

Do ORCA ao VASP

Diferenças conceituais e práticas entre dois pacotes de estrutura eletrônica

Material de aula — Ilum / CNPEM

1. Por que mudar de pacote?

Vocês passaram várias aulas dominando o ORCA, e isso é uma base excelente. Conceitos como DFT, funcional de troca-correlação, conjunto de base, convergência SCF, otimização de geometria e análise de orbitais continuam sendo exatamente os mesmos — a física não muda. O que muda é o tipo de sistema para o qual cada pacote foi desenhado, e essa diferença de propósito molda absolutamente tudo: o formato dos arquivos, as palavras-chave, a maneira como representamos o sistema computacionalmente e até como pensamos sobre o problema.

O ORCA foi construído para resolver moléculas isoladas no vácuo. Quando vocês colocavam uma molécula de água em uma caixa imaginária com o ORCA, na prática a caixa nem existia: a molécula flutuava sozinha no espaço, e a função de onda decaía exponencialmente para zero longe dos átomos. Isso é perfeito para química molecular, mas é completamente inadequado para descrever, por exemplo, um cristal de silício: um cristal tem 10^{23} átomos arranjados periodicamente, e seria absurdo tentar tratar todos eles explicitamente.

O VASP resolve esse problema com uma abordagem totalmente diferente: condições periódicas de contorno. Em vez de simular 10^{23} átomos, simulamos uma célula unitária pequena e dizemos ao programa que ela se repete infinitamente nas três direções do espaço. Essa única decisão de design provoca uma cascata de consequências técnicas que vamos detalhar a seguir.

2. A diferença filosófica fundamental

2.1. ORCA: pensar como químico

O ORCA herda toda a tradição da química quântica molecular. Cada átomo carrega consigo um conjunto de funções gaussianas centradas em sua posição (a base atômica: 6-31G, def2-TZVP, cc-pVDZ, etc.). A função de onda total do sistema é construída como uma combinação linear dessas funções centradas nos átomos. Quanto maior e mais flexível a base, melhor a descrição — e maior o custo computacional.

Essa abordagem é natural para moléculas porque a densidade eletrônica está concentrada em torno dos núcleos. Como a base segue os átomos, ela é eficiente: você não desperdiça funções em regiões do espaço onde não há nada.

2.2. VASP: pensar como físico de matéria condensada

O VASP adota a perspectiva oposta. Como o sistema é periódico, faz mais sentido expandir a função de onda em ondas planas — funções da forma $e^{ik \cdot r}$ — que são naturalmente periódicas e não estão atreladas a nenhum átomo específico. A base preenche uniformemente todo o volume da célula unitária.

A consequência mais visível disso é que não escolhemos mais um conjunto de base com um nome como def2-TZVP. Em vez disso, controlamos a qualidade da expansão por um único parâmetro: a energia de corte ENCUT, dada em eV. Ondas planas com energia cinética acima desse limite são descartadas. Aumentar ENCUT é o equivalente direto a aumentar o tamanho da base no ORCA.

Outra consequência crucial: como ondas planas não são eficientes para descrever a densidade eletrônica oscilante próxima aos núcleos atômicos (onde os elétrons de caroço estão fortemente ligados), o VASP usa pseudopotenciais. Os elétrons de caroço são congelados e substituídos por um potencial efetivo, e apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente. No VASP moderno usamos o método PAW (Projector Augmented-Wave), que é a forma mais precisa de pseudopotencial disponível.

3. Comparação direta

A tabela abaixo resume as diferenças que vocês vão encontrar na prática:

Aspecto	ORCA	VASP
Sistemas-alvo	Moléculas isoladas, clusters, sistemas finitos	Sólidos cristalinos, superfícies, interfaces, bulk
Condições de contorno	Não periódicas (vácuo)	Periódicas (PBC) em 3D por padrão
Funções de base	Funções gaussianas centradas em átomos (def2-SVP, cc-pVTZ, etc.)	Ondas planas (plane waves) + pseudopotenciais PAW
Parâmetro de convergência	Tamanho da base (mais funções = mais preciso)	ENCUT (energia de corte das ondas planas, em eV)
Amostragem	Apenas o ponto Gamma (sistema finito)	Malha de pontos-k na zona de Brillouin (KPOINTS)
Tratamento dos elétrons de caroço	All-electron (todos os elétrons explícitos) ou ECPs opcionais	Sempre via pseudopotenciais PAW (POTCAR)
Métodos disponíveis	DFT, HF, MP2, CCSD(T), CASSCF, DLPNO, TD-DFT	DFT (GGA, meta-GGA, híbridos), DFT+U, GW, BSE, AIMD
Arquivo de entrada	Um único arquivo .inp com tudo (nível, base, geometria)	Quatro arquivos separados: INCAR, POSCAR, KPOINTS, POTCAR
Geometria	Coordenadas cartesianas dos átomos (Å)	Vetores de rede + coordenadas (diretas ou cartesianas)
Licença	Gratuita para uso acadêmico	Comercial paga
Paralelização típica	OpenMP + MPI, escala bem até ~dezenas de cores	MPI puro, escala bem a centenas de cores

4. A mudança mais visível: quatro arquivos em vez de um

No ORCA, vocês escreviam um único arquivo .inp contendo o método, a base, a geometria e quaisquer palavras-chave. Era prático para moléculas, mas ficaria confuso para sistemas periódicos. O VASP separa a entrada em quatro arquivos com nomes fixos (sem extensão), cada um com uma responsabilidade clara:

- **INCAR** — controla o cálculo: funcional, ENCUT, critérios de convergência, tipo de tarefa (SCF, relaxação, banda, etc.). É o equivalente das palavras-chave no topo do arquivo .inp do ORCA.
- **POSCAR** — descreve a estrutura: vetores da célula unitária, tipos de átomos, posições atômicas. É o equivalente do bloco * xyz ... * do ORCA, mas com a célula periódica.
- **KPOINTS** — define a malha de pontos-k usada para amostrar a zona de Brillouin. Não tem análogo no ORCA porque moléculas isoladas só precisam do ponto Gamma.
- **POTCAR** — contém os pseudopotenciais PAW de cada elemento. Não é editado manualmente: é gerado concatenando os arquivos POTCAR oficiais que vêm com a instalação do VASP.

Vamos detalhar a sintaxe de cada um deles no tutorial prático. Por enquanto, fixe a ideia: nenhum desses arquivos pode faltar, nenhum pode ter o nome trocado. Se faltar o KPOINTS, o VASP nem inicia. Se o POTCAR não estiver na ordem correta dos elementos do POSCAR, o cálculo vai rodar mas dar resultados completamente errados — atenção redobrada com esse ponto.

5. Conceitos novos que vocês precisam internalizar

5.1. Pontos-k e a zona de Brillouin

Como o sistema é periódico, os autoestados do hamiltoniano são funções de Bloch rotuladas por um vetor de onda k que vive na zona de Brillouin (a célula unitária do espaço recíproco). Em princípio, deveríamos integrar sobre toda a zona, o que é impossível na prática. A solução é discretizar: amostramos a zona em um número finito de pontos-k e fazemos a média ponderada das propriedades.

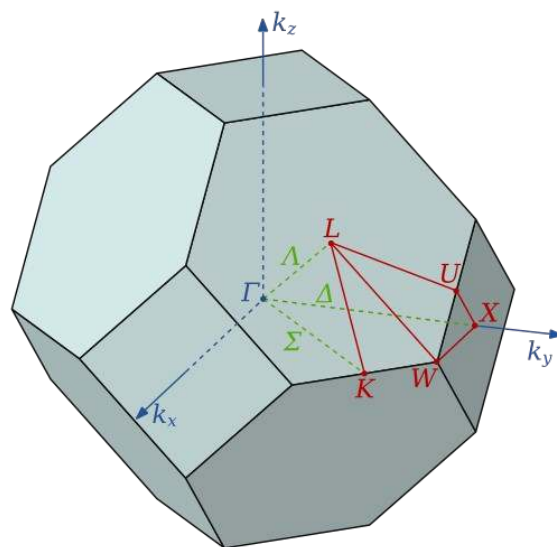


Figura 1: Primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada. Os pontos de alta simetria são mostrados.

A malha de pontos-k é, junto com ENCUT, o parâmetro mais importante de convergência em cálculos VASP. Malhas mais densas dão resultados mais precisos, mas mais caras. Para metais, precisamos de malhas muito densas (a superfície de Fermi exige); para semicondutores e isolantes, malhas mais esparsas já bastam. Para o silício bulk no exemplo deste tutorial, uma malha $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack é mais do que suficiente. Para ter certeza do quanto você precisa, o ideal é fazer uma convergência do número de pontos-k, ir aumentando e ver se a propriedade de interesse se altera, por exemplo, as forças atômicas, ou, a energia total.

5.2. ENCUT e a convergência da base

Sempre que vocês começarem a estudar um sistema novo, o primeiro teste deve ser convergir ENCUT: rodar a mesma estrutura com ENCUT = 300, 400, 500, 600 eV e verificar quando a energia total para de mudar (digamos, varia menos de 1 meV/átomo). O mesmo vale para a malha de pontos-k. Esses dois testes de convergência são obrigatórios e nunca devem ser pulados.

Uma regra prática útil: o POTCAR de cada elemento sugere um ENCUT mínimo (linha ENMAX no arquivo). Se nada for especificado no INCAR, o VASP usa o maior ENMAX entre os elementos presentes. Para produção, geralmente usamos $1.3 \times \text{ENMAX}$ por segurança.

5.3. Pseudopotenciais PAW

Diferentemente do ORCA, onde podemos escolher tratar todos os elétrons explicitamente, no VASP os elétrons de caroço estão sempre congelados dentro do POTCAR. Para cada elemento existem vários POTCARs disponíveis (por exemplo, para o silício: Si, Si_GW, Si_h, Si_sv). Eles diferem em quais elétrons são considerados de valência. Para cálculos padrão de estado fundamental, o POTCAR padrão (sem sufixo) costuma ser suficiente. Para cálculos GW ou para elementos com semi-core importante (como metais de transição), pode ser necessário um POTCAR com mais elétrons de valência.

6. O que continua igual

Apesar de toda essa mudança de aparência, é importante perceber que muito do que vocês aprenderam continua válido:

- A escolha do funcional de troca-correlação tem o mesmo significado físico. PBE no VASP é a mesma aproximação que PBE no ORCA. As limitações dos funcionais GGA, a vantagem dos híbridos para certos sistemas, a importância de testar diferentes funcionais — tudo isso se transfere diretamente.
- O ciclo SCF funciona da mesma forma. Vocês ainda verão a energia eletrônica convergindo a cada iteração, e os mesmos truques de convergência (mixing, smearing) continuam relevantes, apenas com nomes diferentes.
- Conceitos como otimização de geometria, frequências vibracionais, densidade de estados e estrutura eletrônica são os mesmos — o que muda é a forma de calcular e visualizar.
- Boas práticas de pesquisa não mudam: testar convergência, documentar parâmetros, manter os dados organizados e reproduzíveis.

No próximo material, vamos passar pelo tutorial prático completo: configurar e rodar um cálculo de silício bulk no cluster heisenberg.cnpem.br, analisar os resultados e entender cada saída do VASP.