

CRYSTAL06

UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA LA FÍSICA Y QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

J. M. MENÉNDEZ
GRUPO MALTA-CONSOLIDER
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Descripción general

- Qué es CRYSTAL06
- Qué hace CRYSTAL
- Ficheros de entrada
- CRYSTAL06 en el clúster MALTA
- Fichero de salida
- Ejemplo: cálculo de la energía de formación superficial
- Properties
- Bibliografía

Qué es CRYSTAL06

- Programa desarrollado por el Grupo de Química Teórica de la Universidad de Torino y el de Computación de Materiales de Daresbury
- Cálculos “ab initio” del estado fundamental, función de onda electrónica y propiedades de sistemas periódicos
- Hamiltonianos Hartree-Fock o Kohn-Sham
- Aproximación fundamental: expansión de las funciones de onda como combinación lineal de funciones de Bloch expresadas en términos de funciones locales (AO)
- Las funciones locales son gaussianas (GTF) cuyos exponentes y coeficientes se definen como input
- Versiones anteriores: CRYSTAL88/92/95/98/03

Qué hace CRYSTAL06

- Cálculo de energías y funciones de onda
- Optimización de geometrías (total o parcial)
- Cálculo de frecuencias vibracionales
- Propiedades monoeléctricas
- Modelización de superficies y defectos
- Una lista completa de todas sus aplicaciones:
<http://www.crystal.unito.it/features.html>

Estructura del input

Input

- Tres bloques: lista de keywords + parámetros numéricos
 - Geometría
 - Geometría del sistema
 - Keywords opcionales
 - END(geom)
 - Funciones de base
 - Conjunto de funciones de base
 - Opciones
 - END(bas)
 - Hamiltoniano/Parámetros computacionales
 - Hamiltoniano/control SCF
 - SHRINK (obligatorio sistemas periodicos 1D, 2D, 3D)
 - opciones
 - END(geom)

Estructura del input

Input

□ Bloque I: Geometría

1. Título del trabajo
2. IFLAG IFHR IFSO
3. IGR/AGR grupo espacial numérico (IFLAG=1) o alfanumérico (IFLAG=0)
4. $\left. \begin{array}{l} a, [b], [c] \\ [\alpha], [\beta] \\ [\gamma] \end{array} \right\}$ mínimo conjunto de parámetros que define la celdilla unidad
5. NATR número de átomos no equivalentes
6. NAT número atómico convencional
7. X,Y,Z coordenadas en unidades fraccionarias
8. Opciones adicionales
9. END(geom)

Estructura del input

Input bloque I

- Algunas keywords opcionales:
 - OPTGEOM: optimiza la geometría
 - TESTGEOM: termina el cálculo justo después del primer bloque
 - MOLDRAW: genera un fichero de salida compatible con moldraw
 - BOHR: cambia las unidades a bohr (por defecto son Angstrom)
 - ATOMINSE: añade nuevos átomos a la celdilla
 - ATOMREMO: elimina átomos de la celdilla
 - BREAKSYMM: permite la reducción de simetría
 - SUPERCELL: genera una supercelda
 - SLABCUT: genera un "slab" a partir de una celda tridimensional

Estructura del input

Input bloque I

□ Ejemplos:

```
MgO – OPTCELL  
CRYSTAL  
0[1] 0 0  
225[F m 3 m]  
4.217  
2  
12 0.0 0.0 0.0  
8 0.5 0.5 0.5  
OPTGEOM  
CELLONLY  
ENDopt  
ENDgeom
```

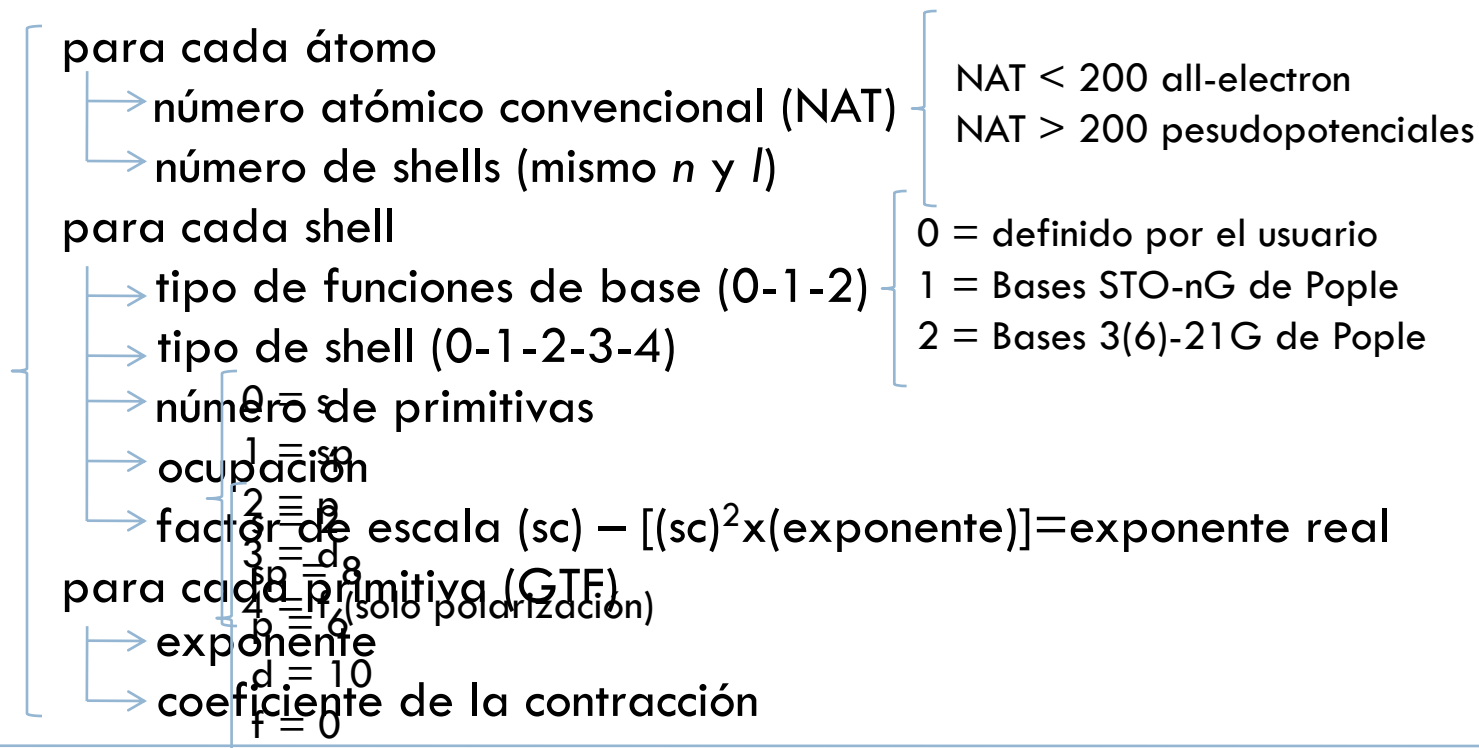
```
CaTiO3 - perovskita  
CRYSTAL  
0 0 0  
221  
3.853  
3  
22 0.0 0.0 0.0  
20 0.5 0.5 0.5  
8 0.0 0.0 0.5  
TESTGEOM  
ENDgeom
```


Estructura del input

Input

□ Bloque II: Funciones de base

▣ Tres niveles de definición



Estructura del input

Input bloque II

□ Ejemplos

12 3	Mg 3 shells
1 0 3 2. 0.	STO-3G, orbital "s", 2e-
1 1 3 8. 0.	STO-3G, orbital "sp", 8e-
1 1 3 2. 0.	STO-3G, orbital "sp", 2e-
8 2	O 2 shells
1 0 3 2. 0.	STO-3G, orbital "s", 2e-
1 1 3 6. 0.	STO-3G, orbital "sp", 6e-
99 0	
END	

Estructura del input

Input bloque II

□ Ejemplos

base definida por el usuario (oxígeno)

```
8 5
0 0 8 2.0 1.0
    8020.    0.001080
    1338.    0.008040
    255.4    0.053240
    69.22    0.168100
    23.90    0.358100
    9.264    0.385500
    3.851    0.146800
    1.212    0.072800
0 1 4 6. 1.0
    49.43 -0.008830 0.009580
    10.47 -0.091500 0.069600
    3.235 -0.040200 0.206500
    1.217 0.379000 0.347000
0 1 1 0. 1.0
    0.486 1. 1.
0 1 1 0. 1.0
    0.1925 1. 1.
0 3 1 0. 1.
    0.500 1.
99 0
```

Estructura del input

Input

□ Bloque 3: Hamiltoniano y parámetros computacionales

▣ Dos tipos de Hamiltonianos

- Hartree-Fock (HF): capa cerrada RHF, capa abierta UHF
- DFT: separación funcionales EXCHANGE, CORRELAT(ion)

▣ Tipos de funcionales en CRYSTAL06

- Local DensityApproximation (LDA): son funcionales únicamente de la densidad electrónica
- GradientCorrected (GGA): funcionales de densidad electrónica y su gradiente
- Hibrido: combinación lineal de HF, LDA y GGA

Estructura del input

Input bloque III

□ Funcionales

Funcionales EXCHANGE	tipo	keyword
Dirac-Slater	LDA	LDA
Von Barth-Heidin	LDA	VBH
Becke(1988)	GGA	BECKE
Perdew-Wang(1991)	GGA	PWGGA
Perdew-Wang-Ernzerhof	GGA	PBE

Funcionales CORRELAT	tipo	keyword
Perdew-Zunger	LDA	PZ
Von Barth-Heidin	LDA	VBH
Perdew-Wang(1991)	GGA	PWLSD
Vosko-Milk-Nusair(1980)	LDA	VWN
Perdew(1986)	GGA	P86
Lee-Yang-Parr(1988)	GGA	LYP
Perdew-Wang(1991)	GGA	PWGGA
Perdew-Burke-Ernzerhof(1996)	GGA	PBE

B3LYP y B3PW son keywords globales que definen tanto el funcional de cambio como el de correlación

B3LYP	B3PW
EXCHANGE	EXCHANGE
BECKE	BECKE
CORRELAT	CORRELAT
LYP	PWGGA
HYBRID	HYBRID
20	20
NONLOCAL	NONLOCAL
0.9 0.81	0.9 0.81

Ficheros de input

Input bloque III

□ Tipos de ejecución

- SCF: integrales mono- y bi-electrónicas se almacenan en el disco y se leen en cada ciclo iterativo
- SCFDIR: integrales mono y bi-electrónicas se calculan en cada ciclo
- TESTRUN: estima el máximo número de recursos necesarios para realizar el cálculo → SCF/SCFDIR

□ Valores por defecto:

Hamiltoniano	RHF – HartreeFock
Tolerancia Coulomb/cambio	6 6 6 6 12
Orden de la expansión multipolar	4
Número máximo de ciclos	50
Convergencia (energía total)	10^{-6}

Ficheros de input

Input bloque III

□ Factor de SHRINK

- genera una red proporcionada de puntos en el espacio recíproco
- IS: determina el tamaño de la red de puntos en el espacio recíproco. Por defecto IS es igual en las tres direcciones del espacio
- ISP: se suele elegir como IS para aislantes o 2*IS en conductores.

$$ISP=IS*NINT(MAX(ISP,IS)/IS)$$

□ Herramientas de convergencia:

- FMIXING: la matriz de Fock/KS en el ciclo i se:

$$F'_i = (1-FMIXING)F_i + (FMIXING)F'_{i-1}$$

- LEVSHIFT: desplazamiento de las energías de los orbitales ocupados
- TOLDEP: límite de convergencia en la matriz densidad

Ficheros de input

Input bloque III

- Algunas keywords opcionales:
 - ▣ TOLINTEG: tolerancia en la convergencia de integrales bi-electrónicas
 - ▣ POLEORDR: máximo orden de la expansión multipolar
 - ▣ MAXCYCLE: número máximo de ciclos
 - ▣ TOLDEE: convergencia en la energía total

CRYSTAL06 en el cluster MALTA

- CRYSTAL consta de 2 programas
 - ▣ crystal: cálculo de la función de onda
 - ▣ properties: análisis de la función de onda y sus propiedades
- Varios scripts
 - ▣ runcry06: ejecuta el archivo de entrada (.d12) en crystal

```
runcrystal06 inputfilename { inputfilename.f9  
inputfilename.out
```
 - ▣ runprop06: analiza la función de onda (.f9) a través del input (.d3)

```
runcrystal06 input [funcióndeonda] { inputfilename.outp  
bands/doss/maps.ps
```

Estructura del output

Bloque I

```
MgO test 1  
CRYSTAL  
225  
4.21  
2  
12 0.0 0.0 0.0  
8 0.5 0.5 0.5  
END
```

```
12 3  
1 0 3 2.0 0.0  
1 1 3 8.0 0.0  
1 1 3 2.0 0.0  
  
8 2  
1 0 3 2.0 0.0  
1 1 3 6.0 0.0  
99 0  
END
```

Bloque II

```
RHF  
TOLINTEG  
6 6 6 6 12  
TOLDEE  
5  
POLEORDR  
4  
TOLDEP  
6  
MAXCYCLE  
50  
FMIXING  
0  
SHRINK  
8 8  
END
```

Bloque III

Estructura del output

Output

□ Bloque I: Geometría

Título

MgO Basic Tutorial (http://www.crystal.unito.it/mssc2008_cd/tutorials/index.html)

Resumen de la información cristalográfica de nuestro sistema

```
CRYSTAL CALCULATION
(INPUT ACCORDING TO THE INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY)
CRYSTAL FAMILY           : CUBIC
CRYSTAL CLASS (GROTH - 1921) : CUBIC HEXAKISOCTAHEDRAL

SPACE GROUP (CENTROSYMMETRIC) : F M 3 M

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - CONVENTIONAL CELL
      A           B           C           ALPHA           BETA           GAMMA
      4.21000     4.21000     4.21000     90.00000     90.00000     90.00000

NUMBER OF IRREDUCIBLE ATOMS IN THE CONVENTIONAL CELL:      2

INPUT COORDINATES

ATOM AT. N.           COORDINATES
  1  12     0.000000000000E+00  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00
  2   8     5.000000000000E-01  5.000000000000E-01  5.000000000000E-01
```

Estructura del output

Output bloque I

Geometría utilizada para el cálculo de la función de onda

Parámetros de la red primitiva y átomos en la unidad asimétrica T (F átomo equivalente)

```
GEOMETRY FOR WAVE FUNCTION - DIMENSIONALITY OF THE SYSTEM      3
(NON PERIODIC DIRECTION: LATTICE PARAMETER FORMALLY SET TO 500)
*****
LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - BOHR = 0.5291772083 ANGSTROM
PRIMITIVE CELL - CENTRING CODE 5/0 VOLUME=      18.654615 - DENSITY 3.559 g/cm^3
      A              B              C              ALPHA      BETA      GAMMA
      2.97691955    2.97691955    2.97691955    60.000000    60.000000    60.000000
*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT      2 - ATOMS IN THE UNIT CELL:      2
      ATOM              X/A              Y/B              Z/C
*****
      1 T      12 MG      0.00000000000000E+00    0.00000000000000E+00    0.00000000000000E+00
      2 T       8 O      -5.00000000000000E-01   -5.00000000000000E-01   -5.00000000000000E-01
```

También nos da información sobre:

- Volumen de nuestra celdilla unidad
- Matriz de transformación entre la celdilla unidad y la primitiva
- Operadores de simetría del sistema

Ficheros de output

Output

□ Bloque II: Funciones de base

Funciones de base para los átomos no equivalentes

Tipo de átomo y coordenadas cartesianas (Bohr)

Tipo de shell, número de orbitales atómicos exponente y coeficiente

ATOM	X(AU)	Y(AU)	Z(AU)	NO.	TYPE	EXPONENT	S COEF	P COEF	D/F/G COEF

1	MG	0.000	0.000	0.000					
				1	S				
						2.992E+02	1.543E-01	0.000E+00	0.000E+00
						5.451E+01	5.353E-01	0.000E+00	0.000E+00
						1.475E+01	4.446E-01	0.000E+00	0.000E+00
				2-	5 SP				
						1.512E+01	-9.997E-02	1.559E-01	0.000E+00
						3.514E+00	3.995E-01	6.077E-01	0.000E+00
						1.143E+00	7.001E-01	3.920E-01	0.000E+00
				6-	9 SP				
						1.395E+00	-2.196E-01	1.059E-02	0.000E+00
						3.893E-01	2.256E-01	5.952E-01	0.000E+00
						1.524E-01	9.004E-01	4.620E-01	0.000E+00
2	O	3.978	3.978	3.978					
				10	S				
						1.307E+02	1.543E-01	0.000E+00	0.000E+00
						2.381E+01	5.353E-01	0.000E+00	0.000E+00
						6.444E+00	4.446E-01	0.000E+00	0.000E+00
				11-	14 SP				
						5.033E+00	-9.997E-02	1.559E-01	0.000E+00
						1.170E+00	3.995E-01	6.077E-01	0.000E+00
						3.804E-01	7.001E-01	3.920E-01	0.000E+00

Ficheros de output

Output bloque II

Resumen sobre el tamaño del sistema y los parámetros computacionales

N. OF ATOMS PER CELL	2	COULOMB OVERLAP TOL	(T1)	10**	-6
NUMBER OF SHELLS	5	COULOMB PENETRATION TOL	(T2)	10**	-6
NUMBER OF AO	14	EXCHANGE OVERLAP TOL	(T3)	10**	-6
N. OF ELECTRONS PER CELL	20	EXCHANGE PSEUDO OVP (F(G))	(T4)	10**	-6
CORE ELECTRONS PER CELL	12	EXCHANGE PSEUDO OVP (P(G))	(T5)	10**	-12
N. OF SYMMETRY OPERATORS	48	POLE ORDER IN MONO ZONE			4

TOLINTEG

POLEORDR

$$2s \times 1 + 3sp \times 4 = 14$$

5 shells = 3 del Mg (1s, 2sp) + 2 del oxígeno (1s, 1sp)

Ficheros de output

Output

□ Bloque III: Hamiltoniano y parámetros computacionales

Parámetros del proceso iterativo (MAXCYCLE, FMIXING SHRINK, TOLDEP, TOLDEE), número y coordenadas de los puntos k

```
TYPE OF CALCULATION : RESTRICTED CLOSED SHELL
HARTREE-FOCK HAMILTONIAN
*****
MAX NUMBER OF SCF CYCLES          50  CONVERGENCE ON DELTAP          10**-16
NO MIXING OF F MATRICES           CONVERGENCE ON ENERGY        10**- 5
SHRINK. FACT.(MONKH.)      8  8  8  NUMBER OF K POINTS IN THE IBZ      29
SHRINKING FACTOR(GILAT NET)  8  NUMBER OF K POINTS(GILAT NET)    29
*****
*** K POINTS COORDINATES (OBLIQUE COORDINATES IN UNITS OF IS = 8)
  1-R(  0  0  0)   2-C(  1  0  0)   3-C(  2  0  0)   4-C(  3  0  0)
  5-R(  4  0  0)   6-C(  1  1  0)   7-C(  2  1  0)   8-C(  3  1  0)
  9-C(  4  1  0)  10-C(  5  1  0)  11-C(  6  1  0)  12-C(  7  1  0)
 13-C(  2  2  0)  14-C(  3  2  0)  15-C(  4  2  0)  16-C(  5  2  0)
 17-C(  6  2  0)  18-C(  3  3  0)  19-C(  4  3  0)  20-C(  5  3  0)
 21-R(  4  4  0)  22-C(  3  2  1)  23-C(  4  2  1)  24-C(  5  2  1)
 25-C(  4  3  1)  26-C(  5  3  1)  27-C(  6  3  1)  28-C(  5  4  1)
 29-C(  6  4  2)

DISK SPACE FOR EIGENVECTORS (FTN 10)          10780 REALS

SYMMETRY ADAPTION OF THE BLOCH FUNCTIONS ENABLED

DIMENSIONS P(G)= 13898 F(G)= 2820 P(G),F(G) (IRR) 666
MAX G-VECTOR INDEX FOR 1- AND 2-ELECTRON INTEGRALS 319

INFORMATION **** GENBUF **** COULOMB BIPO BUFFER LENGTH (WORDS) = 66150
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT INPUT          TELAPSE          0.00 TCPU          0.00
```

Coste computacional

Ficheros de output

Output bloque III

Al final del cálculo se muestran todas las contribuciones a la energía total.

La energía total viene dada en hartree

```
TOTAL ATOMIC CHARGES:
 11.2223209   8.7776791
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT QGAM      TELAPSE      0.91 TCPU      0.90
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT BIEL      TELAPSE      0.91 TCPU      0.90
+++ ENERGIES IN A.U. +++
::: EXT EL-POLE : L = 0      -4.6907630069433E+02
::: EXT EL-POLE : L = 1      -1.0716038133038E-21
::: EXT EL-POLE : L = 2      -2.3124602820453E-19
::: EXT EL-POLE : L = 3      -3.2017251105700E-22
::: EXT EL-POLE : L = 4      -1.0955281259778E-04
::: EXT EL-SPHEROPOLE      3.9641495581541E+00
::: BIELET ZONE E-E      5.1160526532334E+02
::: TOTAL E-E      4.6493004634354E+01
::: TOTAL E-N + N-E      -5.1175597833315E+02
::: TOTAL N-N      -7.3084276676762E+01
::: KINETIC ENERGY      2.6712915158680E+02
::: TOTAL ENERGY      -2.7121809878875E+02
::: VIRIAL COEFFICIENT      9.9240462879843E-01
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT TOTENY      TELAPSE      0.91 TCPU      0.90
CYC   7 ETOT(AU) -2.712180987888E+02 DETOT -4.06E-07 tst  1.30E-07 PX  1.48E-03

== SCF ENDED - CONVERGENCE ON ENERGY      E(AU) -2.7121809878875E+02 CYCLES   7

TOTAL ENERGY(HF)(AU)(   7) -2.7121809878875E+02 DE-4.1E-07 tst  1.3E-07 PX  1.5E-03
```

También nos da información sobre

análisis de vecinos

parámetros de cada iteración

Energía de formación superficial

Modelizar la superficie a estudiar

- ❑ Crear la celdilla unidad
- ❑ Especificar los índices de Miller
- ❑ Determinar los límites de la superficie
- ❑ Especificar el ancho del slab

```
MgO TEST SLAB
CRYSTAL
225
4.191
2
12 0.0 0.0 0.0
8 0.5 0.5 0.5
SLABINFO
1 0 0
TEST
END
```

Sólo una superficie
Ancho variable

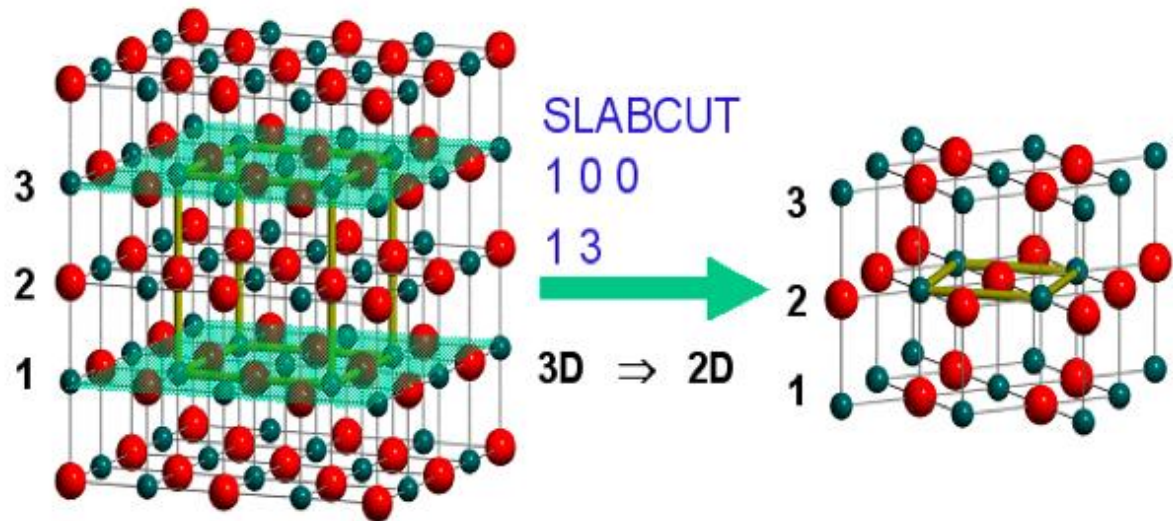
Al₂O₃ mas complejo:
Unidad "asimétrica"
tiene 3 capas: Al-3O-Al

```
ATOMS CLASSIFIED ACCORDING TO THE Z COORDINATE :
LAYER 1 Z= 0.0000; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      1 12 0.00000 0.00000 0.00000
      2 8 1.48174 1.48174 0.00000
```

```
ATOMS CLASSIFIED ACCORDING TO THE Z COORDINATE :
LAYER 1 Z= 4.0865; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      1 13 0.00000 -2.74830 4.08648
LAYER 2 Z= 3.2483; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      8 8 1.65122 -2.85999 3.24832
      9 8 -3.30244 0.00000 3.24832
      10 8 -0.72888 -1.26246 3.24832
LAYER 3 Z= 2.4102; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      2 13 -2.38010 -1.37415 2.41017
LAYER 4 Z= 1.9209; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      4 13 0.00000 0.00000 1.92093
LAYER 5 Z= 1.0828; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      5 8 0.72888 1.48584 1.08278
      6 8 0.92234 -1.37415 1.08278
      7 8 -1.65122 -0.11169 1.08278
LAYER 6 Z= 0.2446; LABEL AT.NO. X,Y,Z (ANG.)
      3 13 -2.38010 1.37415 0.24462
```

Energía de formación superficial

```
MgO SLAB
CRYSTAL
225
4.191
2
12 0.0 0.0 0.0
8 0.5 0.5 0.5
SLABCUT
1 0 0
1 3
END
BLOQUE II
99 0
SHRINK
8 8
END
```



Posible solución para Al₂O₃

SLABCUT

1 6

empieza en la capa 1

6 capas de ancho (2 unidades asimétricas)

Energía de formación superficial

□ Cálculo de la energía

□ $E_{ns} = [E(n) - nE_{bulk}]/2A$ \longrightarrow Energía por fórmula unidad del cristal



Energía por fórmula unidad del cristal

Energía por fórmula unidad de un slab de “n” capas

□ $E_{ns} = [E(n) - n(E(n) - E(n-1))]/2A$



converge a E_{bulk} (mismos errores numéricos)

```
# MgO(100), Tols 7 7 7 7 14, Basis 861/851 Eb=-2.746641057907E+02, confac = 435.9748
# nlayer      E(n)          Es(n) Ha/A^2      Es(n) J/m^2      E(n)-E(n-1)     Es(n)_method2(J/m^2)
  1          -274.60487715    0.00334172      1.45690559      -274.60487715    0.00000000
  2          -549.26850201    0.00336885      1.46873559      -274.66362486    1.44507559
  3          -823.93264035    0.00336702      1.46793476      -274.66413835    1.47033723
  4          -1098.59674765   0.00336693      1.46789765      -274.66410730    1.46804610
  5          -1373.26085590   0.00336679      1.46783731      -274.66410824    1.46813904
  6          -1647.92496516   0.00336660      1.46775187      -274.66410926    1.46826449
  7          -1922.58907607   0.00336631      1.46762597      -274.66411091    1.46850727
  8          -2197.25318892   0.00336591      1.46745235      -274.66411285    1.46884131
```

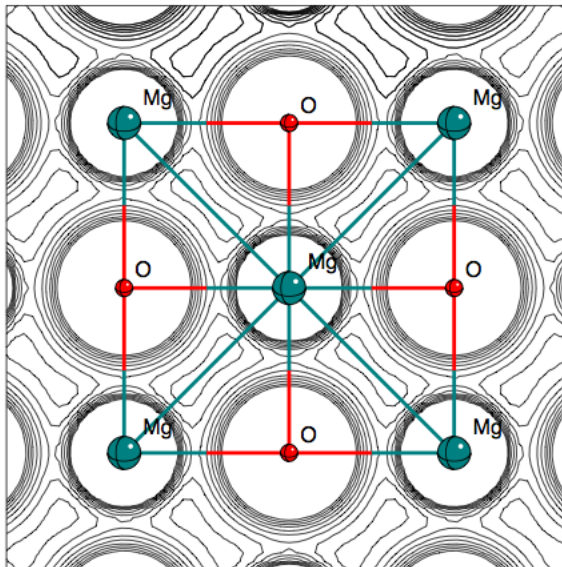
Properties

- Análisis de la función de onda y cálculo de propiedades electrónicas

`runprop06 input(.d3) wf` \longrightarrow `input.outp / .ps`

- ▣ Densidad de carga electrónica

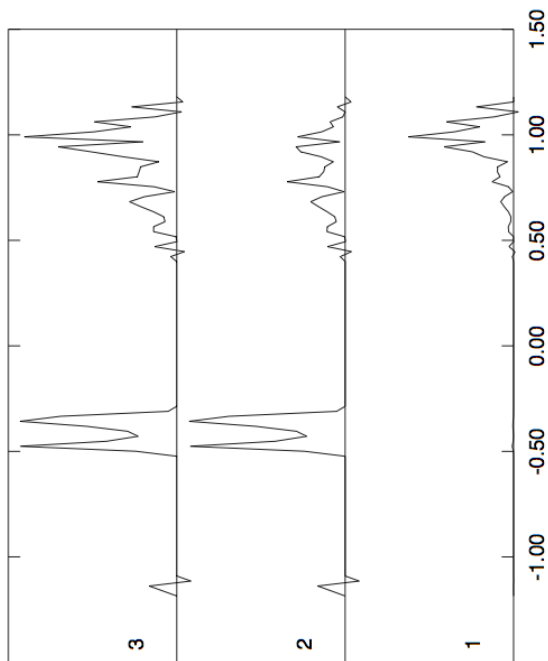
keyword: ECHG



Properties

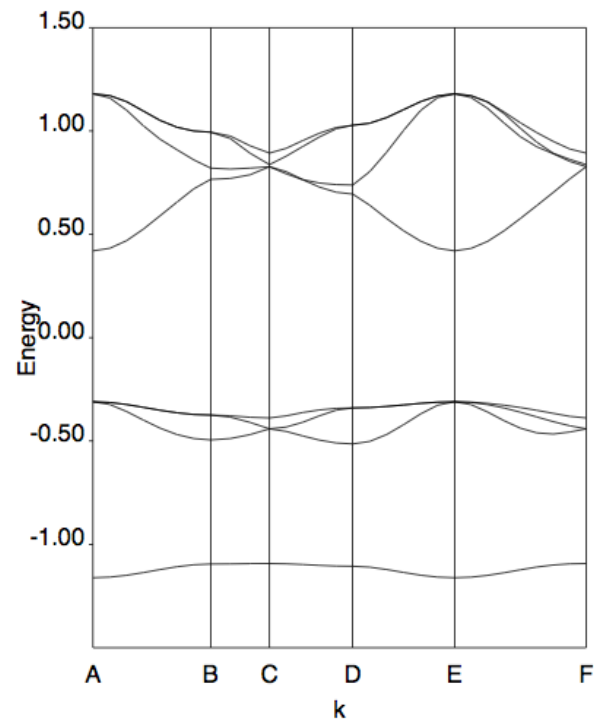
- ▣ Densidad de estados

keyword: DOSS



- ▣ Estructura de Bandas

keyword: BANDS



Material complementario

- **Datos cristalográficos**
 - **Bilbao chrystallographic server:** [www. cryst.ehu.es](http://www.cryst.ehu.es)
 - **ICSD:** <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>
- **Funciones de base**
 - **EML:** <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
 - **Mike:** <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>
 - **Crystal:** http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html
 - **Pseudopotenciales:**
<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/clickpse.en.html>
- **Tutoriales:** <http://www.crystal.unito.it>
- **Manual:** <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>