukturę.

Z powodu wielu różnych przybliżenień w obliczeniach w ramach DFT, struktura eksperymentalna często nie jest optymalna i użycie jej będzie prowadzić do pojawienia się stosunkowo dużych sił działających na atomy. Badanie subtelniejszych własności takich jak fonony czy nadprzewodnictwo wymaga zrelaksowania struktury, czyli zmiany objętości i pozycji atomowych tak, żeby zminimalizować siły i ciśnienie w komórce.

## 4 Obsługa pakietu WIEN2k

W WIEN2k sa zaimplementowane metody all-electron i full-potential. Więcej informacji o pakiecie można znaleźć na stronie http://www.wien2k.at/ i dokumentację pod linkiem. Pakiet można obsługiwać za pomocą interfejsu graficznego w przeglądarce lub z terminala. Na pierwszych zajęciach skorzystamy z trybu graficznego i na kolejnych będziemy już pracować z terminala, ponieważ w praktyce najczęściej tak jest wygodniej lub serwer obliczeniowy w ogóle może nie wspierać wyświetlania grafiki.

1. Do trybu graficznego najpierw potrzeba stworzyć środowisko graficzne komendą

w2web

Robimy to tylko raz w ciągu życia konta. Następnie otwiera się je w przeglądarce

firefox [link podany przez w2web]

Warto zapisać ten link.

2. Stworzenie projektu

Create new session  $\rightarrow$  wpisujemy nazwę  $\rightarrow$  Create New directory  $\rightarrow$  wpisujemy nazwę  $\rightarrow$  create  $\rightarrow$  Select current directory

- 3. Definicja struktury  $\rightarrow$  StructGen
  - Ręcznie należy podać typ struktury (P prosta, F ściennie centrowana, B przestrzennie centrowana itd.), jednostkę stałych sieci (Å lub  $a_B$ ), stałe sieci i kąty oraz atomy nierównoważne (nazwa, liczba atomowa, pozycja i promień RMT).
  - Za pomocą pliku .cif upload  $\rightarrow$  Browse (wybieramy sciągnięty plik)  $\rightarrow$  Upload  $\rightarrow$  kliknąć białą kropkę przy nazwie pliku  $\rightarrow$  Use selected CIF

Dalej: Save Structure  $\rightarrow$  set automatically RMT  $\rightarrow$  do it  $\rightarrow$  Save structure  $\rightarrow$  save file and clean up.

Uwaga: RMT to promień sfery otaczającej atomy, wewnątrz których funkcja falowa jest rozwijana w bazie orbitali a poza nimi w bazie fal płaskich. RMT powinno być jak największe, ale sfery nie mogą się przekrywać. Porównywanie wielkości takich jak energia całkowita wymaga stosowania ustalonych wartości RMT. W przypadku optymalizacji struktury rozmiar komórki będzie zmieniać, więc przed optymalizacją trzeba zmniejszyć RMT o wybrany procent, żeby sfery nie przekryły się.

4. Plik wejściowy ze strukturą jest nazwany case.struct, gdzie case jest taki sam jak nazwa folderu, w którym są wykonywane obliczenia. Strukturę można zobaczyć na przykład w XCrysDen

xcrysden --wien\_struct case.struct

lub wpisać w terminalu xcrysden bez parametrów i wybrać Open Wien2k File.

- 5. Inicjalizacja obliczeń $\rightarrow$ initialize calc
  - RMT reduction jak wspomniano powyżej, zazwyczaj 0.
  - VXC potencjał wymienno-korelacyjny. Najczęściej stosuje się PBE, który jest typu GGA (generalized gradient approximation).
  - energy separation between core/valence. W strukturze pasmowej będzie widać tylko pasma elektronów, których energia jest powyżej tej wartości, zazwyczaj domyślna wartość -6Ry.

- RKMAX definiuje liczbę funkcji bazy fal płaskich. Im mniejsze sfery tym większy RKMAX powinno się wybrać, więcej info.
- TEMP parametr rozmycia w liczeniu całek zawierających deltę Diraca metodą smearingu. Alternatywnie można je liczyć metodą tetraedrów, która nie wymagają tego parametru.
- use X kpoints in full BZ obliczenia prowadzi się na zadanej siatce punktów sieci odwrotnej (tzw. punkty k). Program wykorzysta symetrię układu i zredukuje ich liczbę. Zazwyczaj do cyklu samouzgodnionego potrzeba kilkudziesięcu do kilkuset punktów, a do gęstości stanów rząd wielkości więcej. W zasadzie powinno się wykonać serię obliczeń z różną liczbą punktów i wybrać taką, powyżej której interesujące nas własności przestają się zmieniać. W ogólności im większa komórka w przestrzeni prostej tym mniejsza komórka w przestrzeni odwrotnej, zatem do jej opisu potrzeba mniej punktów.

Możemy wpisać te wartości lub kliknąć RUN BATCH INITIALISATION jeśli zgadzamy sie z sugerowanymi wartościami. W przypadku Al tak własnie jest. Klikamy znowu RUN BATCH INITIALISATION, a następnie view STDOUT żeby zobaczyć, czy inicjalizacja przebiegła pomyslnie. Jesli tak, to wrócmy do poprzedniej strony i kliknijmy w Individual mode we wszystkie "view output...", aby zobaczyć, co program zrobił w kolejnych krokach. Tam klikamy po kolei opcje: x nn (dystanse między sasiednimi atomami, by sprawdzić, czy sfery się nie nakrywają), x sgroup (sprawdzamy czy strukturę da sie sprowadzić do mniejszej komórki lub do takiej o wyższej symetrii), view outputsgroup (klikamy Yes), x symmetry (sprawdzamy, czy struktura spełnia wszystkie symetrie), x lstart i Execute (to tutaj obliczane są energie poziomów energetycznych i definiowane jest, które są walencyjne), x kgen (ustalamy liczbę punktów tak jak opisano powyżej - możemy zdefiniowac liczbę punktów lub wymiary siatki w każdym kierunku), x dstart (tu obliczana jest startowa gęstość do dalszych obliczeń).

6. Cykl samouzgodniony (SCF od self-consistent field) - rozwiązywanie równań Kohna-Shama, w wyniku czego uzyskuje się gęstość elektronową, funkcje falowe i energie stanów elektronowych  $E(\mathbf{k})$ .

Aby uruchomić cykl, wracamy na stronę główną naszego projektu i klikamy refresh w prawym górnym rogu. Nastepnie w lewym panelu wybieramy run SCF. Tu wyskakuje lista opcji, z czego najwazniejsze to:

- spin-polarized Do liczenia układów magnetycznych. Wtedy należy włączyć także podczas inicjalizacji.
- spin-orbit Sprzężenie spin-orbita. Zaleca się najpierw obliczyć cykl SCF bez spin-orbit i następnie z uwzględnieniem go. To oddziaływanie jest ważne szczególnie w ciężkich pierwiastkach.
- parallel Zrównoleglenie na wielu procesorach, niekoniecznie na jednej maszynie. Aby to zrobic, należy stworzyć w plik .machines (bez nazwy case na początku) w folderze, w którym prowadzimy obliczenia. Przykładowy plik .machines dla dwóch (lub trzech) procesorów:

```
1:localhost:1
1:localhost:1
residue:localhost
```

Program podzieli siatke punktów  $\mathbf{k}$  na N równych części (N to liczby wierszy 1:adres), a jesli liczba punktów nie jest podzielna przez N, to reszte umiesci na jeszcze jednym procesorze (zdefiniowanym przez residue).

• parametry zbieżności: energii, gęstości ładunkowej i sił (przy optymalizacji).

Następnie klikamy start SCF cycle i Show STDOUT żeby podejrzeć, jak idą obliczenia. Z pliku SCF wyciągnijmy energie całkowite z każdego kroku cyklu:

#### grep ":ENE" \*.scf >> ene.dat

i wyrysujmy zależność Energia(numer cyklu).

