

EXAM assignment

Lecture: Atomistic Computer Modeling of Materials (ÚFV/APMM/19)

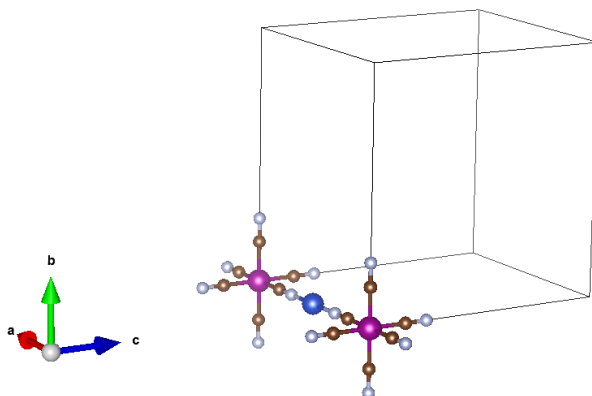
Student: David Sivý

Date: April 6, 2022

Submission Deadline: April 29, 2022 via email: *martin.gmitra@upjs.sk*

Assignment:

Using density functional theory as implemented in Quantum Espresso code suite calculate ground state properties of molecular chain as shown in the sketch below. The molecule contains Mn atom (purple), Copper atom (blue), Carbon atoms (brown), and Nitrogen atoms (gray). For bond lengths consider: Mn-C 1.914 Å, Cu-N 1.963 Å, and for cyanide functional group C-N 1.128 Å. The cyanide functional groups around the Mn atom form an ideal tetrahedron structure. To model one-dimensional chain consider a rectangular cell with such sizes that distances between the nearest atoms in periodic images are at least 6 Å.



1. Find ground state phase of the linear chain investigating electronic total energies for non-magnetic and magnetic phases. For calculations use ecutoff at least of 50 Ry and ONCV pseudopotentials.

2. Calculate electronic band structure in vicinity of Fermi level for non-magnetic and magnetic phase. Find magnetic moments on atoms. Discuss electronic properties of the system.

Evaluation:

- 20% construction of the input files
- 20% + 20% self-consistent field calculations
- 20% + 20% band structures calculations
- +20% bonus, online oral exam covering theory topics given on lectures, please submit the requested files 2 days before oral exam.

Submit:

- input files, output files of self-consistent field calculations
- a short text report (pdf/odt/doc) with results figures/tables demonstrating obtained results, please include as a first page this assignment.

Exam evaluation scale:

A: 100% - 90% B: 89% - 75% C: 74% - 60% D: 59% - 40% E: 39% - 20% FX: 19% - 0

RIEŠENIE

Úloha 1:

Pre vyriešenie zadanej úlohy pomocou tzv. „self-consistent field” výpočtov, ktoré sú súčasťou programu Quantum Espresso bolo najskôr nutné skonštruovať mriežku a to následovne:

```
&control
...
&system
...,ibrav = 0, nat = 14, ntyp = 4
&electrons
...
ATOMIC_SPECIES
Cu 63.546 Cu_ONCV_PBE-1.0.upf
C 12.011 C_ONCV_PBE-1.0.upf
N 14.007 N_ONCV_PBE-1.0.upf
Mn 54.938 Mn_ONCV_PBE-1.0.upf
ATOMIC_POSITIONS crystal
Cu 0.5 0.0 0.0
C 0.19121 0.0 0.0
C 0.0 0.1583 0.0
C 0.0 0.0 0.1583
C -0.19121 0.0 0.0
C 0.0 -0.1583 0.0
C 0.0 0.0 -0.1583
N 0.3039 0.0 0.0
N 0.0 0.2516 0.0
N 0.0 0.0 0.2516
N -0.3039 0.0 0.0
N 0.0 -0.2516 0.0
N 0.0 0.0 -0.2516
Mn 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
...
CELL_PARAMETERS angstrom
10.01 0.0 0.0
0.0 12.09 0.0
0.0 0.0 12.09
```

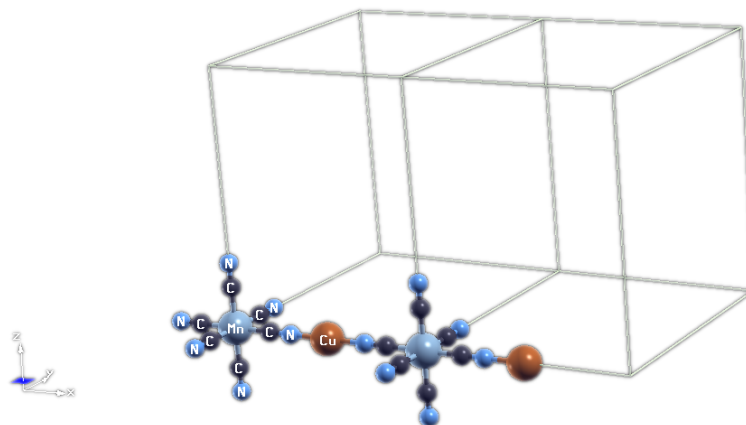
(opis jednotlivých častí je možné nájsť na stránke: https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html)

Po zadefinovaní elementárnej bunky (spolu s ďalšími vstupnými parametrami) sme vygenerovali pomocou programu XCrySDen štruktúru znázornenú na obr. 1, kde sa taktiež dá ľahko overiť, že takto zadefinovaná mriežka má vzdialenosti medzi jednotlivými atómami podľa zadania úlohy.

K vyriešeniu prvej úlohy sme si ďalej vytvorili vstupné súbory pre program pw.x:

```
pw-scf-NM.in,
pw-scf-FM.in,
pw-scf-AFM.in,
```

kde scf hovorí o tom, že vykonávame self-consistent field výpočty, NM označuje nemagnetickú, FM feromagnetickú a AFM antiferomagnetickú fázu. Následne sme analyzovali výstupné súbory, v ktorých sme sa zaujímali o celkovú hodnotu energie. Výsledky pre $ecutrho=50$, $ecutwfc=40$ a $ecutrho=30$, $ecutwfc=20$ sú znázornené v tab. 1, kde tieto parametre sú v jednotkách Ry.



Obr. 1. Znáznorenie kryštálovej štruktúry molekuly obsahujúcej Mn atóm (svetlo modrý), Cu atóm (hnedý), C atóm (čierna) a N atóm (tmavo modrá). Vygenerované pomocou programu XCrySDen.

NM	FM	AFM
-747.808 Ry	-747.821 Ry	-710.817 Ry

Tab. 1. Celková hodnota energie pre nemagnetický stav (NM), feromagnetický stav (FM) a antiferomagnetický stav (AFM). Hodnota pri AFM stave je pre $ecutrho=30$ Ry a $ecutwfc=20$ Ry, zatiaľ čo pre NM a FM stav pre $ecutrho=50$ Ry a $ecutwfc=40$ Ry.

Základným stavom sa ukazuje byť feromagnetický. Je nutné dodať, že zatiaľ čo pri NM a FM stave sme uvažovali $ecutrho=50$ Ry a $ecutwfc=40$ Ry, tak pri AFM stave je tu hodnota energie pre $ecutrho=30$ Ry a $ecutwfc=20$ Ry a preto je energia pri AFM stave výrazne nižšia. Aby bolo možné vykonať takéto magnetické výpočty zadefinovali sme v časti `&system`:

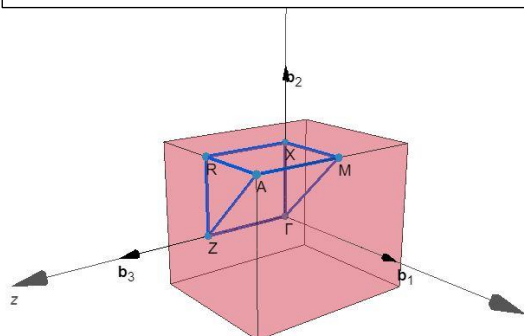
`nspin=2, starting_magnetization(1)=X, starting_magnetization(4)=Y,`
 kde magnetické ióny uvažujeme len Cu a Mn s hodnotou magnetizácie X a Y v závislosti od stavu.

Úloha 2:

K výpočtu pásovej štruktúry je nutné vykonať tzv. „bands“ výpočty z balíka programov Quantum Espresso kódov. Za týmto účelom sme počítali dráhu v K-priestore:

```
K_POINTS crystal_b
12
0.0 0.0 0.0 2 !G
0.0 0.5 0.0 2 !X
0.5 0.5 0.0 3 !M
0.0 0.0 0.0 2 !G
0.0 0.0 0.5 2 !Z
0.0 0.5 0.5 2 !R
0.5 0.5 0.5 3 !A
0.0 0.0 0.5 3 !Z
0.0 0.5 0.0 2 !X
0.0 0.5 0.5 3 !R
0.5 0.5 0.0 2 !M
0.5 0.5 0.5 1 !A
```

Obrázok vygenerovaný pomocou aplikácie na stránke: <https://www.materialscloud.org/home>



Po vytvorení vstupných súborov pre program `pw.x`:

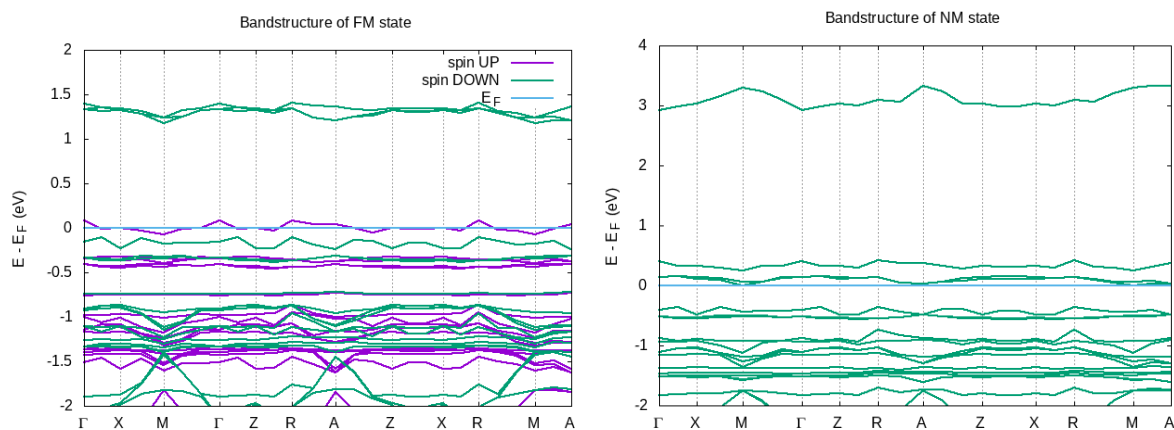
```
pw-bands-NM.in,  
pw-bands-FM.in,
```

bolo ešte nutné vytvoriť vstupné súbory pre program `bands.x`:

```
bands-NM.in,  
bands-FM-up.in,  
bands-FM-down.in,
```

(podľa https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_BANDS.html)

kde `up` a `down` hovoria o spine hore a dole. Pásová štruktúra v blízkom okolí Fermiho hladiny je znázornená na obr. 2. Pásová štruktúra na nám hovorí, že nemagnetický stav má Fermiho hladinu, ktorá buď vôbec alebo mierne pretína pásy. Naproti tomu magnetický stav má Fermiho hladinu, ktorá pretína pás pre spin hore zatiaľ čo tesne pod Fermiho hladinou sa nachádza plne zaplnený pás pre spin dole. Môžeme tak povedať, že magnetický stav je lepším vodičom.



Obr. 2. Pásová štruktúra magnetického stavu (vľavo), kde sme rozlíšili pásy pre spin hore a dole, a nemagnetického stavu (vpravo) znázornených v blízkom okolí Fermiho hladiny.

Záver

Pomocou Quantum Espresso kódov sa nám podarilo vyriešiť väčšinu zadaných úloh. Úspešne boli vykonané self-consistent field (scf) výpočty pre rozličné stavy skúmanej molekuly. Z daných výpočtov sme určili, že základný stav je feromagnetický. Následne bolo nutné určiť pásovú štruktúru v blízkom okolí Fermiho hladiny a to pre magnetický ako aj nemagnetický stav, čo sme taktiež úspešne získali. A v závere sme ešte diskutovali vlastnosti elektrónov. Z pásovej štruktúry sa ukázalo, že najviac vodivý bude náš systém práve v magnetickom stave.

V druhej úlohe bolo ešte nutné získanie magnetických momentov na jednotlivých atómoch. Za týmto účelom boli vykonané non-scf výpočty, aby bolo možné vzorkovať väčší počet bodov v Brillonovej zóne (BZ). Po týchto výpočtoch sme chceli spočítať hustotu stavov (DOS) a následne projektovanú hustotu stavov (PDOS), z ktorej by bolo možné určiť magnetické momenty jednotlivých atómov. Z neznámych príčin ale výpočet DOS neprebehol úspešne a tak nebolo možné spočítať PDOS.

Na tomto mieste je nutné dodať, že kvôli urýchleniu výpočtov sme pracovali s malým počtom bodov v BZ a malou hodnotou `ecutoff`. Z toho dôvodu nie sú výstupné hodnoty konvergentné a pri uvažovaní väčšieho `ecutoff` získavame výrazne odlišné výsledky.