

Metody ab initio w fizyce ciała stałego

Laboratorium 3

Gabriel Kuderowicz

19 listopada 2025

1 Cel

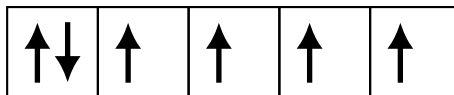
- Badanie związków magnetycznych na przykładzie żelaza.
- Porównanie potencjałów wymiennie-korelacyjnych typu GGA i LDA.
- Narysowanie gęstości stanów dla spinów w górę i w dół oraz struktury pasmowej z charakterem orbitalnym pasm.

2 Wprowadzenie

Żelazo krystalizuje w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (eksperymentalna stała sieci $a = 5.4169 a_B$). Patrząc na konfigurację elektronową Fe: [Ar] $3d^6 4s^2$ i regułę Hunda można obliczyć wartość spinowego momentu magnetycznego ze wzoru:

$$\mu = g\mu_B\sqrt{s(s+1)}, \quad (1)$$

gdzie dla elektronów czynnik Landego $g \approx 2$, a μ_B jest mangetonem Bohra. Fe ma 4 niesparowane elektrony, więc $s = 4 \times \frac{1}{2} = 2$ czyli teoretyczna wartość $\mu = 2\sqrt{6}\mu_B \approx 4.9\mu_B$.



Eksperymentalna wartość momentu magnetycznego wynosi $2.2 \mu_B$ na atom.

Skąd wynika ta różnica? W ciele stałym atomy oddziałują ze sobą, więc poziomy energetyczne będą inaczej ułożone niż dla izolowanego atomu. Niekoniecznie atomy żelaza w ciele stałym będą mieć 4 niesparowane elektrony na podpowłoce d. Układ poziomów energetycznych można zobaczyć na końcu pliku case.outputst. Poniżej jest przykład dla Fe na eksperymentalnej stałej sieci.

	E-up(Ry)	E-dn(Ry)	Occupancy	q/sphere	core-state
1S	-514.095044	-514.094279	1.00 1.00	1.0000	T
2S	-60.041560	-59.960082	1.00 1.00	1.0000	T
2P*	-51.735114	-51.674398	1.00 1.00	1.0000	T
2P	-50.818455	-50.755971	2.00 2.00	1.0000	T
3S	-6.799995	-6.610350	1.00 1.00	0.9994	T
3P*	-4.383762	-4.196663	1.00 1.00	0.9978	F
3P	-4.271030	-4.084851	2.00 2.00	0.9976	F
3D*	-0.475683	-0.307332	2.00 2.00	0.9184	F
3D	-0.464949	-0.297118	2.50 0.00	0.9267	F
4S	-0.376342	-0.307758	1.00 0.50	0.2942	F

Widać rozszczepienie poziomu 3d na dwa i w dodatku energie poziomów ze spinem w góre i w dół są różne. Kolumny z Occupancy są tylko poglądowe, bo prawdziwe obsadzenie można uzyskać całkując gęstość stanów. Charakterystyczną cechą stanów walencyjnych w metalach jest wyraźnie mniejsza od 1 część ładunku danej podpowłoki wewnątrz sfery, szczególnie stany typu s są silnie rozmyte.

3 Do zrobienia

3.1 Obliczenia niemagnetyczne

Kryterium Stonera pozwala stwierdzić czy związek ma tendencję do spontanicznego powstania ferromagnetyzmu. Dane jest ono wzorem

$$I * N(E_F) > 1, \quad (2)$$

gdzie I jest czynnikiem Stonera ($I \approx 0.4$ eV dla Fe), a $N(E_F)$ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego z obliczeń niemagnetycznych. Korzystne obniżenie $N(E_F)$ może nastąpić przez zniesienie degeneracji spinowej.

Gęstość stanów bez polaryzacji spinowej policzymy korzystając z przygotowanego pliku Fe.struct z eksperymentalną stałą sieci z folderu /home/magazyn/fcs_przyklady, odrzucamy zaproponowane promienie RMT (litera d), siatka \mathbf{k} 12^3 do scf i 24^3 do gęstości stanów, potencjał GGA. Jeżeli wyniki w pliku case.dos1ev skończą się przed E_F , to trzeba zwiększyć zakres energii w pliku case.in1 (zob. punkt 3.4) i powtórzyć x lapw1, x lapw2 -qtl i x tetra.

3.2 Optymalizacja struktury z funkcjonalami wymiennie-korelacyjnymi GGA i LDA

Tworzymy dwa foldery, na przykład relax-gga i relax-lda, i kopiujemy do nich przygotowany plik Fe.struct. Inicjalizujemy obliczenia po kolei w obu folderach, i odrzucamy zaproponowane promienie RMT (litera d). Wybieramy odpowiedni funkcjonal wymiennie-korelacyjny, siatkę \mathbf{k} 12^3 i na koniec obliczenia z polaryzacją spinową, ale bez obliczeń antyferromagnetycznych. Reszta parametrów domyślnie.

Obliczenia z polaryzacją spinową uruchamiamy wywołując

```
nohup runsp_lapw -cc 0.001 &
```

przy czym dodaliśmy flagę z dodatkowym kryterium zbieżności ładunku. Po ich zakończeniu (ok. 3min) zapisujemy wyniki w folderze **save_lapw -d scf**.

Następnie przygotowujemy skrypty do optymalizacji za pomocą **x optimize**. Wybieramy zmiany objętości -12%, -6%, 0%, 6%, 12%. Należy zmienić wiersz z **run_lapw -ec 0.0001** na **runsp_lapw -ec 0.0001 -cc 0.001**. Podobnie jak na wcześniejszych ćwiczeniach wyznaczamy optymalne stałe sieci z funkcjonalami GGA i LDA. W komórce bcc stałą sieci z objętości komórki prymitywnej przelicza się ze wzoru $a = (2V_0)^{1/3}$.

3.3 Cykl samouzgodniony i zbieżność momentu magnetycznego

Stwórzmy nowe foldery dos w relax-gga i relax-lda i skopiujmy do nich pliki .struct, w których następnie wstawiamy nowe stałe sieci. Wykonajmy inicjalizacje jak wcześniej i puśćmy cykl samouzgodniony (tym razem z bardziej uzbieżnioną gęstością ładunku - z flagą -cc 0.0001).

Informacje o spinowym momencie magnetycznym po kolejnych iteracjach można wyciągnąć z wierszy z :MMTOT

```
grep :MMTOT *scf > mm.dat
```

Na koniec zapiszmy wyniki w folderze **save_lapw -d scf**.

Który potencjał wymiennie-korelacyjny dał wartość bliższą eksperymentalnej?

3.4 Gęstość stanów

Korzystając z `x kgen` zwiększamy siatkę `k` do 24^3 . W obliczeniach dosu może pojawić się problem za małego domyślnego zakresu energii, więc można go zwiększyć w pliku `case.in1` w ostatnim wierszu z `K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 1.5 33 emin / de (emax=Ef+de) / nband`. Domyślną wartość `de=1.5` zwiększy do `2.0`. Następnie należy wywołać polecenia po kolei dla dwóch kierunków spinu

```
x lapw1 -up
x lapw1 -dn
x lapw2 -up -qtl
x lapw2 -dn -qtl
```

Za pomocą `configure_int_lapw` tworzymy plik wskazujący jakie stany narysować i wybieramy `total, 1` (Fe jest jedynym atomem i dla niego `tot,s,p,d,d-eg,d-t2g`). Na koniec należy wywołać

```
x tetra -up
x tetra -dn
```

Wyniki można narysować na jednym rysunku z górnym panelem dla spinu do góry i dolnym panelem z odwróconą osią `y` dla spinu w dół.

W plikach `case.outputtup` i `case.outputtdn` znajdują się gęstości stanów i obsadzenie orbitali (jako całka z tych dosów). Należy znaleźć wiersz z energią Fermiego i na rysunku poniżej jest przykład jak czytać kolejne kolumny.

1. E _F (Ry)	2. tot DOS (1/Ry)	3. tot charge (e)	4. DOS Fe (1/Ry)	5. charge Fe (e)	6. DOS s (1/Ry)	7. charge s (e)	
0.62400	10.62	5.0854	10.24	4.5170	0.11	0.1848	
8. DOS p (1/Ry)	9. charge p (e)	10. DOS d (1/Ry)	11. charge d (e)	12. DOS deg (1/Ry)	13. charge (e)	15 DOS dtg (1/Ry)	16. charge (e)
0.25	0.1736	9.85	4.1410	0.98	1.7546	8.88	2.3864

Jakie jest obsadzenie orbitalu `d` ze spinem `up`, a jakie ze spinem `dn`? Jakie jest obsadzenie `d-eg`, a jakie `d-t2g`?

3.5 Struktura pasmowa z charakterem orbitalnym

Wybermy dowolną 5-punktową ścieżkę `xcrysden -wien_kpath .` (niech przechodzi przez środek BZ, czyli punkt Γ), dajemy łącznie 250 punktów i pamiętamy, by zapisać pod nazwą `bands.klist_band`. Wykonujemy sekwencję:

```
x lapw1 -band -up
x lapw1 -band -dn
```

Ponadto, jeśli jesteśmy zainteresowani charakterem orbitalnym pasm, musimy go uzyskać. W tym celu

```
x lapw2 -band -qtl -up
x lapw2 -band -qtl -dn
```

Następnie kopiujemy szablon pliku do rysowania pasm `/home/magazyn/fcs_przyklady/template.insp` i podstawiamy tam naszą energię Fermiego (`grep :FER *scf2*`). Jeśli nadal jesteśmy zainteresowani orbitalnym charakterem pasm, musimy w tym pliku również zmienić `jatom` na `1` i `jcol` na tę, którą chcemy (zgodnie z plikiem `case.qtlup` lub `case.qtldn`). Jeśli np. chcemy `d-eg`, będzie to 5. kolumna. Możemy też zmniejszyć ostatnią liczbę z `0.2` do `0.1`, która kontroluje rozmiar punktów przedstawiających charakter orbitalny oraz zakres energii do rysowania. Następnie

```
x spaghetti -up
x spaghetti -dn
```

a wyniką będą w bands.spaghettidn_ps i bands.spaghettiup_ps.

Który (t2g czy eg) orbital daje wkład do bardziej wypłaszczonego pasm przy energii Fermiego? Jak to się przekłada na DOS na poziomie Fermiego?

4 Sprawozdanie

Sprawozdanie w formacie pdf proszę przysyłać na teamsach.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Krótki wstęp, w którym będzie cel wykonanych obliczeń. Proszę krótko opisać czym jest potencjał wymiennie-korelacyjny i co charakteryzuje LDA i GGA.
2. Sekcję szczegóły obliczeniowe, w której będzie zawarte:
 - Użyte oprogramowanie do obliczeń DFT i jednym zdaniem na jakiej metodzie bazuje.
 - Użyte parametry do obliczeń (zrelaksowane stałe sieci dla danych potencjałów wymiennie-korelacyjnych, promień sfery RMT, rozmiar siatki punktów \mathbf{k} do cyklu SCF i rozmiar siatki do gęstości stanów).
3. Sekcję wyniki, w której będzie zawarte:
 - Rysunek całkowitej gęstości stanów w przypadku niemagnetycznym. Czy kryterium Stonera jest spełnione, a jeżeli tak to co to oznacza.
 - Rysunki momentu magnetycznego w funkcji iteracji cyklu samouzgodnionego i ostateczne wartości. Który potencjał wymiennie-korelacyjny dał wynik bliższy eksperymentowi?
 - Rysunki elektronicznej gęstości stanów z rozróżnieniem spinów w górę i w dół z podziałem na dosy parcjalne (total, Fe-tot, s, p, d, d-eg, d-t2g). Proszę porównać całkowite dosy z GGA i LDA. Ile wynoszą całkowite $N(E_F)$ dla spinów w górę i w dół?
 - 4 rysunki pasm elektronowych z zaznaczonym charakterem orbitalnym d-eg i d-t2g dla spinów up i dn (tylko z GGA).
4. Krótkie podsumowanie, w którym napisać co udało się zrobić i jaki jest wynik pracy.