

Metody ab initio w fizyce ciała stałego

Laboratorium 6

Gabriel Kuderowicz

17 grudnia 2025

1 Cel

- Badanie oddziaływania elektron-fonon w niobie - nadprzewodniku.
- Badanie wpływu sprzężenia spin-orbita i efektów relatywistycznych na strukturę elektronową.

2 Wprowadzenie

Niob ma najwyższą temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący $T_c = 9.1$ K spośród wszystkich pierwiastków (w ciśnieniu atmosferycznym). Według teorii BCS za nadprzewodnictwo odpowiadają elektrony łączące się w pary tworząc kwazicząstki o spinie całkowitym (pary Coopera) równym 0. Analogicznie można utworzyć pary dziurowe. Coulombowskie odpychanie między elektronami jest pokonane za pomocą oddziaływania elektron-fonon. Następnie mogą one kondensować do pojedynczego stanu, bo już nie obowiązuje ich zakaz Pauliego. Struktura pasmowa zmienia i tworzy się niewielka przerwa rzędu 1 meV. Rozproszania elektronów są niemożliwe w niskich temperaturach, ponieważ należałoby dostarczyć dużą ilość energii do kolektywnego wzbudzenia dużej liczby elektronów spośród par Coopera powyżej przerwy do najbliższych niezajętych stanów, skąd wynika zerowy opór elektryczny. Natomiast przy zbyt wysokiej temperaturze fluktuacje mają już wystarczająco energii do rozerwania par Coopera. Nie można uzyskać dowolnie dużego prądu w nadprzewodniku, ponieważ zbyt duża wartość wytworzy z prawa Ampera pole magnetyczne, które zmieni spiny. Podobnie zewnętrzne pole magnetyczne obraca spiny elektronów i nie mogą już utworzyć kwazibozonów.

Mając obliczone fonony (z ph.x) oraz macierz oddziaływania elektron-fonon (wyznaczana przy okazji fononów), obliczymy funkcję Eliashberga $\alpha^2F(\omega)$ za pomocą matdyn.x, a na jej podstawie - parametr oddziaływania elektron-fonon λ oraz temperaturę krytyczną.

Są to wielkości charakteryzujące siłę oddziaływania elektron-fonon. Ponadto za pomocą matdyn.x obliczymy poszerzenie linii fononowej γ i naniesimy je na fononową relację dyspersji.

Funkcja Eliashberga jest zdefiniowana jako

$$\alpha^2F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \frac{\gamma_{\mathbf{q}\nu}}{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} \quad (1)$$

gdzie poszerzenie linii fononowej:

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\nu} \sum_{ij} \int \frac{d^3k}{\Omega_{\text{BZ}}} |g_{\mathbf{q}\nu}(\mathbf{k}, i, j)|^2 \delta(E_{\mathbf{k},i} - E_F) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} - E_F), \quad (2)$$

a macierz oddziaływania elektron-fonon:

$$g_{\mathbf{q}\nu}(\mathbf{k}, i, j) = \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2M_s\omega_{\mathbf{q}\nu}}} \langle \psi_{i,\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \frac{dV_{\text{SCF}}}{d\hat{u}_{\nu s}} \cdot \hat{\epsilon}_{\nu s} | \psi_{j,\mathbf{k}} \rangle. \quad (3)$$

Jak widać, we wzorach pojawiają się delty Diraca, więc aby policzyć te całki, będziemy korzystać z metody zastępowania delty funkcją Gausso-podobną, przez co konieczne będzie zdefiniowanie parametru smearingu.

Na podstawie funkcji Eliashberga obliczamy parametr EPC:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (4)$$

oraz średnią częstość logarytmiczną:

$$\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle = \exp \left(\frac{\int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \frac{d\omega}{\omega}}{\int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2 F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}} \right) \quad (5)$$

a na tej podstawie - temperaturę krytyczną za pomocą wzoru Allena-Dynes'a:

$$T_c = \frac{\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]. \quad (6)$$

3 Do zrobienia

Wszystkie pliki wejściowe, skrypty do uruchamiania programów i niektóre wyniki są spakowane w **Nb_reference.tgz** i znajdują się w **/home/magazyn/fcs_przykłady** na serwerze 172.20.207.115. Po skopiowaniu paczki tam gdzie chcemy prowadzić obliczenia można ją wypakować wpisując

```
tar xf Nb_reference.tgz
```

3.1 Struktura elektronowa

W folderze **el** obliczymy elektronową gęstość stanów, relację dyspersji i powierzchnię Fermiego. Skrypt do obliczeń struktury elektronowej nazywa się **kolej.sh** i puszcza się go za pomocą **nohup kolej.sh &**

DOS parcjalny będzie rozdzielony na kilka funkcji falowych dla danej liczby kwantowej n , więc całkowity wkład od danego typu orbitalu będzie równy sumie kolumn z odpowiednich plików. Kolejne pliki odpowiadają stanom konfiguracji walencyjnej, które można zobaczyć na początku pliku pseudopotencjału, dla kolejnych atomów w komórce. Na przykład stany typu $4s$ i $5s$ niobu są w plikach

```
nb.dos.pdos_atm#1(Nb)_wfc#1(s)
```

```
nb.dos.pdos_atm#1(Nb)_wfc#2(s)
```

a stany $4p$ i $5p$ w plikach

```
nb.dos.pdos_atm#1(Nb)_wfc#3(p)
```

```
nb.dos.pdos_atm#1(Nb)_wfc#4(p)
```

3.2 Obliczenie parametru EPC na podstawie ciepła właściwego

Parametr EPC możemy policzyć ze wzoru McMillana:

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^* \ln \left(\frac{\Theta_D}{1.45T_c} \right)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln \left(\frac{\Theta_D}{1.45T_c} \right) - 1.04} \quad (7)$$

gdzie Θ_D (temperatura Debye'a) i T_C (temperatura przejścia) można wydedukować z pomiaru ciepła właściwego jak zrobiono np. [tutaj](#). Standardowa wartość pseudopotencjału kulombowskiego wynosi

$\mu^* = 0.13$, przy czym nazwa jest myląca bo to nie jest pseudopotencjał jak na przykład w pliku Nb.pbe-sp-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF tylko parametr upraszczający opis oddziaływania elektron-elektron. Ciepło właściwe (w stanie normalnym, nie nadprzewodzącym), jest dane wzorem $C_V(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + \dots$ gdzie γT to część elektronowa, a βT^3 to część fononowa w modelu Debey'a. Współczynnik γ możemy również wyliczyć na podstawie DOS:

$$\gamma_{calc} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N_A N(E_F) \quad (8)$$

Jednakże $\gamma \neq \gamma_{calc}$, bo w części elektronowej zmierzonego ciepła właściwego jest również zawarte oddziaływanie elektron-fonon, a w obliczeniach elektronowej gęstości stanów już nie. Dlatego parametr EPC możemy obliczyć jako współczynnik renormalizacji ciepła właściwego:

$$\gamma = (1 + \lambda) \gamma_{calc} \Rightarrow \lambda = \frac{\gamma}{\gamma_{calc}} - 1 \quad (9)$$

Odczytajmy więc eksperymentalną $\gamma = 7.53 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$ z [literatury](#).

Obliczmy $\gamma_{calc} = 0.1735 * N(E_F)$, gdzie $N(E_F)$ jest w 1/Ry. Obliczmy λ z równania (9). Czy zgadza się ona z wartością $\lambda_{Tc} = 0.87$ wyznaczoną ze wzoru McMillana (7)?

3.3 Obliczenia z oddziaływaniem spin-orbita

Żeby włączyć oddziaływanie spin-orbita trzeba dodać dwie flagi do pliku wejściowego do pw.x (w sekcji system)

```
noncolin=.true., lspinorb=.true.
```

Ponadto należy wpisać relatywistyczną wersję pseudopotencjału.

Wyniki tych obliczeń znajdują się w folderze **el/so**. Nie wykonamy ich, bo trwałyby ok. 20 min, a chcemy zaoszczędzić czas na obliczenia fononów.

3.4 Obliczenia fononów i oddziaływania elektron-fonon

Obliczenia oddziaływania elektron-fonon wykonamy metodą interpolacji, w której fonony oblicza się na rzadszej siatce, ale energie $E(\mathbf{k})$ na gęstszej siatce i interpoluje się elementy macierzowe na gęstszej siatce.

UWAGA Ta metoda wymaga, żeby siatki do pw.x i do ph.x były swoimi wielokrotnościami, czyli na przykład wartości własne na 30^3 , obliczenia SCF na 15^3 , a fonony na 5^3 .

Najpierw wykonujemy dwa razy obliczenia SCF. Pierwsze na gęstszej siatce \mathbf{k} z dodaną flagą `la2F=.true.` w sekcji system, dzięki czemu wartości $E(k)$ zachowają się w pliku. Drugie obliczenia są na rzadszej siatce bez `la2F`.

W pliku wejściowym do ph.x pojawiają się cztery nowe linijki

```
fildvscf="nbdv",
electron_phonon="interpolated",
el_ph_sigma=0.005,
el_ph_nsigma=10,
```

`fildvscf="nbdv"` to nazwa pliku pomocniczego i on nas nie interesuje.

`electron_phonon="interpolated"` oznacza interpolowanie elementów macierzowych.

Ostatnie dwa parametry definiują krok rozmycia i liczbę rozmyć do liczenia całek z deltami we wzorze (2), zatem wyznaczmy 10 kompletów poszerzeń i funkcji Eliashberga.

Poza tym w plikach do q2r.x i matdyn.x jest zmieniona flaga `la2F` na `.true.`

Obliczenia uruchamiamy wpisując **nohup kolej.sh &** i powinny zająć ok. 30 min na siatce $\mathbf{q} 3^3$. W międzyczasie przeanalizujemy wyniki z siatki 6^3 .

```

188
189 q = ( 0.000000000 0.000000000 0.000000000 )
190
191 *****
192 freq ( 1) = 0.206082 [THz] = 6.874170 [cm-1]
193 freq ( 2) = 0.206082 [THz] = 6.874170 [cm-1]
194 freq ( 3) = 0.206082 [THz] = 6.874170 [cm-1]
195 *****
196
197 Mode symmetry, 0_h (m-3m) point group:
198
199 freq ( 1- 3) = 6.9 [cm-1] --> T_1u G_15 G_4- I
200 electron-phonon interaction ...
201
202 Gaussian Broadening: 0.005 Ry, ngauss= 0
203 DOS = 9.381436 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.899041 eV
204 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
205 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
206 lambda( 3)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
207 Gaussian Broadening: 0.010 Ry, ngauss= 0
208 DOS = 10.023827 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.906077 eV
209 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
210 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
211 lambda( 3)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
212 Gaussian Broadening: 0.015 Ry, ngauss= 0
213 DOS = 10.272678 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.914735 eV
214 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
215 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
216 lambda( 3)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
217 Gaussian Broadening: 0.020 Ry, ngauss= 0
218 DOS = 10.131963 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.925616 eV
219 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
220 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
221 lambda( 3)= 0.0000 gamma= 0.00 GHz
222 Gaussian Broadening: 0.025 Ry, ngauss= 0
223 DOS = 9.798357 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.938076 eV
224 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.01 GHz
225 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.01 GHz
226 lambda( 3)= 0.0000 gamma= 0.01 GHz
227 Gaussian Broadening: 0.030 Ry, ngauss= 0
228 DOS = 9.417100 states/spin/Ry/Unit Cell at Ef= 17.951508 eV
229 lambda( 1)= 0.0000 gamma= 0.01 GHz
230 lambda( 2)= 0.0000 gamma= 0.01 GHz

```

Rysunek 1: Jak wybrać najlepsze rozmycie.

3.5 Fonona relacja dyspersji i poszerzeni linii fononowej

Przejdźmy do folderu nq6.

Potrzebujemy wybrać taką wartość rozmycia, która najlepiej odtwarza $N(E_F)$ uzyskaną za pomocą metody tetraedrów przy okazji obliczeń elektronowej gęstości stanów. W outputcie ph.x pod koniec obliczeń każdej macierzy dynamicznej można znaleźć informacje o $N(E_F)$ i poszerzeniu linii fononowych. Przedstawia to rysunek 2. W naszym przypadku najlepsze będzie $\sigma = 0.02$ Ry, czyli wybieramy funkcje Eliashberga w pliku a2F.dos4 (zadaliśmy krok co 0.005 Ry, a w pierwszym jest 0.005 Ry), ponieważ wtedy

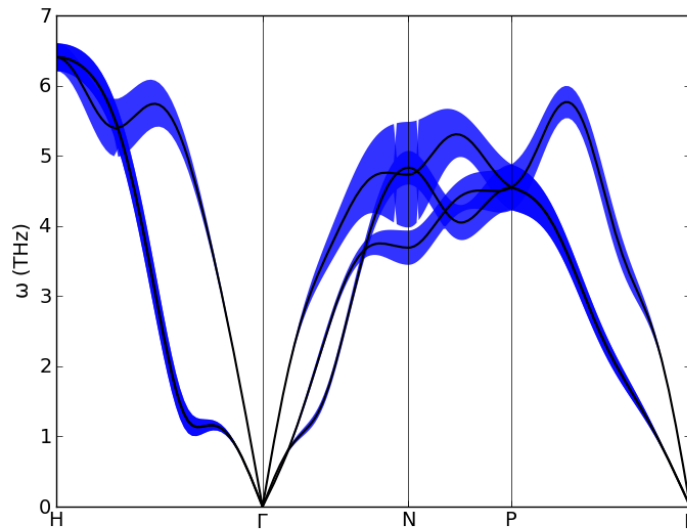
$$N(E_F) = 10.131963 \text{ 1/Ry} = 10.131963 * 2/13.6 \text{ 1/eV} = 1.49 \text{ 1/eV} \quad (10)$$

Poszerzenie linii fononowych jest zapisane w pliku **gam.lines** i można je nanieść na fononową relację dyspersji. Dla ułatwienia skorzystamy z gotowego skryptu do rysowania **plot_phlinewidth.py**, w którym ewentualnie trzeba będzie wpisać nazwy plików z poszerzeniami i pasmami. Dodatkowo w programie są zdefiniowane funkcje, które zmieniają jednostki na THz i parsują plik gam.lines.

```
python3 /home/magazyn/fcs_przyklady/plot_phlinewidth.py
```

Rysunek (na przykład o nazwie Nb_phlinewidth.png) można podejrzeć wpisując

```
display Nb_phlinewidth.png
```



Rysunek 2: Fononowa relacja dyspersji Nb wraz z poszerzeniem linii fononowej (pomnożonym x 8).

Można zauważyć, że mody są wyraźnie zmiękczone w pobliżu Γ . Jest to związane z anomalią Kohna, która wynika z geometrii powierzchni Fermiego. W dodatku poszerzenie linii jest stosunkowo duże już przy częstościach ok. 1 THz, zatem można się spodziewać dużej wartości λ .

3.6 Fononowa gęstość stanów i funkcja Eliashberga

Znajdują się one w plikach nb.ph.dos i a2F.dos. Częstości w funkcji Eliashberga są podane w jednostce Ry i można zamienić na THz mnożąc przez $\mathbf{ry2thz} = 3289.9$, przy czym sama funkcja Eliashberga jest bezwymiarowa. Z kolei częstości przy fononowej gęstości stanów są w cm i przelicza się je na THz mnożąc przez $\mathbf{cm2thz}=0.0299792458$, ale sam dos fononowy trzeba podzielić przez cm2thz.

Czy wykresy tych funkcji mają podobny kształt?

3.7 Parametr EPC, średnia częstość logarytmiczna i T_c

Całkując funkcję Eliashberga obliczamy parametr EPC ze wzoru (4).

Średnia częstość logarytmiczna we wzorze (5) może być obliczona w Kelvinach, skąd będzie wynikać jednostka temperatury we wzorze (6) na T_c . W tym celu należy pomnożyć przez $\mathbf{ry2k} = 157887.663$ częstości przy funkcji Eliashberga.

Przyjmijmy także wartość parametru $\mu^* = 0.13$.

Analizę funkcji Eliashberga i dalsze obliczenia wykonamy za pomocą skryptu `plot_a2F.py`.

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 dwie charakterystyczne cechy nadprzewodników oraz jak oddziaływanie elektron-fonon prowadzi do nadprzewodnictwa według teorii BCS.
2. Sekcję szczegóły obliczeniowe, w której będzie zawarte:
 - Użyte oprogramowanie do obliczeń DFT.

- Jaki wybraliśmy pseudopotencjał i funkcjonal wymiennie-korelacyjny.
- Jakiej użyliśmy siatki \mathbf{k} do obliczeń SCF, do DOS i siatkę \mathbf{q} do macierzy dynamicznych.
- Jakich użyliśmy energii odcięcia rozwinięcia funkcji falowej $ecutwfc$ i gęstości ładunku $ecutrho$.

3. Sekcję wyniki, w której będzie zawarte:

- Rysunek gęstości stanów (całkowita, wkłady od stanów typu s, p i d). Jaka jest wartość $N(E_F)$? Jakiego typu stany dają największy wkład do $N(E_F)$? Jak zmienia się wartość $N(E_F)$ po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita.
- Na jednym rysunku struktura pasmowa bez oddziaływania spin-orbita i z jego uwzględnieniem. Jaki jest jego wpływ?
- Rysunki powierzchni Fermiego (dwa różnie wyglądające płaty, pozostałe dwa są zdegenerowane).
- Rysunek fononowej relacji dyspersji porównujący siatki \mathbf{q} 3^3 i 6^3 .
- Rysunek fononowej gęstości stanów porównujący siatki \mathbf{q} 3^3 i 6^3 . W kolejnych punktach proszę już korzystać tylko z wyników na \mathbf{q} 6^3 .
- Rysunek fononowej relacji dyspersji z naniesionym fononowym poszerzeniem linii.
- Rysunek funkcji Eliashberga. Czy $\alpha^2F(\omega)$ jest podobna kształtem do $F(\omega)$ i jeśli tak to co to oznacza?
- Obliczoną λ , średnią częstość logarymiczną $\langle\omega_{\log}^{\alpha^2F}\rangle$ (w Kelvinach) i T_c ze wzoru Allena-Dynesa z $\mu^* = 0.13$. Do tego proszę policzyć γ z $N(E_F)$ i λ_γ z renormalizacji ciepła elektronowego. Wyniki proszę porównać z literaturą przez umieszczenie ich w tabeli

	γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	λ_γ	λ	T_c (K)
expt.	7.53	-	0.87	9.09
calc.	[from $N(E_F)$]	[from γ]	[from Eliashberg f.]	[from Allen-Dynes eq]

4. Krótkie podsumowanie, w którym napisać co udało się zrobić i jaki jest wynik pracy.