

Bandstrukturen III: Berechnung mit FP-LAPW DFT-Methoden

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_III.pdf

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2023

- ① Bandstrukturechnungen: Einleitung
Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
LMTO/ASA
PW
APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

- ▶ R. M. Martin, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ D. J. Singh, L. Nordstrom: *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer, 2006.
- ▶ S. Cottenier: *DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002, Wien-Homepage.
- ▶ P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).

① Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

② Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)

④ Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)

DFT: Praxis

⑤ Programme; Technisches zu Wien2k

⑥ Beispielrechnung

⑦ Zusammenfassung

- ▶ Lösung des Energieeigenwertproblems für ein System mit n Elektronen (e) und N Kernen (n) (in BORN-OPPENHEIMER-Näherung)
- ▶ Hamilton-Operator zusammengesetzt aus:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}$$

- ▶ mit den Operatoren
 - ▶ der kinetischen Energie aller n Elektronen

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\vec{r}_i}^2 \xrightarrow[\text{Einheiten}^*]{\text{atomare}} -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2$$

- ▶ der COULOMB-Wechselwirkung aller n Elektronen mit allen N Kernen

$$\hat{V}_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} -\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

- ▶ der COULOMB-Wechselwirkung aller n Elektronen untereinander

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

*: $\hbar = 1$; Masse: $m_e = 1 \mapsto$ Länge in Bohr (1 Bohr = 52.9 pm); E in Hartee ($\frac{1}{2}$ Ha = 1 Ryd = 13.6 eV)

① Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

② Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)

④ Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)

DFT: Praxis

⑤ Programme; Technisches zu Wien2k

⑥ Beispielrechnung

⑦ Zusammenfassung

- ▶ Parameter-frei
- ▶ BORN-OPPENHEIMER-Näherung, Grundzustand, $T = 0$ K
- ▶ **periodische Randbedingungen** \mapsto Basisfunktionen sind BLOCH-Wellen

$$\phi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{K} + \vec{k})\vec{r}}$$

- ▶ Lösung des Eigenwertproblems der Energie

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- ▶ Ansatz: ψ als Linearkombinationen von Basisfunktionen

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n c_n \phi_{\mathbf{k}_n}$$

- ▶ c_n durch Symmetrie (Translation) bestimmt/begrenzt
- ▶ Variationsprinzip, SCF-Berechnung der Parameter c_n ,
ROOTHAAN-HALL-Gleichung

Voraussetzung: idealer, translationssymmetrischer Festkörper (Kristall)

- nicht parameterfrei

- ▶ EH-Methoden

- 'ab initio', parameterfrei

- ▶ auf Wellenfunktionen basierende Methoden

- ▶ HARTREE \mapsto wegen der Bedeutung von Korrelationen und Austausch im FK zu ungenau

- ▶ HARTREE-FOCK (HF): ψ sind SLATER-Determinanten von Einteilchenfunktionen \mapsto für FK auch zu ungenau

- ▶ Post-HF (CI, MCSCF, CC usw.) \mapsto im FK zu aufwändig

- ▶ DFT

- ▶ Funktionale analog Moleküle (LDA, PBE-GGA usw.)

- ▶ Basisfunktionen:

- nur ebene Wellen (plane waves, PW): sehr aufwändig, da viele PW erforderlich
- augmentierende Methoden: Aufteilung des Raums in Kugeln um die Atome und interstitiellen Raum ('Augmentierung' der Basisfunktionen am Kugelrand)

Konzepte zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung im FK

Behandlung des Festkörpers:

nichtperiodisch (Cluster)

periodisch (Elementarzelle)

Behandlung von Spins:

non-spinpolarized

spin polarized

(mit bestimmter magn. Ordnung)

Relativistik:

non relativistic

semi-relativistic

fully-relativistic

LCAO aus Basisfunktionen:

plane waves (PW)

augmented plane waves (APW)

atomic orbitals: Slater (STO), Gaussians (GTA)

LMTO

Schrödinger-Gleichung

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}}_{\hat{V}_{en}} \right] \psi_i^k = \epsilon_i^k \psi_i^k$$

Form des Potentials:

(non-)selfconsistent "Muffin-tin" (MT)

atomic sphere approximation (ASA)

full-potential (FT)

pseudopotential (PP)

Austausch/Korrelations-Potential:

Hartree-Fock (HF) (+correlations)

Density functional theory (DFT)

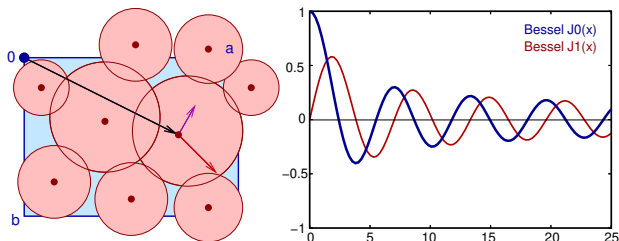
Local density approximation (LDA)

Generalized gradient approximation (GGA)

LDA+U

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung



- ▶ Einteilung der Festkörpers in überlappende Kugeln
- ▶ ASA-Näherung $V_{EZ} = \sum_{\text{Atome}} \frac{4}{3} \pi r_{\text{Atomkugeln}}^3$
- ▶ in Kugeln atomare Basisfunktionen u_l fixiert
- ▶ BESSEL/HANKEL-Funktionen sorgen für Beschreibung des Raums
- ▶ Augmentierung: ϕ 's am Kugelrand stetig und differenzierbar
- ▶ ggf. Leerkugeln erforderlich
- ▶ implementiert in verschiedenen Programmen:
 - ▶ **LMTO** = Linearized Muffin-Tin Orbital
(O. K. Andersen, O. Jepsen, MPI Stuttgart, 1977)
 - ▶ **ASW** = Augmented Spherical Waves
(J. Kübler, TH DA/MPI Dresden; V. Eyert, Univ. Augsburg)

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

• LCAO/TB (I)

▶ LCAO von Atomorbitalen, BLOCH-Summen

▶ **Eigenfunktionen:** $\psi_k = \sum_n \underbrace{e^{ikna}}_{c's} \phi_n$

mit $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ (gefaltet, enthält Gitterinformation)

• NFE (II)

▶ 1 e^- (keine e^-e^- -WW), keine Kerne, 1D Fall \mapsto Teilchen im Kasten

▶ **Eigenfunktionen** (ebene Wellen, Plane Waves, PW)

$$\psi_k = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx$$

▶ 1D: potentialfrei: $-\infty \leq k \leq \infty$; gefaltet gemäß Potential: $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$

▶ 3D: $\vec{k} \Rightarrow \vec{g}$

▶ \vec{g} : ungefaltet, enthält keine Gitterinformation (erweitertes Zonenschema)

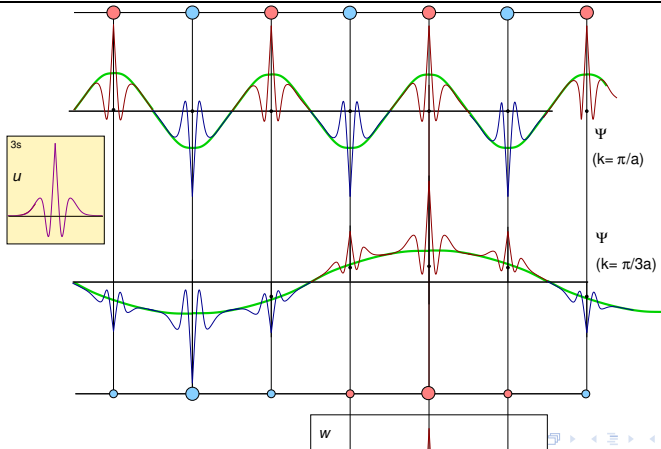
▶ Faltung bei $\frac{\pi}{a}$ ($= 2e^-/\text{Atom}$) etc. \mapsto alle Bänder in 1. BZ

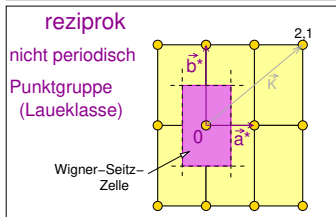
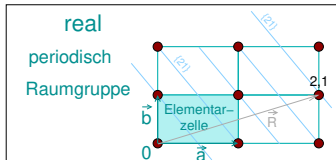
\mapsto Bandindex n (im Reziproken: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$) (reduziertes Schema)

▶ dazu nochmal das [2D-Applet](#)

Jede Eigenfunktion $\psi_{\vec{g}}(\vec{r})$ kann als Produkt einer Funktion $u_{\vec{g}}(\vec{r})$, die die Periodizität des Gitters hat [$u_{\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r} + \vec{R})$], und einer ebenen Welle $e^{i\vec{g}\vec{r}}$, mit \vec{g} = beliebiger Vektor im reziproken Raum, geschrieben werden:

$$\psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}}$$





- ▶ Zu jedem realen (Bravais-)Gitter mit den Gittervektoren
 - ▶ $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u, v, w : ganzzahlig)
- ▶ \mapsto reziprokes Gitter mit Gittervektoren:
 - ▶ $\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ (h, k, l : ganzzahlig)
- ▶ so dass gilt (! **Definition 1** !)
 - ▶ $e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$ bzw. $\vec{K}\vec{R} = 2\pi n$
- ▶ ist erfüllt für (! **Definition 2** !)
 - ▶ $\vec{a}\vec{a}^* = 1$ usw. und $\vec{a}\vec{b}^* = 0$ usw.
 - ▶ d.h. $\vec{a}^* \perp \vec{b}$ und \vec{c} usw.
 - ▶ bzw. exakt: $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\vec{b} \times \vec{c})$ usw.
- ▶ Vorteil: Jede ebene Welle $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}}$ ist gitterperiodisch, denn
 - ▶ $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R})$ (\equiv Periodizität)
 - ▶ $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r} + \vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1!}$

- ▶ Vektoren \vec{g} spannen reziproken Raum auf
- ▶ jeder Punkt im reziproken Raum \leftrightarrow ebene Welle im realen Raum
- ▶ Berücksichtigung der Translationssymmetrie durch reales/reziprokes Gitter
- ▶ !!! Die zu einem reziproken Gittervektor \vec{K} gehörende ebene Welle

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

- ▶ ... hat die Translationssymmetrie des realen Gitters.
- ▶ ... ist kommensurabel mit dem realen Gitter ([hier zum Austesten](#))

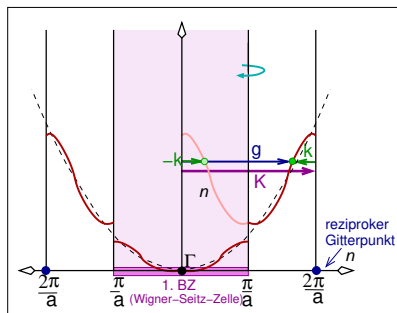
- ▶ Vektoren \vec{g} spannen reziproken Raum auf
- ▶ jeder Punkt im reziproken Raum \leftrightarrow ebene Welle im realen Raum
- ▶ Berücksichtigung der Translationssymmetrie durch reales/reziprokes Gitter
- ▶ **!!!** Die zu einem reziproken Gittervektor \vec{K} gehörende ebene Welle

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

- ▶ ... hat die Translationssymmetrie des realen Gitters.
- ▶ ... ist kommensurabel mit dem realen Gitter ([hier zum Austesten](#))

- ▶ im 1D-Fall (s. II)

- ▶ reziproke Gitterpunkte K bei $\frac{2\pi}{a}$, $\frac{4\pi}{a}$, ...
- ▶ dazu gehören wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ PW mit $\lambda = a, \frac{a}{2}, \dots$



Jede Eigenfunktion $\psi_{\vec{g}}(\vec{r})$ kann als Produkt einer Funktion $u_{\vec{g}}(\vec{r})$, die die Periodizität des Gitters hat [$u_{\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r} + \vec{R})$], und einer ebenen Welle $e^{i\vec{g}\vec{r}}$, mit \vec{g} = beliebiger Vektor im reziproken Raum, geschrieben werden:

$$\psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}}$$

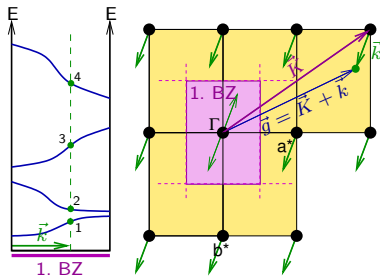
- ▶ unendliche Menge von Vektoren \vec{g}
- ▶ aber: jeder Vektor \vec{g} kann als Summe eines reziproken Gittervektors \vec{K} und eines Vektors \vec{k} der 1. BZ formuliert werden

$$\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}$$

- ▶ damit folgt: $\psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{K}\vec{r}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$
- ▶ da $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ die Periodizität des Gitters hat folgt:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- ▶ n = Bandindex
- ▶ \equiv 'Zurückfalten' in reduziertes Bandschema





$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- ▶ $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ muss gitterperiodisch sein (BLOCH-Theorem) und kann damit als **Summe ebener Wellen** $e^{i\vec{K}\vec{r}}$ mit dieser Gitterperiodizität entwickelt werden (FOURIER-Reihen-Entwicklung):

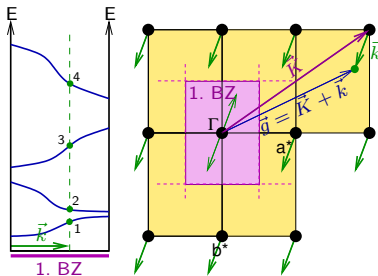
$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^n e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

- ▶ Einsetzen ergibt:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^n e^{i\vec{K}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- ▶ den eigentlichen **PW-Basissatz**

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^n \underbrace{e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}}}_{\phi}$$



- ▶ J. C. SLATER (1937)¹
- ▶ Basisfunktionen sind ausschließlich ebene Wellen (PW)

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}}$$

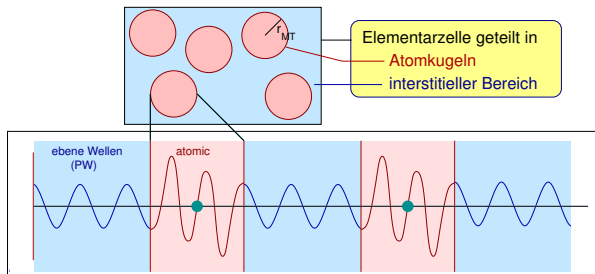
- ▶ Basissatz ist \vec{k} -abhängig, alle Eigenzustände $\psi_{\vec{k}}^n$ haben gleiches \vec{k} aber unterschiedliches n
- ▶ für jedes $\vec{k} \mapsto$ neuer Basissatz
- ▶ PWs beschreiben die inneren Atomshalen extrem schlecht bzw. extrem viele PWs erforderlich
- ▶ ohne realen Einsatz

praktikabler \mapsto 'augmentierende Methoden' \Downarrow

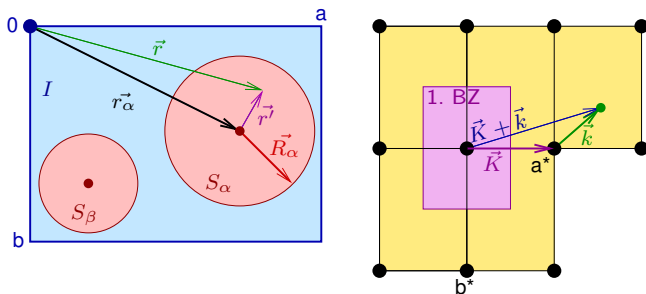
¹ J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **51**, 846 (1937).

- 1 Bandstrukturechnungen: Einleitung
Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- 2 Basisfunktionen für Festkörper
LMTO/ASA
PW
APW & Co.
- 3 Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- 4 Dichtefunktionaltheorie
DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
DFT: Praxis
- 5 Programme; Technisches zu Wien2k
- 6 Beispielrechnung
- 7 Zusammenfassung

- ▶ Teilung der Elementarzelle in nicht überlappende Kugeln:
 - ▶ außerhalb: ebene Wellen (PW, 'Stars')
 - ▶ innerhalb: Einelektronenwellenfunktionen
 - mit radialem (u) und Winkel-abhängigen (Y) Teil
 - meist nach Valenz- und Core-Zuständen differenziert
 - SALCs entsprechend der lokalen Punktsymmetrie (! KS !)
- ▶ Basisfunktionen am Kugelrand 'augmentiert'



- ▶ implementiert in verschiedenen Programmen (Details s.u.)
 - ▶ **WIEN2K** (TU Wien: K.-H. Schwarz, P. Blaha et al.)
 - ▶ **ELK** (Halle/Berlin: E. Gross, J. K. Dewhurst + ca. 25 Leute)
 - ▶ VASP, FLEUR, CRYSTAL etc. (s.u.)



$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K} + \vec{k})\vec{r}} & \text{für } \vec{r} \in I \text{ interstitiell} \\ \sum_{l, m_l} A_{l, m_l}^{\alpha, \vec{K} + \vec{k}} u_l^{\alpha}(r', E) Y^{l, m_l}(\vec{r}') & \text{für } \vec{r} \in S \text{ in Atomkugeln} \end{cases}$$

- ▶ $Y_m^l(\vec{r}')$: Kugelflächenfunktionen
- ▶ Radialanteile $u_l^{\alpha}(r', E)$, Lösungen der SG für freies Atom α vgl. I

$$\left[-\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(r') - E_l \right] r' u_l(r') = 0$$

Problem: E_l ...

- ▶ wegen konkreter Randbedingung ($r^{\vec{r}}$ nicht bis unendlich wie im freien Atom) \mapsto numerische Lösungen für verschiedene E_l möglich
- ▶ $E_l \approx$ Eigenwerte ϵ (Bandenergien) der Eigenzustände ψ
- ▶ muss iterativ bestimmt werden

Problem: A_{l,m_l} ($= A_{l,m_l}^{\alpha, \vec{K} + \vec{k}}$)

- ▶ ... aus der 'Augmentierung':
- ▶ Die PW soll auf der Oberfläche der MT-Kugel den gleichen Wert (nicht Steigung!) wie die Funktion innerhalb der Kugel haben.
- ▶ Entwicklung der PW in BESSEL-Funktionen \mapsto längliche Formel, löst aber Problem

daher:

- ▶ reine APW-Methoden aufwändig
- ▶ APW+lo implementiert (s.u.)

- ▶ Problem bei APW: E unbekannt
- ▶ wenn u bei E_0 bestimmt wurde, kann E als TAYLOR-Reihenentwicklung in der Nähe gesucht werden:

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \underbrace{\frac{\delta u_l^\alpha(r', E)}{\delta E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2$$

- ▶ als u in den APW-Fall

$$\sum_{l, m_l} A_{l, m_l}^{\alpha, \vec{K} + \vec{k}} u_l^\alpha(r', E) Y_{l, m_l}(\vec{r}')$$

- ▶ Einsetzen ergibt die neuen Atomfunktionen:

$$\sum_{l, m_l} \left(A_{l, m_l}^{\alpha, \vec{K} + \vec{k}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l, m_l}^{\alpha, \vec{K} + \vec{k}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_{l, m_l}(\vec{r}')$$

- ▶ A und B können dann (wie A bei APW) bestimmt werden aus der Randbedingung, dass jetzt sowohl Wert als auch Ableitung am Kugelrand gleich sein müssen.
- ▶ noch besser, wenn E an die Eigenenergien E_l^α angepasst werden
- ▶ \mapsto vollständige Definition der **LAPW-Basis**:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}} & \text{für } \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m_l} \left(A_{l,m_l}^{\alpha,\vec{K}+\vec{k}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m_l}^{\alpha,\vec{K}+\vec{k}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_{l,m_l}(\vec{r}') & \text{für } \vec{r} \in S \end{cases}$$

► Probleme bei 'purem' LAPW:

- Atome mit d - und f -Zuständen erfordern hohes K_{max}
- Atome mit sehr kleinen r_{MT} (z.B. H-Atome) erschweren die Konvergenz

► Abhilfe:

- augmentierung mit zusätzlichen 'local orbitals' (lo) der allgemeinen Form:

$$\phi_{\alpha', lo}^{l, m_l}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \vec{r} \in I \\ \left(A_{l, m_l}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{l, m_l}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) \right) Y_{l, m_l}(\vec{r}') & \text{für } \vec{r} \in S \end{cases}$$

- Bestimmung von A und B durch die Randbedingung, dass $\phi_{lo} = 0$ am MT-Kugelrand

Muffin-Tin-Radien r_{MT}

- ▶ Atomkugeln nicht überlappend
- ▶ für verschiedene Atome nicht zu unterschiedlich
- ▶ keine strukturchemischen Kriterien anwenden (z.B. Ionenradien)

Basisfunktionen

▶ im Interstitium

- ▶ Ausdehnung des k -Raums = Zahl der PW
- ▶ gesteuert durch \vec{K}_{max} bzw. $r_{\text{MT}}\vec{K}_{\text{max}}$
- ▶ typische Werte: $r_{\text{MT}}\vec{K}_{\text{max}} = 8.0$
- ▶ bei $r_{\text{MT}} = 2.0$ Bohr $\mapsto \vec{K}_{\text{max}} = 4au^{-1}$
- ▶ oder als Energie: $K_{\text{max}}^2 \approx$ Abschneideenergie in Ry

▶ in Atomkugeln

- ▶ Kugelflächenfunktionen
- ▶ Zahl gesteuert über l und m_l (LM)
- ▶ angepaßt an die Lagesymmetrie des jeweiligen Atoms (anderes Koordinatensystem!)
- ▶ z.B. Ga in GaAs: LMMAX=6, LM = 0 0 4 0 4 4 6 0 6 4 -3 2

- ▶ !! beide Grenzen müssen zueinander passen !!

- k -Punkt-Raster, abhängig von/angepasst an:

- ▶ Größe der Elementarzelle

- ▶ kleine Elementarzelle \mapsto großer reziproker Raum \mapsto feine Rasterung erforderlich
- ▶ große Elementarzelle \mapsto weniger k -Punkte ausreichend

- ▶ Bindungsart

- ▶ metallische/kovalente Bindung \mapsto hoher PW-Anteil, starke k -Abhängigkeit \mapsto mehr k -Punkte
- ▶ ionische Bindung \mapsto kaum PW-Einfluss \mapsto weniger k -Punkte ausreichend

- ▶ Symmetrie

- ▶ hohe Symmetrie, kleine IBZ, weniger k -Punkte bei gleichem k -Punkt-Raster der ganzen EZ

- typische Werte

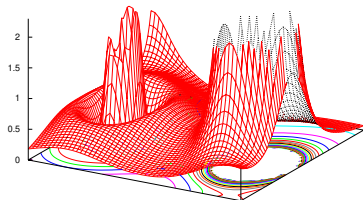
- ▶ 1000 k -Punkte in der BZ i. A. ausreichend (außer Metalle mit kleinen Zellen)
- ▶ durch Symmetrie reduziert (IBZ)
 - ▶ z. B. bei GaAs: $10 \times 10 \times 10 = 1000$ k -Punkte \mapsto 47 k -Punkte/IBZ

- ▶ Berechnung der Dichte aus den besetzten Zuständen:

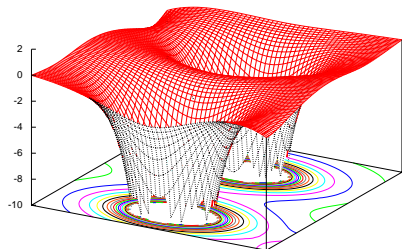
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq E_F} |\psi_i(\vec{r})|^2$$

- ▶ das effektive Potential hängt von dieser Dichte ab (s.u.)
- ▶ damit unterliegen die (L)APW-Potentiale keiner Formeinschränkung ('Full-Potential'-Methode):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} & \text{für } \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m_l} V_{l,m_l}(\vec{r}) Y_{l,m_l}(\vec{r}) & \text{für } \vec{r} \in S \end{cases}$$



$\rho_{\text{val.}}$ in [$e^-/\text{\AA}^3$]



V_{total} in [Ryd.]

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

- ▶ **Gradient eines Skalarfelds** $F(\vec{r}) = F(x, y, z) \mapsto$ Vektorfeld \vec{V}

$$\text{grad}F = \vec{\nabla} \cdot F = \begin{pmatrix} \frac{\delta F}{\delta x} \\ \frac{\delta F}{\delta y} \\ \frac{\delta F}{\delta z} \end{pmatrix}$$

- ▶ = Vektoren, die in Richtung der größten Steigung (Ableitung) von F liegen, d.h. senkrecht auf den Höhenlinien von F stehen
- ▶ \Downarrow Gradient des Potentials (in [V]) = - elektrisches Feld (in $[\frac{V}{m}] = [\frac{N}{C}]$)
- ▶ **Divergenz eines Vektorfelds** $\vec{V} \mapsto$ Skalarfeld (sog. Quelledichte)

$$\text{div}\vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z}$$

- ▶ \Downarrow Divergenz des elektrischen Felds = Ladung bzw. Ladungsdichte
- ▶ **!!!** $\vec{\nabla}$ ist ein Vektor,
- ▶ der (1) skalar mit einem anderen Vektor oder (2) mit einem Skalar multipliziert wird
- ▶ $\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta = \text{divgrad}$ (der 'Laplacian') erzeugt aus einem Skalarfeld wieder ein Skalarfeld (daher wird meist der Vektorpfeil weggelassen)

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

- ▶ \Downarrow der Laplacian ...

- ▶ (e^-)-Ladung $\rho \mapsto$ Quelle eines elektrischen Feldes \vec{E} (Vektorfeld)
- ▶ 1. MAXWELL-Gleichung: die Feldlinien divergieren voneinander

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} \equiv \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

- ▶ das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ folgt aus einem Potential(Skalar!)-Gradienten*

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$$

- ▶ bzw. hieraus durch Bildung der Divergenz

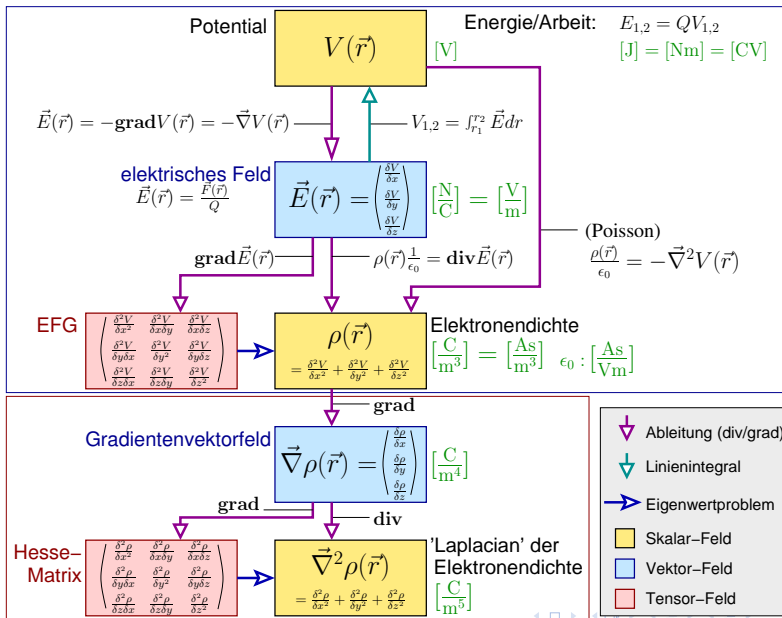
$$\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}) = -\Delta V(\vec{r})$$

- ▶ Vergleich mit der 1. MAXWELL-Gleichung \mapsto POISSON-Gleichung

$$\Delta V(\vec{r}) = \vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0}$$

- ▶ (partielle DGL 2. Ordnung, lösbar unter Annahme best. Randbedingungen)
- ▶ **!! Elektronendichte $\rho(\vec{r}) \longleftrightarrow$ Potential der $e^- - e^-$ -WW ($V_H(\vec{r})$)**

* E -Feld = vom Weg unabhängiges Potential $V_{1,2} = -\int_{r_1}^{r_2} E dr$.



- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung



PIERRE HOHENBERG

(1934-2017)

Die totale Energie eines Systems wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential (z.B. COULOMB-Potential der Kerne) ist ein Funktional der Elektronendichte des Grundzustands (exakt!):

$$E = E[\rho]$$



WALTER KOHN

(1923-2016)

- ▶ Die Grundzustandsdichte ist die Dichte, die $E[\rho]$ minimiert.
- ▶ Andere Eigenschaften des Grundzustands sind ebenfalls Funktionale der Grundzustandsdichte.
- ▶ keine Aussage zur Form des Funktionals
- ▶ $E[\rho]$ ist also unbekannt

aber ...

¹ H. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).

- ▶ ... die Hauptanteile (bis H) von $E[\rho]$ ergeben sich aus der SG
- ▶ + zusätzliches, kleines, unbekanntes Korrekturfunktional \mapsto 'exchange-correlation' (xc) Funktional

- ▶ also:

$$E[\rho] = \underbrace{T_e[\rho] + E_{nn} + E_{en}[\rho] + E_H[\rho][\rho]}_{\text{aus_SG_exakt}} + E_{xc}[\rho]$$

- ▶ mit:

- ▶ $T_e[\rho]$: kinetische Energie der Elektronen
- ▶ E_{nn} : COULOMB-Wechselwirkungsenergie zwischen Kernen
- ▶ $E_{en}[\rho]$: COULOMB-Wechselwirkungsenergie e^- - Kerne
- ▶ $E_H[\rho][\rho]$: HARTREE-Anteil der e^- - e^- -Energie:

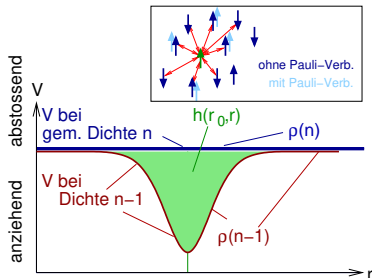
$$E_H[\rho][\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

(COULOMB-Wechselwirkung der e^- mit der gemittelten Elektronendichte der übrigen e^-)

- ▶ $E_{xc}[\rho]$...

- ▶ berücksichtigt nicht-klassische Wechselwirkungen (Spins!; nicht HARTREE-Anteil der e^-e^- -Wechselwirkung)
- ▶ COULOMB-Abstoßung aus 2 Gründen überschätzt/zu gross:
 - ① Austausch: für e^- gleichen Spins, PAULI-Verbot ($\uparrow\uparrow$ am gleichen Ort verboten)
→ **Austausch- oder FERMI-Loch** (bei HF berücksichtigt)
 - ② dynamische Korrelation: e^- mit unterschiedlichem Spin ($\uparrow\downarrow$)
→ **Korrelations-Loch** (bei HF unberücksichtigt, HUND)
- ▶ Zerlegen der Dichte des $(n-1)$ -Elektronensystems ρ_{n-1} in die totale Dichte ρ_n und ein 'Austausch-Korrelations'-Loch $h(r_0, r)$.

- ▶ Eigenschaften dieses 'Lochs':
 - ▶ stark lokalisiert am Ort r_0 eines e^-
 - ▶ ist überall \ominus (attraktiv!)



- ▶ **LDA** (local density approximation)



$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r}$$

- ▶ $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: lokale Funktionen der Dichte, die der Energie des homogenen Elektronengases (Jellium-Modell, exakt!) entspricht.
 - ▶ keine Unbekannten/Variationen

- ▶ **LDA** (local density approximation)



$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r}$$

- ▶ $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: lokale Funktionen der Dichte, die der Energie des homogenen Elektronengases (Jellium-Modell, exakt!) entspricht.

- ▶ keine Unbekannten/Variationen

- ▶ **GGA** (generalized gradient approximation)

- ▶ berücksichtigt zusätzlich den Gradienten der Elektronendichte

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) F[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3 \vec{r}$$

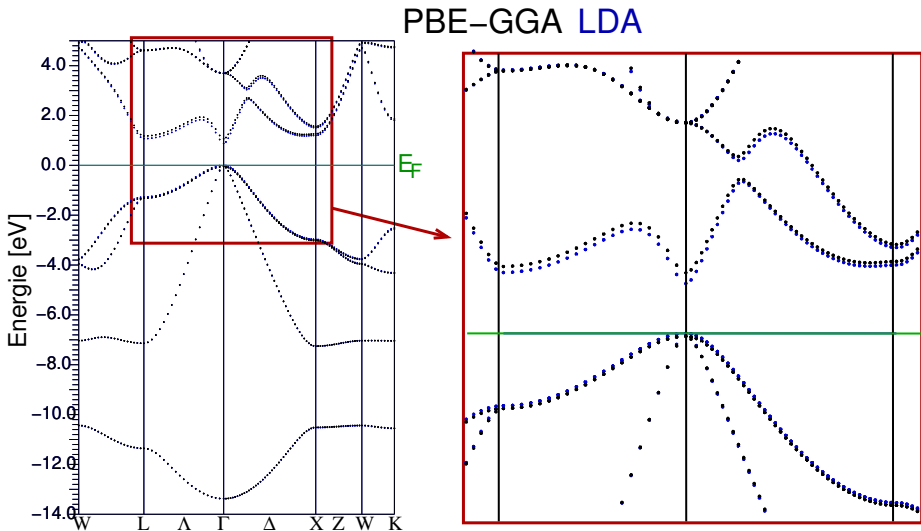
- ▶ viele Varianten

- **lt. Literatur**

- ▶ deutliche Verbesserung der Grundzustandseigenschaften von Stoffen mit leichten Atomen und mit kovalenter Bindung.
- ▶ Verbesserung der Ergebnisse für $3d$ -Metalle (z.B. korrekte Voraussage des b.c.c.-Gitters für Eisen)
- ▶ keine wesentliche Verbesserung für MOTT-HUBBARD-Isolatoren (z.B. Oxidocuprate) gegenüber LSDA
- ▶ Überbetonung magnetischer Eigenschaften
- ▶ bessere Voraussage der Strukturen bei Strukturoptimierungen

- **im Selbsttest ...**

Vergleich: Bandstruktur von GaAs mit LDA bzw. PBE-GGA



(E_g experimentell: 1.52 eV)

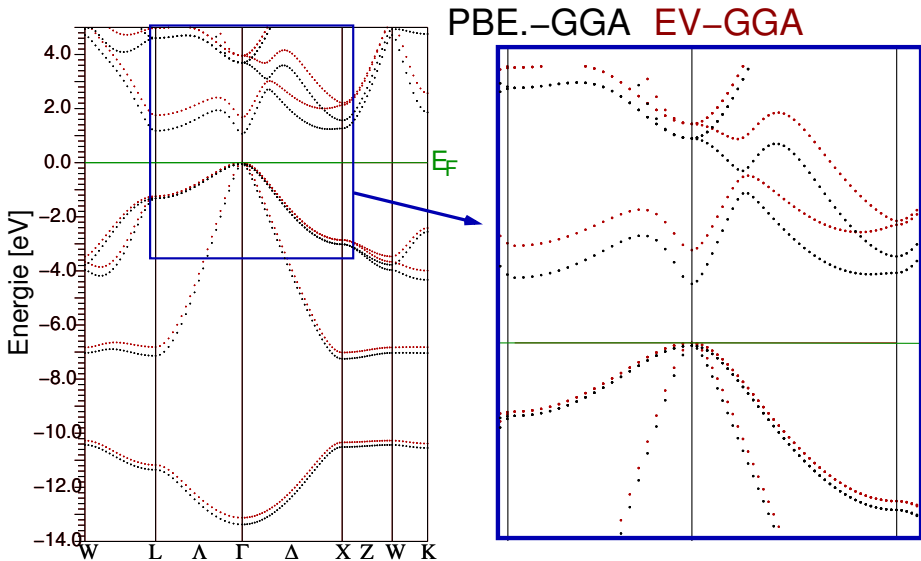
- 11: GGA-WC for exchange + GGA-PBE for correlation
- 12: meta-GGA-PKZB for E-xc and GGA-PBE for V-xc
- 13: PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 96 GGA
- 14: Perdew-Wang 91 GGA
- 15: Engel-Vosko 93 GGA exchange with
- 16: GGA-RPBE for exchange + GGA-PBE for correlation
- 17: BPW91 (GGA-Becke88 for exchange + GGA-PW91 for correlation)
- 18: LDA and GGA parts of 3-parameters hybrid functional B3PW91
- 19: GGA-PBEsol
- 20: GGA-AM05
- 21: GGA-PBEalpha for exchange + GGA-PBE for correlation
- 22: GGA-SOGGA for exchange + GGA-PBE for correlation
- 23: modified GGA-PBE (contains three free parameters)
- 25: Engel-Vosko 93 GGA exchange with LSDA correlation term
- 26: Engel-Vosko 93 GGA exchange potential with
LSDA potential correlation term combined with
- ! Perdew-Wang 91 GGA exchange energy with
- ! Perdew-Wang 91 GGA correlation term

- 27: meta-GGA-TPSS for the exchange-correlation energy functional and
! GGA-PBE for the exchange-correlation potential
- 28: modified Becke-Johnson for the exchange potential and
! LDA for the correlation potential.
! LDA for the exchange-correlation energy functional.
- 29: meta-GGA-revTPSS for the exchange-correlation energy functional and
- 30: "local" modified Becke-Johnson for the exchange potential and
- 31: Exchange-only GGA-PBEsol
- 32: Exchange-only GGA-WC
- 33: Exchange-only GGA-PBE
- 34: Exchange-only meta-GGA-TPSS for the functional and
- 35: vxu = s_up and vxd = s_down
- 36: vxu = rs_up and vxd = rs_down
- 40: HPBE GGA test
- 41: HPBE GGA (X only)
- 42: HPBE-C GGA
- 43: Van Voorhis+G.Scuseria M-GGA (VSXC) (PBE potential)

- 50: integrate grad rho / rho for mBJ potential
- 99: Exc and Vxc = 0
- 11: HPBE GGA-X-Energy, PBE-C-Energy, PBE potential
- 17: Lembarki exchange potential with
- 18: TH1 (Tozer-Handy 98) GGA
- 19: TH2 (Tozer-Handy 98) GGA
- 20: HCTH (Tozer-Handy 98) GGA
- 21: TH2 (Tozer-Handy 98)-V, HCTH-Energy
- 22: Filatov-Thiel GGA (PBE potential)
- 23: BLYP GGA (PBE potential)
- 29: GEA (with coefficient of Engel-Vosko 93 GGA) exchange with
- 31: EX-LDA only
- 32: EC-LDA only
- 34: EC-PBE only
- 44: HPBE GGA-X-Energy + KCIS-C energy, PBE potential

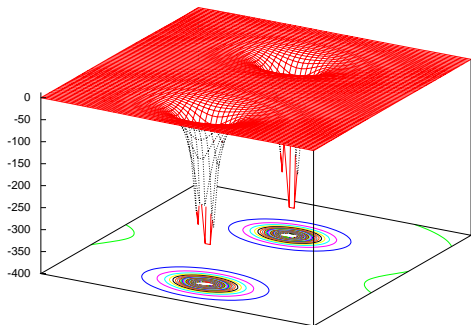
- ▶ i.A. LDA oder PBE-GGA völlig ausreichend (Bandstrukturen, Zustandsdichten, Ladungsverteilungen usw.)
- ▶ sehr große Unterschiede in den Gesamtenergien
- ▶ generelles Problem: Bandlücke generell zu klein
- ▶ \mapsto Abhilfe ... spezielle Funktionale:
 - ▶ \mapsto ENGEL-VOSKO-GGA (EV-GGA)
 - ▶ \mapsto modified BECKE-JOHNSON (mBJ)
- ▶ z.B. für GaAs \downarrow

Vergleich: Bandstruktur von GaAs mit PBE-GGA und EV-GGA



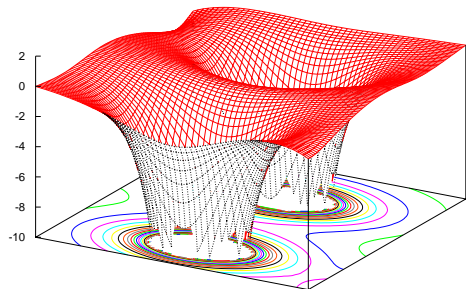
(E_g experimentell: 1.52 eV)

Potentiale im Vergleich I: Totales Potential (GaAs, PBE-GGA)



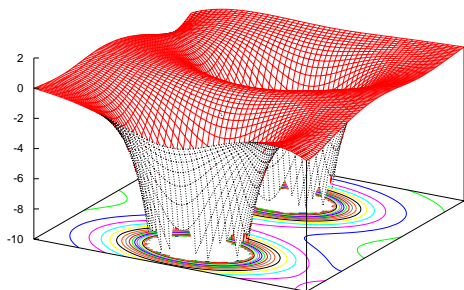
V_{total} , PBE-GGA

(E in Ryd)

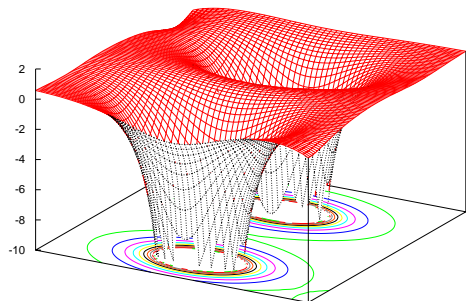


V_{total} , PBE-GGA, Ausschnitt

Potentiale im Vergleich II: Totales und COULOMB-Potential (PBE-GGA)

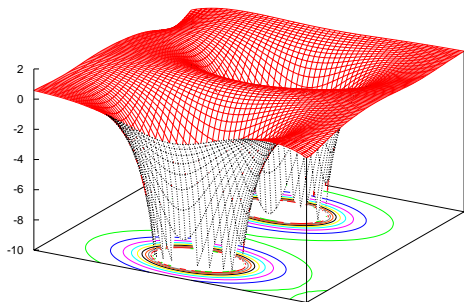


V_{total} , PBE-GGA

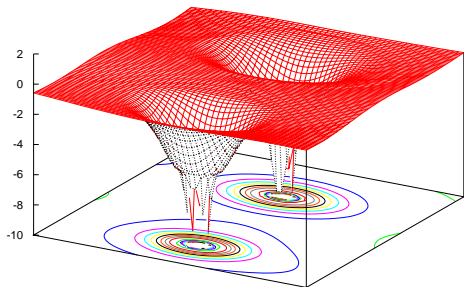


V_{Coulomb} , PBE-GGA

Potentiale im Vergleich III: COULOMB- und Austausch/Korrelations-Potential (PBE-GGA)

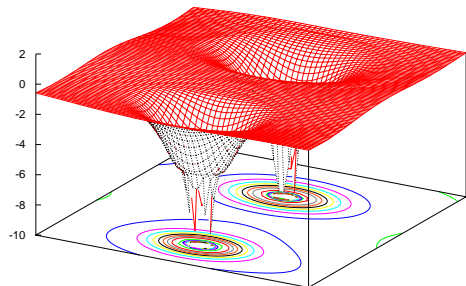


V_{Coulomb} , PBE-GGA

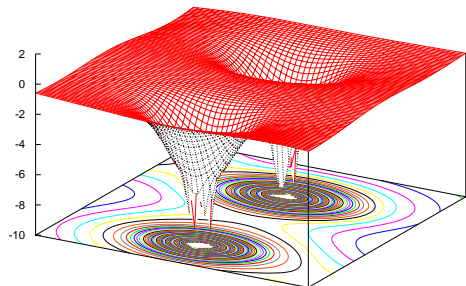


V_{xc} , PBE-GGA

Potentiale im Vergleich IV: V_{xc} für PBE-GGA- und LDA-Funktional



V_{xc} , PBE-GGA



V_{xc} , LDA

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
LMTO/ASA
PW
APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung



LU J. SHAM

Die exakte Grundzustandsdichte eines Systems aus n Elektronen $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r})$ ergibt sich, wenn die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{i,KS}$ diejenigen n der energetisch niedrigsten Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung

$$\hat{H}_{KS} \varphi_{i,KS} = \epsilon_i \varphi_{i,KS}$$

sind.

- ▶ Der Operator \hat{H}_{KS}

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_o + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_H + \hat{V}_{\text{xc}}$$

- ▶ hängt gemäß

$$\hat{V}_{\text{ext}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{bzw.} \quad \hat{V}_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

- ▶ nur von ρ und dem Austauschkorrelations-Potential V_{xc} ab:

$$\hat{V}_{\text{xc}} = \frac{\delta V_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho}$$

Behandlung des Festkörpers:

nichtperiodisch (Cluster)
periodisch (Elementarzelle)

Behandlung von Spins:

non-spinpolarized
spin polarized
(mit bestimmter magn. Ordnung)

Relativistik:

non relativistic
semi-relativistic
fully-relativistic

LCAO aus Basisfunktionen:

plane waves (PW)
augmented plane waves (APW)
atomic orbitals: Slater (STO), Gaussians (GTA)
LMTO

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{\hat{V}_H} + \underbrace{\frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}}_{\hat{V}_{xc}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}}_{\hat{V}_{en}} \right] \varphi_i^k = \epsilon_i^k \varphi_i^k$$

Form des Potentials:

(non-)selfconsistent "Muffin-tin" (MT)
atomic sphere approximation (ASA)
full-potential (FT)
pseudopotential (PP)

Austausch/Korrelations-Potential:

Hartree-Fock (HF) (+correlations)
Density functional theory (DFT)
Local density approximation (LDA)
Generalized gradient approximation (GGA)
LDA+U

Kohn-Sham-Gleichungen

- ▶ zur Lösung von $\hat{H}_{\text{KS}}\psi = E\psi$ muss $\rho(\vec{r})$ und $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ bekannt sein
- ▶ $V_H(\vec{r})$ ergibt sich aus der Dichte $\rho(\vec{r})$ mit der POISSON-Gleichung¹

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -8\pi\rho(\vec{r})$$

- ▶ $\rho(\vec{r})$ erhält man aus $\psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r})$
- ▶ $\psi(\vec{r})$ ist aber unbekannt, wenn $\hat{H}_{\text{KS}}\psi = E\psi$ nicht gelöst ist

Start mit $\rho_{\text{in}}(\vec{r})$

Berechnung von $V_{\text{eff}}(\vec{r}) = f[\rho(\vec{r})]$

Mischung von $\rho(\vec{r})$

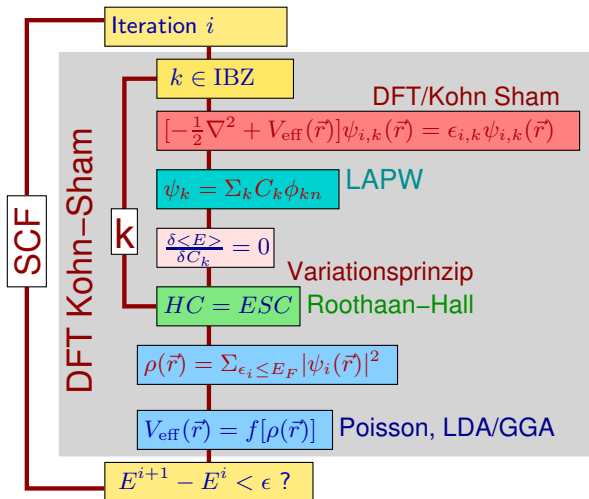
SCF

Lösen von $[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})$

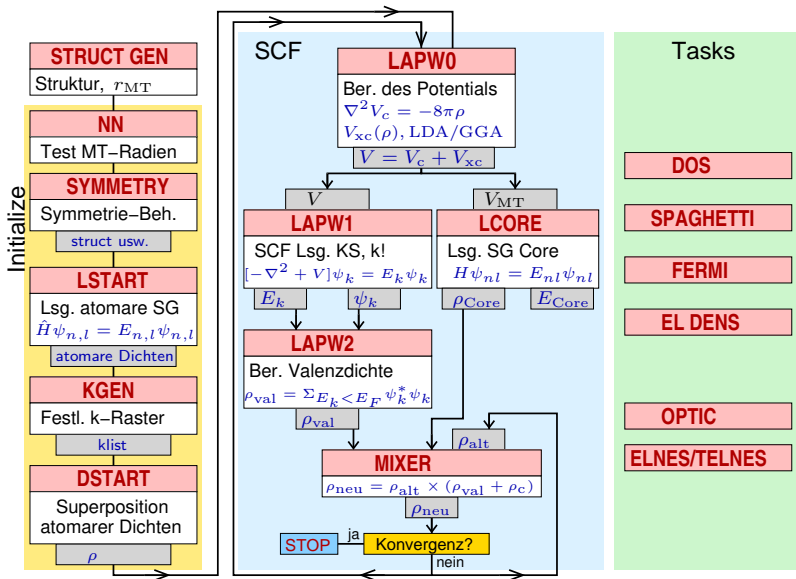
Berechnung von $\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq E_F} |\psi_i(\vec{r})|^2$

¹: lösbar mit Randbedingungen

Prinzip des SCF-Verfahrens bei (L)APW-Verfahren



Flow-Chart von WIEN2K



- 1 Eingabe der kristallographischen Daten und von r_{MT} (STRUCTGEN)
- 2 Wahl der Basisfunktionen (SGROUP, SYMMETRY, RMT*KMAX)
- 3 Berechnung atomarer Dichten (LSTART)
- 4 Wahl des Funktionals und des k -Punkt-Rasters (KGEN)
- 5 Berechnung der Startdichte aus atomaren Dichten (DSTART)
- 6 Berechnung des Operator \hat{H}_{KS} aus dieser (neuen) Dichte (LAPW0)
- 7 Lösung des Eigenwertproblems mit \hat{H}_{KS} (LAPW1)
- 8 Berechnung der neuen Valenzzustands-Dichte $\rho_{\text{val,neu}}$ (LAPW2)
- 9 Berechnung von ρ_{core} (LCORE)
- 10 Addition von ρ_{val} und ρ_{core}
- 11 Vergleich und Mischen von ρ_{neu} und ρ_{alt} (MIXER)
- 12 Test auf Selbstkonsistenz (Energy, Charge distance, Forces)
- 13 ggf. neuer Beginn bei 6.

- **GaAs** (klein, hochsymmetrisch, kubisch F , RG $Fd\bar{3}m$)
 - ▶ $RMTxKMAX=8.0 \mapsto$ Zahl PW: ca. 700
 - ▶ $LMAX = 10 \mapsto$ 36 radiale Integrale/Atomsorte
 - ▶ Matrix-Größe (an jedem k -Punkt!) ≈ 300
- **$K_{20}Cs_{14}Zn_{20}In_{85}$** ($a = 1846.27$, $c = 4039.72$ pm, trigonal R)
 - ▶ $RMTxKMAX=7 \mapsto$ ca. 70000 PW
 - ▶ $LMAX= 12 - 50$ (je nach lokaler Symmetrie) \mapsto 80-350 radiale Integrale/Atomsorte
 - ▶ Matrix-Größe (an jedem k -Punkt!) ≈ 13000

- 1 Bandstrukturen (inkl. FAT-Bands)
- 2 Zustandsdichten DOS (tDOS, pDOS, interstitiell, ggf. Spin-polarisiert)
- 3 Elektronendichten (auch Potentiale usw. s.o.)
- 4 Fermiflächen (mit XCRYSDEN)
- 5 AIM
- 6 Phonon
- 7 TELNES
- 8 ...

⇒ Beispiele dann bei **IV** (Chemische Bindung) und **V** (Eigenschaften)

⇒ und in den **Übungen**

- ① Bandstrukturrechnungen: Einleitung
 - Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)
 - Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht
- ② Basisfunktionen für Festkörper
 - LMTO/ASA
 - PW
 - APW & Co.
- ③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)
- ④ Dichtefunktionaltheorie
 - DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)
 - DFT: Praxis
- ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k
- ⑥ Beispielrechnung
- ⑦ Zusammenfassung

- ▶ Methode: FP-(L)APW+lo DFT-Verfahren
- ▶ unzählige verschiedene Funktionale implementiert
- ▶ Autoren: Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Joachim Luitz, ... (TU Wien, A)
- ▶ Code: Fortran mit Perl- und Shel-Skripten
- ▶ k -Punktparallelisierung
- ▶ Binaries und Quellen verfügbar
(zu moderatem Preis: 400 €); aktuelle Version: 23.2; ca. 5000 Lizenzen
- ▶ Web-Frontend mit eigenem Web-Server (**w2web**)
- ▶ weitere Tools: XCRYSDEN (Tone Kokalj) ermöglicht
 - ▶ Strukturdarstellungen
 - ▶ Bestimmung von k -Pfadern für die Bandstruktur
 - ▶ Darstellung von Elektronendichten
 - ▶ Plots von Fermiflächen
- ▶ Ergebnisse mit diversen anderen Programmen weiter auswertbar
(CRITIC2, VESTA, DRAWXTL, WANNIER90, ...)

Alternative DFT-Programme (Auswahl)

- ▶ **ELK**, aktuell 8.8.26
 - ▶ Autoren: E. Gross, J. K. Dewhurst (Halle, Berlin) + ca. 25 Leute
 - ▶ frei und quelloffen (z.B. auf sourceforge)
 - ▶ Funktionsumfang praktisch wie WIEN2K
 - ▶ keine grafisches Frontend
- ▶ **VASP** (Vienna Ab-Initio Simulation Package) aktuell 6.4.1
 - ▶ Autoren: J. Hafner, G. Kresse, D. Vogtenhuber, M. Marsmann (Univ. Wien, A)
 - ▶ richtig teuer: 5555,56 \$ (Akad.) (Fa. 'Materials design'), auch HF im FK
- ▶ **CRYSTAL23**
 - ▶ Autoren: R. Dovesi et al. (Turin, I)
 - ▶ teuer (2000 € für akademische Nutzer)
- ▶ **FPLO-22** (Full Potential Local Orbitals)
 - ▶ Autoren: K. Koepernik et al. (IFW Dresden)
 - ▶ teuer (1000 € für akad. Nutzer, nur wenige Nutzer)
- ▶ **FLEUR**, aktuell MaX 6.0
 - ▶ Autoren: G. Bihlmayer et al., Jülich (D)
 - ▶ ähnlich ELK, Spezialitäten für magnetische Strukturen, quelloffen
- ▶ **QUANTUM ESPRESSO**, aktuell V7.2
 - ▶ Autoren: diverse (Triest, Bologna, Lausanne, Durham)
 - ▶ frei und quelloffen (auf GitHub)
 - ▶ Molekülpaket (HF, DFT, MD usw.) mit 'angebautem' PW-Code (! nur PP !)

① Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. Theorie-Teil, ThK)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

② Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

③ Potential, Elektronendichte, elektr. Felder, etc. (Physik-Basics)

④ Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie, Funktionale (Wdh. Molekül-Teil, IK)

DFT: Praxis

⑤ Programme; Technisches zu Wien2k

⑥ Beispielrechnung

⑦ Zusammenfassung

am Beispiel Ca

Beispiel Ca: Input I

◇ ca.struct

Ca, fcc

F LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 1 225 Fm-3m

MODE OF CALC=RELA

10.605147 10.605147 10.605147 90.000000 90.000000 90.000000

ATOM= 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000

MULT= 1 ISPLIT= 2

Ca1 NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 3.6000 Z: 20.0

LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000

0.0000000 1.0000000 0.0000000

0.0000000 0.0000000 1.0000000

48 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS

1 0 0 0.0000000

0-1 0 0.0000000

.....

◇ ca.in0

TOT 13 (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)

NR2V (R2V)

◇ ca.inst

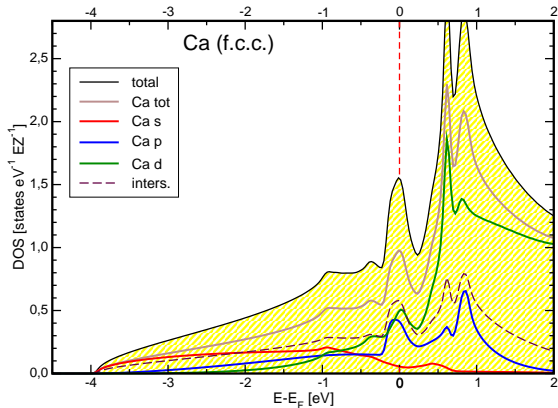
```
Ca 1
Ar 1 5
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
```

◇ ca.in1

```
WFFIL          (WFPRI, SUPWF)
  8.00          10   4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30   4      (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0   0.30      0.000 CONT
0  -3.16      0.005 STOP
1  -1.75      0.010 CONT
1   0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4   -7.0      1.5      emin/emax window
```

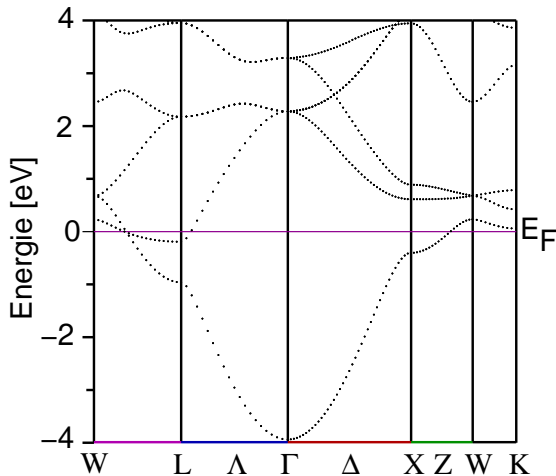
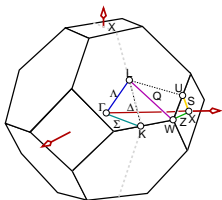
◇ **interaktiv:** Zahl k -Punkte (gesamte BZ), Abschneideenergie, Konvergenzkriterien

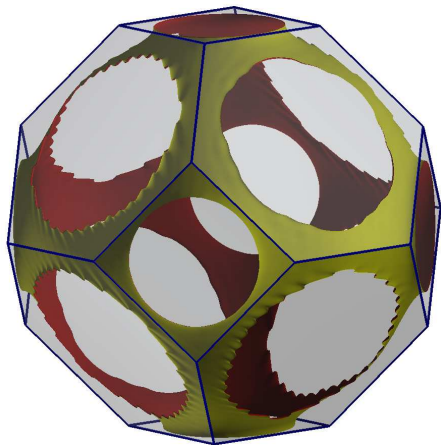
- ▶ tDOS = pDOS von Ca
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ große Dispersionen
- ▶ 4s fast vollständig besetzt
- ▶ Überlappung von 4s und 4p



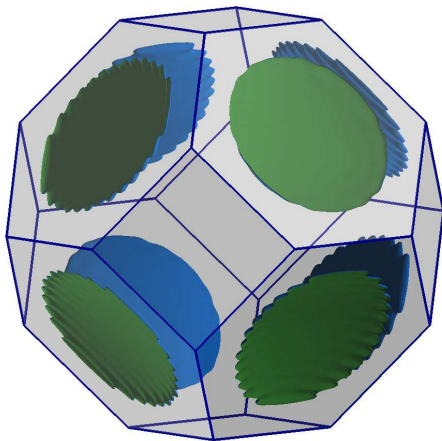
Beispiel Ca: Bandstruktur

- ▶ große Dispersionen
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ hohe DOS bei E_F
- ▶ 4s besetzt, von Γ steigend
- ▶ 4p schwach besetzt (2. Band)
- ▶ $E \sim k^2$ für s-Unterkante
- ▶ spezielle k -Punkte:





Band Nr. 1



Band Nr. 2

- ▶ aktuelle FK-Theorie: AO und PW als Basisfunktionen
- ▶ PW nur als APW+lo sinnvoll einsetzbar
- ▶ LAPW für Energie-Linearisierung
- ▶ LAPW und APW als 'full-potential' Methoden
- ▶ DFT, einfache Funktionale (LDA und PBE-Varianten) meist ausreichend
- ▶ SCF-Zyklen um k -Punkt-Schleifen erforderlich
- ▶ Ergebnisse (genauer in den Abschnitten **IV** und **V**)