

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

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2024

- 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:  $\psi$  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):  $\psi$  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)

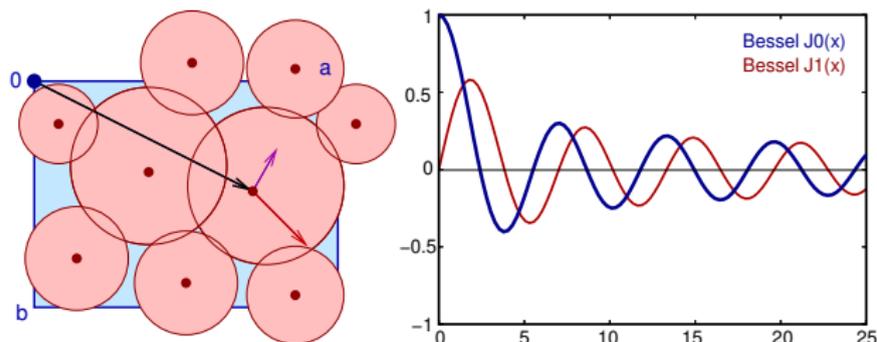
Local density approximation (LDA)

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:  $\phi$ '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)

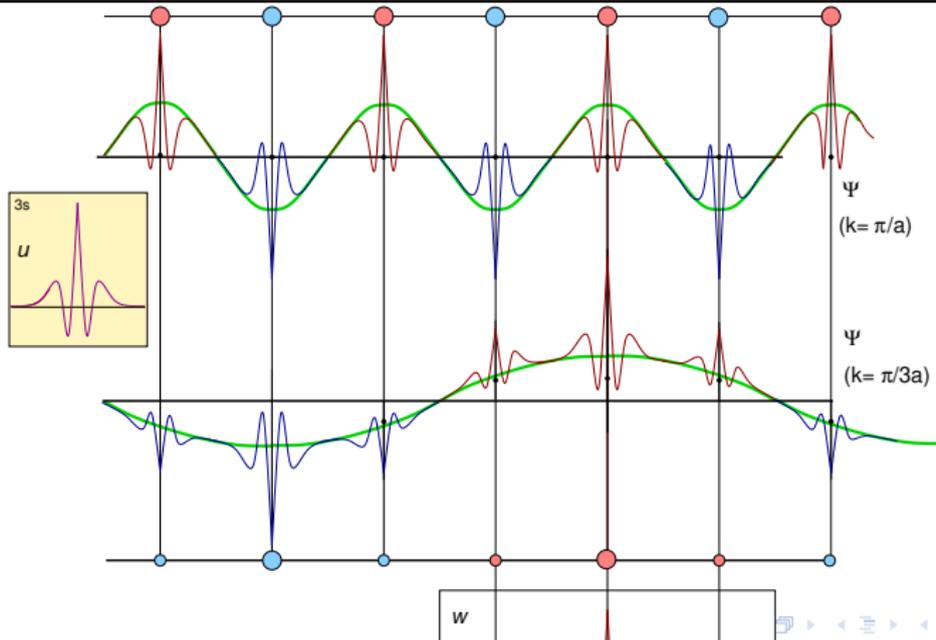
▶ Faltung bei  $\frac{\pi}{a}$  ( $= 2e^-/\text{Atom}$ ) etc.  $\mapsto$  alle Bänder in 1. BZ

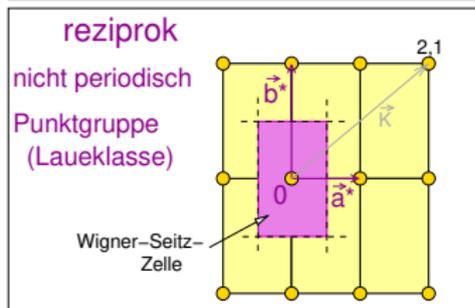
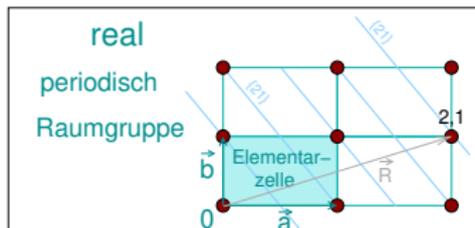
$\mapsto$  Bandindex  $n$  (im Reziproken:  $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$ ) (reduziertes Schema)

▶ 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](#))



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:

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

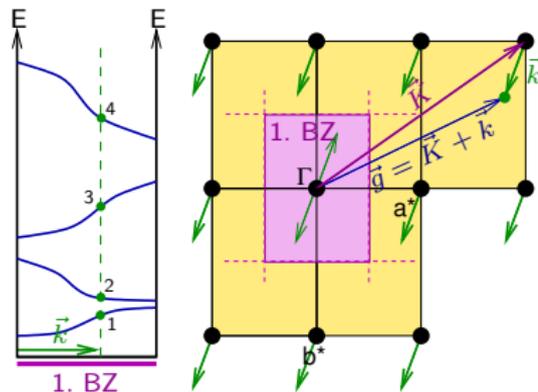
- ▶ unendliche Menge von Vektoren  $\vec{g}$
- ▶ aber: jeder Vektor  $\vec{g}$  kann als Summe eines reziproken Gittervektors  $\vec{K}$  und eines Vektors  $\vec{k}$  der 1. BZ formuliert werden

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

- ▶ 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):

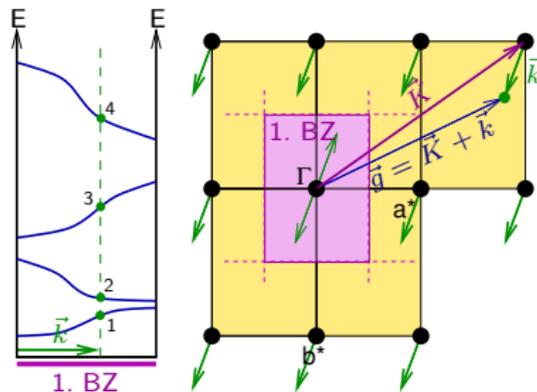
$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^n e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

- ▶ 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)<sup>1</sup>
- ▶ 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'  $\Downarrow$

---

<sup>1</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **51**, 846 (1937).

## 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)

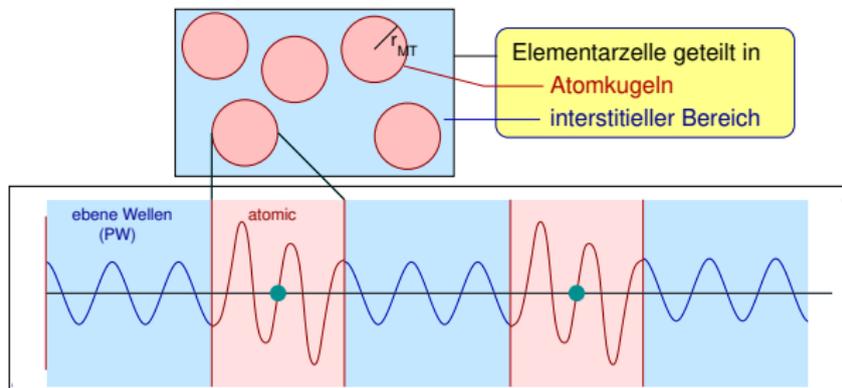
DFT: Praxis

## ⑤ Programme; Technisches zu Wien2k

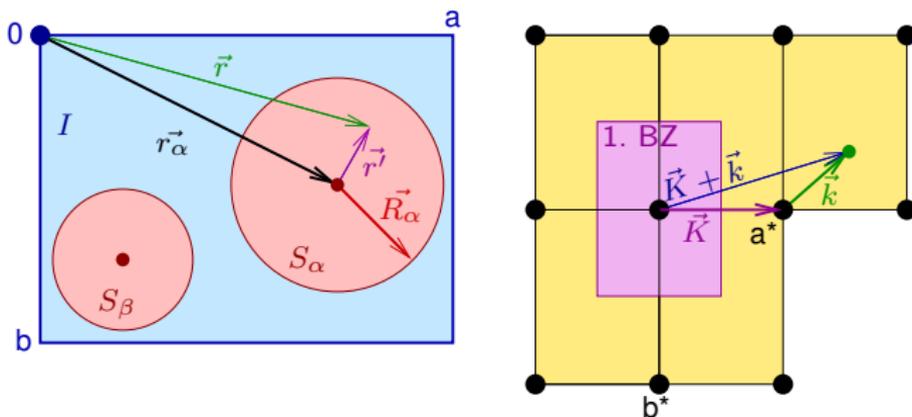
## ⑥ Beispielrechnung

## ⑦ Zusammenfassung

- ▶ 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  $\alpha$  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  $\epsilon$  (Bandenergien) der Eigenzustände  $\psi$
- ▶ 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  $E_l^\alpha$  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 $r_{\text{MT}}$

- ▶ 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  $\vec{K}_{\text{max}}$  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

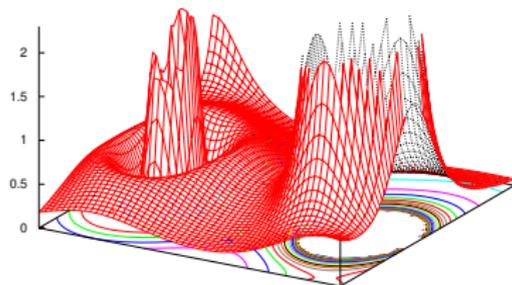
- ▶ 1000  $k$ -Punkte in der BZ i. A. ausreichend (außer Metalle mit kleinen Zellen)
- ▶ durch Symmetrie reduziert (IBZ)
  - ▶ z. B. bei GaAs:  $10 \times 10 \times 10 = 1000$   $k$ -Punkte  $\mapsto$  47  $k$ -Punkte/IBZ

- ▶ Berechnung der Dichte aus den besetzten Zuständen:

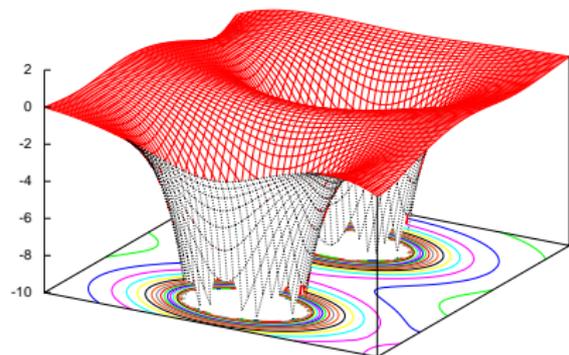
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq E_F} |\psi_i(\vec{r})|^2$$

- ▶ 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 [ $e^- / \text{\AA}^3$ ]



$V_{\text{total}}$  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

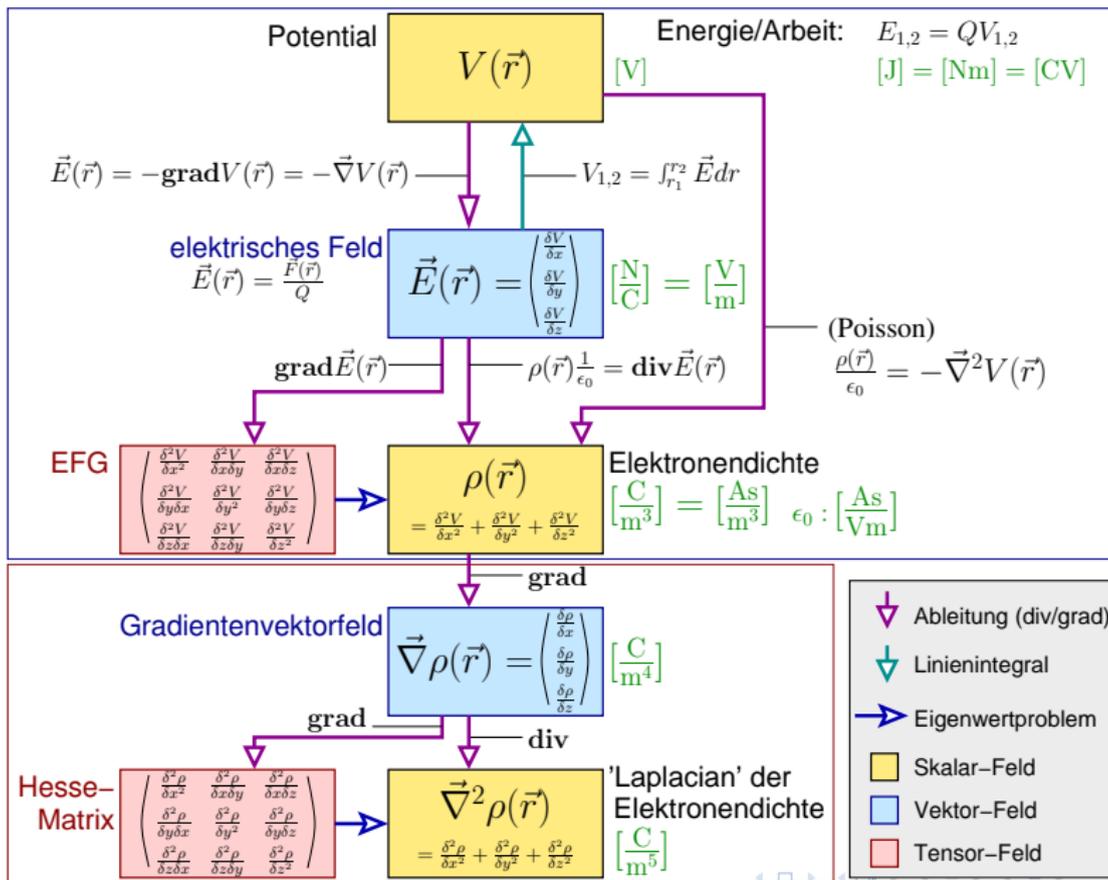
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = -\Delta V(\vec{r})$$

- ▶ 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 ...

<sup>1</sup> 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:

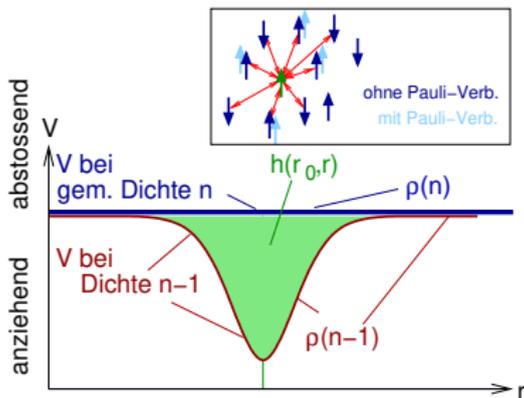
$$E_H[\rho][\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

(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  $\rho_{n-1}$  in die totale Dichte  $\rho_n$  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

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

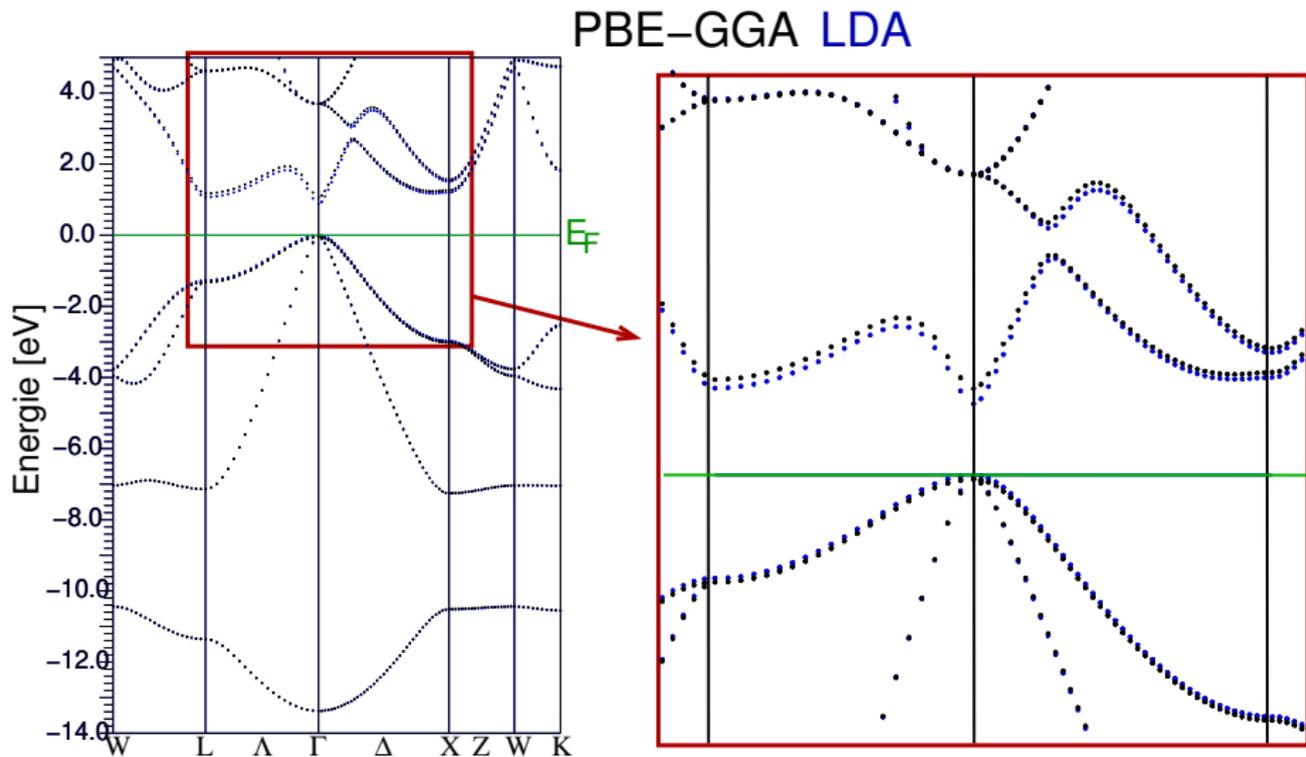
- ▶ viele Varianten

- **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)

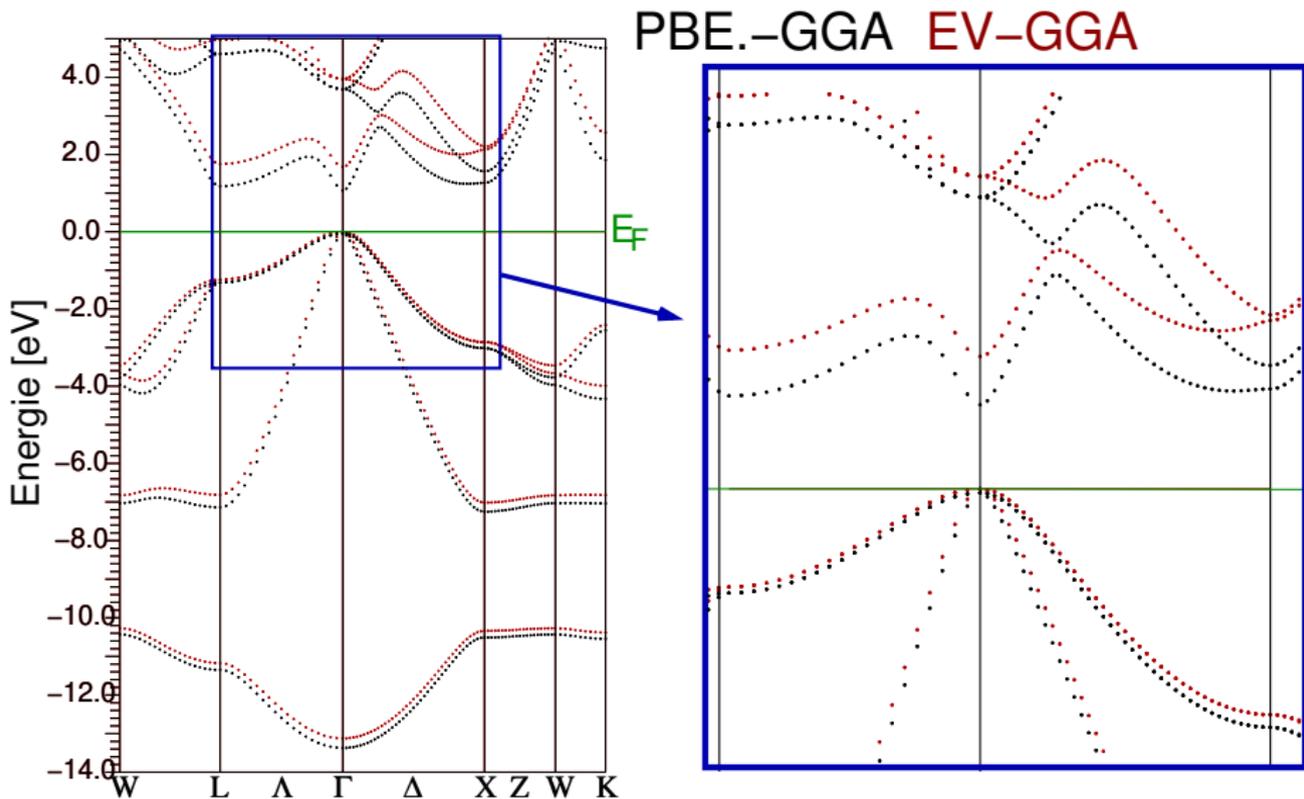
- 11: GGA-WC for exchange + GGA-PBE for correlation
- 12: meta-GGA-PKZB for E-xc and GGA-PBE for V-xc
- 13: PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 96 GGA
- 14: Perdew-Wang 91 GGA
- 15: Engel-Vosko 93 GGA exchange with
- 16: GGA-RPBE for exchange + GGA-PBE for correlation
- 17: BPW91 (GGA-Becke88 for exchange + 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

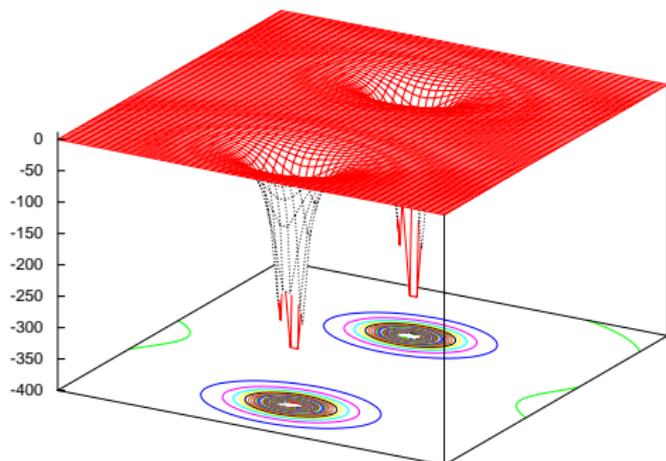
- ▶ i.A. LDA oder PBE-GGA völlig ausreichend (Bandstrukturen, Zustandsdichten, Ladungsverteilungen usw.)
- ▶ sehr große Unterschiede in den Gesamtenergien
- ▶ generelles Problem: Bandlücke generell zu klein
- ▶  $\mapsto$  Abhilfe ... spezielle Funktionale:
  - ▶  $\mapsto$  ENGEL-VOSKO-GGA (EV-GGA)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

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



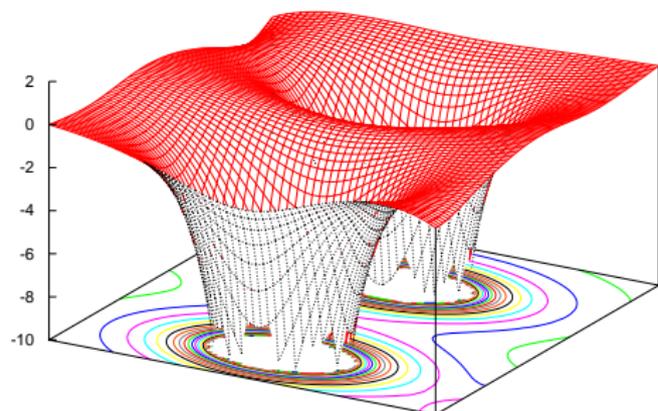
( $E_g$  experimentell: 1.52 eV)

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



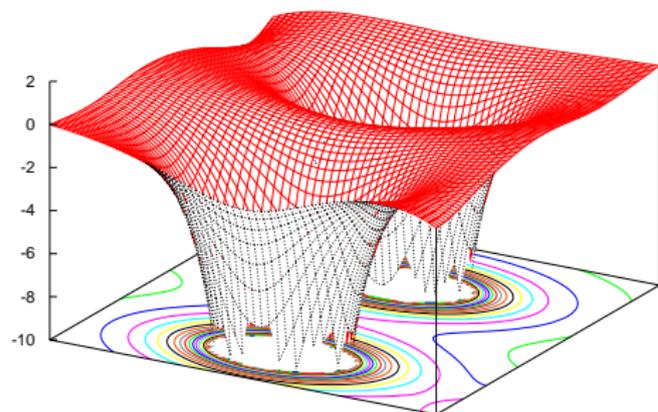
$V_{\text{total}}$ , PBE-GGA

( $E$  in Ryd)

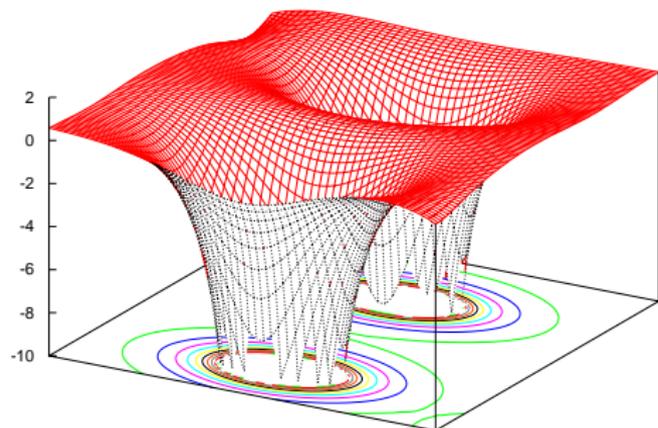


$V_{\text{total}}$ , PBE-GGA, Ausschnitt

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

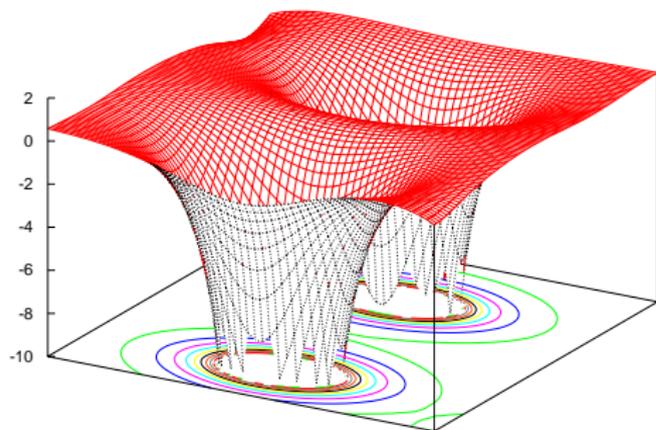


$V_{\text{total}}$ , PBE-GGA

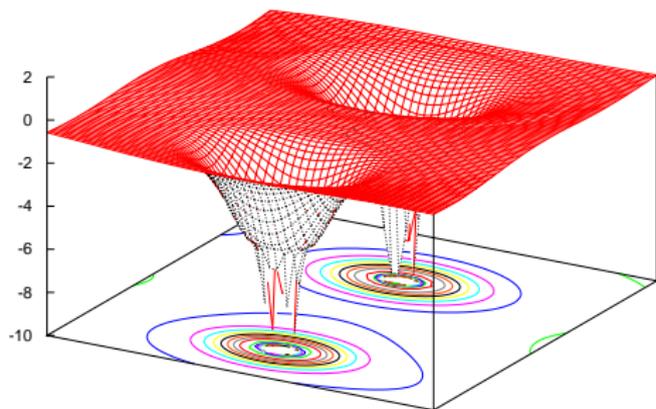


$V_{\text{Coulomb}}$ , PBE-GGA

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

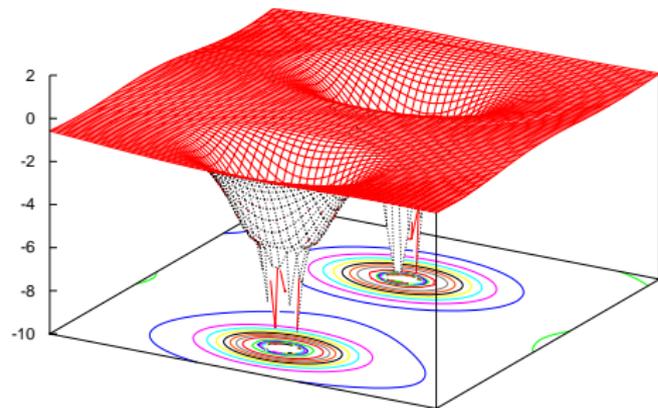


$V_{\text{Coulomb}}$ , PBE-GGA

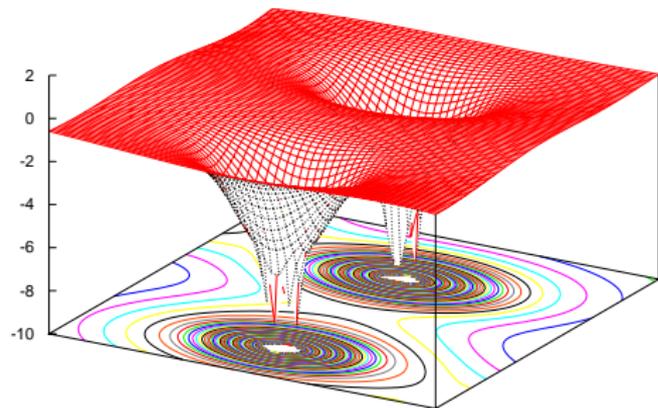


$V_{\text{xc}}$ , PBE-GGA

# 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  $\rho$  und dem Austauschkorrelations-Potential  $V_{\text{xc}}$  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-Gleichung<sup>1</sup>

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

- ▶  $\rho(\vec{r})$  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  $\rho(\vec{r})$

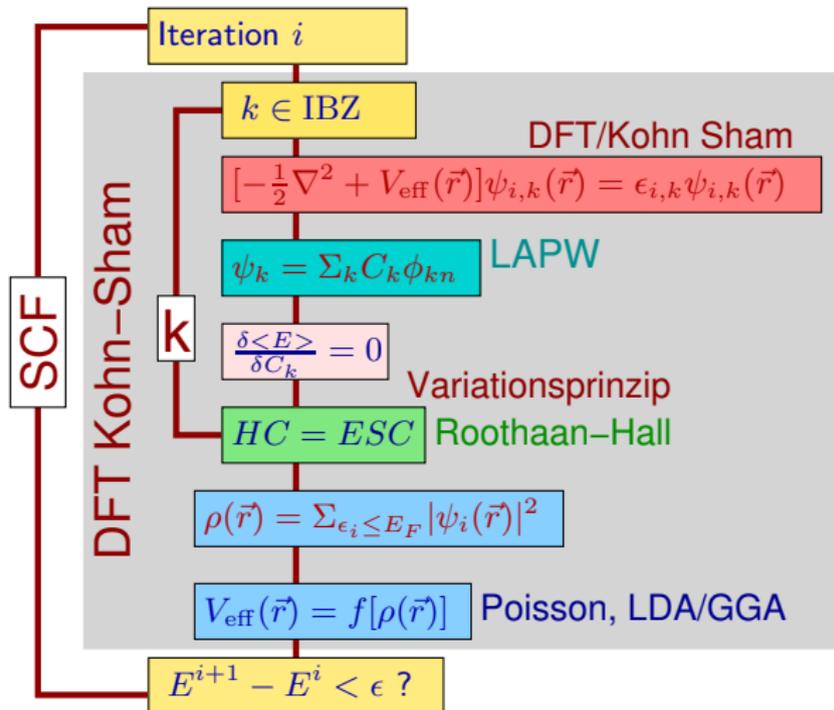
SCF

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

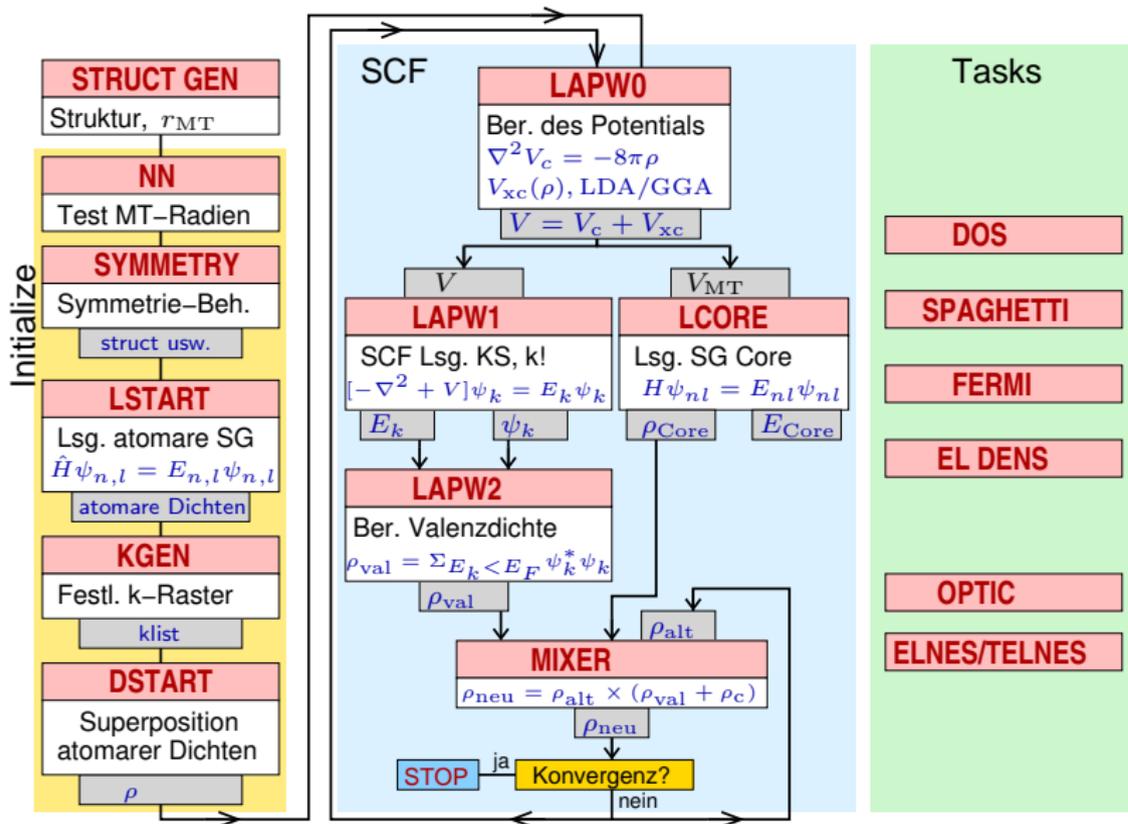
Berechnung von  $\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq E_F} |\psi_i(\vec{r})|^2$

<sup>1</sup>: lösbar mit Randbedingungen

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



# Flow-Chart von WIEN2K



- 1 Eingabe der kristallographischen Daten und von  $r_{\text{MT}}$  (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  $\hat{H}_{\text{KS}}$  aus dieser (neuen) Dichte (LAPW0)
- 7 Lösung des Eigenwertproblems mit  $\hat{H}_{\text{KS}}$  (LAPW1)
- 8 Berechnung der neuen Valenzzustands-Dichte  $\rho_{\text{val,neu}}$  (LAPW2)
- 9 Berechnung von  $\rho_{\text{core}}$  (LCORE)
- 10 Addition von  $\rho_{\text{val}}$  und  $\rho_{\text{core}}$
- 11 Vergleich und Mischen von  $\rho_{\text{neu}}$  und  $\rho_{\text{alt}}$  (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!)  $\approx 300$
- **$K_{20}Cs_{14}Zn_{20}In_{85}$**  ( $a = 1846.27$ ,  $c = 4039.72$  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!)  $\approx 13000$

- 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)

# Beispiel Ca: Input II

## ◇ ca.inst

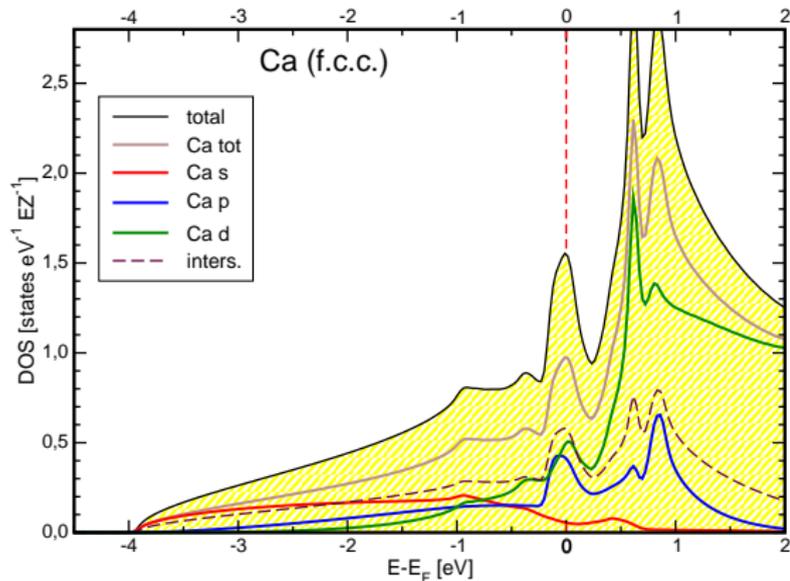
```
Ca 1
Ar 1 5
4,-1,1.0 N
4,-1,1.0 N
```

## ◇ 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
```

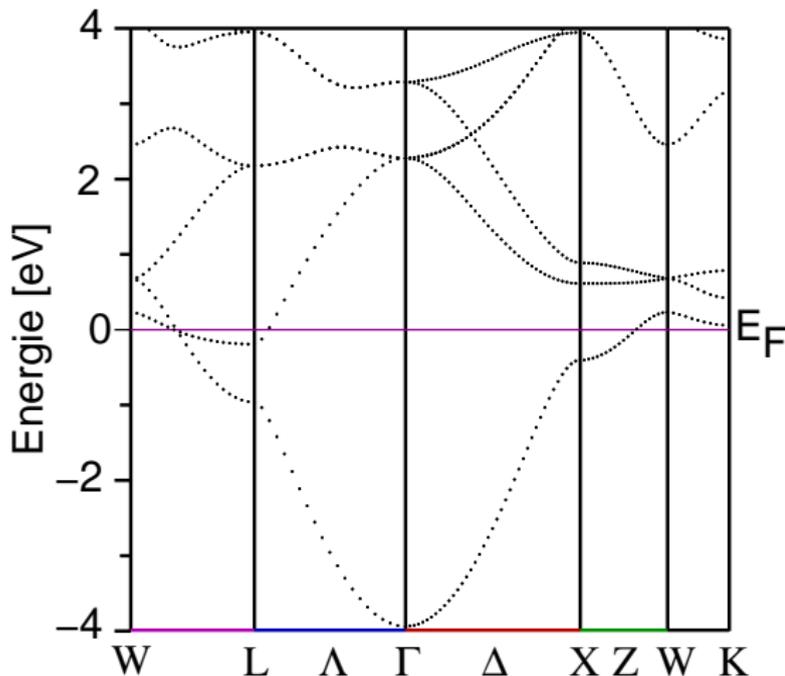
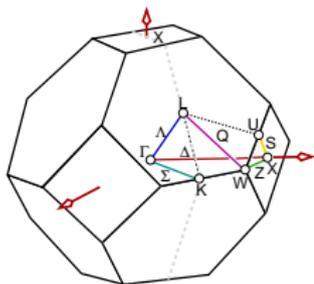
◇ **interaktiv:** Zahl  $k$ -Punkte (gesamte BZ), Abschneideenergie, Konvergenzkriterien

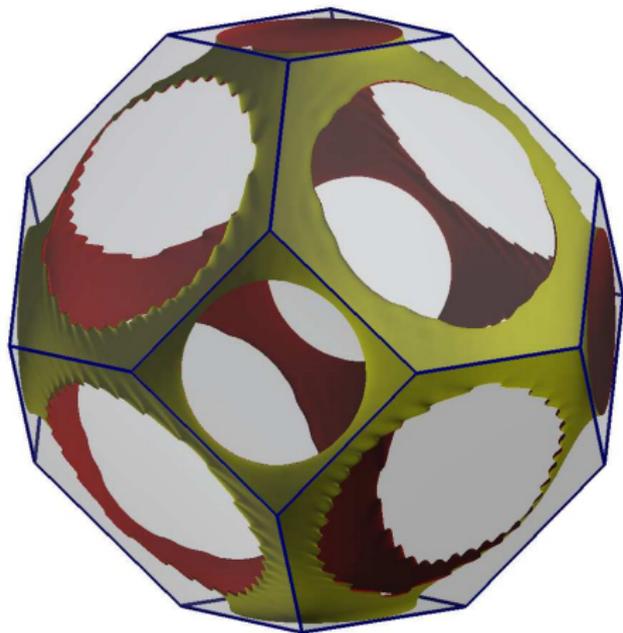
- ▶ tDOS = pDOS von Ca
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ große Dispersionen
- ▶ 4s fast vollständig besetzt
- ▶ Überlappung von 4s und 4p



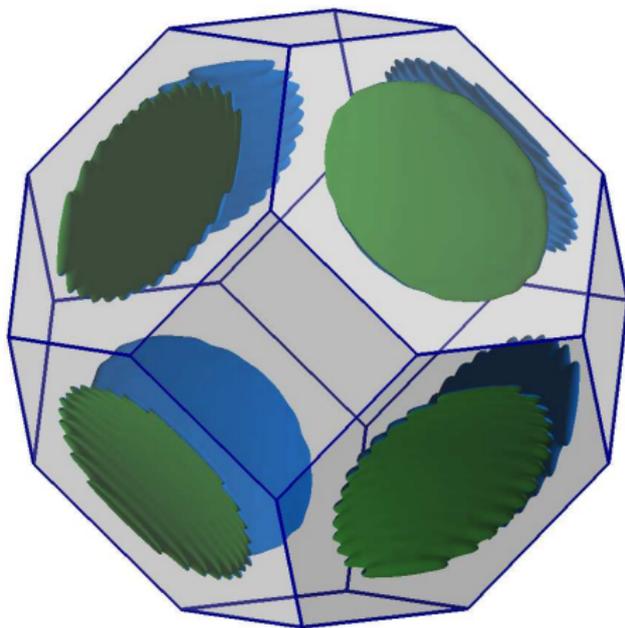
# Beispiel Ca: Bandstruktur

- ▶ große Dispersionen
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ hohe DOS bei  $E_F$
- ▶  $4s$  besetzt, von  $\Gamma$  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**)