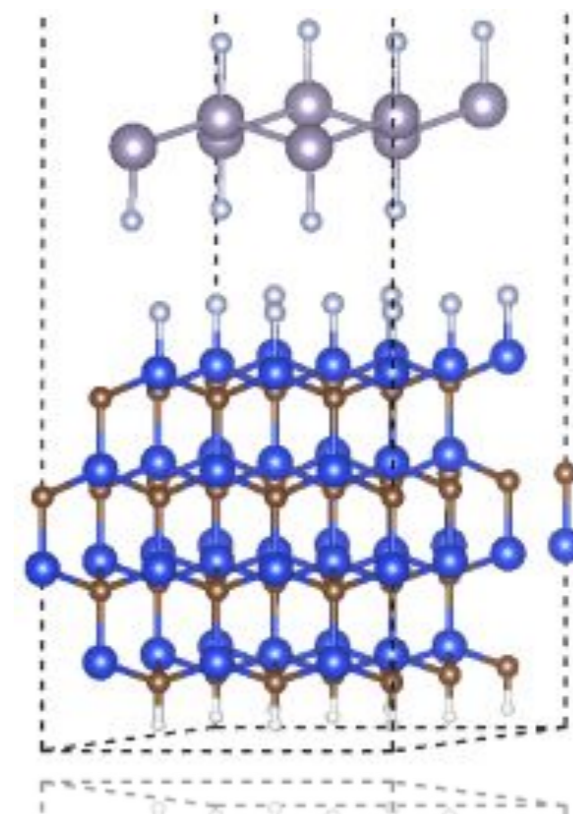
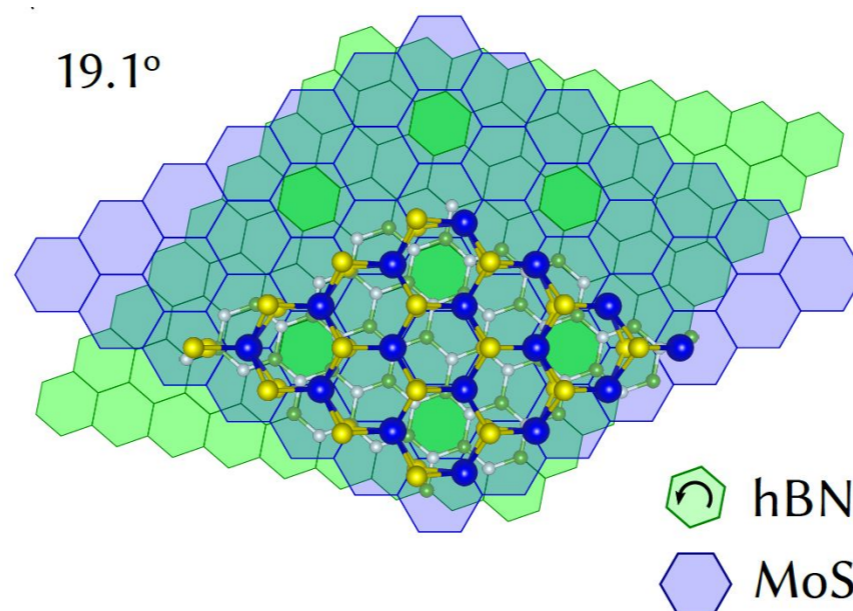
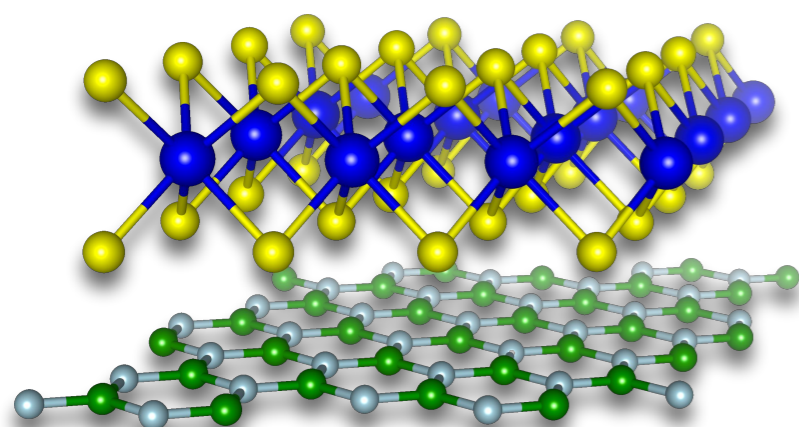


Simulações computacionais: um laboratório virtual de nanotecnologia

Prof. Dr. Ivan Guilhon

Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia (GMSN)

Instituto Tecnológico de Aeronáutica



Formalismo de Kohn-Sham

- Para encontrar o estado fundamental do sistema, queremos minimizar o funcional

$$E[n] = U_0[n] + T_0[n] + E_{XC}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r$$

respeitando a normalização dos estados

$$\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$$

- Utilizando a teoria dos multiplicadores de Lagrange

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} - \epsilon_i \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r = 0$$

Formalismo de Kohn-Sham

- Após algum algebrismo, chegamos às equações de Kohn-Sham para os orbitais

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r})}_{v_{KS}(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

em que

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}$$

Termo a ser aproximado:
LDA, GGA, MGGA etc...

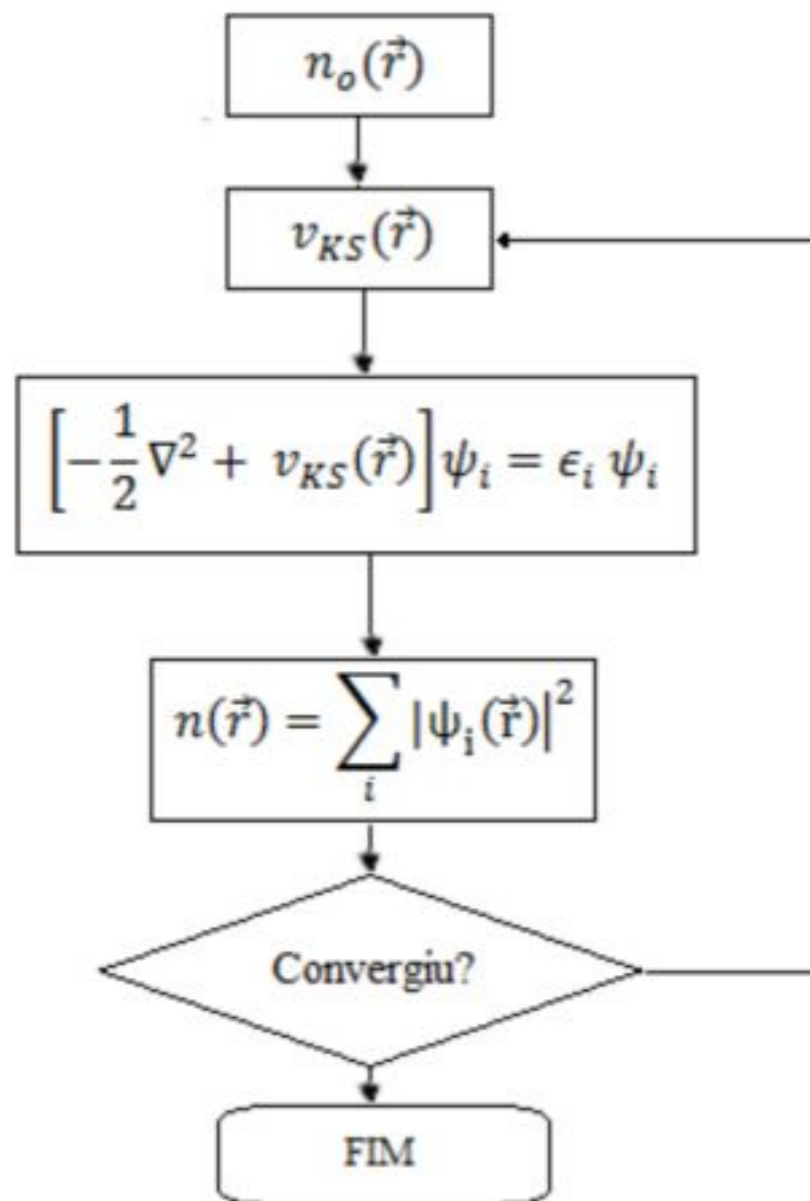
$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{XC}(n) n(\vec{r}) d^3r.$$

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) [\dots]$$



Formalismo de Kohn-Sham

- Problema resolvido de maneira auto-consistente.



Implementação em pacotes de simulação:

[...]

entering main loop

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV:	1	0.285393328295E+02	0.28539E+02	-0.28913E+03	832	0.547E+02	
DAV:	2	-0.165075236582E+02	-0.45047E+02	-0.39158E+02	952	0.116E+02	
DAV:	3	-0.193802237964E+02	-0.28727E+01	-0.28727E+01	1048	0.386E+01	
DAV:	4	-0.193985248256E+02	-0.18301E-01	-0.18301E-01	1136	0.267E+00	
DAV:	5	-0.193985325832E+02	-0.77576E-05	-0.77585E-05	1056	0.597E-02	0.781E+00
RMM:	6	-0.178511407960E+02	0.15474E+01	-0.30496E+00	896	0.132E+01	0.382E+00
RMM:	7	-0.176621517668E+02	0.18899E+00	-0.26527E-01	940	0.386E+00	0.229E+00
RMM:	8	-0.175783521418E+02	0.83800E-01	-0.18932E-01	938	0.328E+00	0.309E-01
RMM:	9	-0.175743654443E+02	0.39867E-02	-0.70555E-03	962	0.655E-01	0.168E-01
RMM:	10	-0.175706438219E+02	0.37216E-02	-0.13366E-03	942	0.324E-01	0.708E-02
RMM:	11	-0.175710637622E+02	-0.41994E-03	-0.43836E-03	865	0.485E-01	0.152E-01
RMM:	12	-0.175699415587E+02	0.11222E-02	-0.19177E-03	821	0.293E-01	0.254E-02
RMM:	13	-0.175713646796E+02	-0.14231E-02	-0.71901E-04	780	0.195E-01	0.637E-02
RMM:	14	-0.175716948165E+02	-0.33014E-03	-0.33491E-04	805	0.136E-01	0.750E-03
RMM:	15	-0.175720054819E+02	-0.31067E-03	-0.44325E-05	631	0.473E-02	0.547E-03
RMM:	16	-0.175720604201E+02	-0.54938E-04	-0.19704E-05	689	0.295E-02	

1 F= -.17572060E+02 E0= -.17572074E+02 d E =0.402632E-04

writing wavefunctions



Teoria do funcional da densidade (DFT)

- A teoria do funcional da densidade é uma das abordagens mais populares na área de Física da Matéria Condensada com diversas aplicações como cálculos de :
 1. geometria atômica
 2. energias de ligação
 3. coeficientes elásticos de materiais
 4. estrutura eletrônica*
 5. outros: supercondutividade, prop. magnéticas, prop. ópticas etc.



DFT na prática

**Atividade Prática:
Cálculos DFT de sólidos cristalinos**



Quantum Espresso (QE)

- O QE é um pacote de simulação de estruturas eletrônicas de materiais baseado DFT utilizando expansão em ondas planas.
 - Site: <https://www.quantum-espresso.org/>
 - O software é livre. Você pode instalá-lo gratuitamente no seu computador pessoal.
- Vamos usar o BURAI 1.3 como um interface gráfica de apoio para obtenção dos arquivos de entrada:
 - <https://burai.readthedocs.io/>
- Arquivos modelo disponíveis em:
 - gg.gg/efita2019



Exemplo de arquivo de entrada

graphene.in

Card de controle

```
&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  prefix      = "graphene"
  verbosity='high'
  pseudo_dir =
"/home/ivan/.burai/.pseudopot"
/
```

Card de sistema

```
&SYSTEM
  a      = 2.46772e+00
  c      = 2.00000e+01
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 1.00000e+02
  ecutwfc = 2.50000e+01
  ibrav   = 4
  nat     = 2
  ntyp    = 1
  occupations = "fixed"
  nbnd    = 8
  smearing = "gaussian"
/
```

Card de cálculo eletrônico

```
&ELECTRONS
  conv_thr      = 1.00000e-06
  diagonalization = "david"
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta   = 7.00000e-01
  startingpot   = "atomic"
  startingwfc   = "atomic+random"
/
```

Pontos-k

```
K_POINTS {automatic}
12 12 1 0 0 0
```

Pseudopot.

```
ATOMIC_SPECIES
C 12.01070 C.pbe-mt_gipaw.UPF
```

Posições atômicas

```
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
C 0.000000 0.000000 0.500000
C 0.333330 0.666660 0.500000
```


Cálculo do parâmetro de rede

Script det_param.py

```
[...]  
  
def quantumEspresso():  
    os.system('mpirun pw < graphene.in >  
graphene.out')  
    return True  
  
def makeINPUT_SCF(param=2.46):  
    #escreve um arquivo de entrada com o parâmetro  
de rede dado.  
  
def readTime():  
    #time=0  
    fin=open('graphene.out','r')  
    time=(fin.read().split('total cpu time spent up to  
now is')[-1].split('\n')[0])  
    fin.close()  
    return time  
  
[...]
```

```
[...]  
  
a_ini=2.4  
a_fim=2.6  
a_passo=0.02  
fout=open('results-param','w')  
  
#iniciando loop principal  
a=a_ini  
while a<a_fim:  
    print 'a=',a  
    makeINPUT_SCF(param=a)  
    quantumEspresso()  
    energia=readEnergy()  
    time=readTime()  
    memory=readMemory()  
    os.system('cp graphene.out graphene.a'+str(a))  
    fout.write(str(a)+' '+str(energia)+' '+ str(time)+' '+  
str(memory)+'\n')  
  
    a+=a_passo  
  
fout.close()
```

Cálculo do parâmetro de rede

graphene.in

```
"&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  prefix      = "graphene"
  verbosity='high'
  pseudo_dir  = "/home/ivan/.burai/.pseudopot"
/

""&SYSTEM
  a      = 2.58
  c      = 1.20000e+01
  assume_isolated='2D'
  ecutrho    = 1.20000e+02
  ecutwfc    = 2.90000e+01
  ibrav      = 4
  nat        = 2
  ntyp       = 1
  occupations = "fixed"
  nbnd       = 8
  smearing   = "gaussian"
/
```

```
"&ELECTRONS
  conv_thr    = 1.00000e-07
  diagonalization = "david"
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta  = 7.00000e-01
  startingpot  = "atomic"
  startingwfc  = "atomic+random"
/

K_POINTS {automatic}
9 9 1 0 0 0

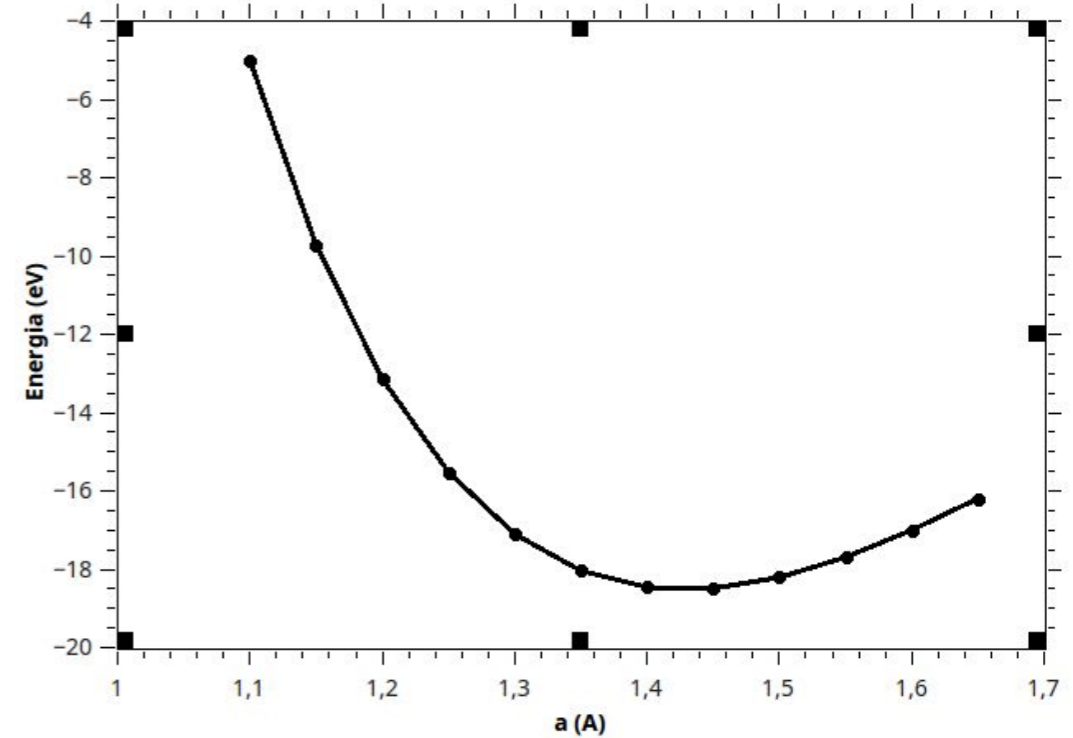
ATOMIC_SPECIES
C 12.01070 C.pbe-mt_gipaw.UPF

ATOMIC_POSITIONS {crystal}
C 0.000000 0.000000 0.500000
C 0.333330 0.666660 0.500000
```

Cálculo do parâmetro de rede

Arquivo results-param

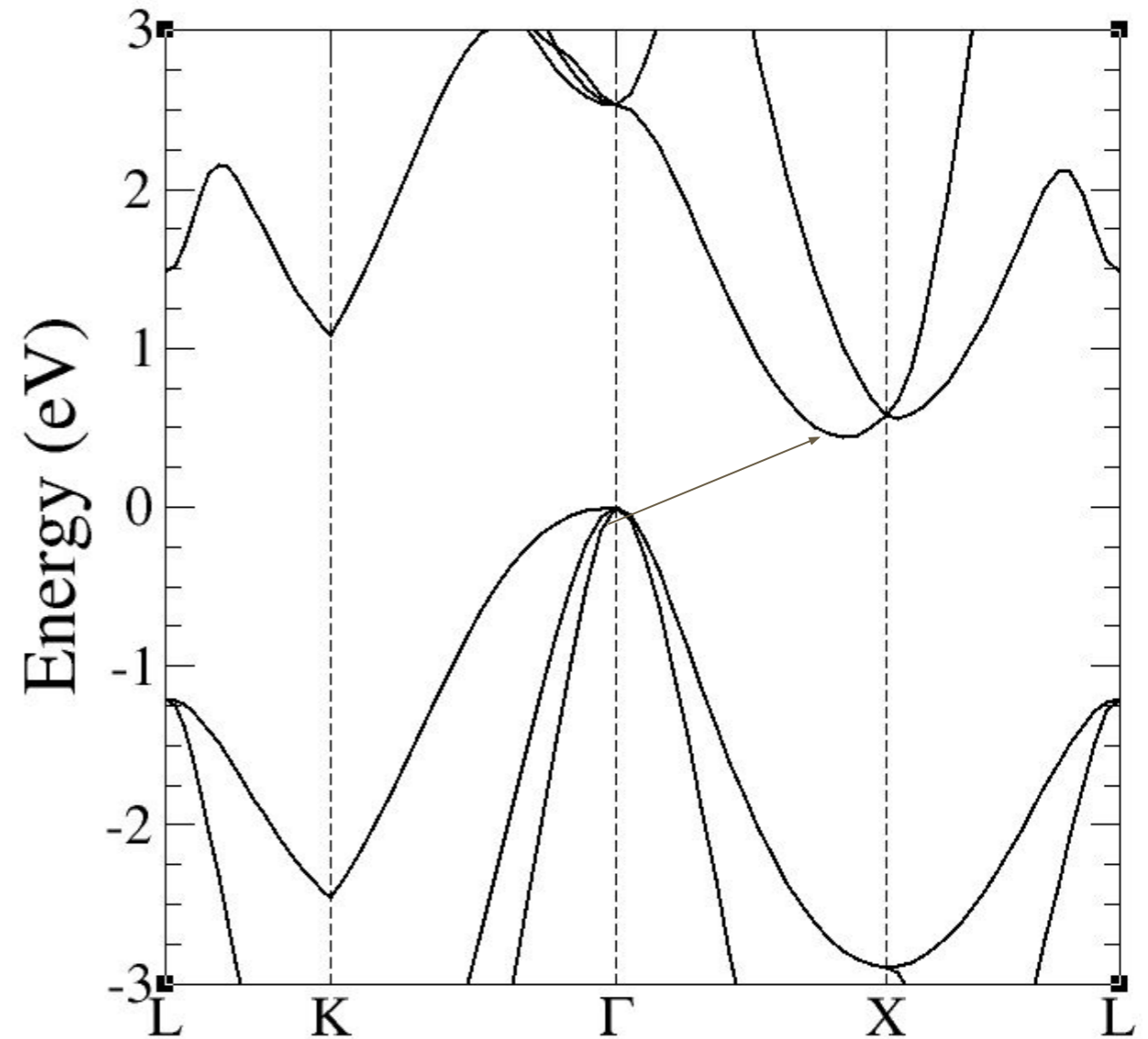
2.4	-22.66519833	1.7 secs 0
2.42	-22.67035462	2.2 secs 0
2.44	-22.67294106	2.2 secs 0
2.46	-22.67429701	2.2 secs 0
2.48	-22.67344473	2.8 secs 0
2.5	-22.67227299	2.4 secs 0
2.52	-22.67033530	12.2 secs 0
2.54	-22.66554574	2.2 secs 0
2.56	-22.66152586	5.4 secs 0
2.58	-22.65572708	7.8 secs 0



A energia é minimizada em **a=2,46 Å!**

Estrutura de bandas

- Estrutura de bandas eletrônicas:
 - Energy bandgap;
 - Gap direto/indireto;
 - Massas efetivas.



Estrutura de bandas

- A densidade eletrônica é definida em um cálculo autoconsistente feito em um primeiro passo (**SCF**).
 - rodar graphene.in:
 - `mpirun pw < graphene.in > graphene.out`
- O cálculo de estrutura de bandas lê essa densidade eletrônica, agora fixa (NSC), e calcula os estados em um caminho de alta simetria.
 - rodar graphene.bands.in
 - `mpirun pw < graphene.bands.in > graphene.bands.out`
 - Para plotar as bandas:
 - `bands.x < bandx.in > bandx.out`
 - `plotband.x < plotbands.in`

Cálculo do parâmetro de rede

graphene.bands.in

```
&CONTROL
  calculation = "bands"
  max_seconds = 8.64000e+04
  prefix      = "graphene"
  verbosity='high'
  pseudo_dir  = "/home/ivan/.burai/.pseudopot"
/

&SYSTEM
  a          = 2.46772e+00
  c          = 2.00000e+01
  degauss   = 1.00000e-02
  ecutrho   = 1.00000e+02
  ecutwfc   = 2.50000e+01
 ibrav      = 4
  nat       = 2
  ntyp      = 1
  occupations = "fixed"
  nbnd      = 8
  smearing  = "gaussian"
/
```

```
&ELECTRONS
  conv_thr    = 1.00000e-06
  diagonalization = "david"
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 7.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/

K_POINTS {tpiba_b}
4
gG  20
M   20
K   20
gG  20

ATOMIC_SPECIES
C  12.01070 C.pbe-mt_gipaw.UPF

ATOMIC_POSITIONS {crystal}
C  0.000000 0.000000 0.500000
C  0.333330 0.666660 0.500000
```

Estrutura de bandas

```
bands.x < bandx.in
```

```
&BANDS
```

```
  prefix="graphene"
```

```
  outdir="."
```

```
  filband="Bandx.dat"
```

```
/
```

```
plotband.x < plotbands.in
```

```
Bandx.dat !arquivo a ser lido
```

```
-10.9546, 5.0454 !Emin,Emax
```

```
plotbands.xmgr
```

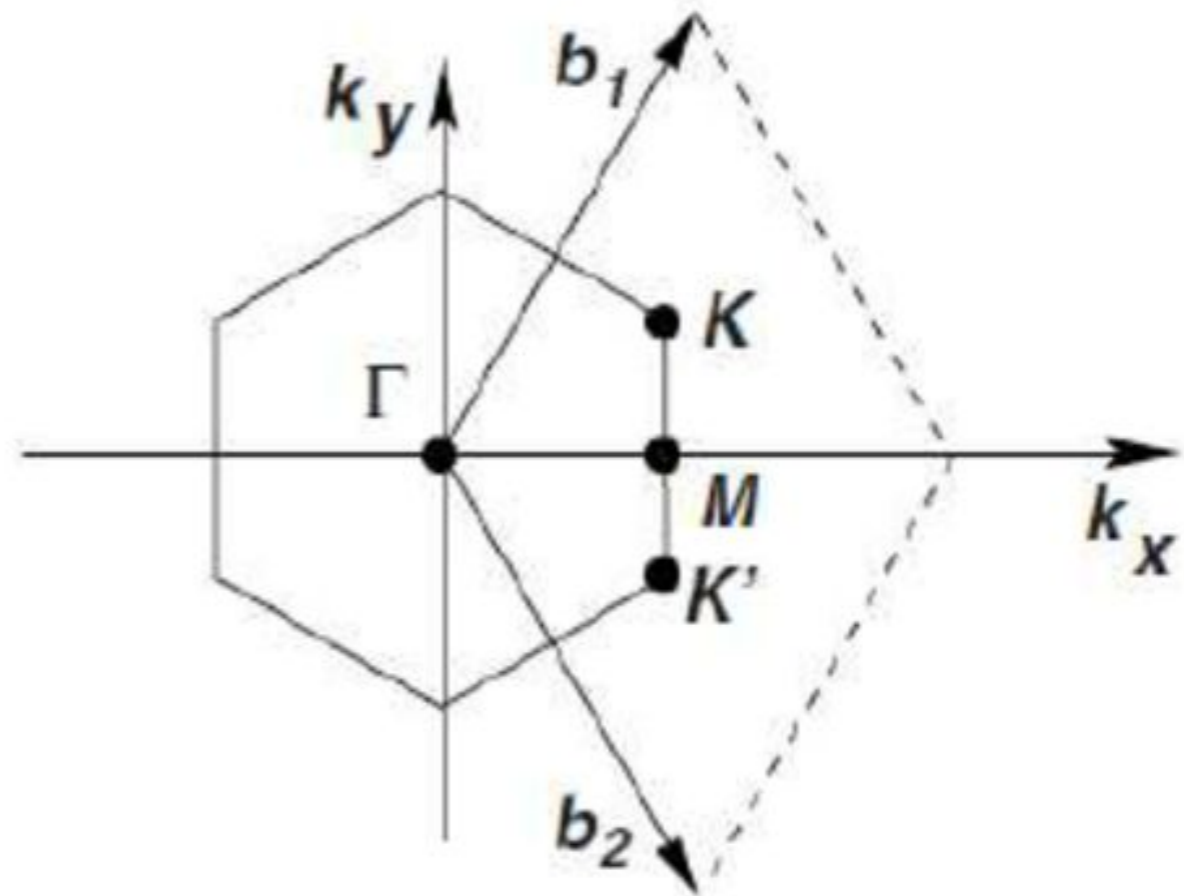
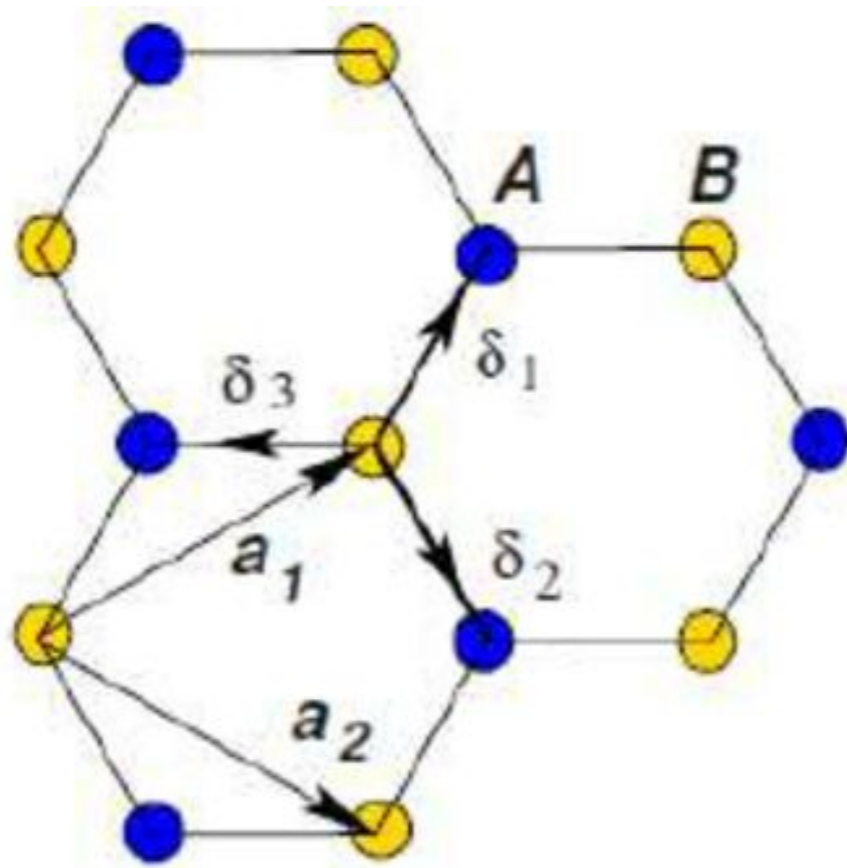
```
plotbands.ps
```

```
-2.1667 !Ef
```

```
1.0, 1.0454 ! The Estep and Eref
```

Estrutura de bandas

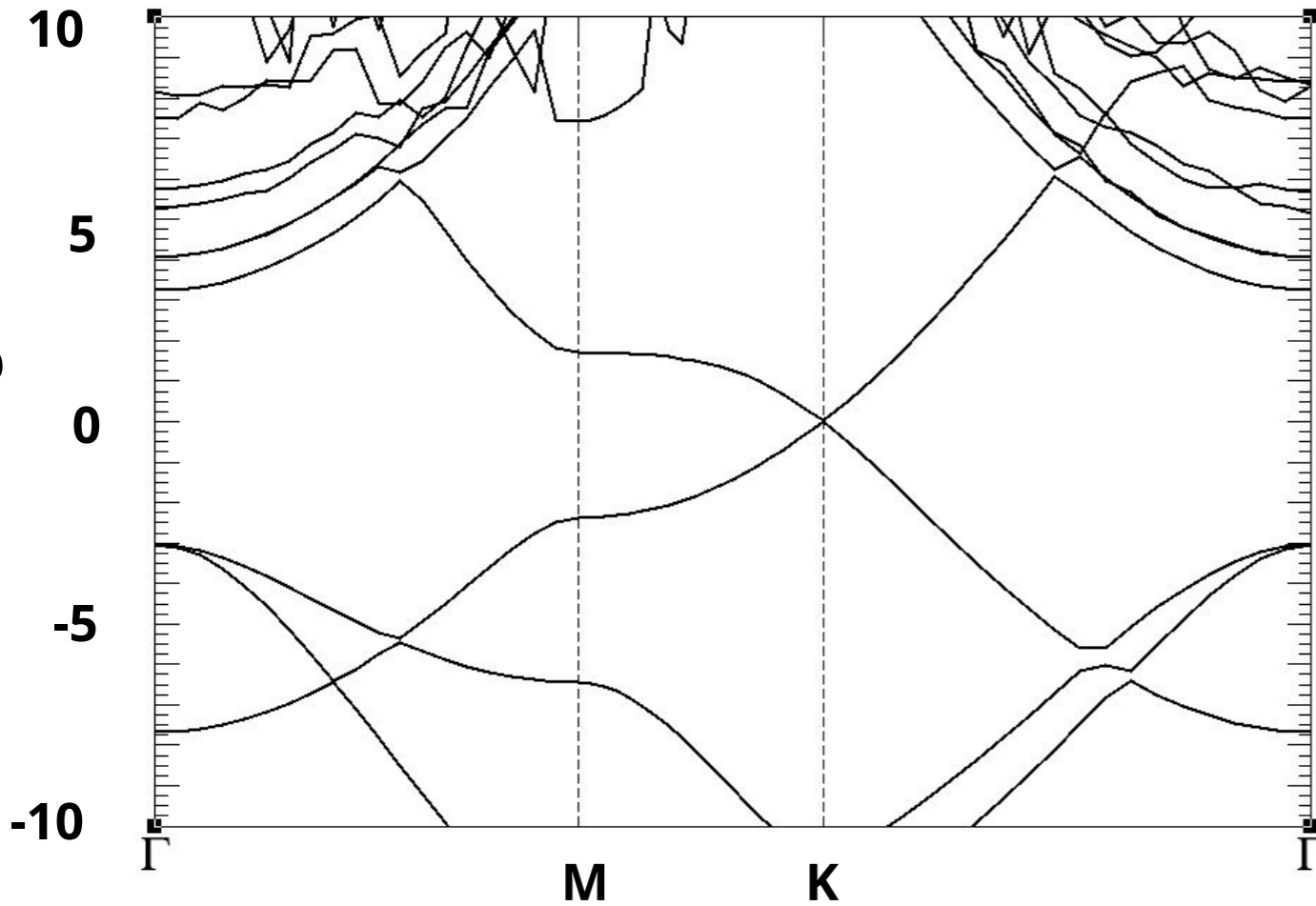
Pontos e linhas de alta simetria na 1ª Zona de Brillouin.



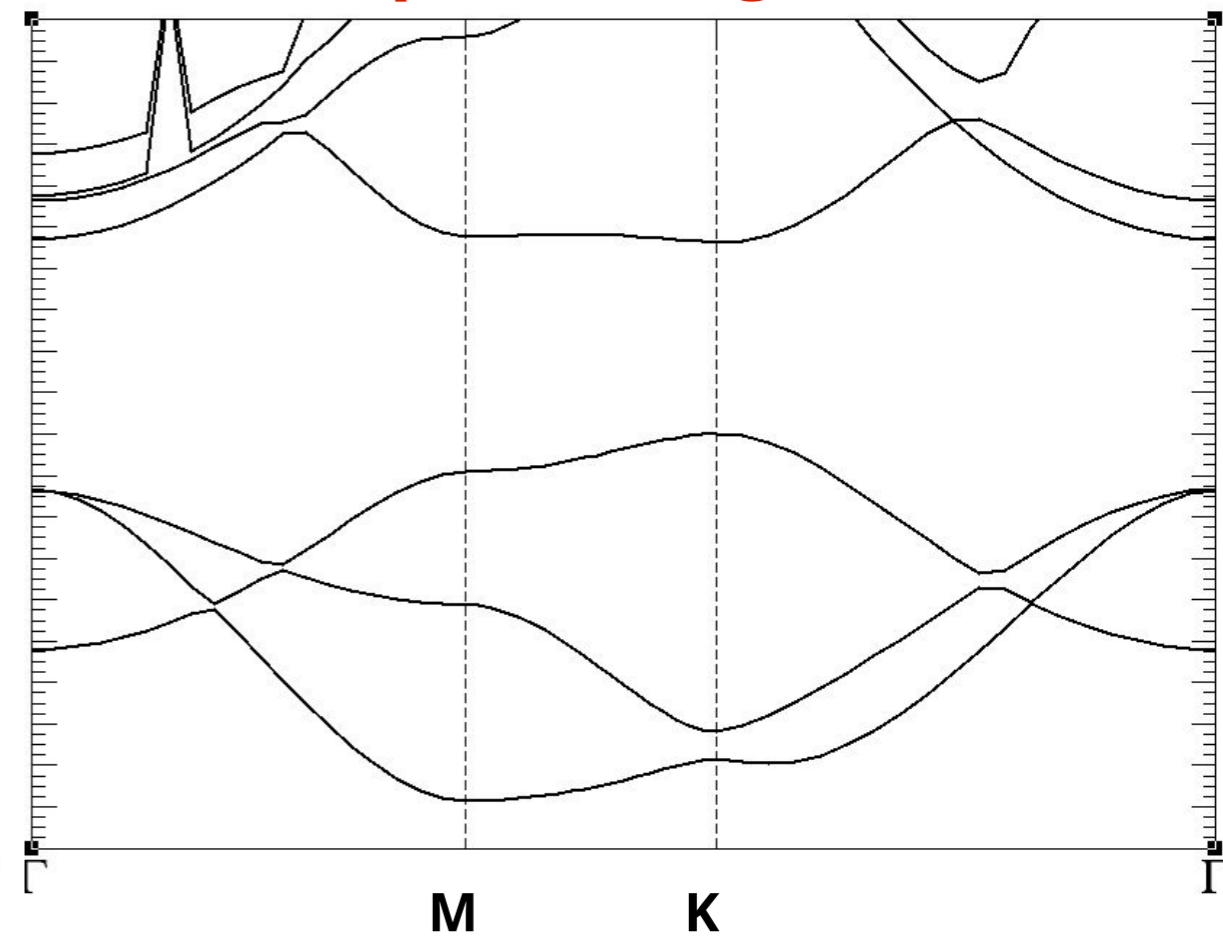
<http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/ss1/bzones/>

Estrutura de bandas

Grafeno



Exemplo análogo: hBN



$$E_g^{\text{DFT}}(\text{BN}) = 4,6 \text{ eV}$$

O problema do gap

$$E_g^{\text{DFT}}(\text{BN})=4,6 \text{ eV}$$

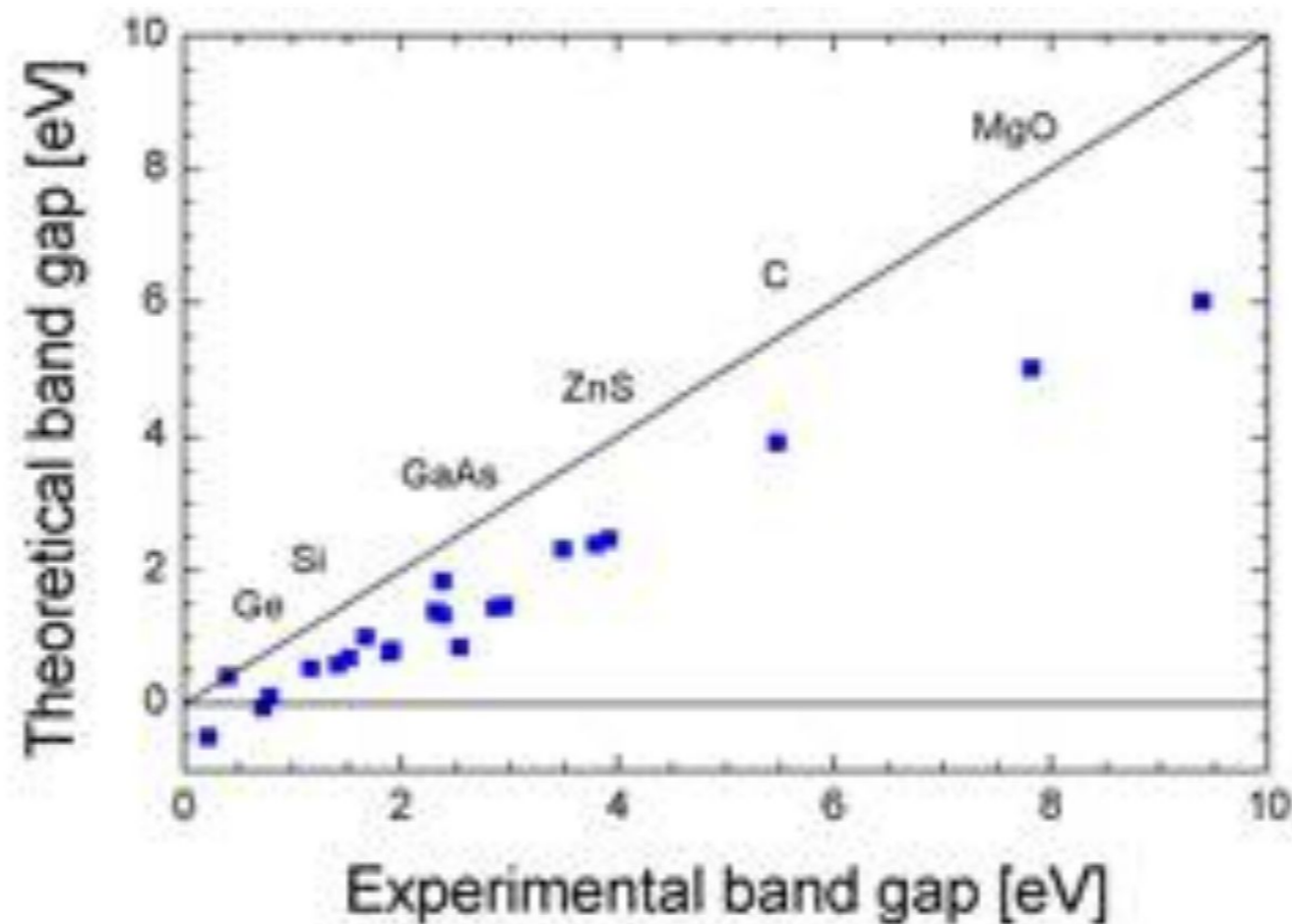
VS.

$$E_g^{\text{GW}}(\text{BN})=6,9 \text{ eV}$$



O problema do gap

- PROBLEMA: valores de bandgap previstos pela teoria são subestimados em 30-40% em relação aos valores experimentais.



O problema do gap

- Em alguns casos, o problema é ainda pior, e.g:
 - erro de 70% no ZnO (gap LDA = 0.8 eV, experimento = 3.4 eV)
 - predição de gaps negativos: InAs, InN, etc.
- A má descrição da estrutura de bandas de estados excitados tem consequências no estudo de defeitos, propriedades ópticas e interfaces (cálculo de *band offsets*).

Métodos de correção de gap

Além da DFT-padrão, diferentes abordagens teóricas podem ser encontradas na literatura para cálculo do bandgap. *



GW
Days



Hybrid (HSE)
Hours



LDA
seconds
minutes

*Altos custo computacionais inclusos.

Métodos de correção de gap

- Diversas abordagens foram desenvolvidas para superar o problema do gap, e.g. LDA+U, HSE, GW...
- A maioria dos cálculos é **muito elaborada e computacionalmente cara** ou **simples**, mas não isenta de parâmetros externos.
- A modelagem de sistemas complexos como **interfaces, ligas, defeitos, superfícies e nanoestruturas** requer muitas vezes centenas de átomos.



O Método DFT-1/2

Idea: based on

Slater transition-state method
(also called half-occupation technique)

- good scheme for obtaining ionization potential of atoms and molecules
- excitation energies are obtained from the theory by performing calculations at intermediate values (1/2) of the orbital occupation numbers
- Used at seventies without the modern exchange-correlation approximations (LDA, GGA, etc).

Of course, removing 1/2 electron from an infinite system is no perturbation

A special handling of the half-occupation technique is required: **DFT-1/2**



O Método DFT-1/2



PHYSICAL REVIEW B **78**, 125116 (2008)

Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors

Luiz G. Ferreira*

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil

Marcelo Marques[†] and Lara K. Teles[‡]

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900 São José dos Campos, São Paulo, Brazil

AIP ADVANCES **1**, 032119 (2011)

Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors

Luiz G. Ferreira,^{1,2,a} Marcelo Marques,² and Lara K. Teles²

¹*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

²*Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900 São José dos Campos, SP, Brazil*



O Método DFT-1/2

Janak Theorem

(1978 in DFT context)

$$\frac{\partial E}{\partial f_\alpha} = e_\alpha(f_\alpha)$$

linear variation of
 $e_\alpha(f_\alpha)$

$$E(0) - E(-1) = e_\alpha(f_\alpha = -1/2)$$

-IP = half-occupied eigenvalue of alpha level

DFT theory + Hellman-Feynman:

$$\frac{\partial e_\alpha}{\partial f_\alpha} = 2S_\alpha$$

$$e_\alpha(-1/2) = e_\alpha(0) - \frac{1}{2} \frac{\partial e_\alpha}{\partial f_\alpha} = e_\alpha(0) - S_\alpha$$



O Método DFT-1/2

$$E(0) - E(-1) = e_{\alpha}(0) - S_{\alpha}$$

$$S_{\alpha} = \int d^3r n_{\alpha}(\vec{r}) V_S(\vec{r})$$

$$V_S(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n_{\alpha}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} n_{\alpha}(\vec{r}') \\ + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\sum_{\beta} f_{\beta} \frac{\partial n_{\beta}(\vec{r}')}{\partial f_{\alpha}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \sum_{\beta} f_{\beta} \frac{\partial n_{\beta}(\vec{r}')}{\partial f_{\alpha}}$$

Propomos uma aproximação atômica para $V_S(r)$:

$$V(0, r) - V(-1/2, r) = V_S(r)$$

KS potential
of atom

KS potential
of half ion

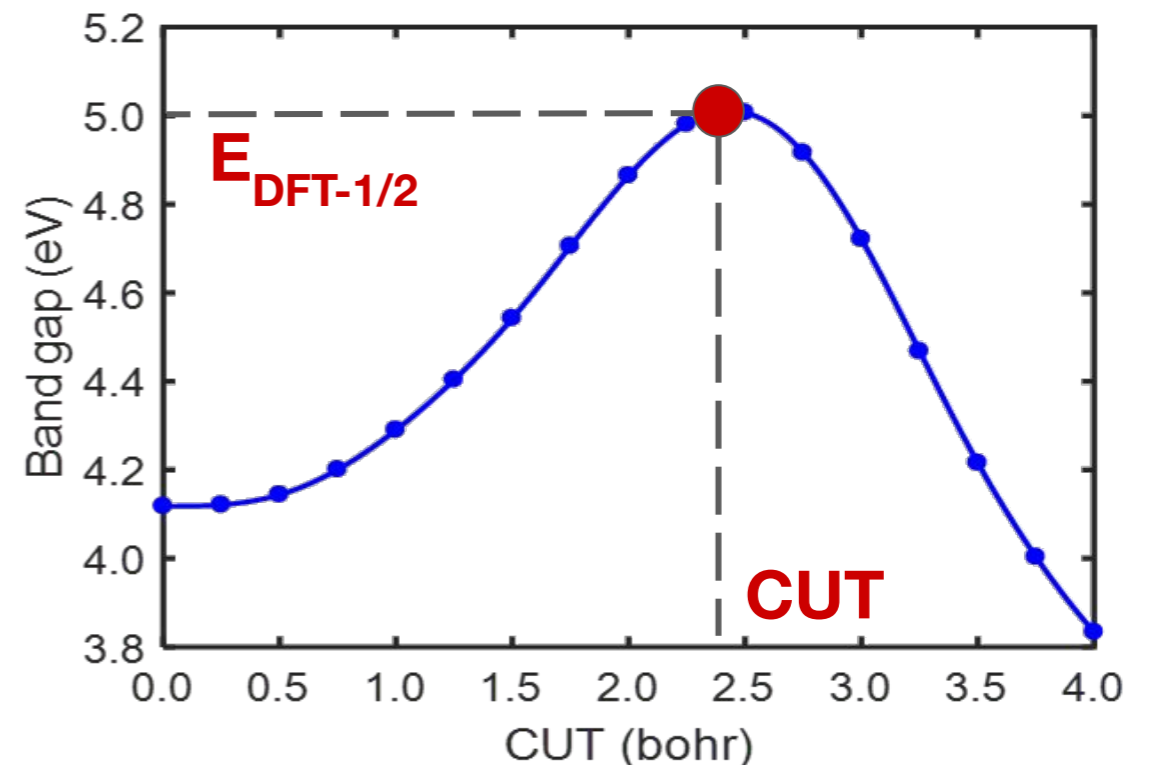
$$\Theta(r) = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{r}{CUT} \right)^m \right]^3 & r \leq CUT \\ 0 & r > CUT \end{cases}$$



O Método DFT-1/2

- Devido a interação de longa distância $\sim e/2r$, existe uma interpenetração de potenciais de auto-energia $V_s(r)$;
- Fazemos uso de uma função de corte Θ , o parâmetro de corte CUT é maximizando o bandgap;

$$\Theta(r) = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{r}{CUT} \right)^n \right]^3, & r \leq CUT \\ 0, & r > CUT. \end{cases}$$



O Método DFT-1/2

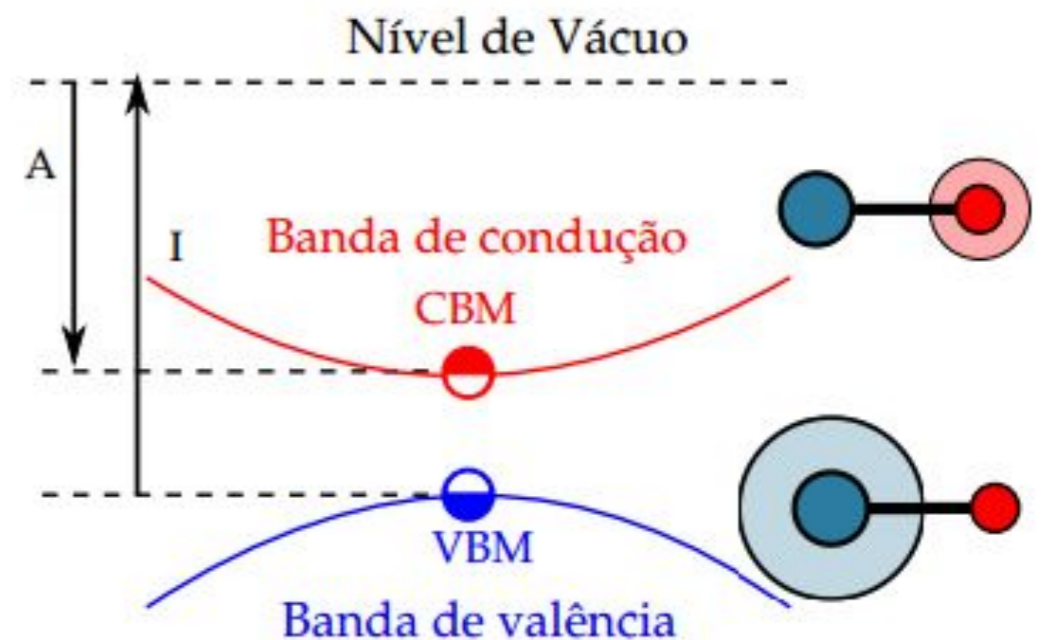
- Aplicando a correção de quasipartícula na banda de valência e condução, temos

$$E_{gap} = I - A$$

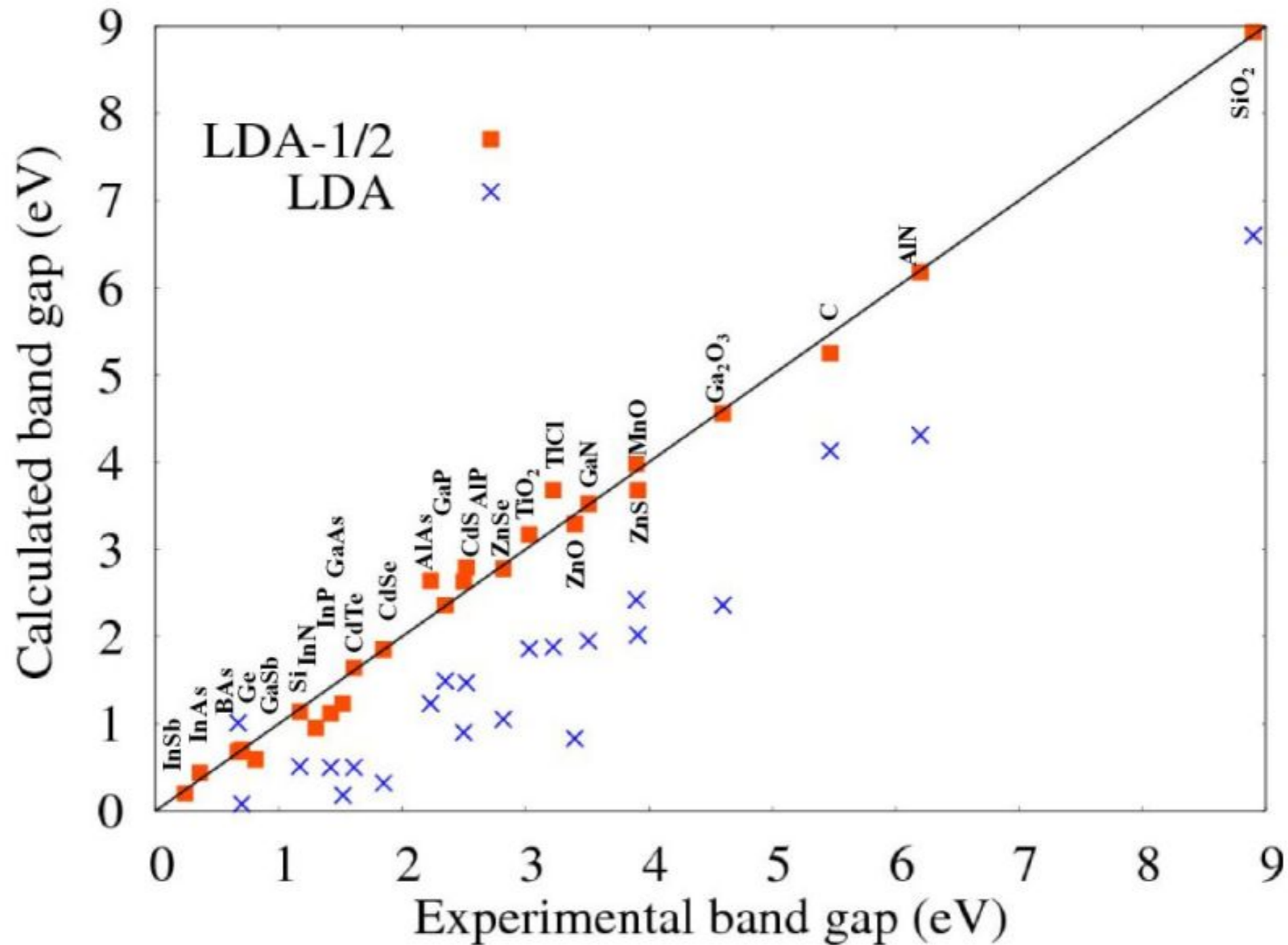
$$E_{gap} = \varepsilon_{cond}(1/2) - \varepsilon_{val}(1/2)$$

$$\text{True Band Gap} = e_c(0) - e_v(0) - S_c + S_v$$

$$E_{gap}^{LDA-1/2} = E_{gap}^{LDA} + S_{valence} - S_{conduction}$$



Performance do DFT-1/2 em compostos 3D



DFT-1/2: acurácia comparável, custo computacional reduzido

The same for MEMORY



GW
Days



LDA
seconds
minutes

Hybrid (HSE)
Hours

LDA-1/2
seconds
minutes

SAME ACCURACY !

O Método DFT- $\frac{1}{2}$

The DFT- $\frac{1}{2}$ is a

- simple to implement,
- accurate;
- parameter-free; and
- computationally efficient;

DFT-based method to calculate **excitations** of many-electron systems.



Implementações do DFT- $\frac{1}{2}$

O método DFT- $\frac{1}{2}$ já está implementado nos códigos:

- Quantum Espresso
 - `$QE_TopDir/atomic/examples/pseudo-LDA-0.5`
- Exciting!
 - <http://exciting-code.org/boron10-dft05>
- VASP
 - <http://www.gmsn.ita.br/?q=en/node/16>
- SIESTA
 - <http://www.eedevce.com/siesta-half.aspx>



DFT-1/2 na prática

Cálculos DFT-1/2 utilizando o VASP



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- A aplicação do método DFT-1/2 em um material segue a sequência de passos a seguir:
 - 1) Estudo do caráter atômico dos estados no topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM) via cálculo DFT padrão;
 - 2) Criação de novos arquivos POTCAR-1/2;
 - 3) Cálculo DFT-1/2 com potenciais corrigidos.*

* É possível realizar essa diretamente esse passo caso você tenha acesso a um POTCAR-1/2 transferido de um outro sistema quimicamente semelhante.



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

Faça você mesmo:

Diretório: /home/ivan/work-normal/aula6/curso-ufc/BN

Organizamos os arquivos em três diretórios:

- 1) **DFT**: arquivos de entrada e saída do cálculo DFT do hBN.
- 2) **atômico**: pasta em que são produzidos os arquivos POTCAR- $\frac{1}{2}$.
- 3) **DFT- $\frac{1}{2}$** : determinação do parâmetro de corte e resultado do método.



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Exemplo: h-BN

ivan@dirac:/home/ivan/work-normal/aula6/curso-ufc/BN/DFT

INCAR

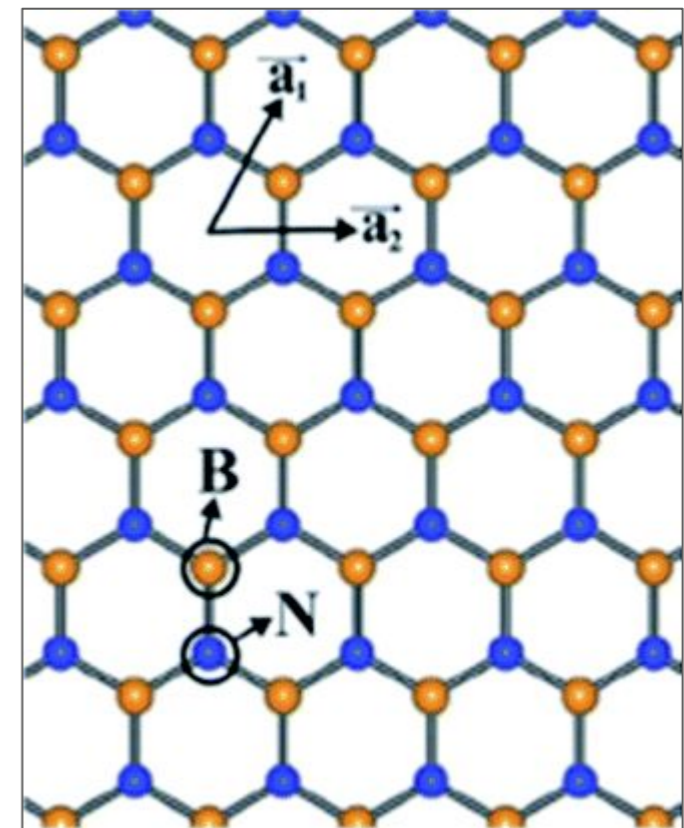
```
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-4
ENCUT = 350
LORBIT = 11
IBRION=-1
PREC = Accurate
SIGMA = 0.05
```

KPOINTS

```
2d mat kpoints file
0
Gamma
12 12 1
```

POSCAR

```
hBN
1.45220
1.5 -0.866 0.0
1.5 0.866 0.0
0.0 0.0 13.77200
B N
1 1
Direct
0.0 0.0 0.0
0.333 0.333 0.0
```



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Identificação dos estados VBM e CBM: script homo-lumo

Homo-Lumo energy for VASP results

by F. Matusalem - 03/2013 - filipematus@gmail.com

Version 5.1 09/2015

homo-lumo output

[...]

HOMO(k-point)	LUMO(k-point)	homoBAND	lumoBAND	direct gap(k-point)
-4.484500(39)	0.153000(39)	4	5	4.637500(39)

LUMO-HOMO = 4.637500 (39-39)

NKPTS = 43

- Gap direto de 4.64 eV no ponto K.



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

PROCAR file

[...](3309 lines)

k-point 39 : -0.33333333 0.33333333 0.00000000

[...]

band 4 # energy -4.48447990 # occ. 2.00000000

ion	s	py	pz	px	dxy	dyz	dz2	dxz	dx2	tot
-----	---	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

2	0.000	0.000	0.588	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.588
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

tot	0.000	0.000	0.588	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.588
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

band 5 # energy 0.15304427 # occ. 0.00000000

ion	s	py	pz	px	dxy	dyz	dz2	dxz	dx2	tot
-----	---	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

1	0.000	0.000	0.542	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.542
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

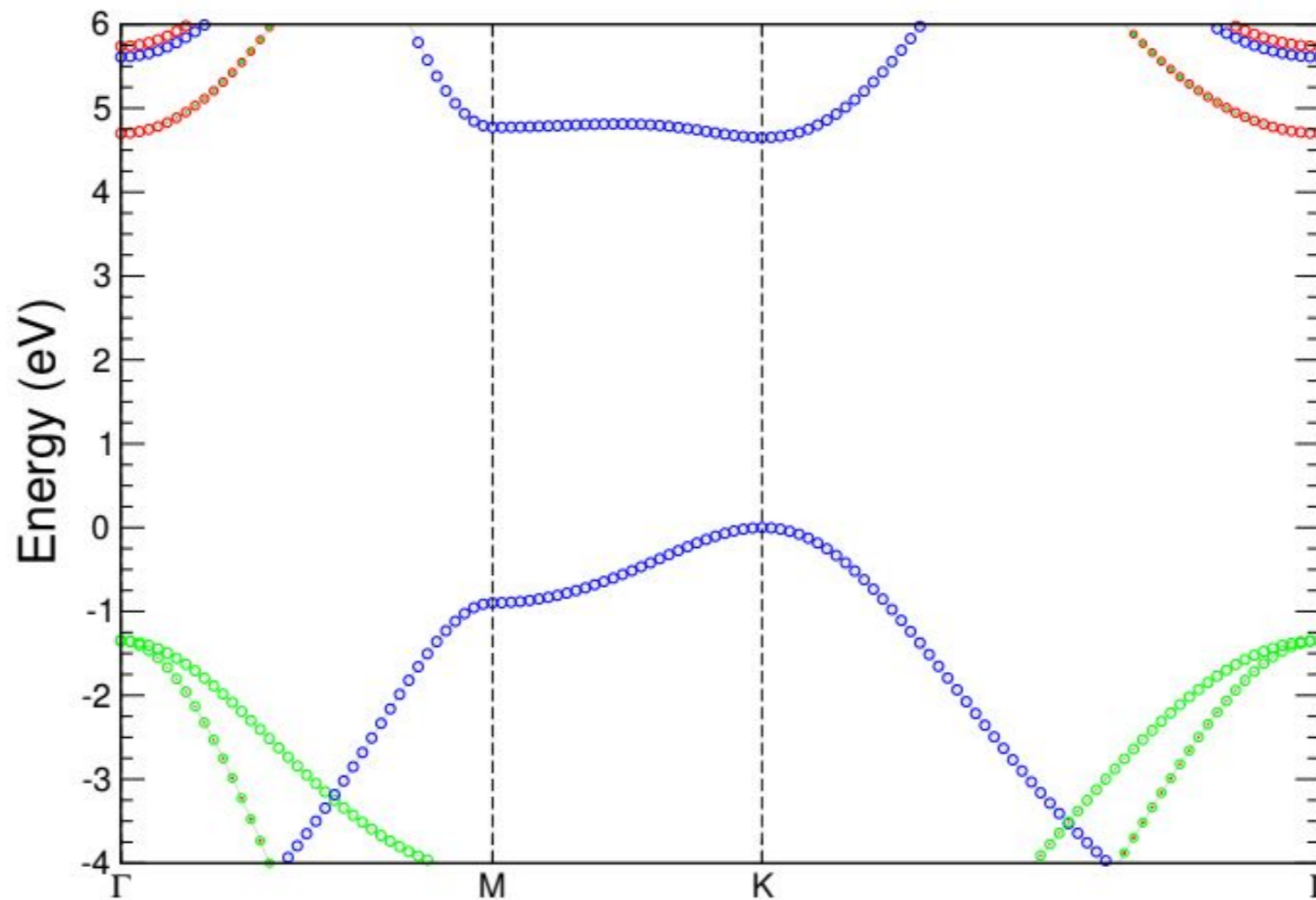
tot	0.000	0.000	0.542	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.542
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

- VBM: caráter N_p .
- CBM: caráter B_p .



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Graficamente



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Criação de novos arquivos POTCAR-1/2: adicionar o potencial de correção derivado da semi-ocupação do estado atômico associado ao VBM e/ou CBM.

Script run_atomico.py para criação de arquivos POTCAR-1/2:

- 1) Prepare o arquivo INP com todos os elétrons;
- 2) Rode o programa atômico (atm_Guima);
- 3) Renomeie os arquivos INP, VTOTAL0 e VTOTAL1 para INP.ae, VTOTAL0.ae e VTOTAL1.ae, respectivamente;
- 4) Prepare o arquivo INP com -1/2 elétron;
- 5) Rode o programa atômico (atm_Guima);
- 6) Renomeie os arquivos INP, VTOTAL0 e VTOTAL1 para INP.ae-05, VTOTAL0.ae-05 e VTOTAL1.ae-05, respectivamente;
- 7) Copie o POTCAR original a ser modificado;
- 8) Execute o programa que adiciona o potencial de meio elétron ao POTCAR (add2POTCARF) para um dado valor de CUT (p.ex cut=1.0);
- 9) FIM.



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

Script `run_dft-05.py` para determinação do CUT e $E_g^{\text{DFT-1/2}}$:

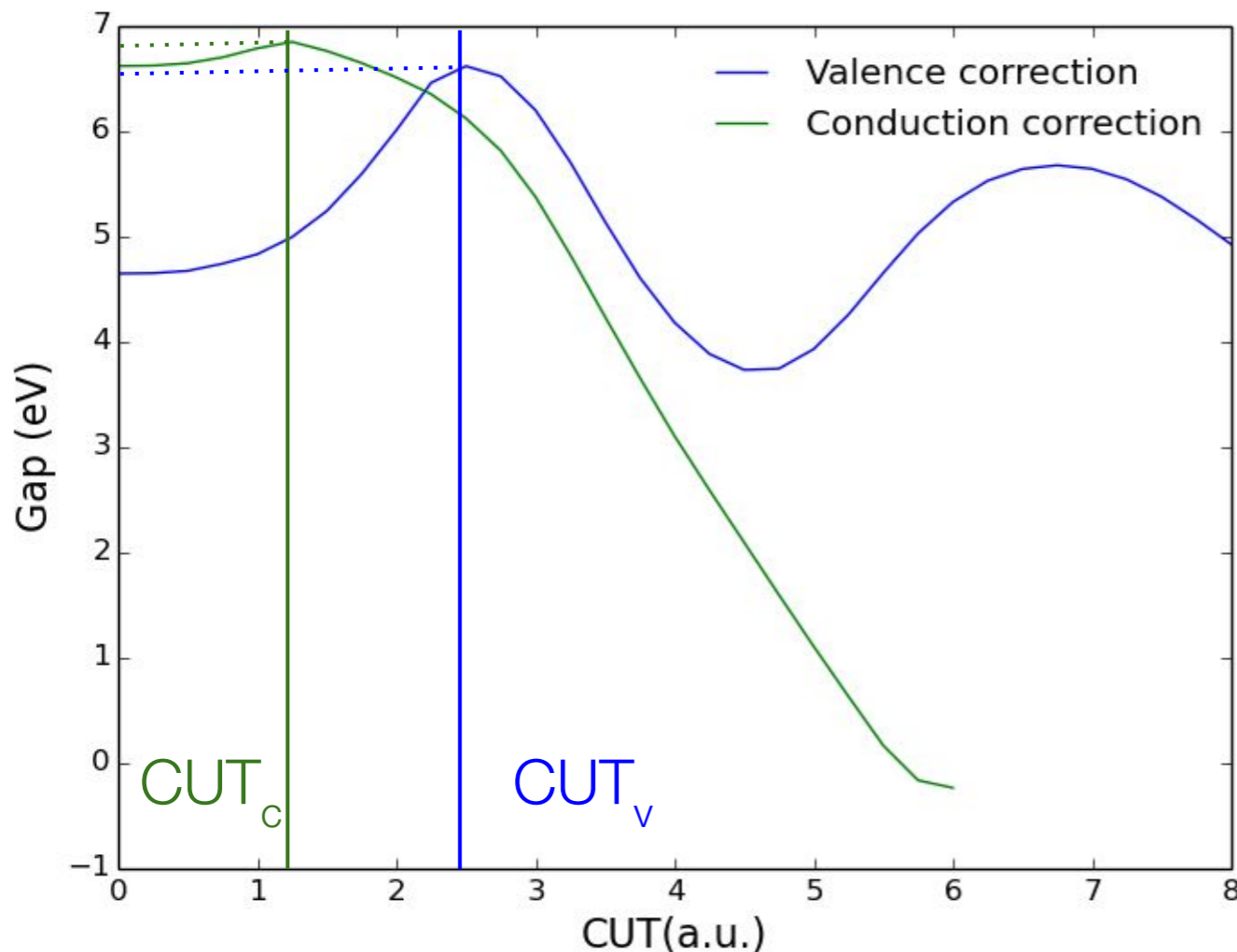
- 1) Crie um POTCAR-05 retirando $\frac{1}{2}$ elétron do átomo associado ao topo da banda de condução (determinado no cálculo DFT);
- 2) Rode um cálculo DFT com o POTCAR corrigido;
- 3) Varie o valor de CUT e anote o valor de gap para cada cálculo;
- 4) O valor ótimo de CUT corresponde ao valor de gap máximo;
- 5) FIM.

Obs: Para estados na banda de condução utilizamos $A=-1.0$ para adicionar meio elétron ao invés de removê-lo.



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Exemplo: h-BN
 - Correção da banda de valência: POTCAR.N-05
 - Correção da banda de condução: POTCAR.B-05



Material	CUT (v)	CUT (c)	<i>d</i>
BN	2.52	1.22	2.74

Material	GGA	Hybrid	<i>GW</i>	DFT-1/2 (v/v+c)
BN	4.65	5.70	6.86 ^a	6.62/6.85

Fonte: I. Guilhon, D. S. Koda, L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, Phys. Rev. B 97, 045426 – Published 24 January 2018

Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Scripts auxiliares: run_atomico.py

```
import os

#calculo all-electrons
os.system('cp INP.ae INP')
os.system('atm_execute')
os.system('cp VTOTAL0 VTOTAL0.ae')
os.system('cp VTOTAL1 VTOTAL1.ae')

#calculo all-electrons -0.5e
os.system('cp INP.ae-05 INP')
os.system('atm_execute')
os.system('cp VTOTAL0 VTOTAL0.ae-05')
os.system('cp VTOTAL1 VTOTAL1.ae-05')
```

```
#gerando novos POTCARS
cut_vector=['1.000','1.500','2.000','2.500',
            '2.900','3.000','3.100','3.500']

for cut in cut_vector:
    os.system('add2POTCARF '+cut)
```



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Scripts auxiliares: run_dft-05.py

Funções auxiliares

```
def vasp(n)
#roda o vasp

def readGap()
#lê o gap do cálculo DFT

def makePOTCAR(cut):
    fpotcar_mod='../atomicoN/POTCARcut'+cut
    os.system('rm POTCAR')
    os.system('cat POTCAR.B '+fpotcar_mod+' >> POTCAR')
    return True
```

Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Scripts auxiliares: run_dft-05.py

Main

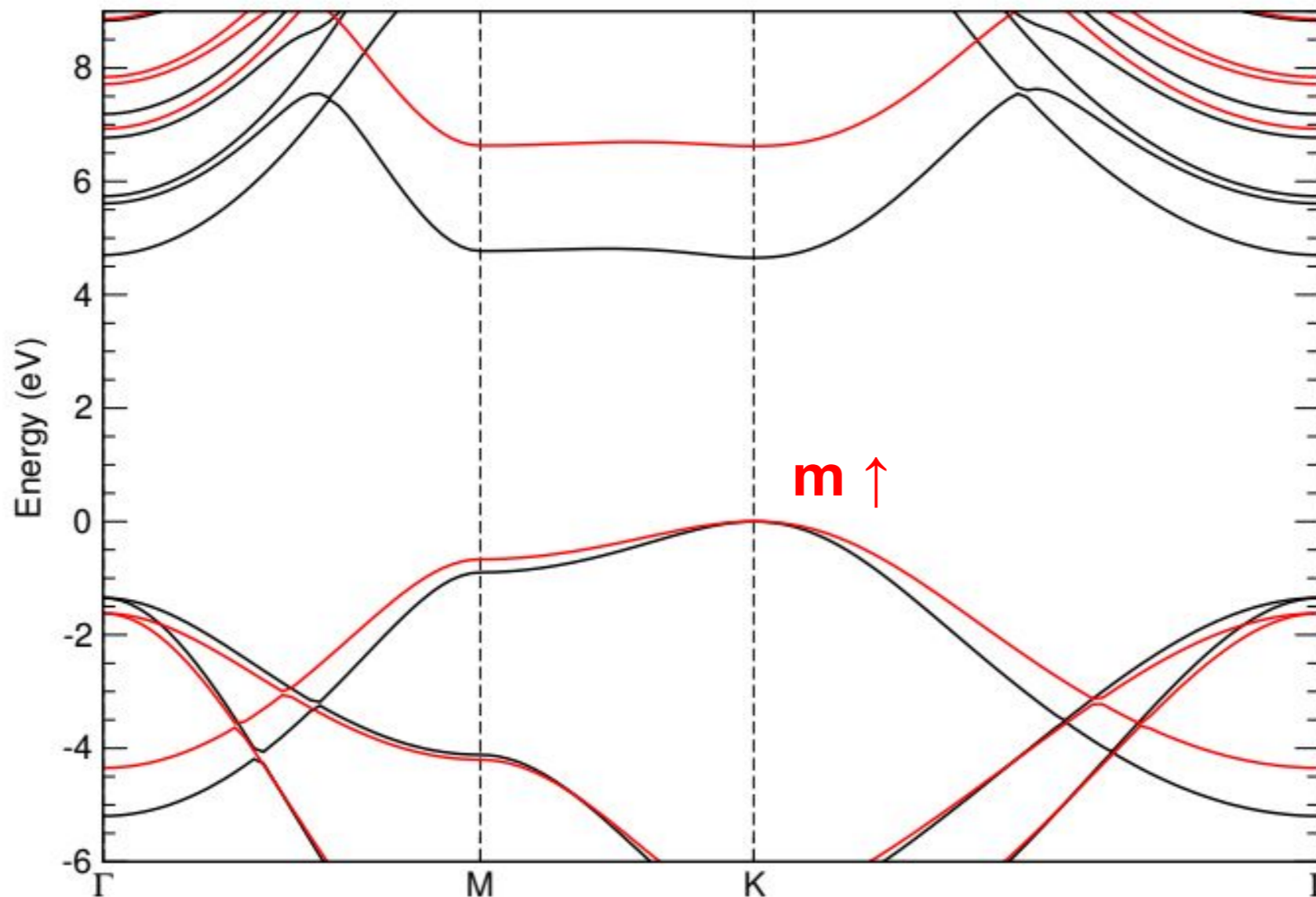
```
cut_vector=['1.000','1.500','2.000','2.500','2.900','3.000','3.500']
gap_vector=[]

fout=open('resumo_DFT-05', 'w')
fout.write('#CUT \t Gap\n')
for cut in cut_vector:
    makePOTCAR(cut)
    vasp(6)
    gap=readGap()
    gap_vector.append(gap)
    fout.write(str(cut)+'\t '+str(gap)+'\n')
```

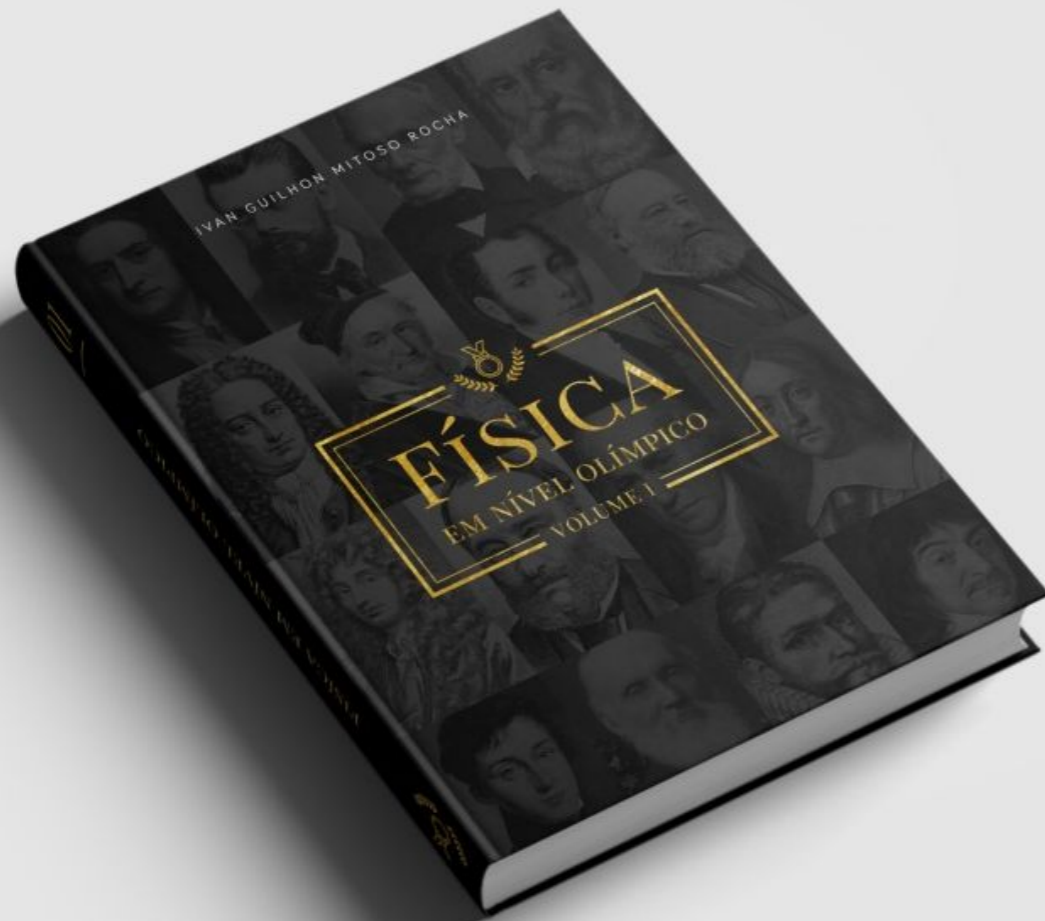


Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Comparação DFT x DFT-1/2.



Momento *merchandising*: Física em nível olímpico



FÍSICA EM NÍVEL OLÍMPICO

Desafios de alto nível acompanhados de dicas e soluções. Ideal para treinamento IME/ITA e para olimpíadas.

Disponível em:

www.ivanguilhon.com.br

www.facebook.com/nivel.olimpico

Ps: Tenho alguns exemplares comigo.

Preço: R\$ ~~70,00~~ 50,00



Obrigado!

Arquivos do curso disponíveis em:

gg.gg/efita2019

Contato:



gmsn@ita.br



[@gmsn.ita](https://www.instagram.com/gmsn.ita)

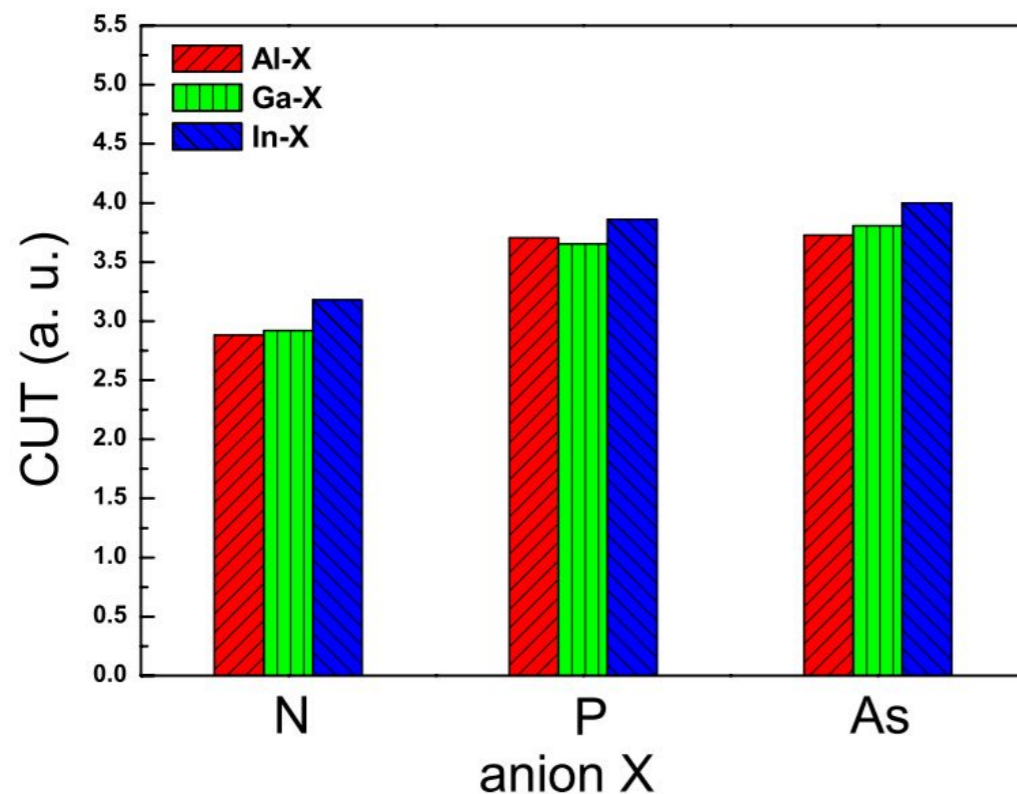
[@nivel.olimpico](https://www.instagram.com/nivel.olimpico)



O Método DFT- $\frac{1}{2}$

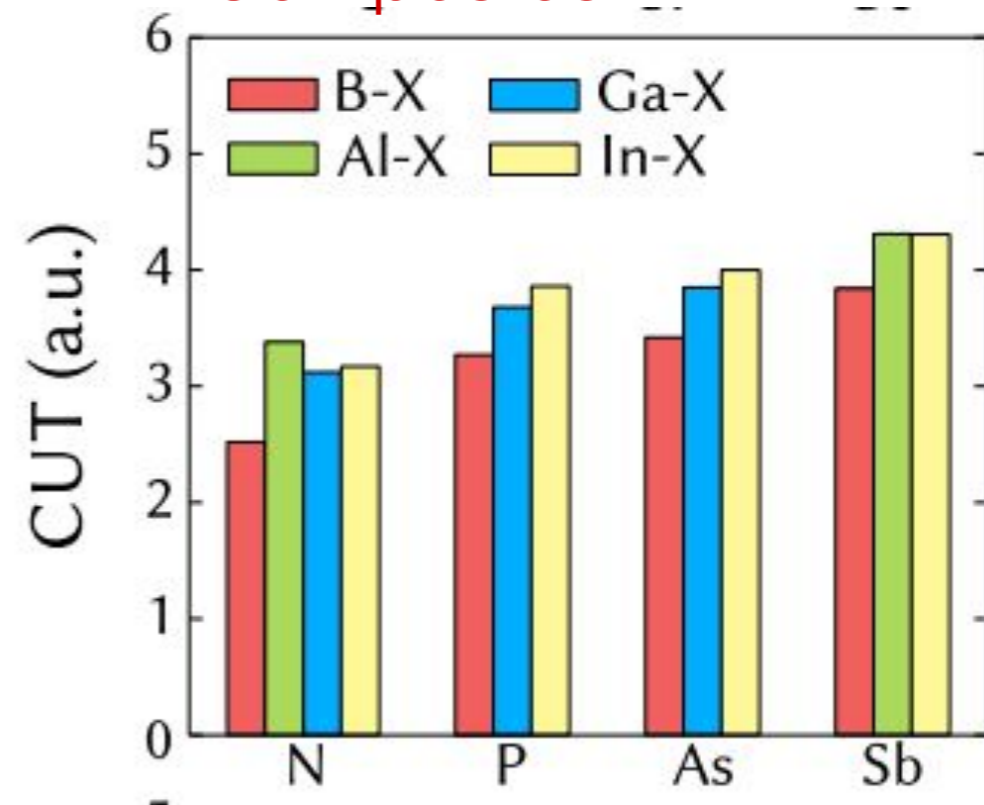
- Há boa transferibilidade dos potenciais corrigidos de um mesmo elemento para diferentes sistemas químicos.

Compostos III-V 3D



Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles, Phys. Rev. B 78, 125116 – Published 30 September 2008

Compostos III-V 2D

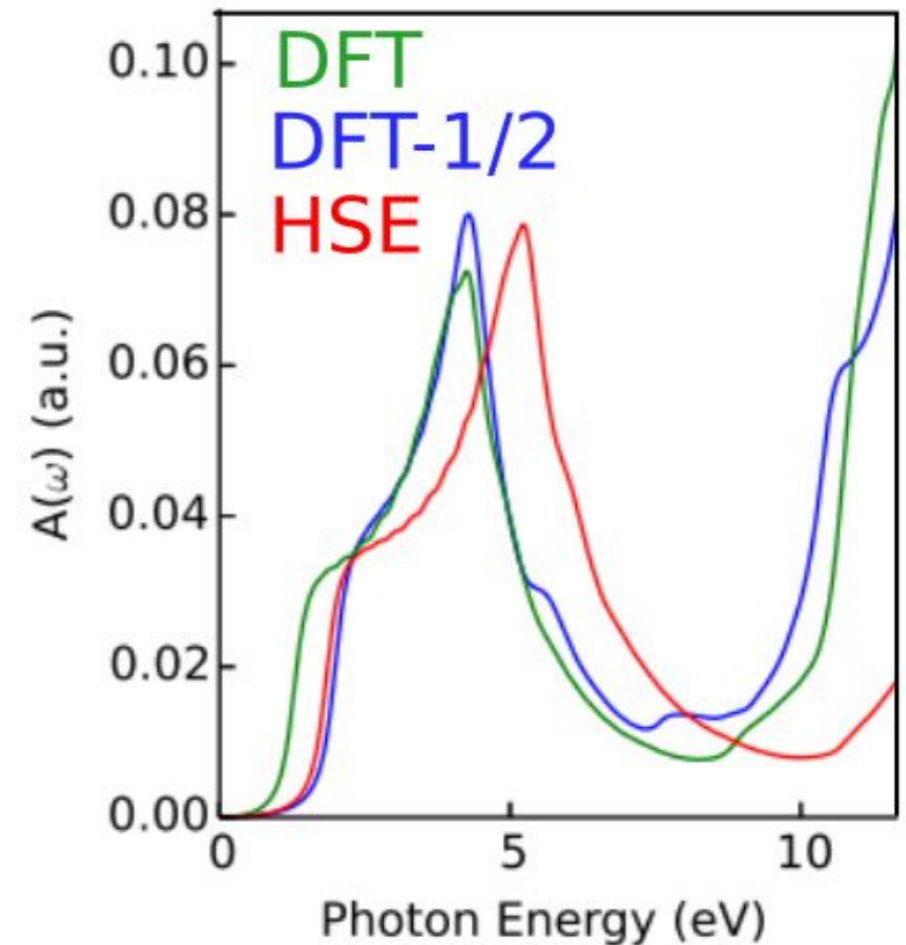


I. Guilhon et al., Phys. Rev. B 97, 045426 – Published 24 January 2018



Notas sobre o método DFT-1/2

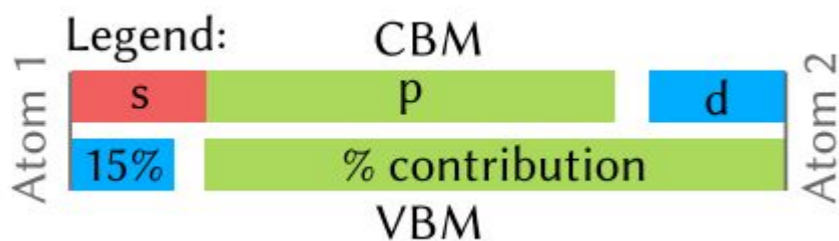
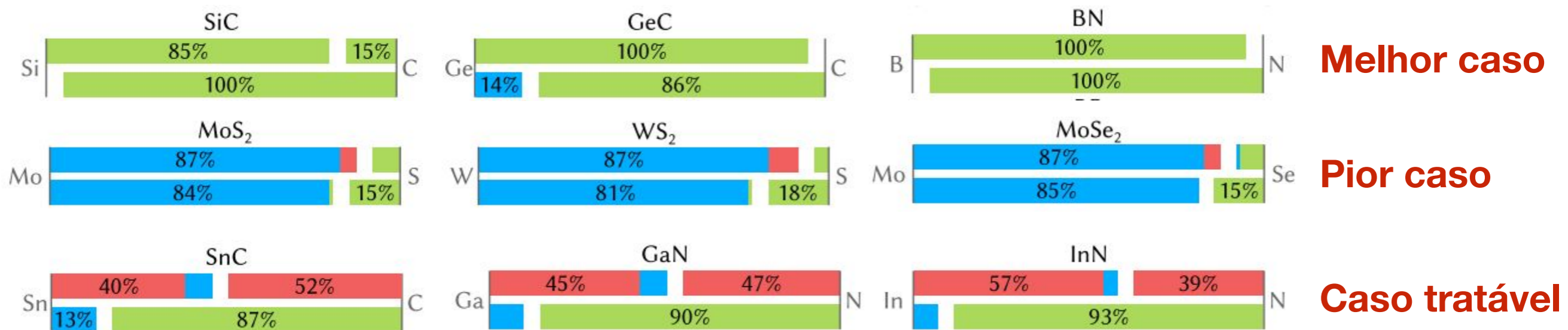
- Uma vez que o potencial de $\frac{1}{2}$ elétron da camada de valência ajusta os níveis de energia dos autovalores na região de energia próxima do gap;
- Estados com energia distante da região de gap não apresentam correção significativa;
- O método **não** calcula energia total do sistema. (*DFT já faz isso bem*)



Espectro óptico de absorção para um sistema BCN bidimensional.

Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Estudo do caráter atômico dos estados no topo da banda de valência (VBM) e fundo da banda de condução (CBM) via cálculo DFT padrão.

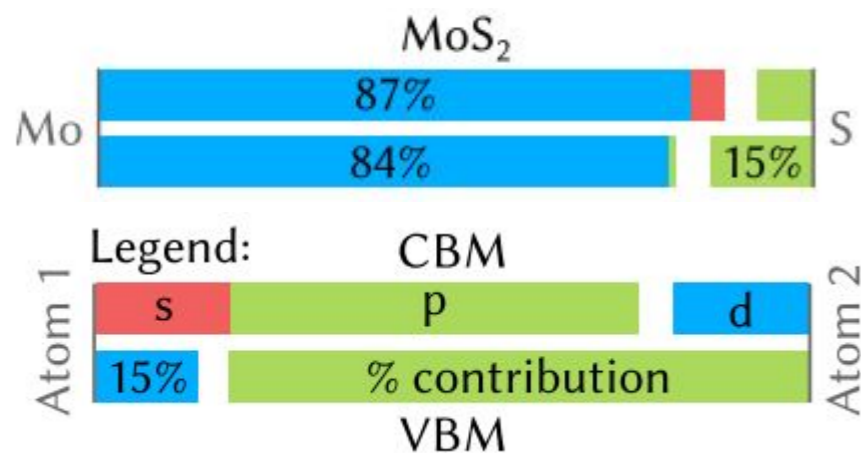


Fonte: I. Guilhon, D. S. Koda, L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles
Phys. Rev. B 97, 045426 – Published 24 January 2018



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Caso patológico: MoS₂.



Material	CUT (v)	CUT (c)	<i>d</i>
MoS ₂	0.00	2.25	4.56

Material	GGA	Hybrid	<i>GW</i>	DFT-1/2 (v/v+c)
MoS ₂	1.78	2.25 ^h	2.48 ^e	1.78/1.91

- Um caráter atômico semelhante faz com que a diferença entre os autoestados de valência e condução (gap de energia) não seja corrigida.

Conclusão: esses são casos em que o método não deve ser aplicado.

Teste você mesmo!



Atividade #3: Cálculos DFT-1/2 com o VASP

- Materiais com caráter orbital misto.

Procedimento nesses casos:

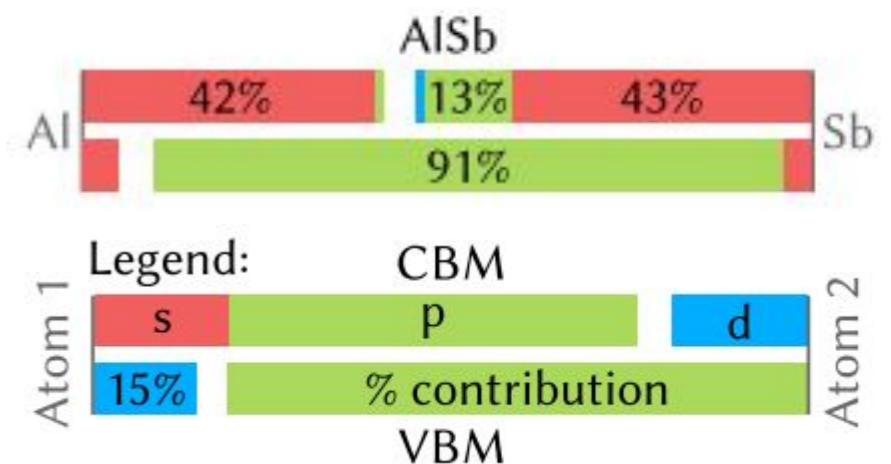
- Aplicam-se remoções parciais em diferentes átomos tal que a sua soma corresponda a $\frac{1}{2}$ elétron/célula.

- Exemplo: AlSb (III-V 2D honeycomb material)

- Correção de valência = $\frac{1}{2}$ é do Sb_p

- Correção de condução $\cong \frac{1}{4}$ é $\text{Al}_s +$

$\frac{1}{4}$ é Sb_s .



Material	GGA	Hybrid	GW	DFT-1/2 (v/v+c)
AlSb	1.42	2.02	2.16 ^a	1.95/2.26

