

# Metody ab initio w fizyce ciała stałego

## Laboratorium 5

Gabriel Kuderowicz

10 grudnia 2025

### 1 Cel

- Obliczenie struktury elektronowej półprzewodnika Si oraz jego struktury fononowej za pomocą metody DFPT zaimplementowanej w Quantum Espresso.
- Obliczenie koloru materiału.
- Obliczenie średniej częstości fononowej.

### 2 Wprowadzenie

#### 2.1 Drgania sieci krystalicznej

W dotychczasowych ćwiczeniach zakładaliśmy, że sieć krystaliczna jest nieruchoma i tylko wnosi wkład do potencjału, w którym poruszają się elektrony. Jest to całkiem dobre przybliżenie nawet w niezerowych temperaturach, ponieważ skala energii kilku eV jest o wiele większa niż energia drgań sieci rzędu meV. Oczywiście wiele własności jest bezpośrednio związanych z drganiami sieci, na przykład pojemność cieplna, przewodnictwo cieplne czy sprzężenie elektron-fonon prowadzące do konwencjonalnego nadprzewodnictwa, dlatego je też chcemy policzyć. W kryształach wprowadza się pojęcie fonon, czyli kwant drgań sieci, który jest kwazicząstką o spinie całkowitym i reprezentuje kolektywny ruch atomów. Dobrym skojarzeniem jest model mas połączonych sprężynami, który można rozwiązać za pomocą równań Newtona. Atomy drgają wokół położenia równowagi a siła działająca na nie jest proporcjonalna do wychylenia w przybliżeniu harmonicznym. Istnieją dwie główne metody rozwiązania tego problemu, bezpośrednia i perturbacyjna. W metodzie bezpośredniej tworzy się superkomórki zawierające wiele komórek prymitywnych i bezpośrednio oblicza się siłę działającą na atomy przy kolejnych wychyleniach pojedynczego atomu. Energię potencjalną rozwija się w szereg wokół położenia równowagi, a siłę liczy się z definicji pochodnej energii potencjalnej po wychyleniu. Natomiast metoda perturbacyjna polega na obliczeniu liniowej odpowiedzi gęstości elektronowej na zaburzenie wprowadzone przesunięciem atomu, co wynika z wykorzystania bardziej złożonych analitycznych przekształceń. Zyskiem z trudniejszych pochodnych i całek jest prowadzenie obliczeń w komórce prymitywnej.

W Quantum Espresso jest zaimplementowana perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości (DFPT), opisana w publikacji [Baroni et al.](#) Najpierw oblicza się macierze dynamicznych metodą perturbacyjną (ph.x) i transformuje je do przestrzeni rzeczywistej żeby uzyskać macierze stałych siłowych (q2r.x). Potem oblicza się transformację Fouriera, aby znaleźć macierze dynamiczne na gęstszej siatce punktów  $q$  (by policzyć DOS) lub wzdłuż wybranych kierunków (by policzyć relację dyspersji) (matdyn.x).

## 2.2 Si

Krzem krystalizuje w strukturze regularnej typu diamentu, która składa się z dwóch przekrywających się podsięci fcc, przesuniętych o  $1/4$  głównej przekątnej.

Skorzystamy z pseudopotencjału typu normconserving, ponieważ tylko dla nich zaimplementowano obliczenia tensora dielektrycznego w programie epsilon.x, który jest potrzebny do obliczenia koloru materiału. Pseudopotencjały normconserving weźmiemy z biblioteki SG15 ONCV (dostępne ze [strony](#) pod [tym linkiem](#)). Pseudopotencjały na serwerze 172.20.207.115 znajdują się w `/home/software/pseudo/pseudo_ONCV`.

## 3 Do zrobienia

Przykładowe pliki wejściowe **Si\_scf.in** z komentarzami znajdują się w folderze `/home/magazyn/fcs-przyklady`. Proszę podejrzeć plik w xcrysdenie, rysunek struktury będzie do sprawozdania.

W pliku jest `occupations="fixed"` zamiast `smearing`, ponieważ w izolatorze nie powinno się stosować metody rozmycia w obliczeniach SCF. W dodatku należy podać liczbę pasm za pomocą `nbnd=8`. Domyślnie dla izolatorów są uwzględniane tylko pasma walencyjne i trzeba zwiększyć ich liczbę, żeby zobaczyć pasma przewodnictwa. Natomiast w metalach domyślne obliczenia prowadzone są przy kilku więcej pasmach niż ich minimalnej liczbie do zmieszczenia wszystkich elektronów, dlatego w Al było je widać bez potrzeby modyfikacji tego parametru. Tę liczbę można sprawdzić w outpucie obliczeń w pw.x za pomocą `grep "number of Kohn-Sham states" Si_scf.out`. W obliczeniach nierelatywistycznych i bez polaryzacji spinowej jeden stan Kohna-Shama może być obsadzony przez dwa elektrony (spin w górę i w dół).

### 3.1 Relaksacja

Zacniemy od optymalizacji komórki, która jest szczególnie ważna do obliczeń struktury fononowej. Skopiujmy plik do obliczeń SCF `cp Si_scf.in Si_relax.in`, żeby stworzyć plik do relaksacji. W nowym pliku należy wybrać typ `calculation="vc-relax"` (vc jest od variable cell), który jednocześnie szuka nowych stałych sieci i pozycji atomowych. Do pliku należy jeszcze dodać dwa bloki (wybieramy algorytm optymalizacji BFGS).

```
&IONS
  ion_dynamics="bfgs"
/
&CELL
  cell_dynamics="bfgs",
  press_conv_thr=0.1
/
```

Wykonajmy obliczenia

```
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_relax.in > Si_relax.out &
```

### 3.2 Cykl SCF i przerwa energetyczna

Wstawmy zoptymalizowaną stałą sieci w pliku do obliczeń cyklu samouzgodnionego i wywołajmy

```
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_scf.in > Si_scf.out &
```

Obliczenia są zrównoleglone na 2 procesorach (mpirun z flagą -np), ponieważ będzie nam to potrzebne do przyspieszenia obliczeń fononów, które są długotrwałe.

W izolatorach nie ma określonej energii Fermiego i zamiast tego można zobaczyć energię ostatniego zajętego stanu i energię pierwszego pustego stanu wyszukując w outpucie

```
grep "highest occupied" Si_scf.out
```

Przerwa pasmowa jest równa różnicy tych energii. Jaka jest wartość wyznaczonej przerwy w porównaniu do eksperymentalnej wartości równej 1.17 eV (w temperaturach bliskich 0K)?

### 3.3 DOS i pasma

Pliki pseudopotencjały SG15 ONCV nie zawierają orbitali atomowych, więc możemy obliczyć tylko całkowity DOS. Stwórzmy plik do obliczenia wartości własnych do DOS na gęstszej siatce **cp Si\_scf.in Si\_nscf.in**. Zmieniamy w nim typ obliczeń na **calculation="nscf"** i siatkę **k** na  $30^3$ .

Następnie stwórzmy plik **Si\_dos.in** do dos.x i wpiszmy w nim

```
&dos
prefix="si",
outdir="tmp",
fildos="si.dos",
Emin=-8.0, Emax=11.0, DeltaE=0.02
degauss = 0.01
/
```

Metoda tetraedrów nie jest zaimplementowana z pseudopotencjałami normconsering. Pojawia się parametr degauss potrzebny do wygładzenia DOS. Bez rozmycia DOS byłby nieczytelny, bo składałby się z grzebień ostrych pików (definicja sumy delt Diraca, ale na skończonej liczbie punktów k).

Stwórzmy plik do obliczenia wartości własnych do pasm **cp Si\_scf.in Si\_bands1.in**. Zmieniamy w nim typ obliczeń na **calculation="bands"**, i liniijkę z **K\_POINTS** na **K\_POINTS crystal b** oraz proszę wybrać ścieżkę do pasm między punktami wysokiej symetrii (spośród gG X L W K U). W ścieżce powinny się znaleźć obok siebie punkty gG i X.

Drugi plik **Si\_bands2.in** do rysowania pasm będzie zawierać

```
&bands
prefix="si", outdir="tmp", filband="si_bands.dat", lsym=.true.
/
```

Stworzmy skrypt **dos.sh** z komendami

```
#!/bin/bash

#mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_scf.in > Si_scf.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_nscf.in > Si_nscf.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/dos.x < Si_dos.in > Si_dos.out

mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_bands1.in > Si_bands1.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/bands.x < Si_bands2.in > Si_bands2.out
```

i nadajmy mu pozwolenia **chmod 755 dos.sh**, a następnie uruchamiamy go **nohup dos.sh &** Obliczenia SCF zrobiliśmy wcześniej, więc są zakomentowane.

Wyniki można podejrzeć na przykład w gnuplocie - wpisać **gnuplot** w terminalu, a następnie narysować DOS

```
plot "si.dos" using 1:2 with lines notitle
```

lub w skrócie

```
plot "si.dos" u 1:2 w l notitle
```

Podobnie można podejrzeć pasma

```
plot "si_bands.dat.gnu" u 1:2 w l notitle
```

Czy Si ma przerwę prostą (direct) czy skośną (indirect)?

### 3.4 Ciekawostka - kolor materiału

Kolor można policzyć z zasad pierwszych na przykład za pomocą programu [ColorWorkflow](#).

Stwórzmy nowy folder `mkdir color` i skopiujmy do niego pliki `cp Si_scf.in Si_nscf.in color` i przejdźmy do niego. Zmieniamy prefix w obu plikach `prefix="aiida"`, gdyż skorzystamy z gotowego programu do analizowania wyników, w którym taki prefix jest oczekiwany.

Potrzebujemy policzyć energie we wszystkich punktach  $\mathbf{k}$ , bez redukcji przez symetrie, więc musimy dopisać dwie linijki do pliku `Si_nscf.in`

```
noinv = .true.  
nosym = .true.
```

Poza tym zmniejszymy siatkę  $\mathbf{k}$  w pliku `Si_nscf.in` do  $16^3$ , żeby skrócić obliczenia.

Potrzebujemy jeszcze pliku `Si_eps.in` do programu `epsilon.x`

```
&inputpp  
  outdir = "tmp"  
  prefix= "aiida",  
  calculation = "eps"  
/  
&energy_grid  
  smear_type = "gauss"  
  intersmear = 0.1  
  wmin = 0.1  
  wmax = 30.0  
  nw = 600  
/
```

Przygotujmy skrypt `eps.sh`

```
#!/bin/bash
```

```
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_scf.in > Si_scf.out  
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_nscf.in > Si_nscf.out  
/home/software/qe-7.4.1/bin/epsilon.x < Si_eps.in > Si_eps.out
```

i nadajmy mu pozwolenia `chmod 755 dos.sh`, a następnie uruchamiamy go `nohup eps.sh &`. Całość powinna się liczyć ok. 15 min, więc do tego punktu wrócimy.

Na koniec będzie można narysować widmo refleksyjności (stosunek mocy odbitego promieniowania do padającego w funkcji długości fali) za pomocą

```
python2.7 /home/software/colour-workflow-master/plot-color.py
```

Po zakończeniu obliczeń proszę usunąć folder `rm -r tmp`, bo jest bardzo duży. Podobnie proszę usunąć folder `tmp` tam, gdzie były obliczenia DOS i pasm.

### 3.5 Fonony

Stwórzmy nowy folder **mkdir ph** i skopiujmy do niego plik **cp Si\_scf.in ph** i przejdźmy do niego.

Potrzebujemy stworzyć plik **Si\_ph.in** do **ph.x** do obliczenia macierzy dynamicznych

```
phonons of Si
&inputph
  tr2_ph = 1.0d-14
  alpha_mix(1) = 0.4      ! parametr mieszania ułatwiający zbieżność
  prefix="si"
  outdir="tmp"
  fildyn="si.dyn"
  ldisp=.true.           ! flaga potrzebna do korzystania z nq1,nq2,nq3
  nq1=3, nq2=3, nq3=3    ! siatka do macierzy dynamicznych
/
```

W kolejnym będzie wyznaczana macierz stałych siłowych w **q2r.x** i do niego jest plik **Si\_q2r.in**

```
&input
  fildyn = "si.dyn", flfrc = "si.fc", zasr = "crystal", la2F = .false.
/
```

Dzięki macierzy stałych siłowych można interpolować z powrotem macierze w dowolnych punktach z dobrą dokładnością, a następnie z nich można wyznaczyć fononowe relacje dyspersji i gęstość stanów.

Do obliczenia fononowego DOS w **matdyn.x** wykorzystamy **Si\_phdos.in**

```
&input
  asr="crystal", flfrc="si.fc", flfrq="si.freq_dos", la2F=.false., dos=.true.,
  fldos="si.ph.dos", nk1=24, nk2=24, nk3=24, deltaE=0.5
/
```

Energia fononów jest w jednostce **cm** i można ją zamienić na częstość w **THz** mnożąc przez przelicznik **cm2thz = 0.0299792458**, a fononową gęstość stanów w **THz<sup>-1</sup>** uzyskuje się dzieląc przez **cm2thz**.

Pozostała do policzenia fononowa relacja dyspersji w **matdyn.x** z plikiem **Si\_phbands.in**. Proszę wpisać taką samą ścieżkę jaka była przy liczeniu pasm elektronowych.

```
&input
  asr="crystal", la2F=.false., dos=.false.,
  flfrc="si.fc", flfrq="si.freq", q_in_band_form=.true., q_in_cryst_coord=.true.
/
6
X 50
gG 50
L 50
W 50
gG 50
K 50
```

Wszystko możemy zebrać w nowym skrypcie **ph.sh**

```
#!/bin/bash
```

```
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/pw.x < Si_scf.in > Si_scf.out
```

```
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/ph.x < Si_ph.in > Si_ph.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/q2r.x < Si_q2r.in > Si_q2r.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/matdyn.x < Si_phdos.in > Si_phdos.out
mpirun -np 2 /home/software/qe-7.4.1/bin/matdyn.x < Si_phbands.in > Si_phbands.out
```

i uruchomić go **nohup ph.sh &**. Całość powinna się liczyć ok. 15 min.

Wyniki możemy podejrzeć wpisując w terminalu `gnuplot` i następnie narysować fonowy DOS w THz (po każdej linii wciśnąć enter)

```
cm2thz=0.0299792458
```

```
plot "si.ph.dos" u ($1*cm2thz):($2/cm2thz) w l notitle
```

Natomiast pasma są w kolejnych kolumnach w pliku, więc trzeba je wszystkie narysować za pomocą

```
plot for [i=2:7] "si.freq.gp" u 1:(column(i)) w l notitle
```

### 3.6 Średnia częstość fononowa

Przydatną informacją może być na przykład średnia częstość  $\langle \omega \rangle$ , którą liczy się z fononowej gęstości stanów  $F(\omega)$

$$\langle \omega \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} \omega F(\omega) d\omega \bigg/ \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega \quad (1)$$

oraz kolejne kolejne momenty (dla  $n \geq 2$ )

$$\langle \omega^n \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} \omega^{n-1} F(\omega) d\omega \bigg/ \int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \quad (2)$$

## 4 Sprawozdanie

Sprawozdanie w formacie pdf proszę przesyłać na teamsach.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Krótki wstęp, w którym będzie cel wykonanych obliczeń i rysunek komórki elementarnej krzemu. Proszę krótko opisać co to jest fonon i przybliżenie harmoniczne do wyznaczenia drgań sieci.
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, do DOS i siatkę  $q$  do macierzy dynamicznych.
  - Jakich użyliśmy energii odcięcia rozwinięcia funkcji falowej `ecutwfc` i gęstości ładunku `ecutrho`.
3. Sekcję wyniki, w której będzie zawarte:
  - Zoptymalizowana stała sieci, której użyliśmy w obliczeniach.
  - Rysunek gęstości stanów. Jaka jest wartość  $N(E_F)$ ?
  - Rysunek struktury pasmowej. Jaka jest szerokość przerwy pasmowej  $E_g$  i proszę ją porównać z literaturą. Jakiego typu jest ta przerwa?
  - Rysunek fononowej relacji dyspersji. Ile jest gałęzi fononowych i dlaczego akurat tyle?
  - Rysunek fononowej gęstości stanów.
  - Policzyć średnie częstości  $\langle \omega \rangle$  i  $\langle \omega^2 \rangle$  ze wzorów [1,2], w jednostce THz.
4. Krótkie podsumowanie, w którym napisać co udało się zrobić i jaki jest wynik pracy.