

# Calcul de paramètres RMN avec Quantum Espresso

## Méthode DFT-GIPAW

### Résumé du TP (version courte)

Se connecter sur son compte sur la machine de calcul HPC

Recopier l'archive du TP GIPAW contenu dans /work/mspv/NMR/TP\_GIPAW.tgz

```
cp /work/mspv/NMR/TP_GIPAW.tgz /scratch/nomp/  
cd /scratch/nomp/  
tar zxvf TP_GIPAW.tgz  
cd gipaw (les exercices sont dans le répertoire gipaw)
```

Transférer l'archive sur sa machine locale (pour les tests en local, optionnel)

```
tar zxvf TP_GIPAW.tgz  
cd TP_GIPAW  
cd gipaw  
./install_local_espresso.sh  
cd test_Si (consulter ensuite README)  
cd test_quartz (test à faire après ou en même temps que les exercices)
```

Consulter le texte à la suite pour une description détaillée des fichiers d'input.

### **Installation et compilation du code (sous linux CentOS 5.5) (page 6)**

Pour information pour l'installation du programme Quantum Espresso, voir à la suite.

### **Procédure de connexion au calculateur central (page 8)**

Suivre la procédure du TP CPMD.

### **Calculs des paramètres RMN par la méthode GIPAW(page 9)**

L'objectif de ce TP est de réaliser des calculs DFT-GIPAW sur un composé cristallin simple ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Quelques rappels.

### **Description des fichiers executables**

1. *pw.x*
  - 1.1. Calcul de l'état fondamental (calcul self-consistant de l'énergie)
  - 1.2. Optimisation (relaxation) de la structure
2. *gipaw.x*
  - 2.1. Calcul du tenseur de gradient de champ électrique (EFG)
  - 2.2. Calcul du tenseur de déplacement chimique

## Dénomination des fichiers d'entrées

1. scf.in : calcul de l'état fondamental
2. relax.in : calcul de relaxation
3. efg.in : calcul du tenseur EFG
4. nmr.in : calcul du tenseur de déplacement chimique

### Remarques:

- Sur le ordinateur tous les fichiers nécessaires (executable et pseudopotentiel) sont déjà installés.
- Sur un centre de calcul, les calculs sont réalisés par soumission de job. Il s'agit d'un fichier contenant les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes.

## Exercice 1: Calcul GIPAW et calibration sur un composé de référence (page 9)

### Ex1 Test d'un calcul auto-cohérent (self-consistant) dit scf. (page 9)

Dossier: TP\_GIPAW/gipaw/exercice1/ex1

Fichier d'entrée: scf.in  
Fichier de soumission: scf.cmd

Pour lancer le calcul :  
`llsubmit scf.cmd`

### Ex 2 Test d'un calcul RMN(page 12)

Dossier: TP\_GIPAW/gipaw/exercice1/ex2

Fichiers d'entrée: scf.in, efg.in, nmr.in  
Fichiers de soumission nmr.cmd

Pour lancer le calcul:  
`llsubmit nmr.cmd`

Lire le détail de l'exercice pour la méthode de calibration des quantités calculées (écranage magnétique et gradient de champ électrique) avec les données expérimentales: constante quadrupolaire Eq.1 (page 14) et déplacement chimique Eqs.2-4 (page 15).

## Exercice 2: Calcul GIPAW: comparaison structure expérimentale et optimisées. (page 17)

### Ex 1: structure expérimentale( page 17)

Dossier TP\_GIPAW/gipaw/exercice2/ex1

Remplir le fichier scf.in avec les champs manquants

Fichiers d'entrée: scf.in, efg.in et nmr.in  
Soumission: `llsubmit nmr.cmd`

### Ex2: structure optimisée 1 (page 17)

*Structure optimisée à volume constant*

*Dossier metasilicate/exercice2/ex2*

Etape 1: relaxation de la structure

Fichier d'entrée: relax.in

Soumission: `lsubmit relax.cmd`

*Récupérer la structure finale dans le fichier relax.out pour remplir le fichier scf.in*

Etape 2: calcul RMN avec la structure optimisée

Fichiers d'entrée: scf.in, efg.in et nmr.in

Soumission: `lsubmit nmr.cmd`

### **Ex3: structure optimisée 2(page 18)**

*Structure optimisée à volume variable*

*Dossier TP\_GIPAW/gipaw/exercice2/ex3*

Etape 1: relaxation de la structure

Fichier d'entrée: relax.in

Soumission: `lsubmit relax.cmd`

*Récupérer la structure finale dans le fichier relax.out pour remplir le fichier scf.in*

Etape 2: calcul RMN avec la structure optimisée

Fichiers d'entrée: scf.in, efg.in et nmr.in

Soumission: `lsubmit nmr.cmd`

### **Exercice 3: Test de la convergence d'un calcul RMN (page 18)**

L'objectif de cet exercice est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la précision du calcul des paramètres RMN: énergie de coupure, précision de la convergence de l'énergie totale et grille de point k.

Pour rappel, typiquement la précision des grandeurs RMN (dans des verres) sont de l'ordre de 0.1 MHz pour Cq, 0.1 pour eta, et 1-2 ppm pour le déplacement chimique.

#### **Ex 1: convergence avec la précision de l'énergie totale (page 18)**

*Dossier: TP\_GIPAW/gipaw/exercice3/ex1*

Fichiers d'entrée: scf\_conv.in, efg.in, nmr.in

Soumission: `lsubmit nmr.cmd`

Récupérer les valeurs des paramètres RMN dans les fichiers de sortie:

efg\_4.out, efg\_5.out, efg\_6.out ...pour une précision de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,...

nmr\_4.out, nmr\_5.out, nmr\_6.out ...pour une précision de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,...

Pour les représenter (xmgrace). Notamment, on pourra comparer la convergence d'un paramètre EFG (Cq) avec celle de l'écrantage électronique (sigma).

### **Ex 2: convergence avec l'énergie de coupure page(20)**

*Dossier: TP\_GIPAW/gipaw/exercice3/ex2*

Fichiers d'entrée: scf\_Ec.in, efg.in, nmr.in

*Soumission: lsubmit nmr.cmd*

### **Ex 3: convergence avec la grille de points k page(20)**

*Dossier: TP\_GIPAW/gipaw/exercice3/ex3*

Fichiers d'entrée: scf\_111.in, scf\_222.in, scf\_333.in, scf\_444.in, efg.in, nmr.in

*Soumission: lsubmit nmr.cmd*

### **Exercice 4. Calculs RMN pour une famille de composés (page 20)**

Pour chaque composé, lancer un calcul de relaxation suivi d'un calcul de RMN (voir exercice 2)  
Les fichiers scf.in contiennent par défaut les structures expérimentales (ou optimisées). On pourra lancer directement un calcul RMN (sans relaxation) en cas de manque de temps.

Fichiers d'entrée: scf.in, efg.in, nmr.in, relax.in

Fichiers de soumission: relax.cmd (relaxation) et nmr.cmd (NMR)

*Répertoires:*

**a-na2si2o5, b-na2si2o5, coesite\_P1, quartz\_P1, cristobalite\_P1**

Compiler les données et comparer avec les données expérimentales (page 16)

Tracer (xmgrace) pour chaque noyau (Si, O et Na):

diso (exp) versus sigma (Si\_diso.dat, O\_diso.dat, Na\_diso.dat)

Cq (exp) versus Vzz (O\_Cq.dat, Na\_Cq.dat)

eta(exp) versus eta (O\_eta.dat, Na\_eta.dat)

Rappel: le format d'un fichier xmgrace (fichier texte) est:

$x_1 y_1$
$x_2 y_2$
[...]

### **Verres et simulations de spectres RMN (page21)**

***En LOCAL (peut être fait en parallèle des calculs sur HPC)***

Pour les détails, lire le fichier README dans fpNMR

Pour chaque calcul RMN terminé, on pourra transférer les fichiers scf.out, efg.out et nmr.out dans le

répertoire fpNMR. Il faudra ensuite les renommer (XXX.scf, XXX.efg, XXX.nmr) pour lancer des simulations de spectres RMN (à 11.75T)

```
./Prepare.sh XXX  
./SimuleRMN.sh XXX Si  
./SimuleRMN.sh XXX O  
./SimuleRMN.sh XXX Na
```

Lire le fichier fpNMR/README pour connaître les emplacements des spectres simulés.

Sont déjà présent dans le répertoire les sorties des verres SiO<sub>2</sub> et NS<sub>2</sub> (deux échantillons de 90 atomes)

# 1 Installation et compilation du code (sous linux CentOS 5.5)

Doivent être installés les outils de compilation (gcc) et de parallélisme (openmpi) pour une exécution en parallèle. Toutefois les programmes pourront être exécutés en monoprocesseur. Le détail de la syntaxe est détaillé ci-dessous.

## 1.1 Installation sur une machine locale (optionnel)

**Création d'un répertoire d'installation** (optionnel)

```
mkdir install
```

**Récupération des archives** (4.1.3 de préférence) sur le site <http://www.quantum-espresso.org/> et copie dans ce répertoire d'installation. Les paquets à récupérer sont explicitement:

1. *espresso-4.1.3.tar.gz*: les sources du programme
2. *espresso-4.1.3-examples.tar.gz* : les exemples

**Décompression des archives**

```
cd install
tar zxvf espresso-4.1.3.tar.gz
tar zxvf espresso-4.1.3-examples.tar.gz
```

**Compilation**

```
cd espresso-4.1.3
Laisser le programme détecter son environnement et ses paramètres de compilation
./configure
```

Compilation du programme pw.x. Celui-ci effectue le calcul self-consistant DFT (calcul de l'état fondamental) et calcul quelques propriétés de base (force sur les atomes, tenseur de contrainte, pression interne...). Il faut taper *make* pour connaître tous les programmes disponibles.

```
make pw
```

Compilation du programme qui réalise le calcul de la réponse RMN à partir des résultats générés par pw.x

```
make gipaw
```

**Installation**

Ranger tous les programmes (executables) dans le répertoire par défaut (son « bin »). Il faut s'assurer avant d'avoir créé un répertoire bin dans sa racine \$HOME (*cd;mkdir bin*)

```
cd bin (pour aller dans le répertoire install/espresso-4.1.2/bin)
cp * ~/bin/ (copie de tous les exécutables dans son « bin »)
```

Les programmes sont désormais prêts à lancer et disponibles dans toute son arborescence.

**Installation des fichiers de pseudopotentiel.**

Pour réaliser un calcul DFT, pour chaque élément il est nécessaire d'avoir un *pseudopotentiel*, c'est à

dire sa description uniquement en terme d'électron de valence en utilisant un potentiel qui représente l'ensemble *électrons de coeur + noyau*. Dans le cas d'un calcul RMN, se rajoute à ce pseudopotentiel, des fonctions (projecteurs) qui permettent de reconstruire la fonction d'onde tout-électrons à partir des pseudo fonctions d'ondes calculées par le programme. Généralement ces fichiers comportent la mention gipaw dans leur nom. Ces pseudopotentiels sont aussi accessible sur le site de quantum espresso. Pour faciliter leur utilisation, il fait donc les placer dans un répertoire unique à la racine de son arborescence (ou dans tout autre répertoire de son choix)

```
cd (retour à la racine)
mkdir ~/pseudo (création du répertoire)
cd install/espresso-4.1.2 (retour dans les sources de QE)
cp examples/GIPAW_example/pseudo/* ~/pseudo
```

Les fichiers exemples sont:

```
C.pbe-tm-gipaw.UPF
H.pbe-tm-gipaw.UPF
O.pbe-tm-gipaw.UPF
Si.pbe-tm-gipaw.UPF
```

UPF : format général de pseudopotentiel  
gipaw : pseudopotential avec projecteurs GIPAW  
tm : méthode de pseudisation (tm : Trouillier-Martin)  
pbe : Fonctionnel DFT utilisée (la même doit être utilisée pour les calculs), ici PBE.

Un fichier supplémentaire sera installé pour décrire le sodium (Na.pbe-tm-gipaw.pdf). Attention, il s'agit d'un modèle simplifié (1 électron de valence  $3s^1$ ) pour permettre de réaliser rapidement l'ensemble des calculs. Généralement est utilisé un pseudopotentiel à 9 électrons ( $2s^2 2p^6 3s^1$ ) pour les calculs RMN.

## 1.2 Lancement d'un test (en local)

Afin de s'assurer du bon fonctionnement du code, nous allons réalisé un simple test de calcul DFT/GIPAW. Celui-ci porte sur le silicium et permet de tester rapidement le code en exécution mono ou multiprocesseur.

```
cd test_Si
```

Il faut créer un répertoire de stockage des fonctions d'ondes et autre données (TMP\_DIR, voir déclaration dans scf.in), par exemple

```
mkdir tmp
```

Lancer les calculs

```
pw.x < si.scf.in > si.scf.out (Calcul de l'état fondamental)
gipaw.x < si.nmr.in > si.nmr.out (Calcul de la réponse RMN)
```

On peut aussi s'assurer du fonctionnement de openmpi (s'il est installé)

```
mpirun -n 2 pw.x < si.scf.in > si_para.scf.out
mpirun -n 2 gipaw.x < si.nmr.in > si_para.nmr.out
```

On pourra comparer les temps d'exécution à la fin des fichiers.

## Quelques trucs

Lancer les programmes en fond de tâches afin qu'il se poursuivent, même après fermeture de la session (mais pas arrêt de la machine !)

Créer un fichier `job.sh` suivant contenant toutes les commandes à lancer.

```
#!/bin/bash
mpirun -n 2 pw.x < si.scf.in > si_para.scf.out
mpirun -n 2 gipaw.x < si.nmr.in > si_para.nmr.out
```

Rendre de fichier executable

```
chmod +x job.sh
```

Ensuite le lancer

```
nohup ./job.sh &
```

La commande `nohup` qui précède permet de signifier au système de ne pas arrêter le job après fermeture de la session. Mais il est tout à fait possible de lancer le calcul en tapant:

```
./job.sh &
```

## 2 Procédure de connexion au calculateur central

Il faut disposer d'un *login* et d'un *mot de passe* . La connexion se fait par la commande `ssh`

```
ssh login@machine adresse_IP
```

Rentrer le mot de passe

L'utilisateur dispose à présent d'un terminal pour lancer les calculs en parallèle.

Transfert de fichiers avec la machine distante: installation des fichiers de calcul et récupération des résultats. Deux possibilités:

### Ligne de commande

Utilisation de la commande `scp` (surcouche de `ssh`)

`scp fichier login@machine adresse_IP:./DIR/` (attention le répertoire `DIR` doit exister sur la machine distante). La commande simple

```
scp fichier login@machine adresse_IP:./
```

recopiera le fichier dans la racine de la machine distante. Pour recopier une répertoire complet

```
scp -rC REP login@machine adresse_IP:./
```

La solution la plus simple, consiste à créer une archive des données à transférer, par exemple

```
tar zcvf REP.tgz REP
```

Et ensuite de la transférer sur la machine distante

```
scp REP.tgz login@machine adresse_IP:./
```

Après connexion à la machine distante, on pourra désarchiver

```
tar zxvf REP.tgz
```

Pour récupérer des données dans le répertoire courant:

```
scp login@machine_adresse_IP:/DIR.tgz ./
```

## Interface graphique

Il existe de nombreuses interfaces graphiques pour réaliser les transferts de fichiers. `gftp` est particulièrement efficace et pratique. Il a été installé sur toutes les machines. Pour le lancer à partir du terminal local (de préférence en étant déjà dans le répertoire de travail), il suffit de taper

```
gftp &
```

Le « & » permet de le lancer en *fond de tâche* et de récupérer la main pour poursuivre les commandes. Dans la console, il faut renseigner la machine distante, le login et le protocole (SSH2). Sera demandé le mot de passe pour établir la connexion.

## 3 Calculs des paramètres RMN par la méthode GIPAW

**Contenu: Calculs sur le métasilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , relaxation de la structure et convergence des paramètres RMN**

Nous choisissons ce système parce qu'il est de petite taille (12 atomes dans la maille élémentaire) et permet donc de lancer toute une série de tests nécessaires à la validation d'un calcul DFT-GIPAW de paramètres RMN.

**Transférer l'archive metasilicate.tgz sur le calculateur et la désarchiver:**

```
tar zxvf metasilicate.tgz
```

### 3.1 Exercice 1: Calcul GIPAW et calibration sur un composé de référence

#### 3.1.1 Ex1 Test d'un calcul auto-cohérent (self-consistant) dit *scf*.

L'objet de cet exercice est de soumettre un job pour un calcul *scf*. Le fichier d'entrée est le fichier `scf.in` décrit ci-dessous. Ne sont documentées que les entrées que l'utilisateur pourra avoir à modifier au cours de ses calculs. Pour les autres champs la documentation dans les fichiers sources pourra être consultée:

```
espresso-4.1.3/Doc/INPUT_PW.TXT
```

<pre><i>&amp;CONTROL</i></pre>	
<pre><i>title = 'metasilicate'</i></pre>	<pre><i>calculation:</i></pre>

<pre> <b>calculation</b> = 'scf' <b>restart_mode</b> = 'from_scratch' <b>outdir</b> = './exp/' <b>pseudo_dir</b> = '/home/charpentiert/pseudo/' , prefix = 'scf' etot_conv_thr = 1e-5 forc_conv_thr = 1e-3 tstress = .true. tprnfor = .true. /  &amp;SYSTEM ibrav = 0 <b>nat</b> = 12 <b>ntyp</b> = 3 <b>ecutwfc</b> = 80 nosym = .true. /  &amp;ELECTRONS electron_maxstep = 200 <b>conv_thr</b> = 1e-12 startingpot = 'atomic' startingwfc = 'atomic' mixing_mode = 'plain' mixing_beta = 0.7 mixing_ndim = 8 diagonalization = 'david' /  &amp;IONS ion_dynamics = 'bfgs' pot_extrapolation = 'atomic' wfc_extrapolation = 'none' /  &amp;CELL / </pre>	<p><i>scf</i> : calcul scf (énergie état fondamental)</p> <p><i>relax</i>: relaxation de la structure sans modifier les paramètres de la maille. Nécessite une section IONS</p> <p><i>vc-relax</i>: relaxation de la structure, inclus les paramètres de la maille. Nécessite une section IONS et CELL (même vide)</p> <p><u>restart mode</u>  Démarrer un nouveau calcul. Option 'restart' pour reprendre un calcul interrompu, par exemple par dépassement du temps de calcul alloués</p> <p><u>outdir</u>  Répertoire de stockage des données de calculs (fonctions d'ondes,...). Important: ce répertoire est à créer au lancement des calculs, sinon le programme s'arrêtera.</p> <p><u>pseudo_dir</u>: répertoire de stockage des pseudopotentiels.</p> <p><u>nat</u>: nombre d'atomes</p> <p><u>ntyp</u>: nombre d'espèces atomiques</p> <p><u>ecutwfc</u>: énergie de coupure</p> <p><u>conv_thr</u>: précision de l'énergie totale  1e-6 à 1e-8 pour un calcul de structure  1e-10 à 1e-12 pour un calcul de RMN</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

*CELL\_PARAMETERS (alat)*

11.443201280600 0.000000000000  
0.000000000000

5.694126871180 9.925914301670  
0.000000000000

0.000000000000 0.000000000000  
9.108483550870

*ATOMIC\_SPECIES*

Na 28.086 Na\_pbe-20090916.UPF

Si 28.086 Si.pbe-tm-gipaw.UPF

O 15.9994 O.pbe-tm-gipaw.UPF

*ATOMIC\_POSITIONS crystal*

Na 0.504420000000 -0.173180000000  
0.000000000000

Na -0.504420000000 0.173180000000  
0.500000000000

Na 0.173180000000 -0.504420000000  
0.000000000000

Na -0.173180000000 0.504420000000  
0.500000000000

Si 0.157370000000 -0.157370000000  
0.536760000000

Si -0.157370000000 0.157370000000  
1.036760000000

O 0.416800000000 -0.157860000000  
0.481050000000

O -0.416800000000 0.157860000000  
0.981050000000

O 0.157860000000 -0.416800000000  
0.481050000000

O -0.157860000000 0.416800000000  
0.981050000000

O 0.084360000000 -0.084360000000  
0.872240000000

O -0.084360000000 0.084360000000  
1.372240000000

*K\_POINTS automatic*

2 2 2 1 1 1

*Paramètres de maille*

*Pseudopotentiels et masses (respecter l'ordre des espèces atomiques déclarées dans les positions atomiques)*

*Positions atomiques (coordonnées fractionnaires)*

*Grille de points k*

--	--

Pour lancer le calcul, on doit le soumettre dans une file d'attente par un script. L'écriture de ce script dépend du système de soumission de la machine de calcul (voir documentation de la machine).

```
#!/bin/bash

# @ job_name = metasilicate
# @ output = $(job_name).$(jobid).out
# @ error = $(job_name).$(jobid).err

# @ job_type = mpich
# @ node = 1
# @ total_tasks = 12

# @ wall_clock_limit = 00:32:00,00:30:00
# @ environment = COPY_ALL
# @ queue
PW=pw.x
GIPAW=gipaw.x
mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $PW < scf.in >
scf.out
```

Ici, on demande 32 minutes de temps de calcul (un signal sera envoyé au programme pour stopper à 30 minutes) sur les 12 processeurs d'un (1) noeud. Cela correspond donc à 6h de calcul *monoprocesseur*.

PW et GIPAW sont des variables qui pointent vers l'emplacement des exécutables. Les résultats seront stockés dans le fichier scf.out.

Pour *soumettre* le calcul:

```
llsubmit scf.cmd
```

Pour suivre l'évolution du travail, on peut consulter le fichier de sortie scf.out (mis à jour de manière *non-continue*). La commande *llq* permet de connaître l'état de soumission des jobs. Pour plus de détail consulter la documentation en ligne.

Deux fichiers seront générés (ici jobid=4570 donnés par le système)

metasilicate.4570.out contient les sorties du programmes (s'il y en a).

metasilicate.4570.err contient les messages d'erreurs (vide si tout c'est bien passé !)

Consulter le fichier scf.out pour voir le déroulement d'un calcul scf.

### 3.1.2 Ex 2 Test d'un calcul RMN

Le calcul RMN se décompose comme suit:

un calcul de référence SCF avec un critère de convergence fin (pw.x, fichier scf.in)

un calcul du gradient de champ électrique (gipaw.x, fichier efg.in)

un calcul de l'écrantage magnétique (magnetic shielding) (gipaw.x, fichier nmr.in)

Le script de lancement a donc la forme suivante

```
#!/bin/bash

# @ job_name = metasilicate
# @ output = $(job_name).$(jobid).out
# @ error = $(job_name).$(jobid).err

# @ job_type = mpich
# @ node = 1
# @ total_tasks = 12

# @ wall_clock_limit = 00:32:00,00:30:00

# @ environment = COPY_ALL
# @ queue

PW=pw.x
GIPAW=gipaw.x

mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $PW < scf.in >
scf.out
mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $GIPAW < efg.in >
efg.out
mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $GIPAW < nmr.in >
nmr.out
```

Le fichier scf.in a le même format que pour l'exercice **ex1**. Le format des fichiers efg.in et nmr.in est assez simple:

```
&inputgipaw
  job = 'efg'
  prefix = 'scf'
  tmp_dir = './exp/'
  iverbosity = 10
  q_gipaw = 0.01
/
```

```
&inputgipaw
  job = 'nmr'
  prefix = 'scf'
```

```
tmp_dir = './exp/'
iverbosity = 10
q_gipaw = 0.01
```

Il est important que prefix et tmp\_dir soit les mêmes que ceux de scf.in. Voir *espresso-4.3/Doc/INPUT\_GIPAW.TXT* pour une description détaillée de tous les paramètres.

### Consultation des fichiers de sortie

efg.in contient les tenseurs EFG en fin de fichier (les différentes contributions sont détaillées dans la sortie du calcul)

[...]

*Total EFG calculation:*

```
Na 1 efg 0.030767 -0.021594 0.001905
Na 1 efg -0.021594 -0.039364 0.000901
Na 1 efg 0.001905 0.000901 0.008597
```

```
Na 1 eig= -0.045515 0.008544 0.036971
Na 1 Q= 1.00 10e-30 m^2 Cq= -0.1069 MHz eta= 0.62458
```

[...]

Les trois premières lignes donnent la matrice du tenseur EFG dans le système d'axes de référence. La quatrième ligne donne les valeurs propres ou principales ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ). La dernière ligne donne les paramètres *spectroscopiques*, la constante de couplage quadrupolaire  $C_Q$  (en MHz) et le paramètre d'asymétrie  $\eta$ , et calculés ici pour  $Q=1$  barn. A réajuster pour obtenir des valeurs pour comparer à des valeurs expérimentales

$$C_Q(\text{calc}) = Q V_{zz}(\text{calc}) \quad (1)$$

Total NMR chemical shifts in ppm:

```
Atom 1 Na pos: ( 0.418246 -0.150218 0.000000) sigma: 536.2199
530.2843 6.6099 0.0612
4.0165 547.6999 -0.1108
0.6531 -0.3206 530.6756
```

Symmetric tensor

```
530.2843 5.3132 0.3571
```

	5.3132	547.6999	-0.2157	
	0.3571	-0.2157	530.6756	
<i>eigenvalue:</i>	549.1935			
<i>eigenvector:</i>	-0.2704	-0.9627	0.0060	
<i>eigenvalue:</i>	530.7572			
<i>eigenvector:</i>	0.1946	-0.0485	0.9797	
<i>eigenvalue:</i>	528.7091			
<i>eigenvector:</i>	-0.9429	0.2661	0.2004	
<i>Anti-symmetric tensor</i>				
	0.0000	1.2967	-0.2960	
	-1.2967	0.0000	0.1049	
	0.2960	-0.1049	0.0000[...]	
[...]				

Contrairement au tenseur EFG, le tenseur d'écrantage magnétique n'est pas *symétrique*. Au premier ordre, la RMN n'est sensible qu'à la partie symétrique de ce tenseur, c'est pourquoi la décomposition est réalisée.

La première matrice donne le tenseur total. *sigma* est l'écrantage isotrope  $\sigma_{iso}$  (c'est à dire la trace de la matrice). Il s'exprime en ppm. Pour transformer cette valeur en une observable RMN, il faut déterminer une valeur de référence (sur un composé de référence ou par régression sur un ensemble de composé) à partir de valeurs expérimentales.

$$\delta_{iso}(calc) = \sigma_{iso}(ref) - \sigma_{iso}(calc) \quad (2)$$

### Méthode 1:

En prenant la valeur expérimentale du composé de référence, on détermine  $\sigma_{iso}(ref)$  comme suit

$$\sigma_{iso}(ref) = \delta_{iso}(expe) + \sigma_{iso}(calc) \quad (3)$$

### Méthode 2:

On réalise un ajustement des valeurs calculées sur les valeurs expérimentales à l'aide de la relation Eq.(2) sur un ensemble de composés de référence. Parfois, la contrainte de pente unitaire est relaxée pour obtenir

$$\delta_{iso}(calc) = a(\sigma_{iso}(ref) - \sigma_{iso}(calc)) \quad (4)$$

Le coefficient a reproduit une erreur systématique de la DFT. Il peut varier d'un famille de

composés à une autre.

Dans le cadre du TP, voir exercices à la suite, on réalisera ce calcul sur une première série  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et une seconde sur les polymorphes de  $\text{SiO}_2$  cristobalite, coesite et quartz.

Sur le métasilicate, en utilisant en fonction du nombre de sites (méthode 1 ou méthode 2), les paramètres Q et  $\sigma_{\text{iso}}(\text{ref})$  sur les noyaux suivants:  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{23}\text{Na}$ .

**TABLE 5: Experimental and Calculated  $^{29}\text{Si}$  Isotropic Chemical Shifts**

compound	$^{29}\text{Si}$ site	experimental	theoretical		ref
		$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}}^a$ (ppm)	$\sigma_{\text{iso}}$ (ppm)	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Q <sup>2</sup>	$-76.8 \pm 0.2$	-75.05	409.45	5
$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Q <sup>3</sup>	$-94.2 \pm 0.2$	-94.88	429.28	5
$\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Q <sup>3</sup> -Si(1)	$-86.3 \pm 0.2$	-85.85	420.25	5
$\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Q <sup>3</sup> -Si(2)	$-88.2 \pm 0.2$	-87.64	422.04	5
$\text{SiO}_2(\alpha$ -cristobalite)	Q <sup>4</sup>	$-109.1 \pm 0.2$	-109.81	444.21	64, 65
$\text{SiO}_2(\alpha$ -quartz)	Q <sup>4</sup>	$-107.0 \pm 0.2$	-107.88	442.28	66

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{iso}} = -(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{\text{ref}})$  with  $\sigma_{\text{ref}} = 334.40$  ppm (see Figure 1).

**Tableau 1: Paramètres RMN expérimentaux et théoriques du silicium-29**

**TABLE 6: Experimental and Theoretical  $^{17}\text{O}$  NMR Parameters of the Crystalline Compounds Studied in This Work**

compound	$^{17}\text{O}$ site	theoretical				experimental			ref
		$\sigma_{\text{iso}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}}^a$ (ppm)	$C_q^b$ (MHz)	$\eta_q$	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_q$	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	BO,O(2)	191.41	67.91	4.46	0.52	$63 \pm 2$	$4.20 \pm 0.2$	$0.58 \pm 0.05$	24
	NBO,O(1)	220.03	39.28	2.36	0.23	$39 \pm 2$	$2.43 \pm 0.1$	$0.17 \pm 0.05$	24
$\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	BO,O(1)	216.60	42.72	5.39	0.13	$55 \pm 5$	$5.70 \pm 0.3$	$0.00 \pm 0.2$	4
	BO,O(2)	207.38	51.94	4.83	0.37	$52 \pm 10$	$5.74 \pm 0.2$	$0.2 \pm 0.1$	16
						$55 \pm 2$	$4.70 \pm 0.2$	$0.25 \pm 0.2$	4
	NBO,O(3)	227.21	32.11	2.32	0.22	$74 \pm 10$	$4.67 \pm 0.2$	$0.3 \pm 0.1$	16
$34 \pm 1$						$2.35 \pm 0.1$	$0.10 \pm 0.1$	4	
$\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	BO,O(1)	201.30	58.02	4.68	0.12	$36 \pm 2$	$5.3 \pm 0.2$	$0.125 \pm 0.05$	64
	BO,O(2)	203.81	55.51	4.77	0.41				
	BO,O(3)	203.55	55.77	4.67	0.42				
	NBO,O(4)	230.02	29.30	2.43	0.16				
NBO,O(5)	225.97	33.35	2.13	0.06					
$\text{SiO}_2(\alpha$ -cristobalite)	BO	222.08	37.24	5.32	0.14	$43 \pm 2$	$5.21 \pm 0.2$	$0.19 \pm 0.05$	65
$\text{SiO}_2(\alpha$ -quartz)	BO	217.95	41.37	5.35	0.12				

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{iso}} = -(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{\text{ref}})$  with  $\sigma_{\text{ref}} = 259.32$  ppm. <sup>b</sup> Calculated with  $Q = 2.50 \times 10^{-30} \text{ m}^{-2}$ .

**Tableau 2: Paramètres RMN expérimentaux et théoriques de l'oxygène-17**

TABLE 7: Experimental and Theoretical  $^{23}\text{Na}$  NMR Parameters

compound	$^{23}\text{Na}$ site	theoretical				experimental			ref
		$\sigma_{\text{iso}}$ (ppm)	$\delta_{\text{iso}}^a$ (ppm)	$C_q^b$ (MHz)	$\eta_q$	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\eta_q$	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Na(1)	525.71	24.12	1.35	0.82	$22.1 \pm 0.5$	$1.40 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	24
						$22.75 \pm 0.1$	$1.46 \pm 0.05$	$0.71 \pm 0.05$	6
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Na(1)	532.49	17.34	1.78	0.95	$16.9 \pm 1.0$	$1.79 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.05$	5
						$17.4 \pm 0.1$	$1.82 \pm 0.05$	$1.0 \pm 0.05$	6
$\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Na(1)	534.87	14.96	2.28	0.86	$15.6 \pm 1.5$	$2.29 \pm 0.1$	$0.85 \pm 0.05$	5
						$20.4 \pm 0.1$	$2.50 \pm 0.05$	$0.0 \pm 0.05$	6
						$9.4 \pm 1.5$	$2.20 \pm 0.1$	$0.55 \pm 0.05$	5
	Na(2)	542.25	7.58	2.25	0.56	$8.3 \pm 0.1$	$2.22 \pm 0.05$	$0.55 \pm 0.05$	6

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{iso}} = -(\sigma_{\text{iso}} - \sigma_{\text{ref}})$  with  $\sigma_{\text{ref}} = 173.72$  ppm. <sup>b</sup> Calculated with  $Q = 9.56 \times 10^{-30}$  m<sup>2</sup>.

### Tableau 3: Paramètres RMN expérimentaux et théoriques du sodium-23

Sources: T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri, C.J. Pickard, *First-Principles Calculation of  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{23}\text{Na}$  NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses*, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 4147-4161

## 3.2 Exercice 2: Calcul GIPAW: comparaison structure expérimentale et optimisées.

L'objectif de cet exercice est d'évaluer l'influence de la relaxation de la structure sur les paramètres RMN. Tous les autres paramètres du calcul en dehors des paramètres de la structure sont constant par rapport au calcul de référence de l'exercice 1 (structure partiellement optimisée).

### 3.2.1 Ex 1: structure expérimentale

Lancer le calcul RMN en utilisant les critères suivants (remplir les champs libres dans le fichier scf.in)

1. convergence de l'énergie 1e-12
2. grille de point k 2 2 2 1 1 1
3. Cutoff energy = 80 Ry

Noter sur le fichier scf.out, les forces s'exerçant sur les atomes et la pression interne.

### 3.2.2 Ex2: structure optimisée 1

Pour cet exercice, il faut d'abord lancer le calcul de relaxation, récupérer la nouvelle structure pour remplir le fichier scf.in (ATOMIC\_POSITIONS). Le fichier de relaxation *relax.in* diffère de scf.in uniquement sur la variable 'job' (='relax') et une convergence de l'énergie plus grande (1e-8). Lancer le job de relaxation *relax.cmd*

Noter sur le fichier *relax.out*, les forces s'exerçant sur les atomes et la pression interne de la structure finale.

**Trucs et Astuces** : pour suivre l'évolution de la relaxation, on peut extraire rapidement quelques données du fichier de sortie avec la commande *grep*:

```
grep « Total force »relax.out
```

Pour les injecter directement dans un fichier à visualiser

```
grep « Total force »relax.out | awk '{print $4;}' > force_relax.dat
```

et le fichier *force\_relaxat* peut-être visualisé avec *xmgrace*

A la fin du calcul, extraire du fichier résultat *relax.out* (prendre la dernière structure) récupérer les nouvelles positions atomiques et les inclure dans le fichier *scf.in*.

Lancer le calcul RMN et comparer avec les résultats de **ex1**.

### 3.2.3 Ex3: structure optimisée 2

Le principe de l'exercice est le même que pour **ex2**, mais en utilisant une relaxation à volume variable (*job='vc-relax'*).

**Trucs et Astuces** : pour suivre l'évolution de la relaxation *vc-relax*, on peut extraire rapidement quelques données du fichier de sortie avec la commande *grep*. Pour la force totale, reprendre l'exercice **ex2**. Pour la variation du volume

```
grep « volume »relax.out
```

Pour les injecter directement dans un fichier à visualiser

```
grep « volume »relax.out | awk '{print $5;}' > volume_relax.dat
```

et le fichier *volume\_relax.dat* peut-être visualisé avec *xmgrace*

A la fin du calcul, extraire du fichier résultat *relax.out* (prendre la dernière structure) récupérer les nouvelles positions atomiques et les inclure dans le fichier *scf.in*.

Lancer le calcul RMN et comparer avec les résultats de **ex1** et **ex2**.

## 3.3 Exercice 3: Test de la convergence d'un calcul RMN

Nous réalisons cette étape *a posteriori* pour les besoins du TP mais cette étape doit être réalisée lors de la mise en place des calculs RMN sur 1 voire 2 phases cristallines de référence les mieux caractérisées en RMN.

### 3.3.1 Ex 1: convergence avec la précision de l'énergie totale

Nous voulons déterminer une bonne valeur de *conv\_thr* pour s'assurer de la bonne convergence des paramètres RMN. On pourra se limiter à la convergence des paramètres RMN

suivants:  $C_Q, \eta, \sigma_{iso}$

**Trucs et Astuces** : pour extraire rapidement chaque valeur du fichier de sortie, on pourra utiliser les commandes suivantes

```
grep Cq efg.out
```

```
grep sigma nmr.out (ne prendre que les dernières lignes)
```

Pour réaliser efficacement ce job (automatisation), on inclut dans le script de soumission une boucle permettant de générer automatiquement un fichier d'input pour chaque valeur de la variable et lancer le calcul en redirigeant la sortie dans un fichier nommé.

```
#!/bin/bash

# @ job_name = metasilicate
# @ output = $(job_name).$(jobid).out
# @ error = $(job_name).$(jobid).err

# @ job_type = mpich
# @ node = 1
# @ total_tasks = 12

# @ wall_clock_limit = 0:32:00,0:30:00
# @ environment = COPY_ALL
# @ queue

PW=pw.x
GIPAW=gipaw.x

for conv in 6 7 8 9 10 11 12
do

    sed -e s/___CONV___/$conv/g scf_conv.in > scf.in

    echo « NMR Calculation for conv_thr = $conv »

    mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $PW < scf.in >
    scf_"$conv".out
    mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $GIPAW < efg.in
    > efg_"$conv".out

    mpirun -np $LOADL_TOTAL_TASKS -machinefile $LOADL_HOSTFILE $GIPAW <
    nmr.in > nmr_"$conv".out

done

exit 0;
```

La ligne de commande « sed » permet de remplacer le motif (*pattern*) par la valeur de \$conv. En

pratique, dans le fichier scf\_conv.in, on introduit la ligne:

```
conv_thr = 1e-__CONV__
```

Au cours de l'exécution, apparaîtront dans les sorties les fichiers

```
scf_6.out, efg_6.out, nmr_6.out
```

```
scf_8.out, efg_8.out, nmr_8.out
```

etc.

A l'aide de la commande grep (ou à la main pour les plus courageux!), extraire les propriétés RMN et les placer dans un fichier. Par exemple, on pourra utiliser un fichier de type:

```
Si_diso.dat
```

```
4 420.8254
5 422.6454
6 421.4765
[...]
```

### 3.3.2 Ex 2: convergence avec l'énergie de coupure

*Rappel: l'énergie de coupure contrôle la taille de la base d'onde plane.*

Cette partie de l'exercice reprend exactement la même démarche que l'exercice précédent mais appliquée à la variable *ecutwfc*.

### 3.3.3 Ex 3: convergence avec la grille de points k

Cette partie de l'exercice reprends exactement la même démarche que l'exercice précédent mais appliqué à la variable *K\_POINTS*.

**Commentaire:** ces calculs de convergence versus les principaux paramètres sont généralement lancés aussi sur des propriétés basiques (ennergie fondamentale, pression interne, tenseur de contrainte ...)

## 3.4 Exercice 4. Calculs RMN pour une famille de composés

Dans le dossier sodosilicate sont données les structures (paramètre de maille et positions atomiques) des silicates de sodium (que nous considérerons comme proprement relaxés).

### En Local

1. Créer un répertoire pour chaque phase (na2sio3, na2si2o5-a, na2si2o-b) contenant les fichiers scf.in, efg.in, nmr.in et nmr.cmd. Inclure les champs manquants dans chaque fichier

2. Archiver l'ensemble des fichiers. Par exemple  
`tar cvf mescalculs.tar na2si2o5-a na2si2o5-b na2sio3`
3. Transférer les fichiers sur le calculateur  
`scp mescalculs.tar login@machine_calcul_IP:./`
4. Se connecter au calculateur  
`ssh login@machine_calcul_IP`

### Sur le calculateur

5. Décompresser l'archive  
`tar xvf mescalculs.tar`
6. Lancer le calcul RMN de chacune des phases.  
Rappel: aller dans le répertoire et soumettre le job `llsubmit nmr.cmd`  
Attention: un calcul à la fois (vous n'avez qu'un noeud de calcul)!
7. Extraire les valeurs RMN pour chaque structure et les analyser en local (Expérience versus GIPAW). Eqs.(1)-(3).
8. Avec `xmgrace`, il est possible de réaliser des régression on fit (Data->regression ou Data->non-linear curve fitting) pour déterminer les paramètres RMN de référence

## 4 Verres et simulations de spectres RMN

Les résultats des calculs RMN peuvent être analysés (statistique des paramètres structuraux et RMN, corrélation RMN/structure, simulation de spectre RMN) en local dans le répertoire **fpNMR<sup>1</sup>**

Le principe est de placer dans ce répertoire (incluant une documentation détaillée) les trois fichiers `phase.scf` (`scf.out`), `phase.efg` (`efg.out`) et `phase.nmr` (`nmr.out`). Les deux étapes sont à faire une seule fois (mise en place des données d'input), les autres étapes peuvent être répétées.

1. Conversion vers un format interne (*phase* est le nom du composé)

```
./scripts/pwscf2nmr.pl phase > phase.gipaw
```

Vous pouvez consulter le fichier `phase.gipaw`. Une répertoire de travail nommé *phase* est créé.

2. Remplir ce répertoire avec des fichiers de configuration

```
./Genrel.sh --clean-- config --dir=phase
```

3. Analyse de la structure (statistique...)

```
./scripts/proc.sh phase
```

Consulter les fichiers de sortie `proc.log` (ou `structure.log` pour une analyse très très détaillée). Le fichier `phase/stats.log` contient les statistiques, le répertoire `phase/corrs` contient des courbes de corrélation (au format `xmgrace`).

---

<sup>1</sup> Pour une utilisation dans le cadre de vos travaux, vous devez citer l'un des articles suivants:

A. Pedone, T. Charpentier, M.C. Mezziani, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 6054-6066  
T. Charpentier, P. Kroll, F. Mauri, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 7917-7929.

#### 4. Simulation des spectres RMN

```
./scripts/nmr.sh phase Si Na O
```

Les spectres simulés à 11.7T (voir les fichiers *phase/NMRSIM\*.xml* qui définissent les paramètres expérimentaux, champ magnétique, fréquence de rotation, ...) sont dans le répertoire *phase/NMRSIM/NUC/11.7T/\*.spe* (attention demander \*.spe dans xmgrace).

Iso : spectre MAS isotrope, MAS: spectre MAS à fréquence finie, STATIC: spectre sans rotation de l'échantillon.

Pour générer des contours (lisible par xmgrace) pour les spectres 2D (MQMAS, DAS), il faut taper la commande

```
./DoPlot.sh phase
```

Ce script a pour but de calculer les contours des spectres 2D à l'aide du programme gnuplot. Ensuite avec xmgrace (fichier *das-\*.dat* ou *mqmas-\*.dat*) il est possible de faire les figures. Des exemples sont données dans le répertoire *figures/vsilica* pour la silice vitreuse.

Pour une utilisation plus avancée, un ensemble de fichier d'aide est inclus dans le répertoire Howto.

### **4.1**