

Bandstrukturen IV: Bandstruktur und chemische Bindung

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



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

Caroline Röhr

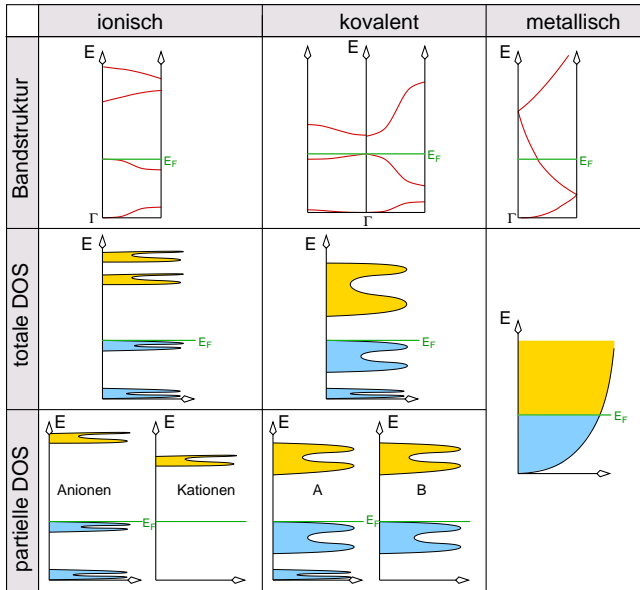
Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2023

- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

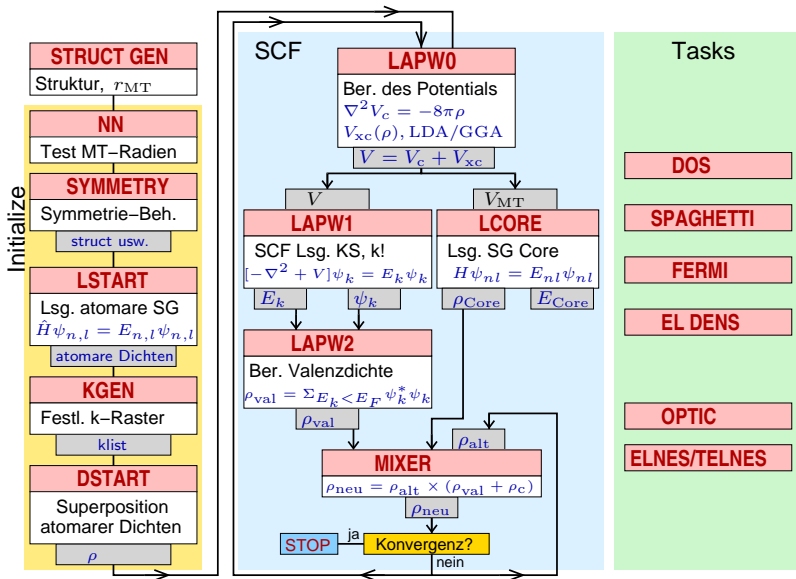
- 1 Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- 2 Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- 3 Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- 4 Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp



- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Flow-Chart von WIEN2K



- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

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)

Beispiel Ca: Input II

◇ ca.inst

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

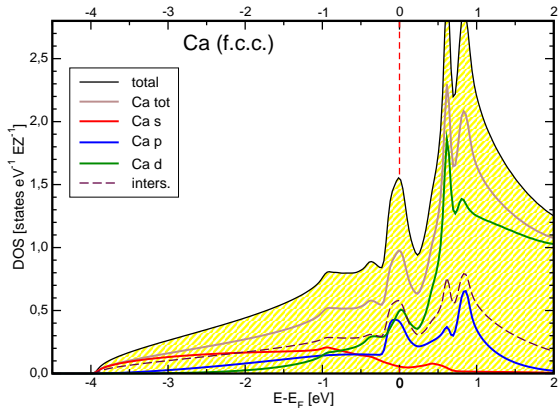
◇ ca.in1

```
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

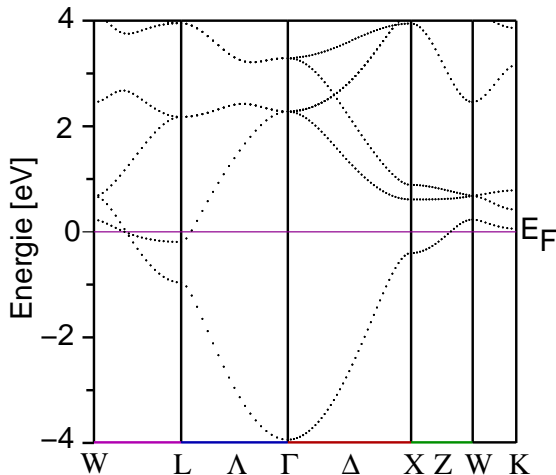
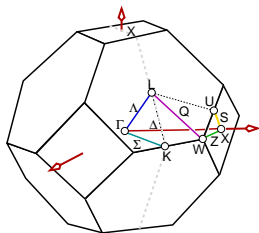
- ▶ tDOS = pDOS von Ca
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ große Dispersionen
- ▶ 4s fast vollständig besetzt
- ▶ Überlappung von 4s und 4p
- ▶ BADER-Volumen (V_{BB}):

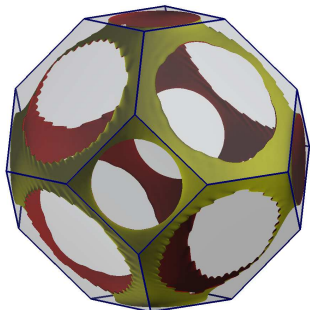
Ca: $V_{BB}=43.44 \text{ \AA}^3$



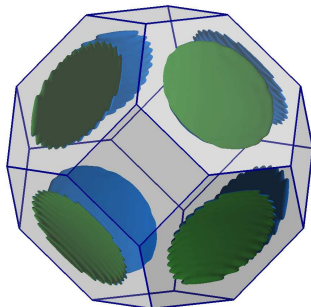
Beispiel Ca: Bandstruktur

- ▶ 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

vgl. Polymorphie von Ca:

α : Cu-Typ, $Fm\bar{3}m$, RT

β : Mg-Typ, $P6_3/mmc$,
 $T=400\text{ }^\circ\text{C}$

γ : W-Typ, $Im\bar{3}m$,
 $T=600\text{ }^\circ\text{C}$

IV: $P4_12_12$, $p=130\text{ GPa}$

V: $Cmca$, Ga-Typ,
 $p=154\text{ GPa}$

- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Beispiel CaO: Input I

◇ cao.struct

CaO

F LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2 225 Fm-3m

MODE OF CALC=RELA

9.068799 9.068799 9.068799 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= 2.0000 Z: 20.0

LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000

0.0000000 1.0000000 0.0000000

0.0000000 0.0000000 1.0000000

ATOM= 2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000

MULT= 1 ISPLIT= 2

O 1 NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 2.1000 Z: 8.0

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

.....

◇ cao.in0

```
TOT 13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
NR2V      (R2V)
```

◇ cao.inst

```
Ca 1
Ar 1 5
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
0 1
He 3 5
2,-1,1.0 N
2,-1,1.0 N
2, 1,1.0 N
2, 1,1.0 N
2,-2,2.0 N
2,-2,0.0 N
```

◇ cao.in1

```
TOT          (TOT,FOR,QTL,EFG,FERMI)
      -9.0    16.0                EMIN, NE
TETRA    0.000          (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL      eval)
  0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
  0 0 4 0 4 4 6 0 6 4
  10.          GMAX
FILE          FILE/NOFILE  write recprlist
```

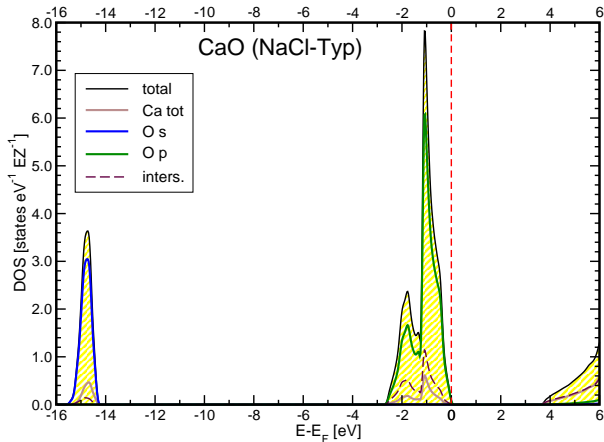
◇ interaktiv

- ▶ Zahl der k -Punkte (gesamte BZ): 10000
- ▶ Konvergenz nach 10 SCF-Zyklen

- ▶ O 2s und 2p besetzt
- ▶ VB hat O-2p Charakter
- ▶ LB: Ca-Zustände
- ▶ $\Delta E = 3.76$ eV
- ▶ BADER-Ladungen (ρ_{BB}) und -Volumina (V_{BB}):

Ca: $\rho_{BB} = +1.48$,
 $V_{BB} = 11.9 \text{ \AA}^3$

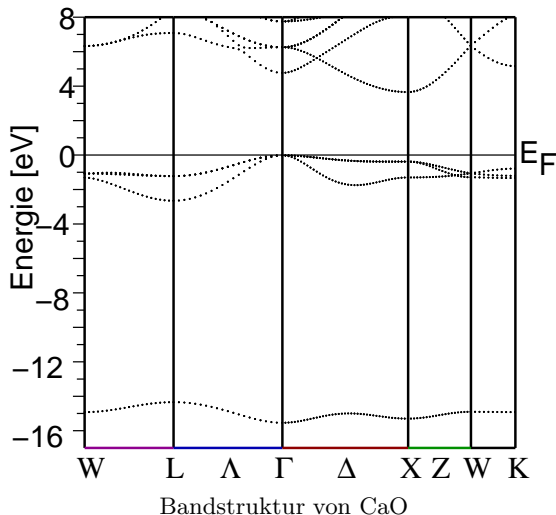
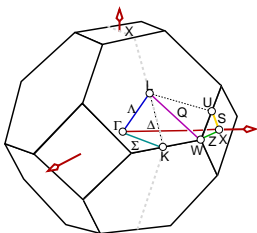
O: $\rho_{BB} = -1.48$,
 $V_{BB} = 15.9 \text{ \AA}^3$



Zustandsdichten von CaO

Beispiel CaO: Bandstruktur

- ▶ kleine Dispersionen
- ▶ indirekte BL: 3.8 eV
- ▶ optische BL: 4.8 eV
- ▶ optische BL_{exp} : 7.0 eV
- ▶ VB: O-2p-Charakter
- ▶ 1. BZ/spez. k -Punkte:



- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz**
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Beispiel GaAs: Input I

◇ gaas.struct

```
GaAs
F LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2                216 F-43m
MODE OF CALC=RELA
 10.408616 10.408616 10.408616 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM= 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 1          ISPLIT= 2
Ga1      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 2.1000  Z: 31.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM= 2: X=0.25000000 Y=0.25000000 Z=0.25000000
      MULT= 1          ISPLIT= 2
As1      NPT= 781  R0=0.00005000 RMT= 2.1000  Z: 33.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
 24      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
.....
```

◇ gaas.in0

```
TOT 13      (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 14...PW2-GGA)
NR2V      (R2V)
```


◇ gaas.inst

Ga 1

Ar 4 5

3, 2,2.0 N

3, 2,2.0 N

3,-3,3.0 N

3,-3,3.0 N

4,-1,1.0 N

4,-1,1.0 N

4, 1,1.0 N

4, 1,0.0 N

As 1

Ar 5 5

3, 2,2.0 N

3, 2,2.0 N

3,-3,3.0 N

3,-3,3.0 N

4,-1,1.0 N

4,-1,1.0 N

4, 1,1.0 N

4, 1,0.0 N

4,-2,2.0 N

4,-2,0.0 N

◇ gaas.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
  0.30    3      (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0  -1.55      0.010 CONT
0   0.30      0.000 CONT
1   0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4   -7.0      1.5      emin/emax window
```

◇ interaktiv

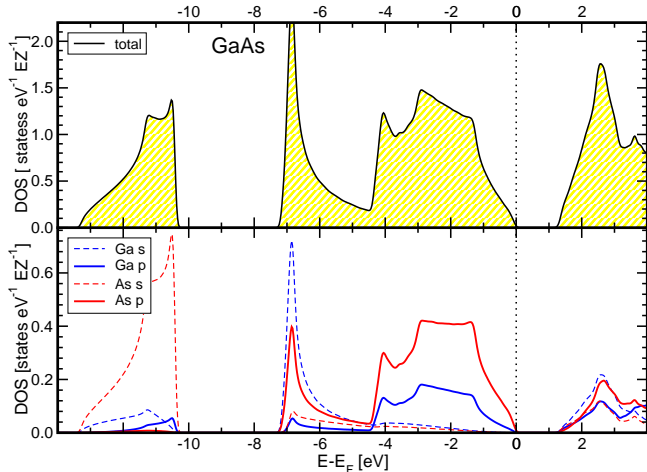
- ▶ Zahl der k -Punkte (gesamte BZ): 25000

Beispiel GaAs: Zustandsdichten

- ▶ VB mit großer Dispersion
- ▶ kovalente Bindung
- ▶ Überlappung $4p$ von As/Ga
- ▶ Ga- $4s$: -15 eV
- ▶ As- $4s$: -12 eV
- ▶ $\Delta E = 1.3$ eV
- ▶ $\Delta E_{\text{exp.}} = 1.52$ eV
- ▶ BADER-Ladungen (ρ_{BB}) und -Volumina (V_{BB}):

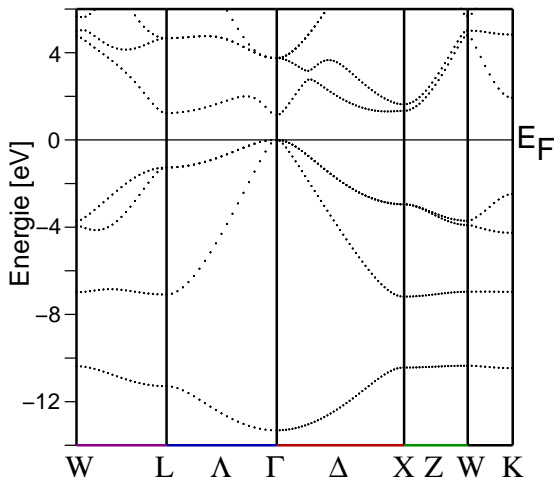
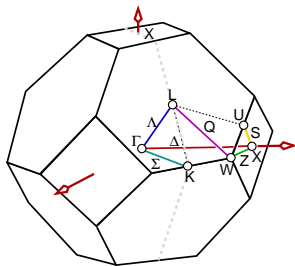
Ga: $\rho_{\text{BB}} = +0.725$,
 $V_{\text{BB}} = 15.56 \text{ \AA}^3$

As: $\rho_{\text{BB}} = -0.725$,
 $V_{\text{BB}} = 26.16 \text{ \AA}^3$



Beispiel GaAs: Bandstruktur

- ▶ direkte (!) BL bei Γ
- ▶ große Bandbreiten in alle Richtungen \mapsto 3D kovalent
- ▶ VB: Si+As-4p-Charakter
- ▶ VB: bei p-GaAs: schwere + leichte Löcher

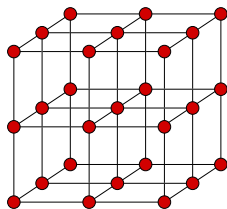


- ▶ Fermiflächen bei n- und p-Dotierung in Abschnitt V
- ▶ weitere Details im Kapitel 'Elektronendichten' ↓

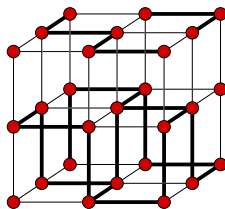
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

II: P, As und Se als Peierls-verzernte Varianten von α -Po

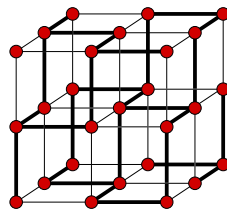
- ▶ Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
 - ▶ Peierlsverzerrung, Bildung von H_2 , Zellvergrößerung
 - ▶ Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
 - ▶ Bandlücke
 - ▶ E -Gewinn für System
- ▶ analog in 3D ausgehend von α -Po \mapsto Verzerrungsvarianten
 - ▶ s^2p^3 : P_{schwarz} und As_{grau} (CN 3+3)



Po
NaCl

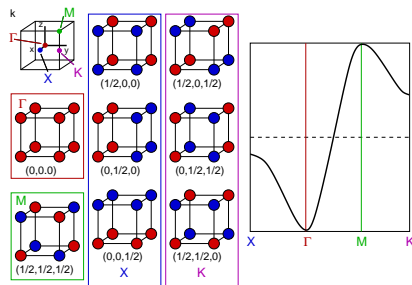


P(schwarz)
SnSe



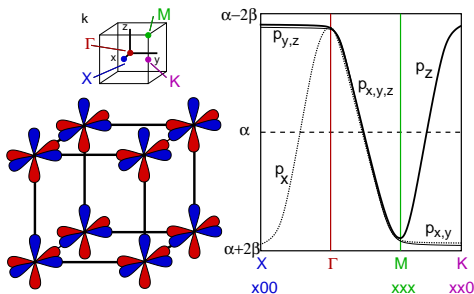
As(grau)
SnS

- ▶ s^2p^4 : Se (CN 2+4)
- ▶ insgesamt 36 Möglichkeiten der Strukturverzerrung



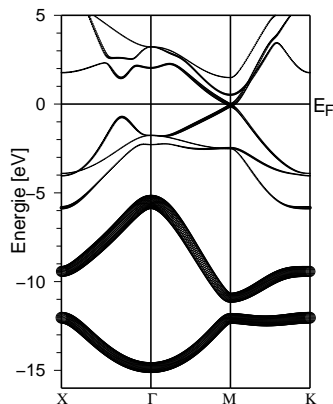
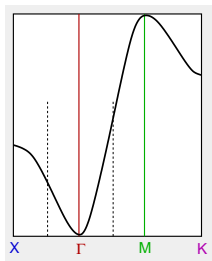
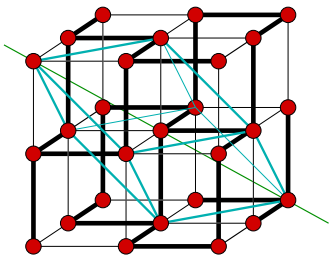
- ① Γ : alle VZ gleich \mapsto günstigster Fall: $6\times$ bindende Nachbarn
- ② M : maximaler VZW entlang $[111]$
 \mapsto damit auch maximaler VZW in x , y und z
 \mapsto ungünstigster Fall: $6\times$ antibindend
- ③ X : nur in eine Richtung (X) maximale VZW
 \mapsto bindende WW in die beiden anderen Richtungen
 \mapsto energetisch noch günstig: $4\times$ b., $2\times$ a.b.
- ④ K : in 2 Richtungen max. VZW \mapsto insgesamt antibindend: $2\times$ b., $4\times$ a.b.

Cubium: LCAO von p -AO (s. I)



- ▶ ohne π -WW !
- ▶ spezielle Punkte und Pfade im k -Raum:
 - ▶ Γ : alle mit gleichem VZ \mapsto nur a.b. WW
 - ▶ $\Gamma \implies X$: \mapsto in x mehr VZW
 - $\mapsto p_x$ Bänder fallen von Γ nach X
 - $\mapsto p_y$ und p_z bleiben gleich (VZ egal, da keine WW)
 - ▶ $\Gamma \implies M$ (xxx): \mapsto in alle Richtungen mehr VZW \mapsto alle Bänder fallen
 - ▶ M : für alle p -AO bindende WW
 - ▶ $M \implies K$ ($xx0$): \mapsto in z wieder weniger VZW
 - $\mapsto p_z$ steigt energetisch; $\mapsto p_x$ und p_y bleiben gleich

- ▶ e^- -Konfiguration: s^2p^3
- ▶ 2 Atome/EZ \mapsto gefaltete Bänder
- ▶ 2 s -Bänder voll besetzt = nichtbindend
- ▶ p jeweils mit $1e^-$ besetzt \mapsto 3 Bänder unter E_F
- ▶ Verzerrung entlang $[111]$ (vrml)
- ▶ (Pseudo)Bandlücke (vgl. H_2), dadurch energetisch günstigere besetzte Zustände

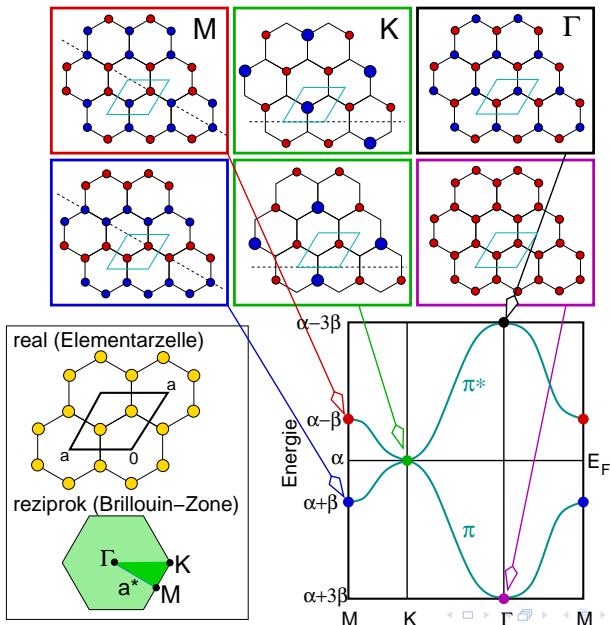


FP-LAPW-Rechnung, 1000 k -Punkte,
PBE-GGA, WIEN2K, As- s FAT-bands

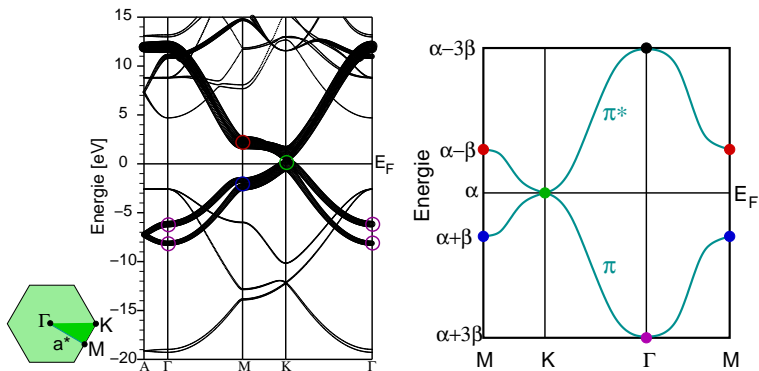
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

- 1 Skizzieren Sie die Elementarzelle und die Struktur einer Schicht von Graphit (alles nur 2-dimensional!).
(Tipp: Auf einem Karopapier geht ein hexagonales Muster gut, wenn man eine Kante 5 Kästchen horizontal zeichnet und die zweite Kante $3x + 4y$ Kästchen gedreht ansetzt.)
- 2 Zu welcher Flächengruppe gehört die Struktur? Welche Punktgruppe und welche LAUE-Klasse liegen vor?
- 3 Konstruieren Sie das reziproke Gitter (am besten: a^* doppelt so lang wie a etc.).
- 4 Konstruieren Sie dazu die 1. und die 2. BRILLOUIN-Zone.
- 5 Welche 2D Punktgruppe hat das reziproke Gitter?
- 6 Zeichnen Sie den irreduziblen Teil der BZ ein.
- 7 Zeichnen Sie die speziellen Punkte M $(\frac{1}{2}, 0)$ und K $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ein.
- 8 **IV:** Wie erklärt sich hieraus die energetische Lage der beiden C- p_z -Bänder bei M und der Bandverlauf von Γ nach M.

Kovalente Bindung III: Graphit (Graphen): Kovalente Bindung in 2D



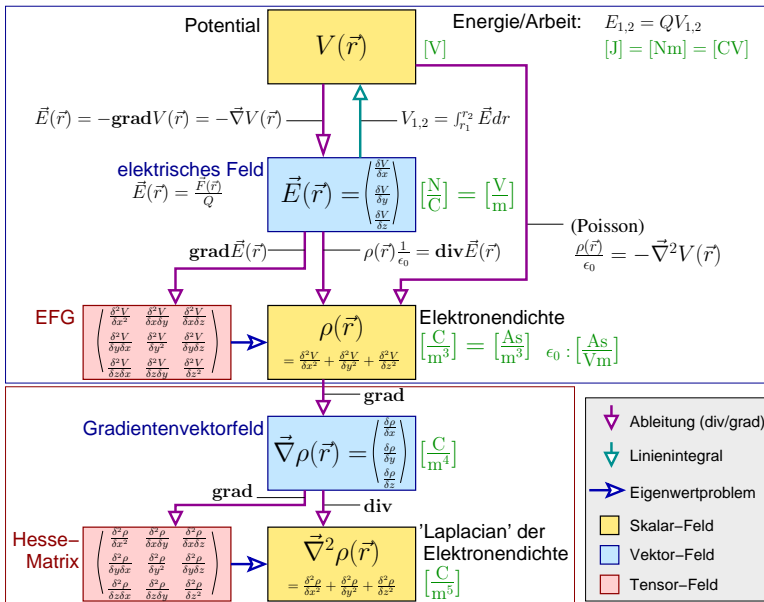
Graphit (FP-LAPW-Rechnung)



FP-LAPW-Rechnung, 1000 k -Punkte, PBE-GGA, WIEN2K, C(1)- p_z FAT-band

- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa



- ▶ Atome abgetrennt durch 'flusslose Flächen' (ZFS)

- ▶ Flächen, die nicht von einem Gradientenvektor geschnitten werden:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

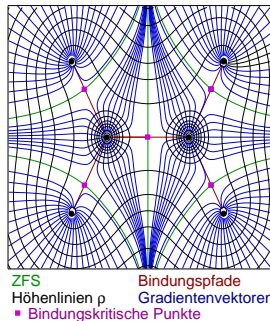
mit $\vec{n}(\vec{r})$: Normalvektor auf die ZFS

- ▶ Regionen, die durch ZFS eingeschlossen sind, enthalten nur ein Maximum (hier: Atomkern)
 - ▶ alle Trajektorien laufen auf dieses Maximum zu
 - ▶ \mapsto 'Basins' aus den Trajektorien um jedes Atom
- ▶ Summation der e^- -Dichte in den Basins $\mapsto q$
 - ▶ Abschätzung der Ladungsverteilung/des e^- -Übertrags zwischen den Atomen
 - ▶ Volumina: Abschätzung der 'Atomgrößen'
 - ▶ Beispiel (1): Ethen \rightarrow
 - ▶ Beispiel (2): \Downarrow

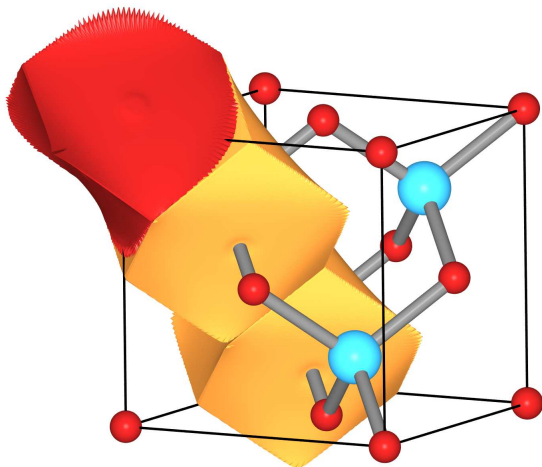


RICHARD BADER

(15.10.1931-15.1.2012)



¹ R. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford (1994).



Atom	Ladung (AIM)	Volumina [a.u. ³]
Ga	+0.7248	105.1
As	-0.7245	176.7
		$\Sigma \times 4 = 1127.3$ ($V_{EZ}=1127.7$)

- ▶ **HESSE-Matrix** der 2. partiellen Ableitungen von ρ

$$\mathbf{H}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta z^2} \end{pmatrix}$$

- ▶ Diagonalisierung der HESSE-Matrix \mapsto Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3
- ▶ Summe dieser Eigenwerte \mapsto 'LAPLACE'-Funktion

$$\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta z^2}}_{\lambda_3}$$

- ▶ Klassifizierung des Bindungstyps (für $(+3, -1)$ -Punkte \Rightarrow)
 - ▶ kovalent: 2λ stark $\ominus \mapsto \Sigma \lambda \ominus$
 - ▶ ionisch: $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) \oplus$
- ▶ Bindungselliptizität: $\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$
 - ▶ Abweichung von Zylinder-Symmetrie (z.B. Ethan: 0.0; Ethen: 0.45)

Analyse der Laplace-Funktion ∇^2 der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$:

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \rho(\vec{r})}{\delta z^2}$$

spezielle Punkte (ω, σ) mit

ω Rang des kritischen Punktes = Zahl der Eigenwerte/Steigungen $\neq 0$

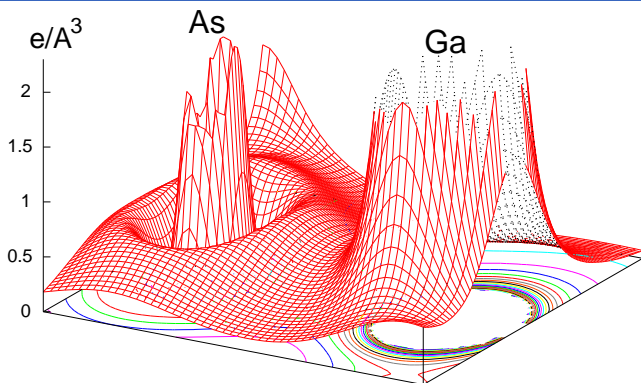
σ Signatur = Σ der Vorzeichen der 2. Ableitungen von ρ am kritischen Punkt \vec{r}_c

▶ $(+3, -3)$: ρ lokales Maximum, alle 2. Ableitungen $\ominus \mapsto$ **Atomposition**

▶ $(+3, -1)$: 2 Steigungen \ominus und ρ hat Maximum in der Ebene, die durch diese beiden Richtungen aufgespannt wird. In der 3. Richtung (\perp zu dieser Ebene) hat ρ ein Minimum \mapsto **Sattelpunkt**, bindungskritischer Punkt (BCP)

▶ $(+3, +1)$: 2 Steigungen \oplus , ρ hat ein Minimum in der entsprechenden Ebene. In der 3. \perp Richtung hat ρ ein Maximum \mapsto **ringkritischer Punkt**

▶ $(+3, +3)$: alle 2. Ableitungen/Steigungen sind positiv, ρ ist lokales Minimum bei $\vec{r}_c \mapsto$ **käfigkritischer Punkt**



Ausgabe von AIM bzw. `extract_lapw` (Datei: `critical_points_ang`)

x	y	z	l1	l2	l3(ang ⁻⁵)	type
lapl	rho(e/ang ³)	rho(e/bohr ³)	dist-atom1(ang)	dist-atom2(ang)		

:PC	0.384510	0.384510	0.115490	-1.36546	3.42932	-1.36546	-1
	0.699	0.5148	0.07628	1 1.102	2 1.283		

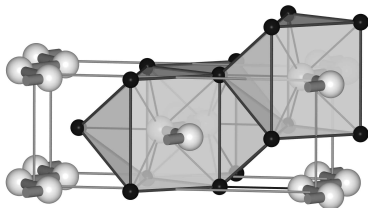
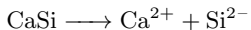
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

- ▶ einfachere Analysen/deutlichere Ergebnisse als aus Elektronendichten ρ
- ▶ ? Bindungen bzw. Bindungstyp (σ , π usw.) ?
- ▶ ? nichtbindende Elektronenpaare (Lone-Pair, LP) ?
- ▶ dort \mapsto erhöhte Paardichte $P^{\uparrow\downarrow}$, erniedrigte Paardichte $P^{\uparrow\uparrow}$
- ▶ **Definition** der *ELF*¹

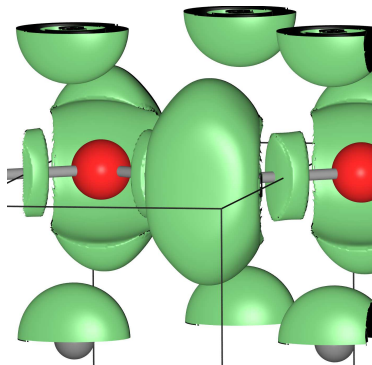
$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right)^2}$$

- ▶ mit
 - ▶ $C(\vec{r}) = \frac{2P^{\uparrow\uparrow}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|^2}$
 - ▶ $C_h(\rho(\vec{r}))$ analog für Jellium (homogenes Elektronengas) $\approx \rho^{5/3}$
- ▶ Grenzwerte: $0 \leq ELF \leq 1$
- ▶ ELF groß $\mapsto C(\vec{r})$ klein $\mapsto P^{\uparrow\uparrow}(\vec{r})$ klein
- ▶ nicht messbar
- ▶ in vielen Programmen nicht implementiert

¹ A. D. Becke, N. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5397 (1990).



Kristallstruktur von CaSi



ELF mit Isofläche 0.75¹

► weitere Werte für CaSi:

- Laplacian: -1.24 \AA^{-5} (kovalent)
- $\epsilon = 0.29$ (π -Charakter erkennbar)

► ... viele weitere ähnliche Funktionen: *ELI*, *ELI - D*, ...

¹ ELK-Rechnung, PBE-GGA, 1000 *k*-Punkte; Darstellung mit DRAWXTL

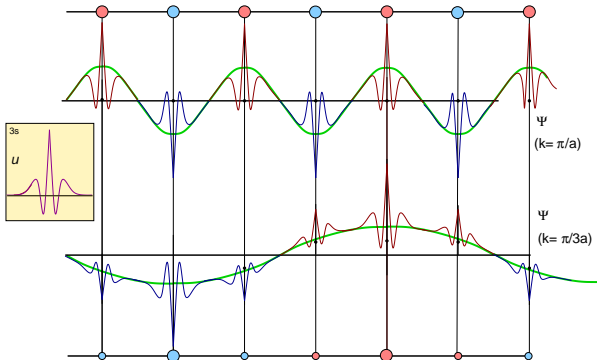
- 1 Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- 2 Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- 3 Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- 4 Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

WANNIER¹-Funktionen: Zurück zum Orbitalbild?

- ▶ KOHN/SHAM-Eigenfunktionen ψ^{KS} : ohne physikalische Bedeutung
- ▶ BLOCH-Eigenzustände \leftrightarrow 'korrekte' Lösungen/Eigenfunktionen

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

- ▶ $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ hat Periodizität des Kristalls, aber nicht $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

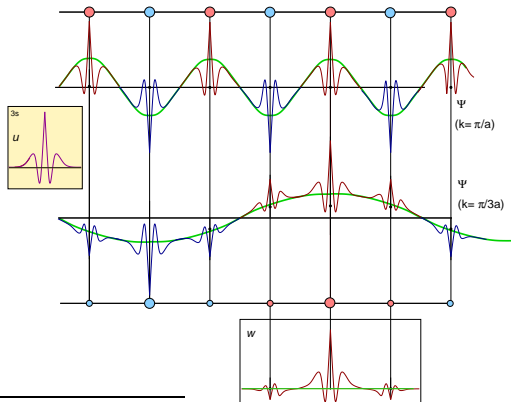


¹ Gregory Hugh Wannier (1911-1983)

- ▶ **Definition WANNIER-Funktionen**¹: FOURIER-Transformierte der BLOCH-Eigenzustände (R = realer Gittervektor, m : Band)

$$w_{mR}(\vec{r}) = \frac{V_{EZ}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \left(\sum_n U_{nm}^{\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{k}$$

- ▶ w berechnet für einzelne oder mehrere Bänder m



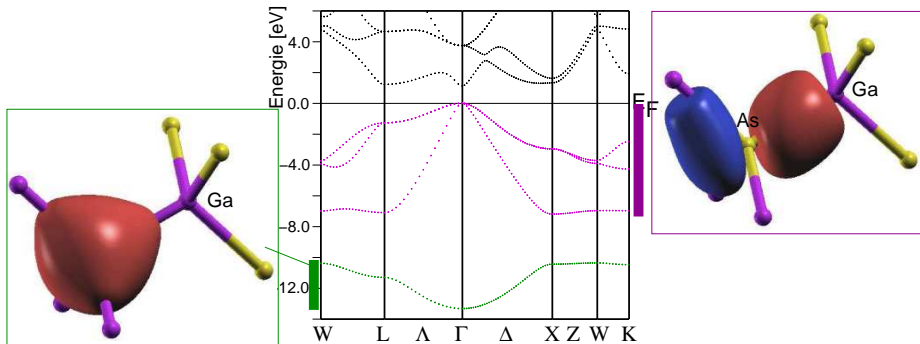
¹ G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).

- ▶ wegen Wahl von U ('unitäre Matrix') nicht eindeutig
- ▶ w_i fallen von Nullpunkt der Zelle exponentiell ab
- ▶ \mapsto Verschieben z.B. auf Atome oder Bindungsachsen erforderlich (Maximally Projected WF = MPWF)
- ▶ nur PW-Anteil direkt zu berechnen:

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

- ▶ Programme WANNIER90 (+ WIEN2WANNIER)
- ▶ Literatur und Beispiele: www.wannier.org

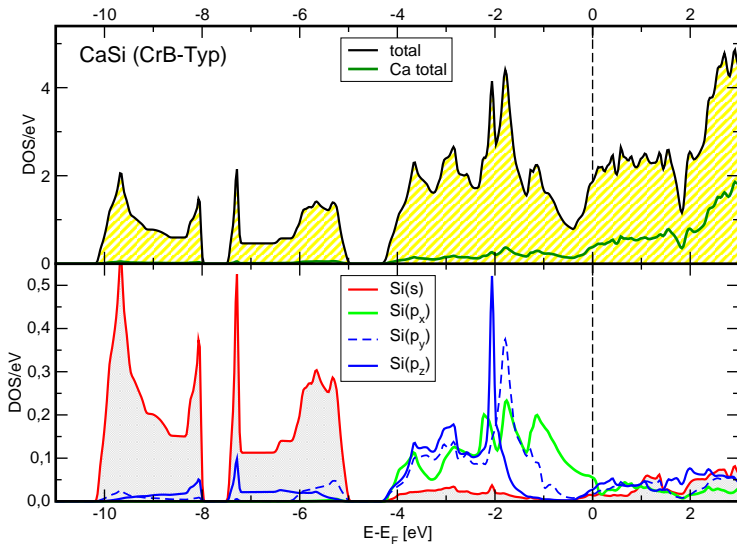
WANNIER-Funktionen: Beispiel GaAs



- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- ③ Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- ④ Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

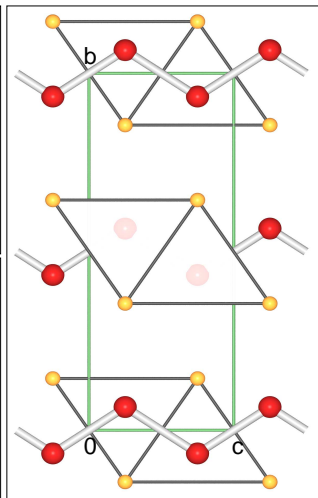
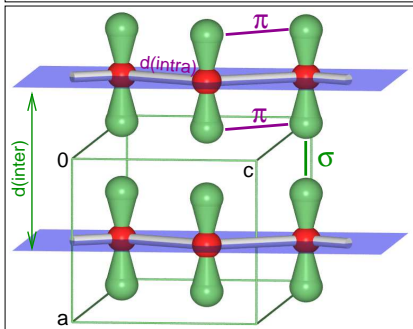
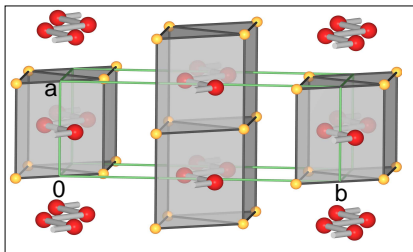
- ▶ nur in einfachen Systemen realisierbar
- ▶ u.U. anstrengend
 - ▶ ! zentrierte Elementarzellen !
 - ▶ ! gefaltete Bänder !

- 1 Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- 2 Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
 - Calcium: ein Metall
 - Calciumoxid: ein Ionenkristall
 - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
 - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α -Po
 - III: Graphit: Kovalente Bindungen in 2D
- 3 Analyse der chemischen Bindung im Realraum
 - Elektronendichten, Topologieanalysen
 - Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
 - WANNIER-Funktionen
- 4 Bandtopologie und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum
 - Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

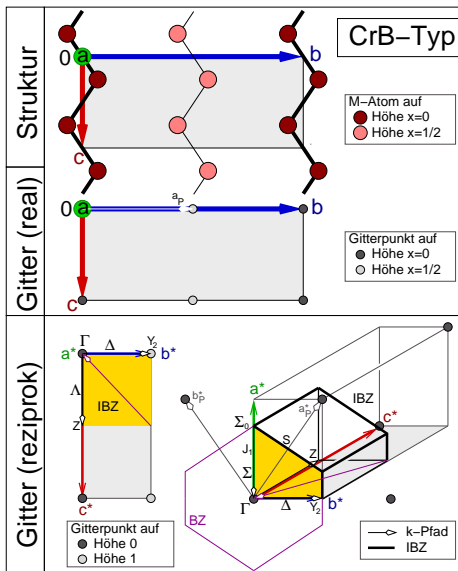


W. Harms, M. Wendorff, C.R., *J. Alloys Compd.* **469**, 89-101 (2009);
 vergleichbare Ergebnisse auf LMTO-Basis s. Bisi et al., *Phys. Rev. B.* **40**, 10194-19209 (1989).

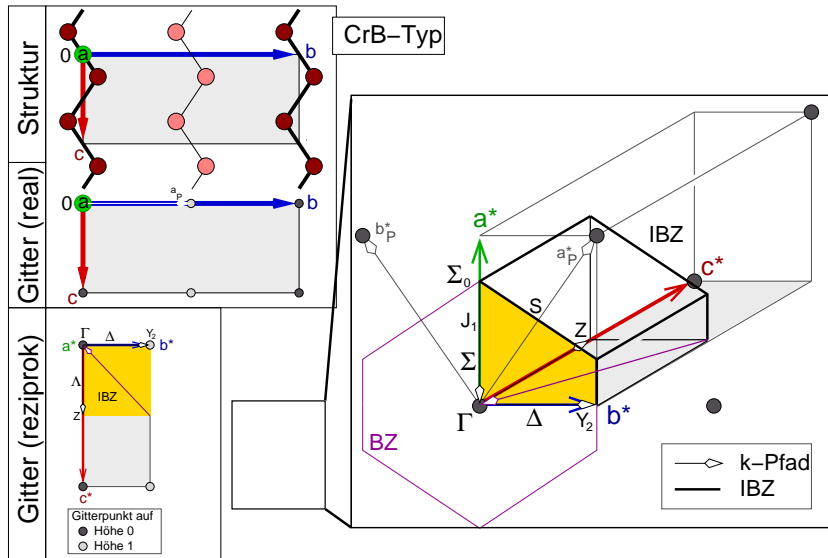
CrB-Typ: M- p_x -Zustände und Bindungsmöglichkeiten



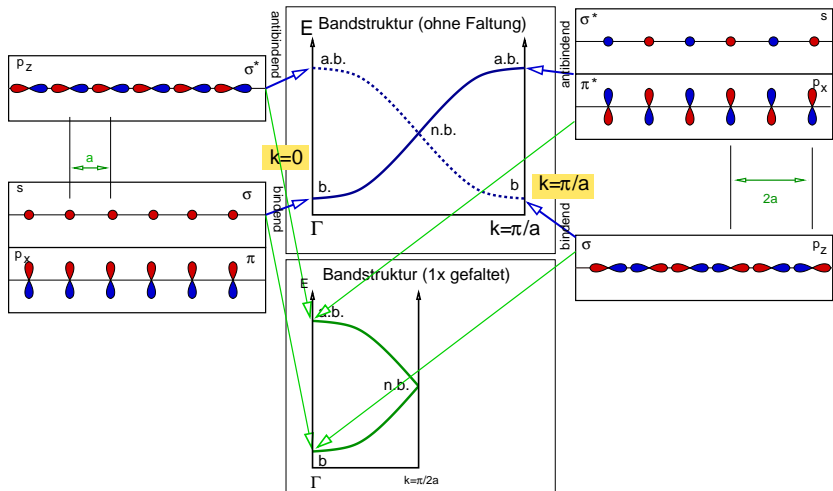
CrB-Typ: Struktur \mapsto Gitter \mapsto reziprokes Gitter \mapsto k -Pfade



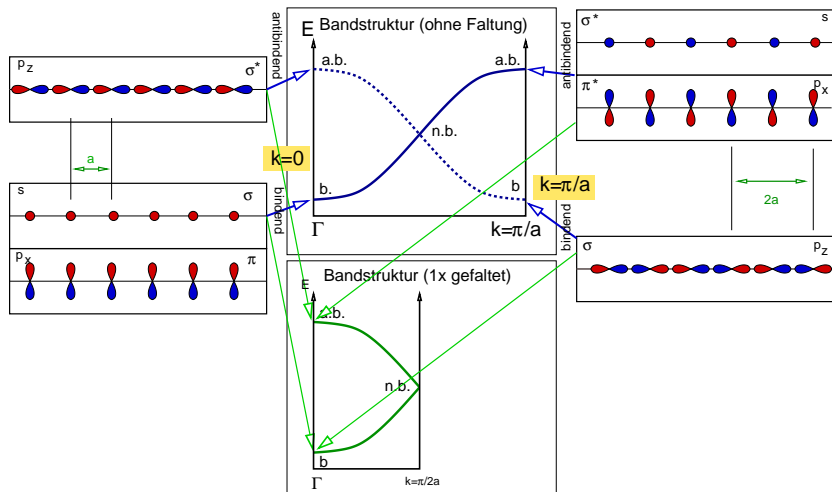
CrB-Typ: Struktur \mapsto Gitter \mapsto reziprokes Gitter \mapsto k -Pfade



Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



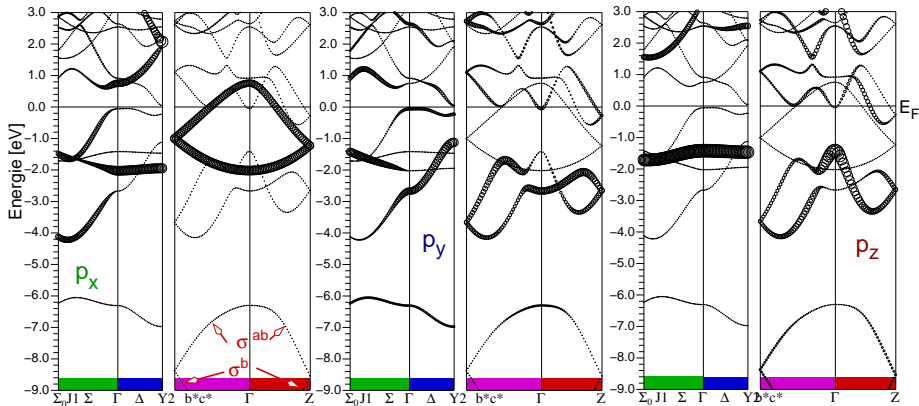
Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



für den CrB-Typ:

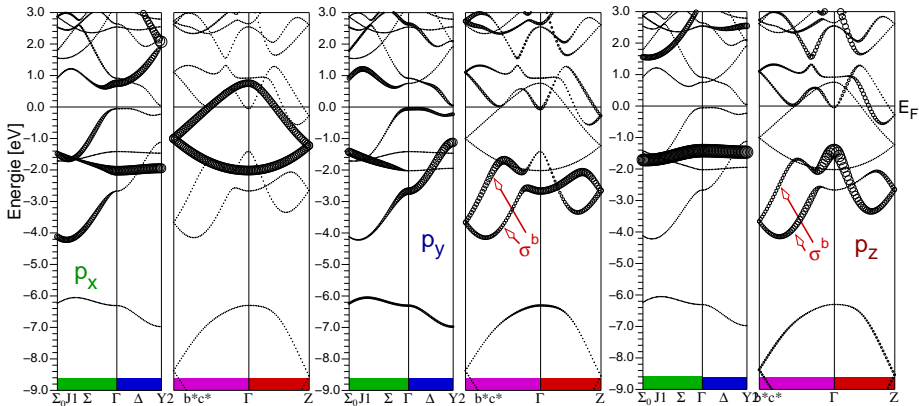
- ▶ gefaltet: $\Gamma \rightarrow c^*$
- ▶ ohne Faltung: $\Gamma \rightarrow a^*$ und $\Gamma \rightarrow b^*$

CaSi: Bandstruktur in $p_{x,y,z}$ -fatband-Darstellung



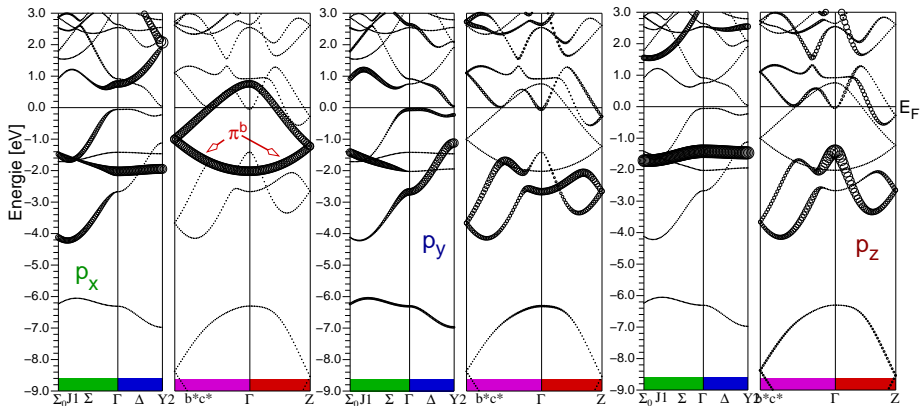
2 Si-s-Bänder unter E_F (σ^b und σ^{ab} in b-c-Ebene)

CaSi: Bandstruktur in $p_{x,y,z}$ -fatband-Darstellung



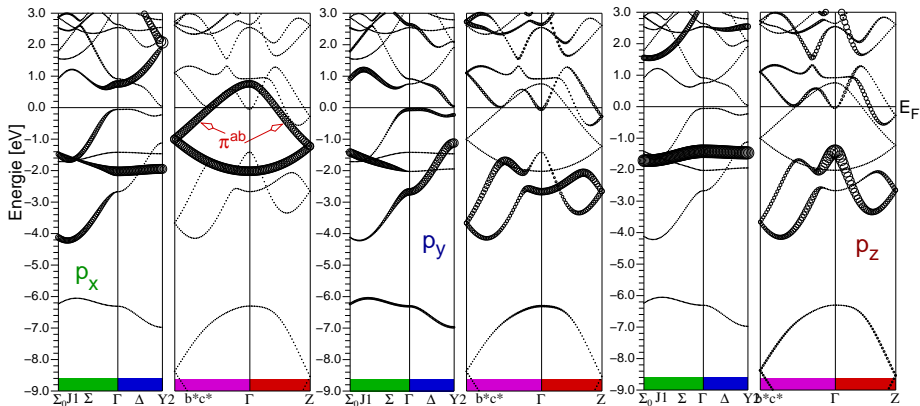
2 Si- p_y/p_z -Bänder mit σ^b -Charakter voll besetzt

CaSi: Bandstruktur in $p_{x,y,z}$ -fatband-Darstellung



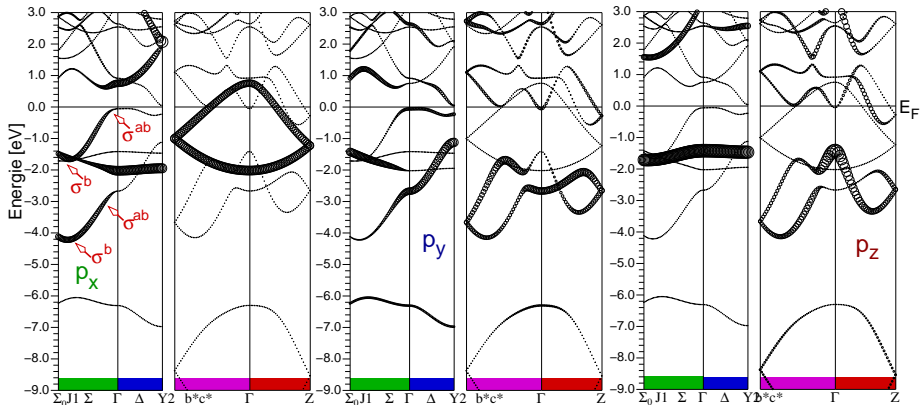
π^b Si- p_x -Band vollständig unter E_F

CaSi: Bandstruktur in $p_{x,y,z}$ -fatband-Darstellung



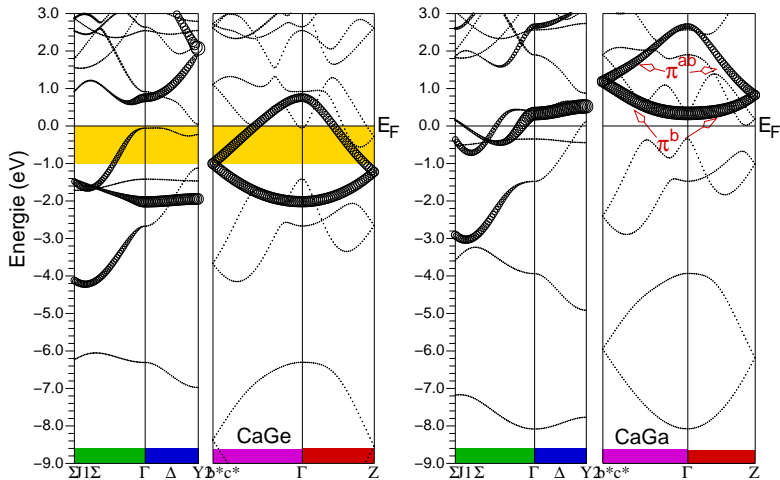
π^{ab} Si- p_x -Band nur partiell populiert

CaSi: Bandstruktur in $p_{x,y,z}$ -fatband-Darstellung



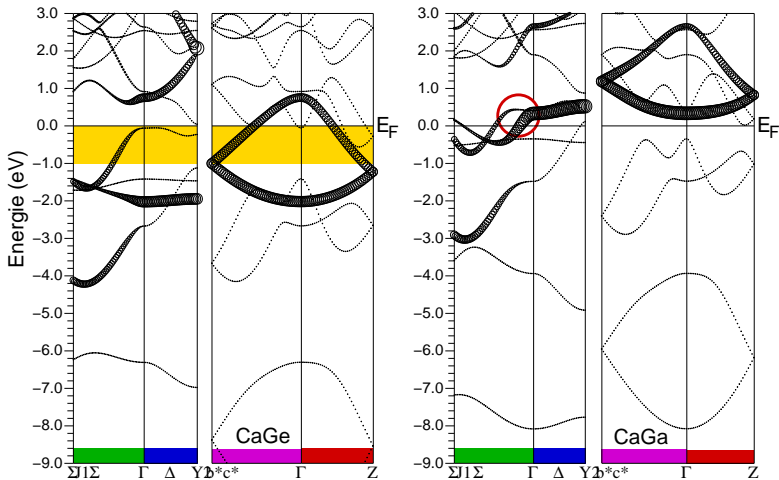
keine bindenden Anteile \perp zu b-c- (d.h. Ketten-) Ebene \rightarrow gestreckte Prismen

Bandstruktur von CaSi und CaGa (Si/Ga- p_x fat-band-Darstellung)



intra-Ketten $\pi^{b/ab}$ Ga- p_x -Zustände vollständig über $E_F \rightarrow d_{intra}/c$ -Achse groß

Bandstruktur von CaSi und CaGa (Si/Ga- p_x fat-band-Darstellung)



intra-Ketten $\pi^{b/ab}$ Ga- p_x -Zustände vollständig über E_F $\rightarrow d_{intra}/c$ -Achse groß
 Depopulation σ^{ab} Ga- p_x -Zustände \perp b - c -Ebene $\rightarrow d_{inter}/a$ -Achse klein

- ▶ Beispiele bei eindeutigem Bindungstyp (ionisch, kovalent, metallisch)
 - ▶ tDOS, pDOS (! interstitium !)
 - ▶ Bandstrukturen, FAT-band \mapsto ∇ HL, SL
 - ▶ Fermiflächen \mapsto ∇ Leitfähigkeit, HL, SL
 - ▶ optische Eigenschaften \mapsto ∇ HL
 - ▶ rudimentäre Strukturoptimierung
 - ▶ Phonon, Elektronenspektren, ...
- ▶ Analysen im Realraum
 - ▶ ρ : kritische Punkte, AIM, Ladungen, Bindungstyp, auch E -spezifisch
 - ▶ *ELF* & Co.
 - ▶ WANNIER-Funktionen
- ▶ Analysen im reziproken Raum
 - ▶ nur bei einfachen Strukturen möglich
(Nb_3Sn , MgB_2 , KHg_2 , BaAl_4 , CrB , ...)