

# Metody ab initio w fizyce ciała stałego

## Laboratorium 4

Gabriel Kuderowicz

3 grudnia 2025

## 1 Cel

- Zapoznanie się z pakietem Quantum Espresso.
- Wyznaczenie struktury pasmowej, gęstości stanów, powierzchni Fermiego i mapy gęstości elektronowej Al.

## 2 Wprowadzenie

### 2.1 Informacje ogólne

Quantum Espresso to kod umożliwiający obliczanie własności materiałów metodą fal płaskich i pseudopotencjałów. Jest typu Open Source, więc można go dowolnie modyfikować i tworzyć nowe oprogramowanie na jego podstawie.

Strona główna quantum espresso: [tutaj](#)

Wszystkie tagi używane w plikach wejściowych są objaśnione na stronie [pod tym linkiem](#).

W szczególności będą nas interesować:

- [pw.x](#) (do obliczeń cyklu SCF oraz energii potrzebnych do DOS i pasm),
- [pp.x](#) (do post-processingu, jak np. obliczanie gęstości ładunku),
- [projwfc.x](#) (do rzutowania funkcji falowych na atomowe - do obliczeń parcjalnego DOS)
- [dos.x](#) (do obliczania DOS) oraz [bands.x](#) (do obliczania pasm)
- [ph.x](#) (do obliczania fononów i oddziaływania elektron-fonon)
- [q2r.x](#) (do obliczania macierzy stałych siłowych) i [matdyn.x](#) (do obliczania fononowego DOS i relacji dyspersji)

W razie problemów, pomocy można szukać na [tym forum](#).

### 2.2 Pseudopotencjał

Każdy pierwiastek ma swój pseudopotencjał, który określa właściwości jego rdzenia atomowego. Trzy główne typy pseudopotencjałów, jakich się używa, to:

- paw (projector augmented wave)
- us (ultrasoft)

- normconserving

Różnią się one traktowaniem elektronów rdzeniowych i nie ma uniwersalnej metody, wskazującej który jest najlepszy. Zawsze przed obliczeniami warto spróbować wszystkich.

Ponadto pseudopotencjały różnią się potencjałem wymiennie-korelacyjnym, przy czym najczęściej używamy PBE (oprócz tego są np. PBEsol, PZ (LDA)).

Pseudopotencjały dzielimy na skalar-relatywistyczne (o nazwie XX.YY.UPF) i relatywistyczne (XX.rel-YY.UPF)

Bazy pseudopotencjałów znajdują się [pod tym linkiem](#).

Najczęściej używamy pseudopotencjałów z [PSlibrary](#), ponieważ są one dedykowane Quantum Espresso.

## 2.3 Pliki wejściowe

Pliki wejściowe do programów z Quantum Espresso mają parametry pogrupowane w listach. Przykładowy plik wejściowy do programu pw.x wraz z komentarzami w pliku (oznaczonymi wykrzyknikiem)

```
&control
  calculation="scf",                ! typ obliczeń
  prefix="al",                      ! wybrana nazwa plików wyjściowych
  pseudo_dir="/home/software/pseudo/pslibrary.1.0.0/pbe/PSEUDOPOTENTIALS",
  outdir="tmp"                      ! folder, w którym będą pliki do obliczeń
/
&system
 ibrav=2,                          ! typ sieci Bravais, 2 oznacza fcc
  cellldm(1)=7.6324704012,          ! stała sieci (w a_B)
  nat=1,                            ! liczba atomów w komórce prymitywnej
  ntyp=1,                           ! liczba rodzajów atomów
  ecutwfc = 40,                    ! energia odcięcia (w Ry) w rozwinięciu funkcji falowej
  ecutrho = 400,                   ! energia odcięcia (w Ry) w rozwinięciu gęstości ładunku
  occupations="smearing",          ! metoda liczenia całek z deltą
  smearing="mv", degauss=0.02      ! typ smearingu i rozmycie (w Ry)
/
&electrons
  conv_thr=1.0d-9                   ! próg zbieżności energii całkowitej
  mixing_beta=0.7                   ! parametr mieszania potencjału w iteracji
/
ATOMIC_SPECIES
  Al 26.98 Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF ! masa i nazwa pliku pseudopotencjału
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Al 0.0 0.0 0.0                    ! pozycje atomu we wsp. krystalicznych
K_POINTS automatic
  12 12 12 0 0 0                    ! rozmiar siatki k
```

Rysunek 1: Plik wejściowy do obliczeń SCF.

## 2.4 Wizualizacja struktury

Możemy podejrzeć strukturę zapisaną w pliku wejściowym do pw.x (tutaj nazywa się scf.in) na przykład w XCrysDenie

```
xcrysden --pwi scf.in
```

## 2.5 Wywoływanie programów

Na serwerze jest kilka skompilowanych wersji Quantum Espresso i my skorzystamy z wersji `qe-6.6`. Programy znajdują się w folderze `/home/software/qe-6.6/bin/`. Przykładowo mając plik wejściowy o nazwie `scf.in`, w którym wpisaliśmy `calculation="scf"`, możemy uruchomić obliczenia cyklu SCF:

```
nohup /home/software/qe-6.6/bin/pw.x < scf.in > scf.out
```

Tutaj plik wyjściowy nazwaliśmy `scf.out`.

Ponadto można puścić obliczenia równoległe korzystając z `mpirun`. Opcja `-np 3` w poniższej komendzie oznacza zrównoleglenie na 3 procesorach.

```
nohup mpirun -np 3 /home/software/qe-6.6/bin/pw.x < scf.in > scf.out
```

## 3 Do zrobienia

Przykładowe pliki wejściowe z komentarzami znajdują się w folderze `/home/magazyn/fcs_przyklady`.

### 3.1 Relaksacja

Zacniemy od optymalizacji struktury, którą wykona program `pw.x`. W tym celu należy wybrać typ `calculation="vc-relax"` (`vc` jest od `variable cell`), który jednocześnie szuka nowych stałych sieci i pozycji atomowych. Do pliku na rys.1 należy jeszcze dodać dwa bloki (wybieramy algorytm optymalizacji BFGS).

```
&IONS
  ion_dynamics="bfgs"      ! algorytm optymalizacja komorki
/
&CELL
  cell_dynamics="bfgs",    ! algorytm optymalizacja komorki
  press_conv_thr=0.1
/
```

Przygotowany plik ma nazwę `Al_relax.in` a obliczenia uruchamiamy wywołując

```
nohup /home/software/qe-6.6/bin/pw.x < Al_relax.in > Al_relax.out &
```

Zoptymalizowaną strukturę znajdziemy wyszukując w pliku `Al_relax.out` "End of BFGS Geometry Optimization". Pozycja jedyne atomu Al się nie zmieniła, ale stała sieci już tak.

```
1721 End of BFGS Geometry Optimization
1722
1723 Final enthalpy = -39.5032729335 Ry
1724
1725 File tmp/al.bfgs deleted, as requested
1726 Begin final coordinates
1727 new unit-cell volume = 111.51407 a.u.^3 ( 16.52468 Ang^3 )
1728 density = 2.71118 g/cm^3
1729
1730 CELL PARAMETERS (alat= 7.63247040) ← stała sieci przed
1731 -0.500535357 0.000000000 0.500535357 ← optymalizacją
1732 0.000000000 0.500535357 0.500535357 ← wektory sieci
1733 -0.500535357 0.500535357 0.000000000 ← po optymalizacji
1734
1735 ATOMIC POSITIONS (crystal)
1736 Al 0.000000000 0.000000000 0.000000000
1737 End final coordinates
1738
```

Nową stałą sieci trzeba wyliczyć z nowych wektorów, które są w jednostkach starej stałej sieci. W opisie parametru `ibrav` na rysunku poniżej widać, że wektory sieci są zapisane jako  $(a/2)$ , więc ostatecznie nową stałą sieci oblicza się (PRZYKŁAD NA MOICH WARTOŚCIACH) jako  $0.500535357 * 2 * 7.63247040 a_B = 7.640642592911865 a_B$ .

```

ibrav      structure                celldm(2)-celldm(6)
                                or: b,c,cosbc,cosac,cosab
0          free
  crystal axis provided in input: see card CELL\_PARAMETERS

1          cubic P (sc)
  v1 = a(1,0,0), v2 = a(0,1,0), v3 = a(0,0,1)

2          cubic F (fcc)
  v1 = (a/2)(-1,0,1), v2 = (a/2)(0,1,1), v3 = (a/2)(-1,1,0)

3          cubic I (bcc)
  v1 = (a/2)(1,1,1), v2 = (a/2)(-1,1,1), v3 = (a/2)(-1,-1,1)

```

## 3.2 Cykl SCF, DOS i powierzchnia Fermiego

Do obliczeń DOS będziemy potrzebować 4 pliki (obliczenia scf, nscf na gęstszej siatce, dos i projected dos). Przykładowy plik do cyklu SCF ze zrelaksowaną stałą sieci nazywa się Al\_scf.in. Drugi plik do obliczeń nscf jest na rys.2 i niewiele się różni od tego do scf (zagęszczona siatka do DOS i metoda tetraedrów zamiast smearingu)

```

&control
  calculation="nscf",
  prefix="al",
  pseudo_dir="/home/software/pseudo/pslibrary.1.0.0/pbe/PSEUDOPOTENTIALS",
  outdir="tmp"
/
&system
  ibrav=2,
  celldm(1)=7.6324704012,
  nat=1,
  ntyp=1,
  ecutwfc = 40,
  ecutrho = 400,
  occupations="tetrahedra_opt",
/
&electrons
  conv_thr=1.0d-9
  mixing_beta=0.7
/
ATOMIC_SPECIES
  Al 26.98 Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Al 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
  24 24 24 0 0 0

```

Rysunek 2: Plik wejściowy do obliczeń NSCF.

Całkowitą gęstość stanów liczy się programem dos.x i plik wejściowy jest przedstawiony na rys.3 Na koniec plik do DOS parcjalnego (program projwfc.x) na rys.4

DOS nie mają przesuniętej energii Fermiego do  $E = 0$ , ale wartość  $E_F$  można znaleźć na początku pliku z DOS całkowitym lub w outpucie obliczeń nscf (dokładniejsza wartość niż w scf, bo do nscf daliśmy gęstszą siatkę). Do obliczenia powierzchni Fermiego potrzeba krótkiego pliku z rys.5.

```
&dos
  prefix="al",
  outdir="tmp",
  fildos="al.dos",           ! output
  Emin=-4.0, Emax=11.0, DeltaE=0.01      ! zakres energii i krok (w eV)
/
```

Rysunek 3: Plik wejściowy do obliczeń całkowitego DOS.

```
&projwfc
  prefix="al",
  outdir="tmp",
  filpdos="al.dos",
  Emin=-4.0, Emax=11.0, DeltaE=0.01
/
```

Rysunek 4: Plik wejściowy do obliczeń parcjalnego DOS.

```
&fermi
  outdir="tmp",
  prefix="al"
/
```

Rysunek 5: Plik wejściowy do obliczeń powierzchni Fermiego.

Zamiast puszczać ręcznie po kolei wszystkie programy, wygodniej jest zrobić skrypt, który sam je wywoła. Przyjmując nazwy Al\_scf.in, Al\_nscf.in, Al\_dos.in, Al\_pdos.in, Al\_fs.in można zrobić skrypt (na przykład nazwany dos.sh). Wywołuje się go wpisując **nohup dos.sh &**. Jeżeli pojawi się błąd (nohup: failed to run command 'dos.sh': Permission denied), to trzeba nadać skryptowi pozwolenie za pomocą **chmod 755 dos.sh**

```
#!/bin/bash

/home/software/qe-6.6/bin/pw.x < Al_scf.in > Al_scf.out
/home/software/qe-6.6/bin/pw.x < Al_nscf.in > Al_nscf.out
/home/software/qe-6.6/bin/dos.x < Al_dos.in > Al_dos.out
/home/software/qe-6.6/bin/projwfc.x < Al_pdos.in > Al_pdos.out
/home/software/qe-6.6/bin/fs.x < Al_fs.in > Al_fs.out
```

Rysunek 6: Skrypt basha do wykonania obliczeń DOS.

Opis plików wyjściowych (proszę zwrócić uwagę na wpisane wcześniej prefixy i fildos, filpdos)

- al.dos - całkowity dos
- al.dos.pdos\_atm#1(Al)\_wfc#1(s) - dos rzutowany na orbital s
- al.dos.pdos\_atm#1(Al)\_wfc#2(p) - dos rzutowany na orbital p (kolumna ldos)
- al\_fs.bxsf - powierzchnia Fermiego

Powierzchnię Fermiego można zobaczyć za pomocą

```
xcrysden --bxsf al_fs.bxsf
```

### 3.3 Mapa gęstości elektronowej

Można też narysować gęstość elektronową w płaszczyźnie. Przykładowy plik znajduje się na rys.7 i obliczenia wywołuje się:

```
/home/software/qe-6.6/bin/pp.x < Al_rho.in > Al_rho.out
```

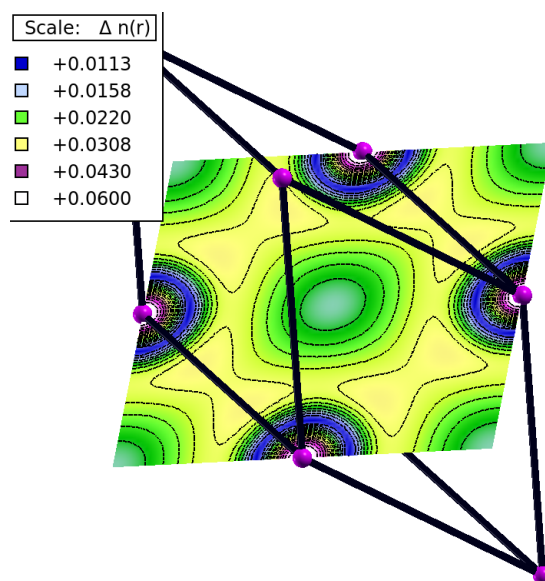
```
&inputpp
  prefix = "al"
  outdir = "tmp"
  filplot = "alcharge"
  plot_num = 0
/
&plot
  nfile = 1
  filepp(1) = "alcharge"
  weight(1) = 1.0
  iflag = 2
  output_format = 3
  fileout = "al_rho.xsf"
  e1(1) = 1.0, e1(2) = 0.0, e1(3) = 0.0,
  e2(1) = 0.0, e2(2) = 1.0, e2(3) = 0.0,
  x0(1) = -1.0, x0(2) = 0.0, x0(3) = 0.5
  nx=75, ny=75
/
```

Rysunek 7: Plik wejściowy do wyznaczenia mapy gęstości elektronowej.

Można ją odtworzyć w XCrysDenie

```
xcrysden --xsf al_rho.xsf
```

i następnie wybiera się z listy na górze okna **Tools** → **Data Grid** → **Ok** → **Submit**. Warto zmienić skalę na logarytmiczną i dodać legendę (display thermometer). Efekt zmian będzie widoczny po ponownym wciśnięciu Submit.



### 3.4 Struktura pasmowa

Pasma liczy się w dwóch krokach. Najpierw w `pw.x` wartości własne  $E(\mathbf{k})$  na zadanej ścieżce, plik wejściowy na rys.8. Strukturę pasmową ostatecznie tworzy się w `bands.x`, plik wejściowy na rys.9. W tym celu trzeba wywołać

```
/home/software/qe-6.6/bin/pw.x < Al_bands1.in > Al_bands1.out
/home/software/qe-6.6/bin/bands.x < Al_bands2.in > Al_bands2.out
```

Pasma można narysować na przykład w gnuplocie (`plot "al_bands.dat.gnu" u 1:2 w l`).

```
&control
  calculation="bands",
  prefix="al",
  pseudo_dir="/home/software/pseudo/pslibrary.1.0.0/pbe/PSEUDOPOTENTIALS",
  outdir="tmp"
/
&system
 ibrav=2,
cellldm(1)=7.640642592911865,
nat=1,
ntyp=1,
ecutwfc = 40,
ecutrho = 400,
occupations="smearing",
smearing="mv", degauss=0.02
/
&electrons
  conv_thr=1.0d-9
  mixing_beta=0.7
/
ATOMIC_SPECIES
  Al 26.98 Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Al 0.0 0.0 0.0
K_POINTS crystal_b
  6
  K 50
  gG 50
  L 50
  X 50
  gG 50
  W 50
! crystal_b pozwala odczytac litery
! ile pkt. wysokiej symetrii
! wyznaczenie pasm między kolejnymi punktami k
! po 50 punktów k na odcinek
```

Rysunek 8: Plik wejściowy do obliczenia  $E(\mathbf{k})$  do pasm.

```
&bands
  prefix="al", outdir="tmp", filband="al_bands.dat", lsym=.true.
/
```

Rysunek 9: Plik wejściowy do wygenerowania pliku z pasmami.

## 4 Sprawozdanie

Sprawozdanie w formacie pdf proszę przesyłać na teamsach.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Krótki wstęp, w którym będzie cel wykonanych obliczeń. Proszę opisać metodę pseudopotencjałów.
2. Sekcję szczegóły obliczeniowe, w której będzie zawarte:
  - Użyte oprogramowanie do obliczeń DFT.
  - Jaki wybraliśmy pseudopotencjał i funkcjonal wymiennie-korelacyjny.
  - Jakiej użyliśmy siatki k do obliczeń SCF oraz do DOS i powierzchni Fermiego.
3. Sekcję wyniki, w której będzie zawarte:
  - Zoptymalizowana stała sieci, której użyliśmy w obliczeniach.
  - Rysunek gęstości stanów z wkładami od orbitali s i p. Jaka jest wartość  $N(E_F)$  i który orbital daje główny wkład do  $N(E_F)$ ?
  - Rysunek struktury pasmowej.
  - Rysunek powierzchni Fermiego.
  - Rysunek gęstości elektronowej.
4. Krótkie podsumowanie, w którym napisać co udało się zrobić i jaki jest wynik pracy.