

# Bandstrukturen IV: Bandstruktur und chemische Bindung

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k\\_bs\\_IV.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_IV.pdf)

Caroline Röhr

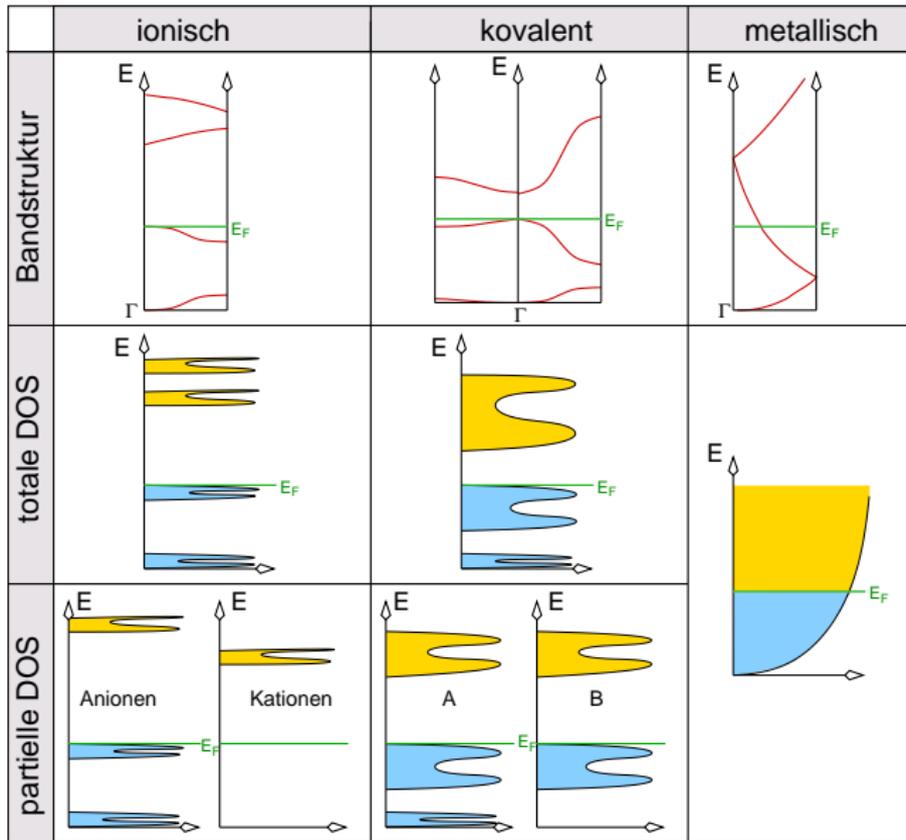
Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2024

- 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  $\alpha$ -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

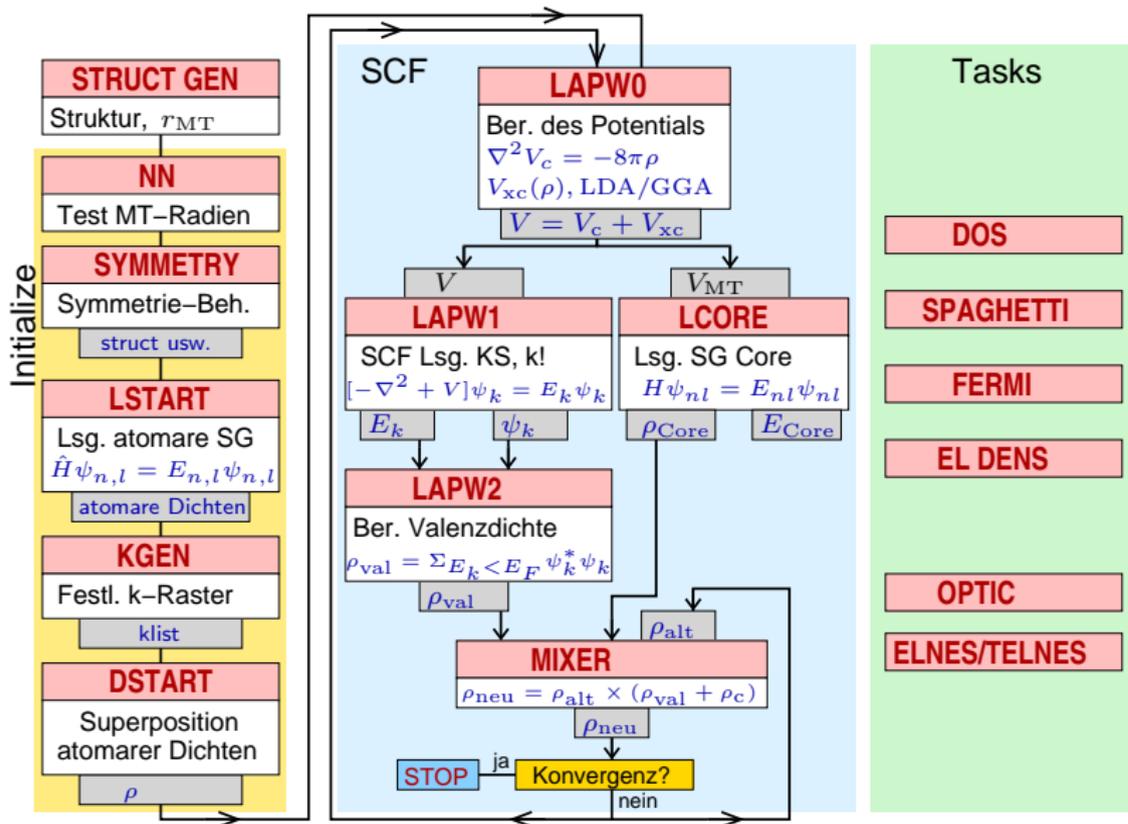
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
  - Calcium: ein Metall
  - Calciumoxid: ein Ionenkristall
  - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
  - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von  $\alpha$ -Po
  - III: Graphit: 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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

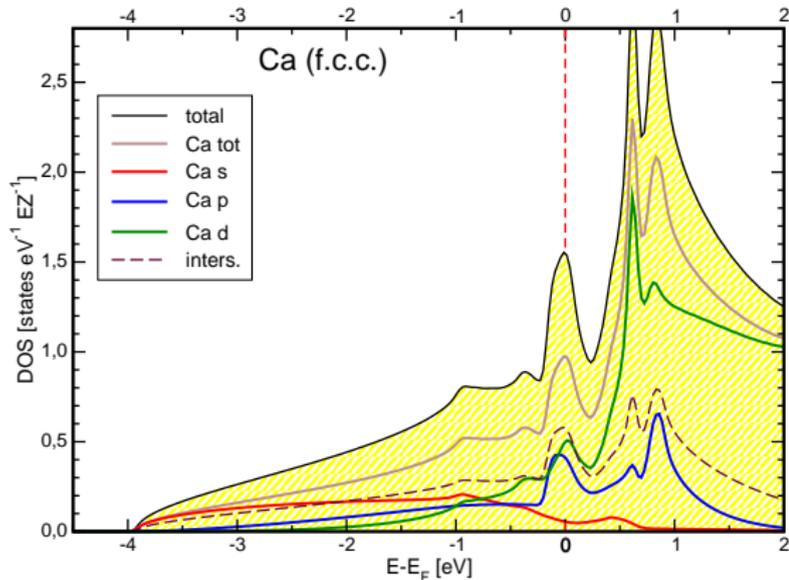
```
WFFIL          (WFPRI, SUPWF)
  8.00          10   4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30   4      (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0   0.30      0.000 CONT
0  -3.16      0.005 STOP
1  -1.75      0.010 CONT
1   0.30      0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4   -7.0      1.5      emin/emax window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

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

# Beispiel Ca: Zustandsdichten

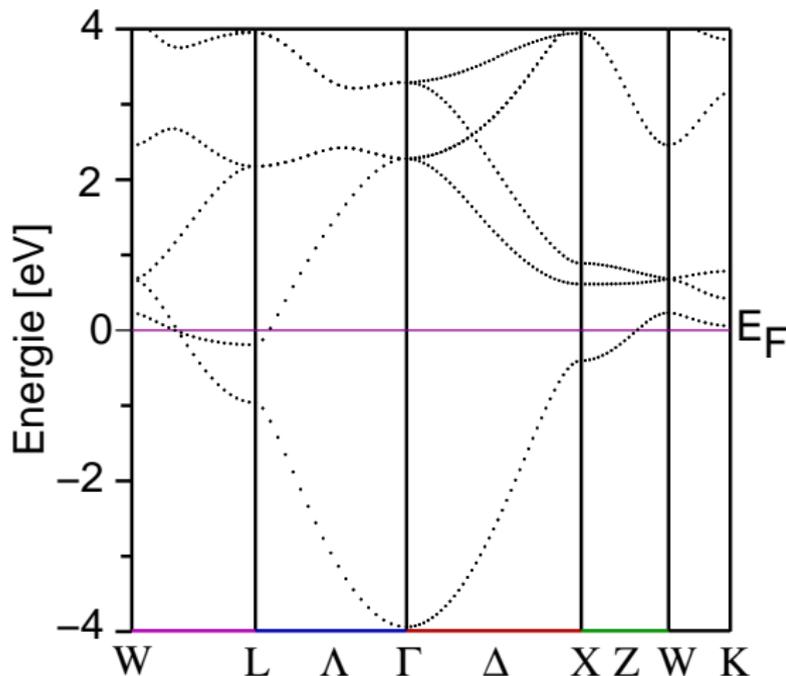
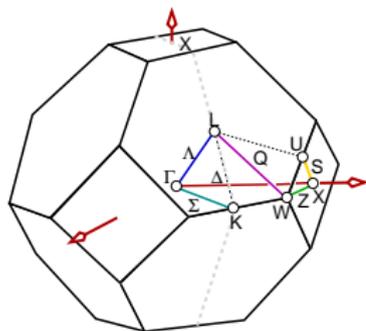
- ▶ tDOS = pDOS von Ca
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ große Dispersionen
- ▶ 4s fast vollständig besetzt
- ▶ Überlappung von 4s und 4p
- ▶ BADER-Volumen ( $V_{BB}$ ):

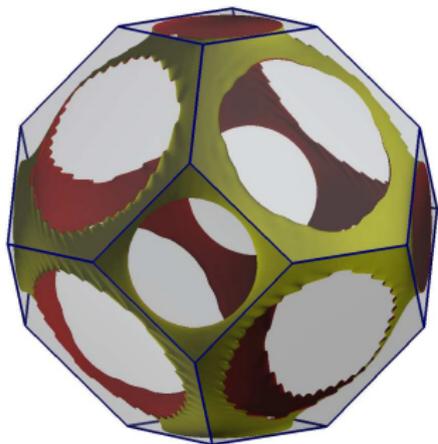
$$\text{Ca: } V_{BB} = 43.44 \text{ \AA}^3$$



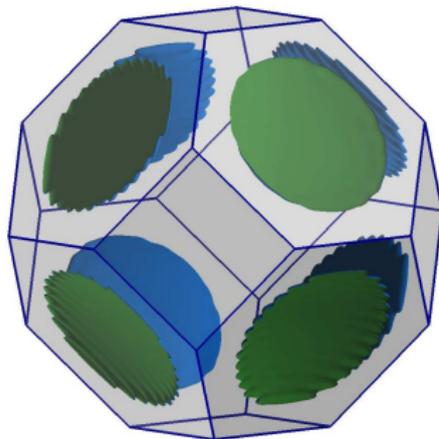
# Beispiel Ca: Bandstruktur

- ▶ 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

vgl. Polymorphie von Ca:

$\alpha$ : Cu-Typ,  $Fm\bar{3}m$ , RT

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

$\gamma$ : 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  $\alpha$ -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
```

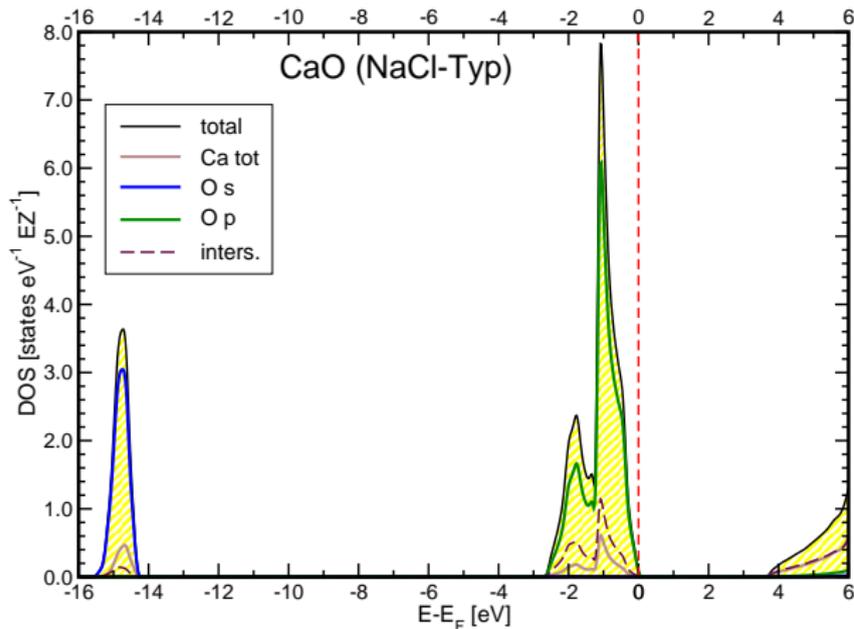
## ◇ interaktiv

- ▶ 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 ( $\rho_{BB}$ ) und -Volumina ( $V_{BB}$ ):

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

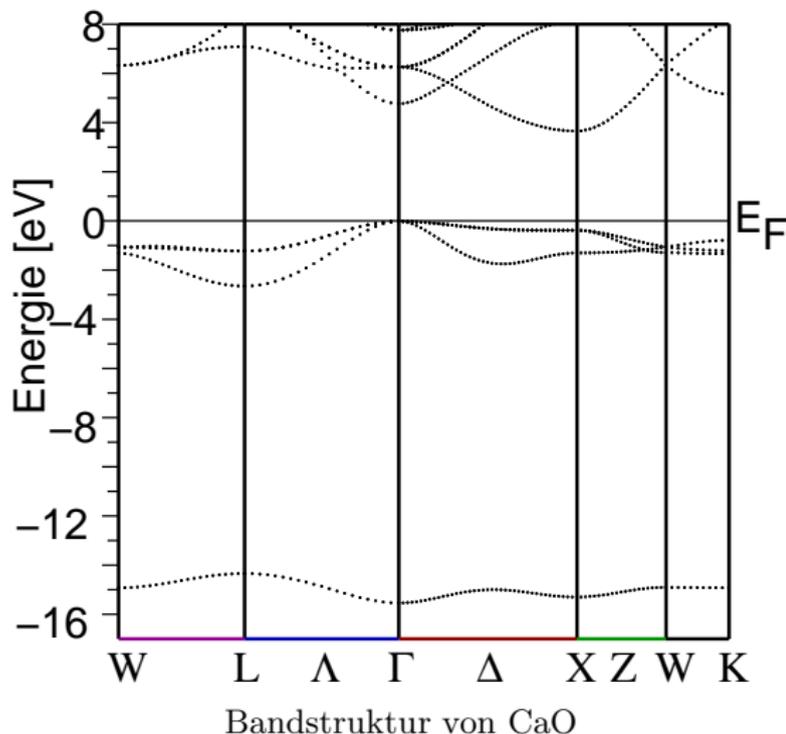
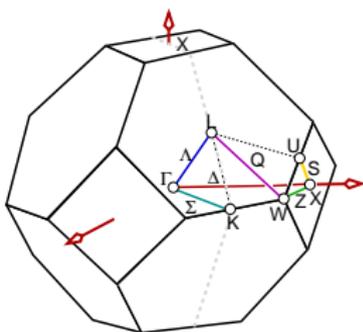
O:  $\rho_{BB} = -1.48$ ,  
 $V_{BB} = 15.9 \text{ \AA}^3$



Zustandsdichten von CaO

# Beispiel CaO: Bandstruktur

- ▶ kleine Dispersionen
- ▶ indirekte BL: 3.8 eV
- ▶ optische BL: 4.8 eV
- ▶ optische  $BL_{\text{exp}}$ : 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  $\alpha$ -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

## ◇ 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

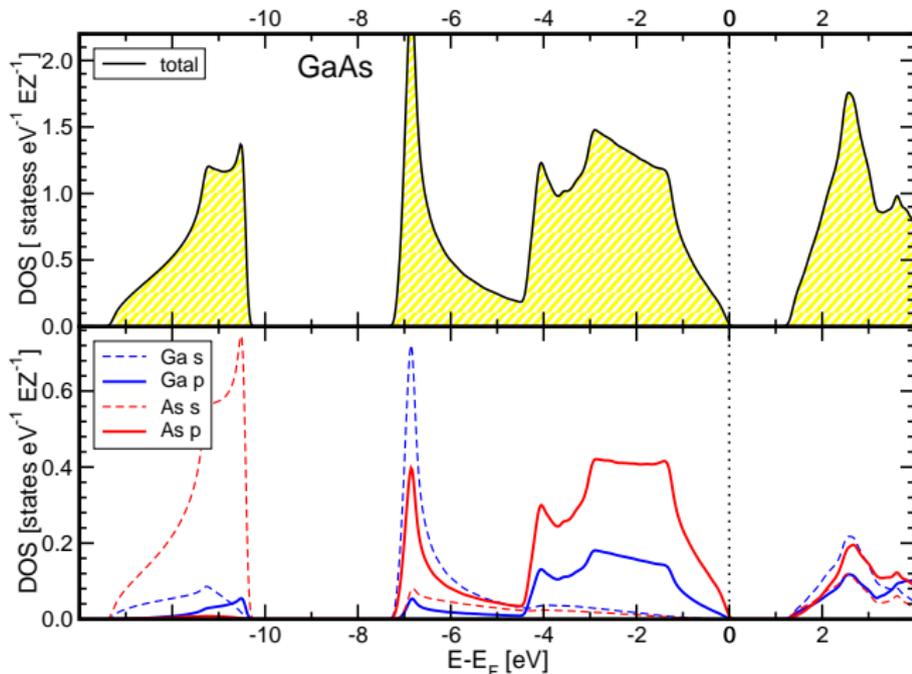
- ▶ Zahl der  $k$ -Punkte (gesamte BZ): 25000

# 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 ( $\rho_{\text{BB}}$ ) und -Volumina ( $V_{\text{BB}}$ ):

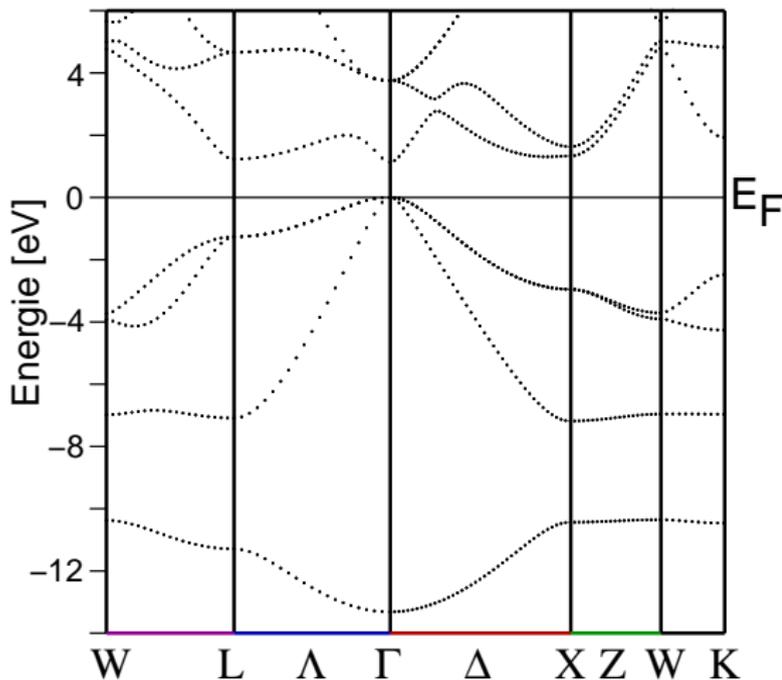
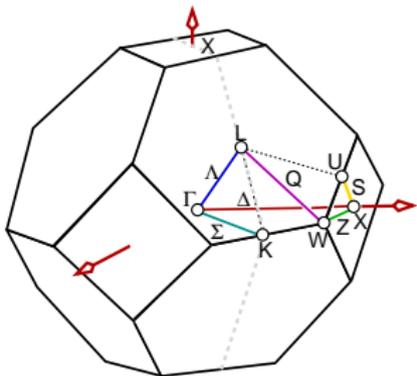
Ga:  $\rho_{\text{BB}} = +0.725$ ,  
 $V_{\text{BB}} = 15.56 \text{ \AA}^3$

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



# Beispiel GaAs: Bandstruktur

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

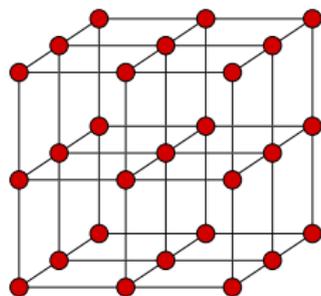


- ▶ Fermiflächen bei n- und p-Dotierung in Abschnitt V
- ▶ weitere Details im Kapitel 'Elektronendichten' ↓

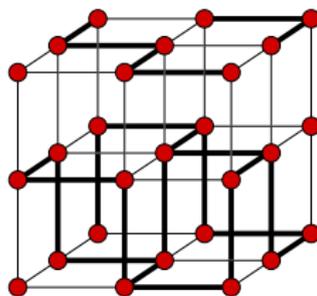
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
  - Calcium: ein Metall
  - Calciumoxid: ein Ionenkristall
  - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
  - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von  $\alpha$ -Po
  - III: Graphit: 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-verzerrte Varianten von $\alpha$ -Po

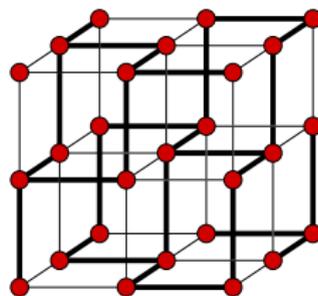
- ▶ Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
  - ▶ Peierlsverzerrung, Bildung von  $H_2$ , Zellvergrößerung
  - ▶ Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
  - ▶ Bandlücke
  - ▶  $E$ -Gewinn für System
- ▶ analog in 3D ausgehend von  $\alpha$ -Po  $\mapsto$  Verzerrungsvarianten
  - ▶  $s^2p^3$ : P<sub>schwarz</sub> und As<sub>grau</sub> (CN 3+3)



Po  
NaCl

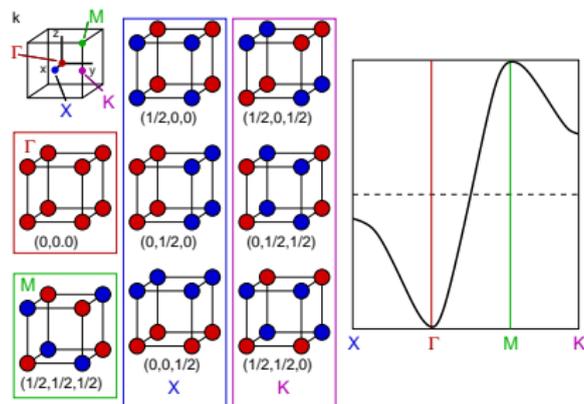


P(schwarz)  
SnSe



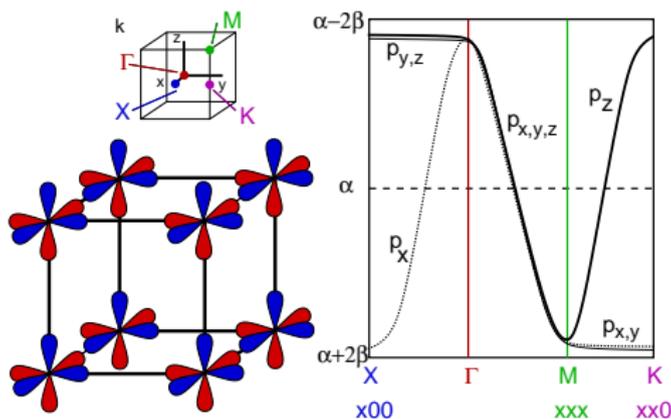
As(grau)  
SnS

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



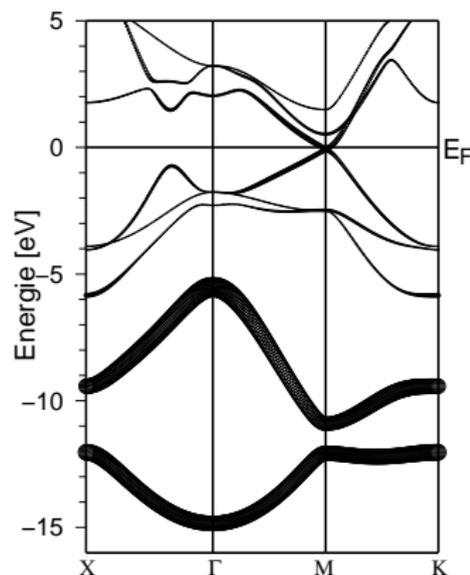
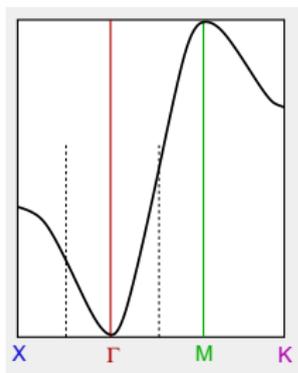
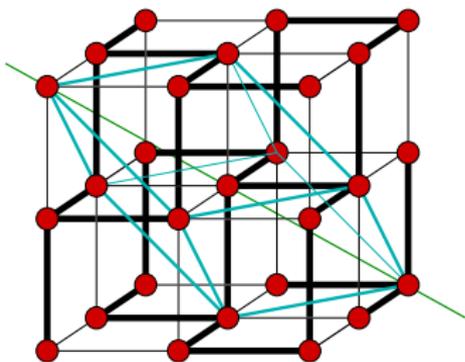
- 1  $\Gamma$ : alle VZ gleich  $\mapsto$  günstigster Fall: 6 $\times$  bindende Nachbarn
- 2  $M$ : maximaler VZW entlang  $[111]$   
 $\mapsto$  damit auch maximaler VZW in  $x$ ,  $y$  und  $z$   
 $\mapsto$  ungünstigster Fall: 6 $\times$  antibindend
- 3  $X$ : nur in eine Richtung (X) maximale 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  $\pi$ -WW !
- ▶ spezielle Punkte und Pfade im  $k$ -Raum:
  - ▶  $\Gamma$ : alle mit gleichem VZ  $\mapsto$  nur a.b. WW
  - ▶  $\Gamma \Rightarrow X$ :  $\mapsto$  in  $x$  mehr VZW  
 $\mapsto p_x$  Bänder fallen von  $\Gamma$  nach  $X$   
 $\mapsto p_y$  und  $p_z$  bleiben gleich (VZ egal, da keine WW)
  - ▶  $\Gamma \Rightarrow M$  ( $xxx$ ):  $\mapsto$  in alle Richtungen mehr VZW  $\mapsto$  alle Bänder fallen
  - ▶  $M$ : für alle  $p$ -AO bindende WW
  - ▶  $M \Rightarrow K$  ( $xx0$ ):  $\mapsto$  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

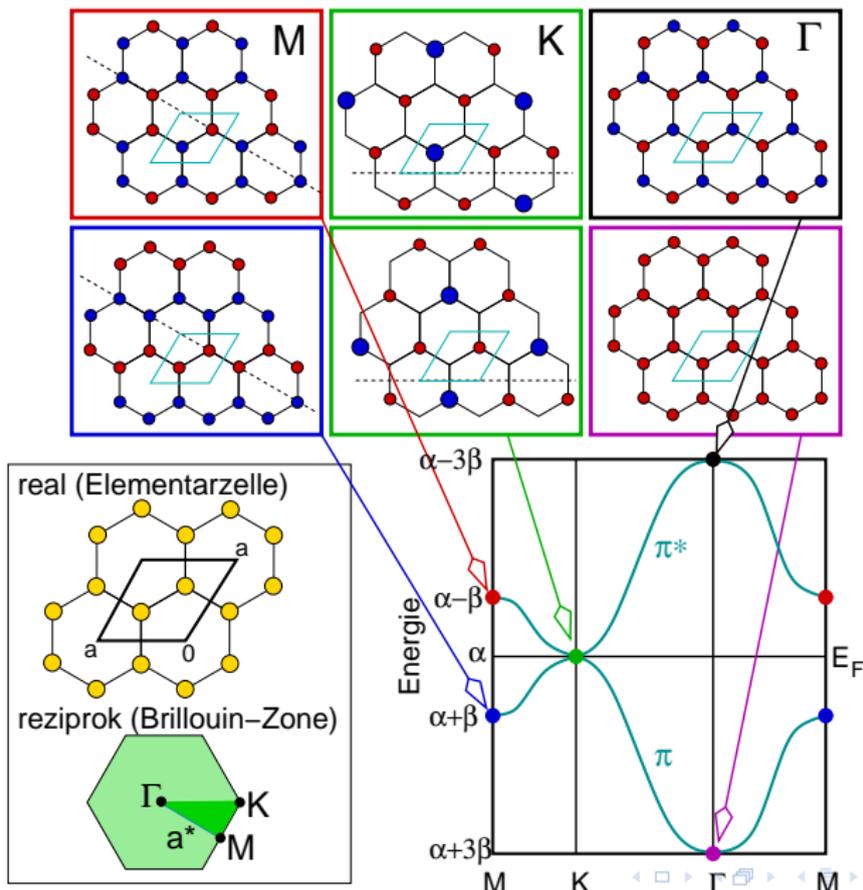


FP-LAPW-Rechnung, 1000  $k$ -Punkte,  
PBE-GGA, WIEN2K, As- $s$  FAT-bands

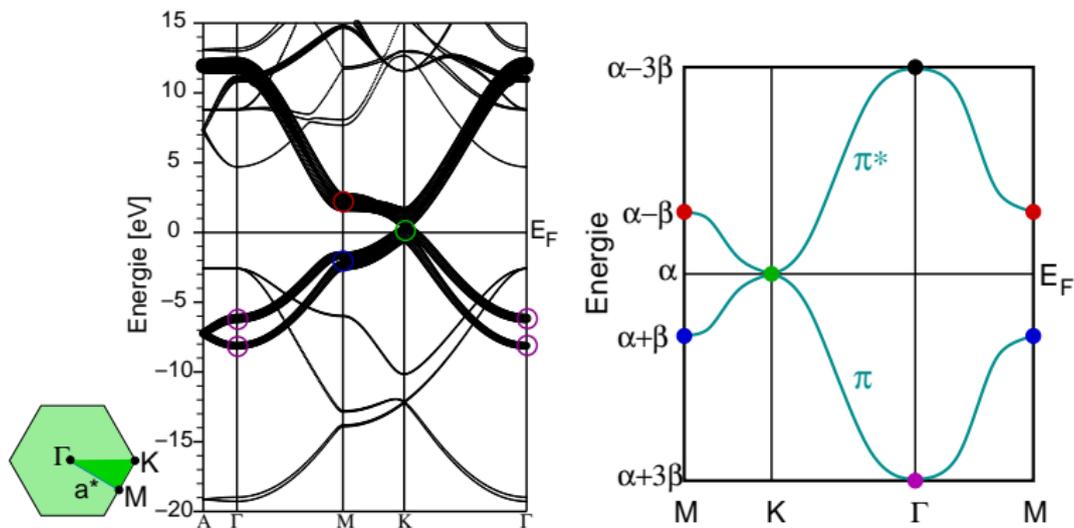
- ① Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- ② Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
  - Calcium: ein Metall
  - Calciumoxid: ein Ionenkristall
  - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
  - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von  $\alpha$ -Po
  - III: Graphit: 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  $\Gamma$  nach M.

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



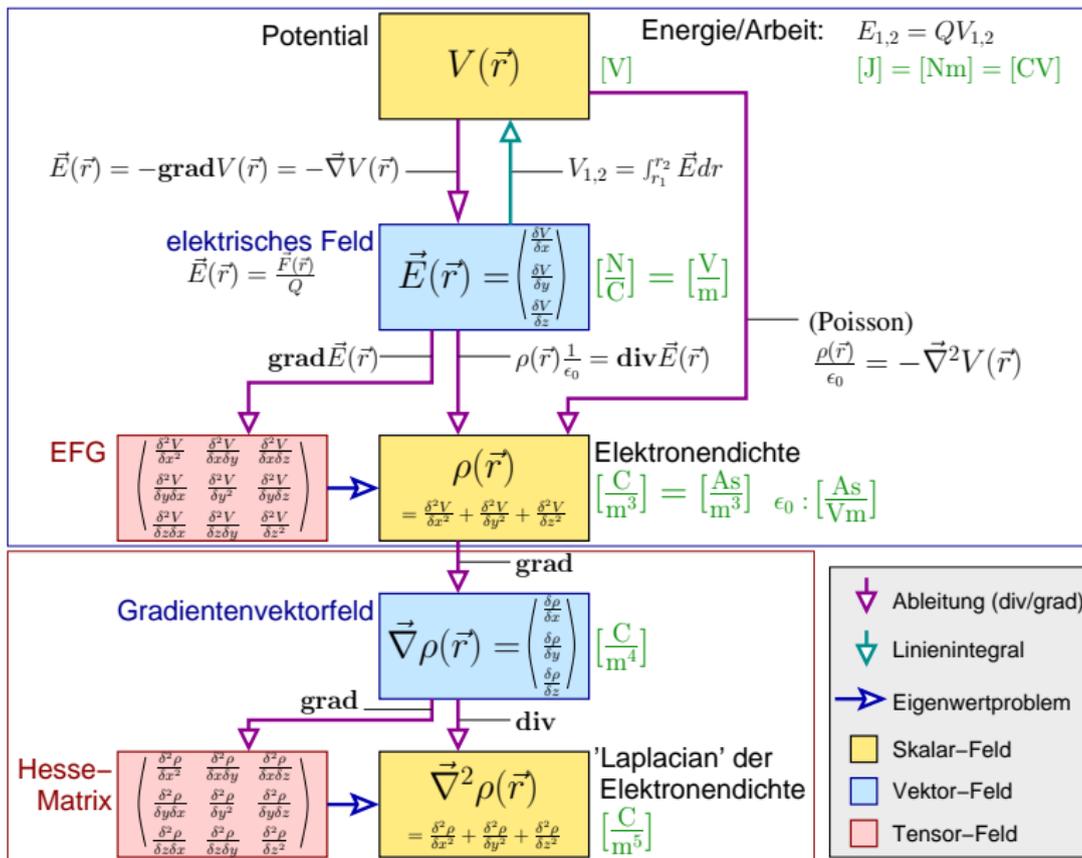
# Graphit (FP-LAPW-Rechnung)



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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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:

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

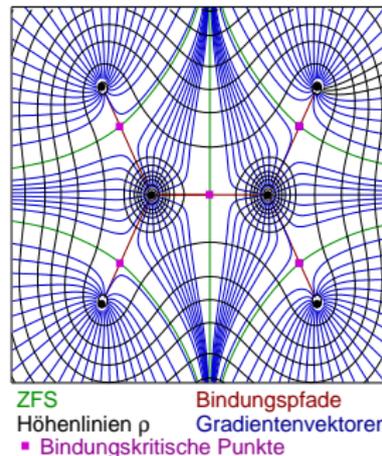
mit  $\vec{n}(\vec{r})$ : Normalvektor auf die ZFS

- ▶ 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):  $\downarrow$

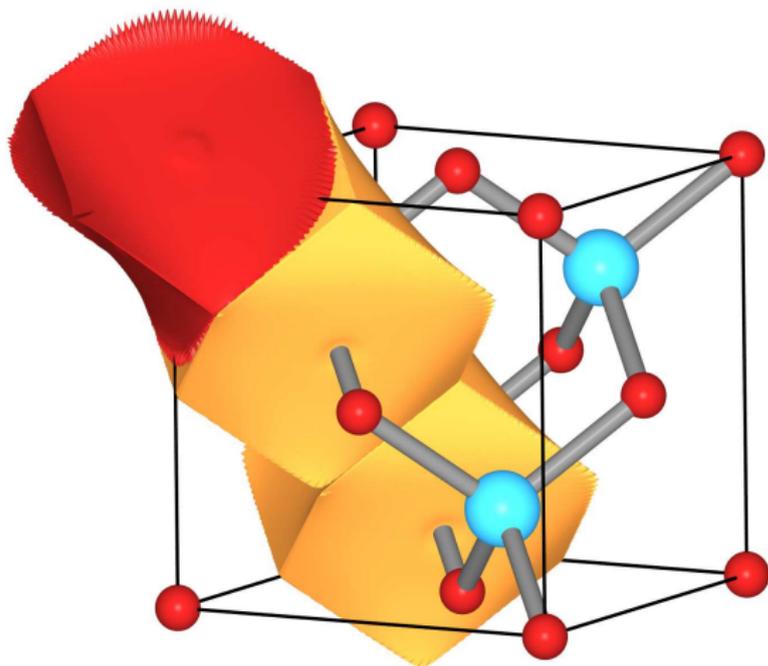


RICHARD BADER

(15.10.1931-15.1.2012)



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



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

- ▶ **HESSE-Matrix** der 2. partiellen Ableitungen von  $\rho$

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

- ▶ Diagonalisierung der HESSE-Matrix  $\mapsto$  Eigenwerte  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$
- ▶ 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:  $2 \lambda$  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  $\nabla^2$  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  $(\omega, \sigma)$  mit

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

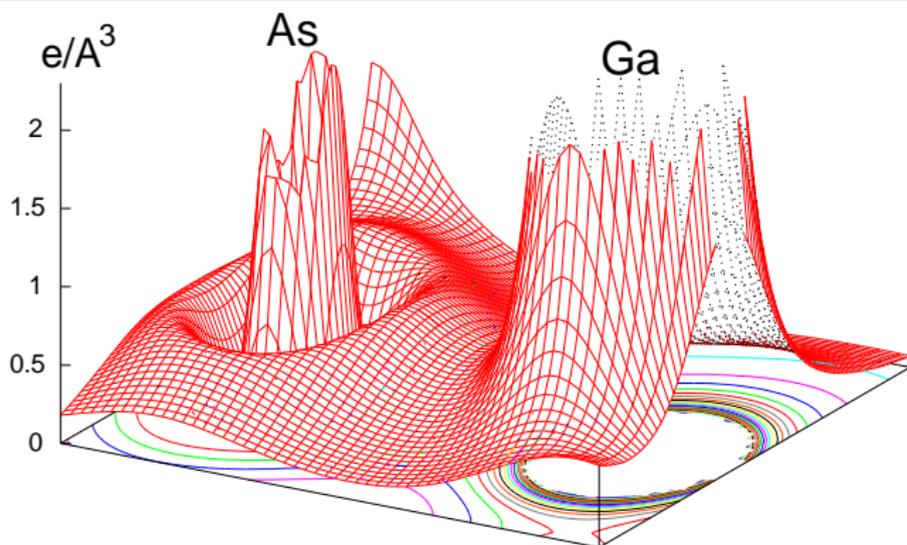
$\sigma$  Signatur =  $\Sigma$  der Vorzeichen der 2. Ableitungen von  $\rho$  am kritischen Punkt  $\vec{r}_c$

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

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

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

▶  $(+3, +3)$ : alle 2. Ableitungen/Steigungen sind positiv,  $\rho$  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 <sup>-5</sup> ) | type |
|------|--------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------|
| lapl | rho(e/ang <sup>3</sup> ) | rho(e/bohr <sup>3</sup> ) | 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 |          |    |

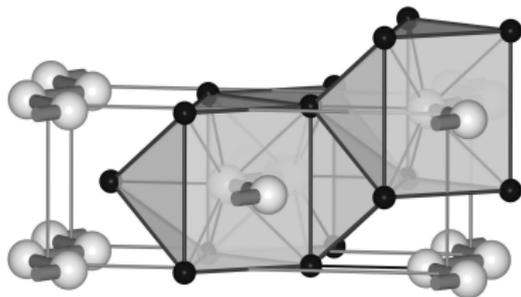
- 1 Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- 2 Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
  - Calcium: ein Metall
  - Calciumoxid: ein Ionenkristall
  - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
  - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von  $\alpha$ -Po
  - III: Graphit: 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  $\rho$
- ▶ ? Bindungen bzw. Bindungstyp ( $\sigma$ ,  $\pi$  usw.) ?
- ▶ ? nichtbindende Elektronenpaare (Lone-Pair, LP) ?
- ▶ dort  $\mapsto$  erhöhte Paardichte  $P^{\uparrow\downarrow}$ , erniedrigte Paardichte  $P^{\uparrow\uparrow}$
- ▶ **Definition** der *ELF*<sup>1</sup>

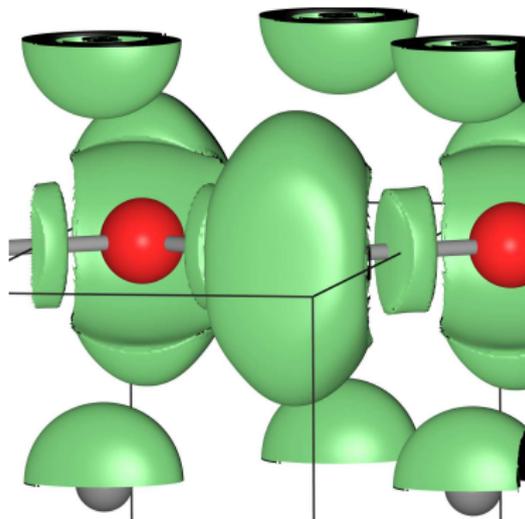
$$ELF = \frac{1}{1 + \left( \frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right)^2}$$

- ▶ 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

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



Kristallstruktur von CaSi



ELF mit Isofläche 0.75<sup>1</sup>

► weitere Werte für CaSi:

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

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

<sup>1</sup> ELK-Rechnung, PBE-GGA, 1000 *k*-Punkte; Darstellung mit DRAWXTL

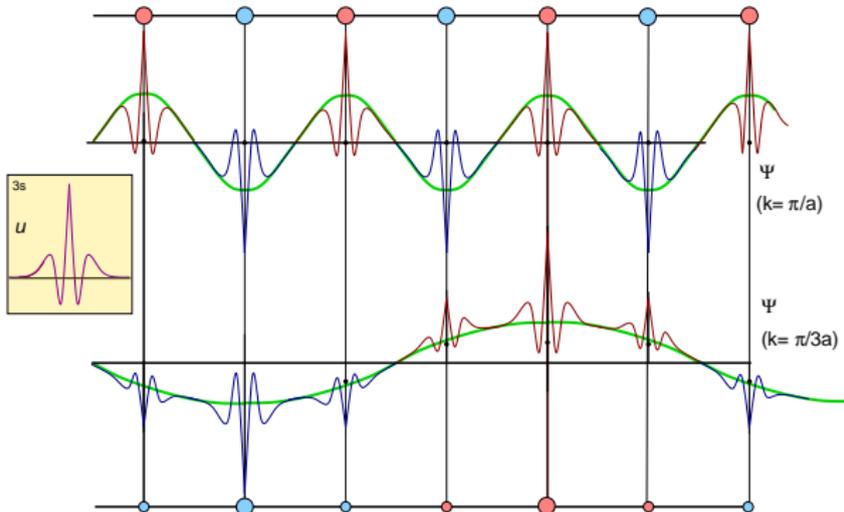
- 1 Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp (Übersicht)
- 2 Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)
  - Calcium: ein Metall
  - Calciumoxid: ein Ionenkristall
  - I: GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
  - II: P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von  $\alpha$ -Po
  - III: Graphit: 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

# WANNIER<sup>1</sup>-Funktionen: Zurück zum Orbitalbild?

- ▶ KOHN/SHAM-Eigenfunktionen  $\psi^{KS}$ : ohne physikalische Bedeutung
- ▶ BLOCH-Eigenzustände  $\mapsto$  '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  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

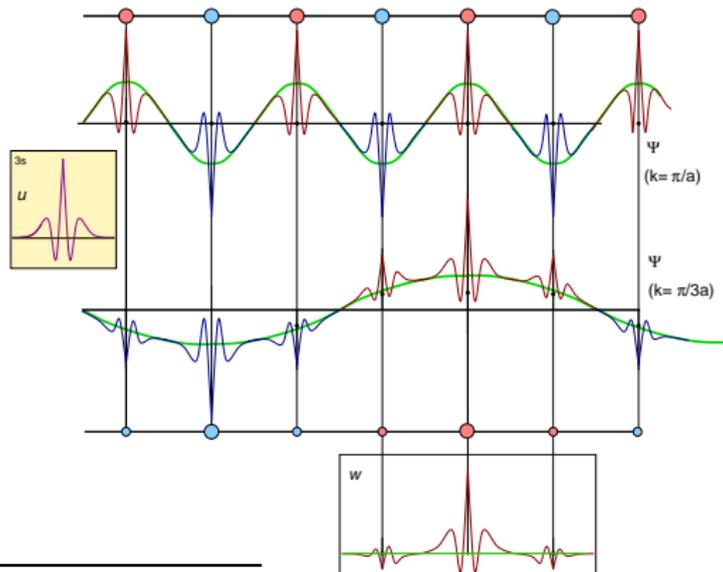


<sup>1</sup> Gregory Hugh Wannier (1911-1983)

- ▶ Definition **WANNIER-Funktionen**<sup>1</sup>: 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  $m$



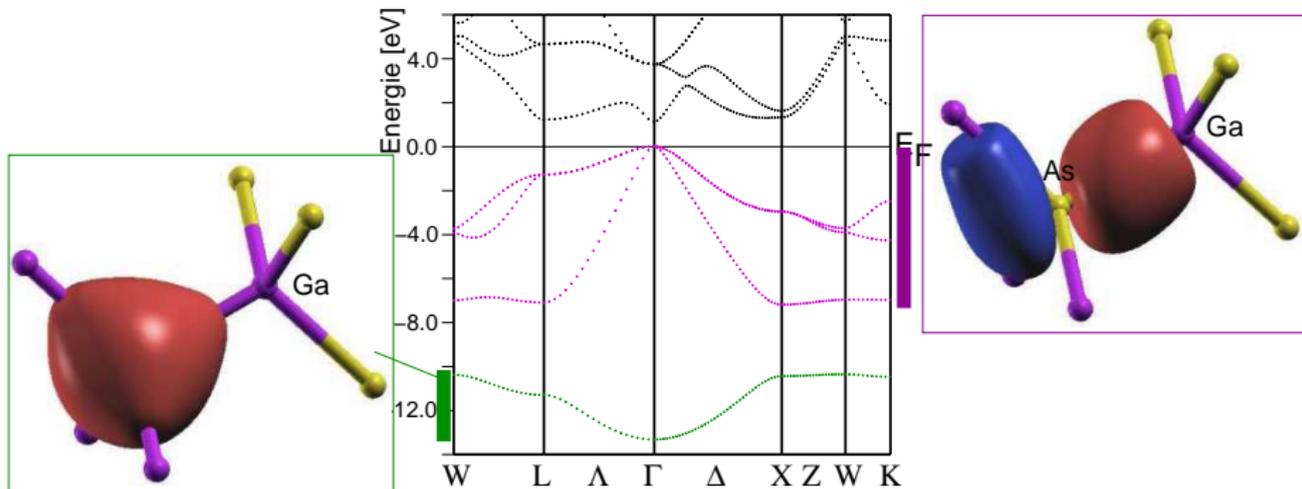
<sup>1</sup> G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).

- ▶ 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](http://www.wannier.org)

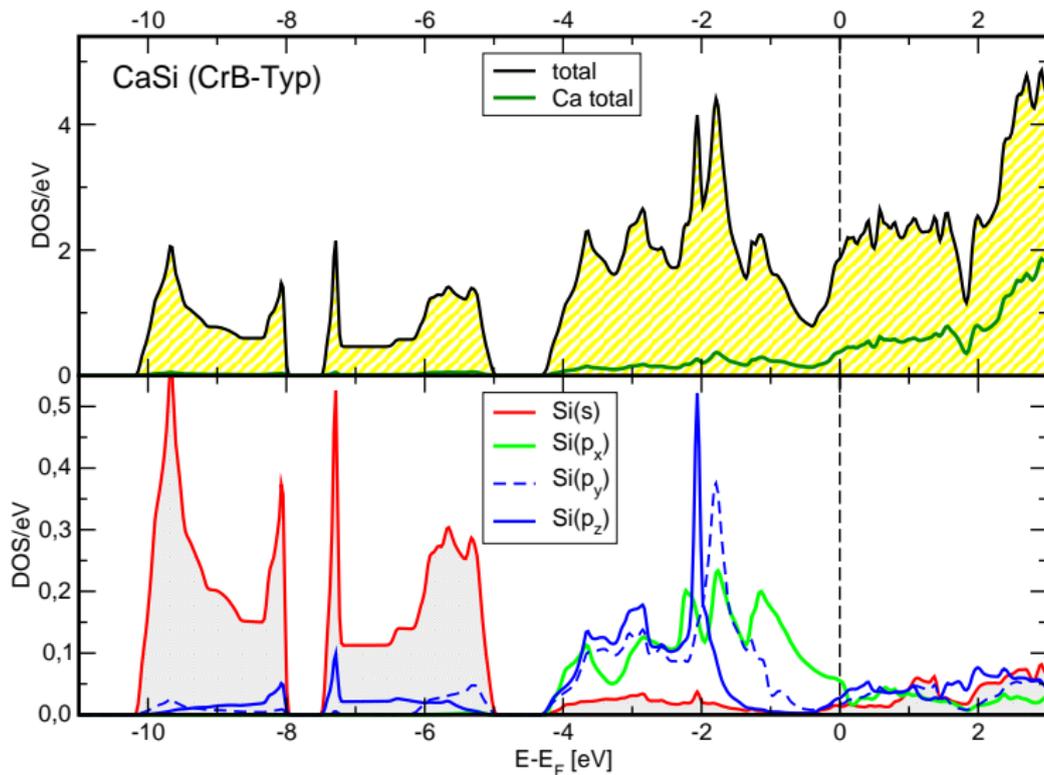
# WANNIER-Funktionen: Beispiel GaAs



- 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  $\alpha$ -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

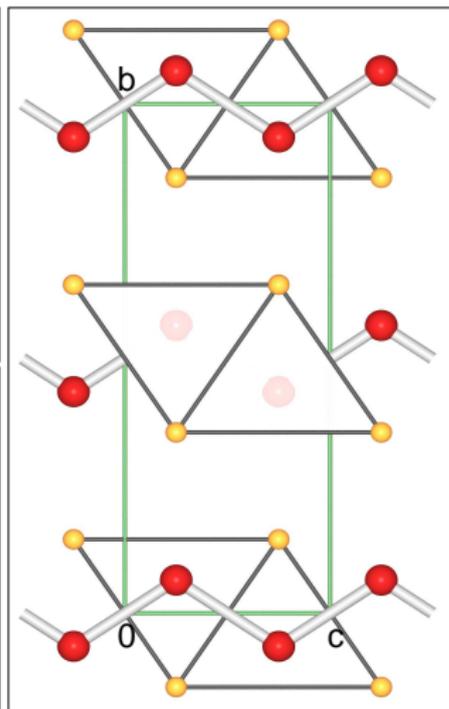
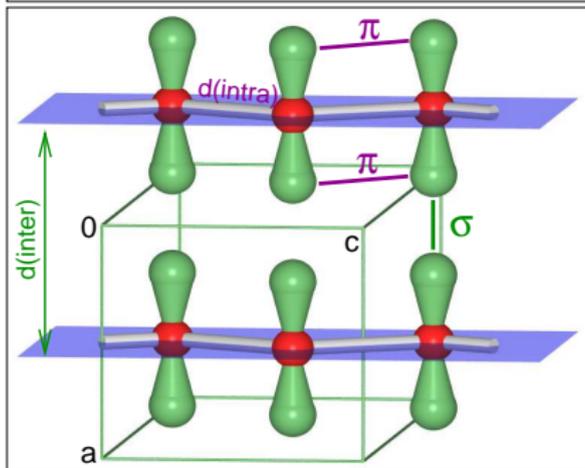
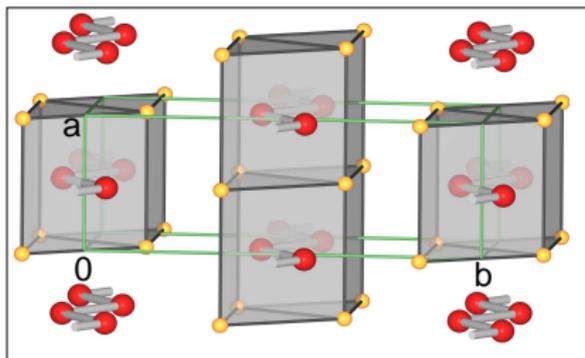
- ▶ nur in einfachen Systemen realisierbar
- ▶ u.U. anstrengend
  - ▶ ! zentrierte Elementarzellen !
  - ▶ ! gefaltete Bänder !

- 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  $\alpha$ -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

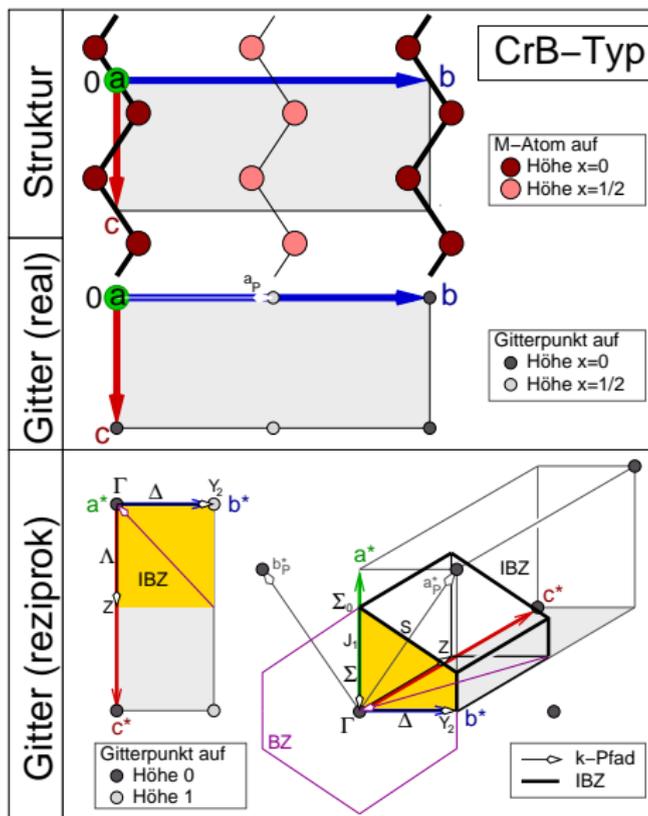


W. Harms, M. Wendorff, C.R., *J. Alloys Compd.* **469**, 89-101 (2009);  
 vergleichbare Ergebnisse auf LMTO-Basis s. Bisi et al., *Phys. Rev. B.* **40**, 10194-19209 (1989).

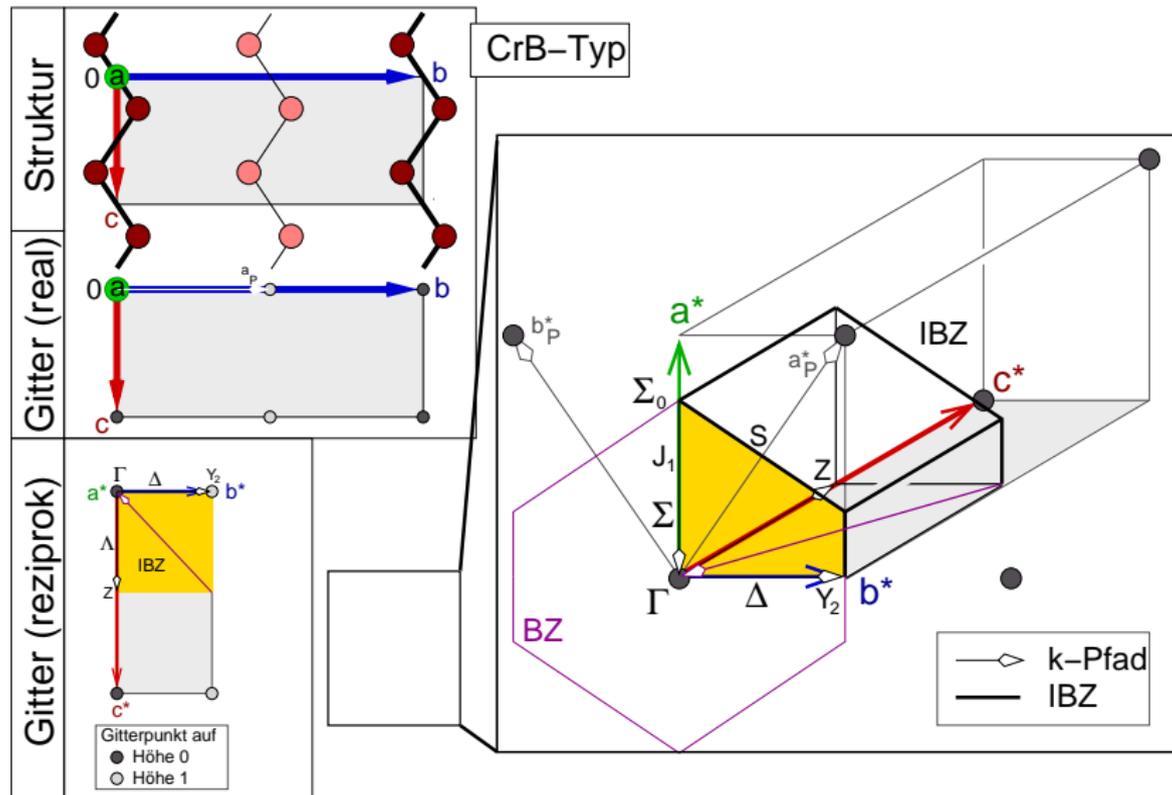
# CrB-Typ: M- $p_x$ -Zustände und Bindungsmöglichkeiten



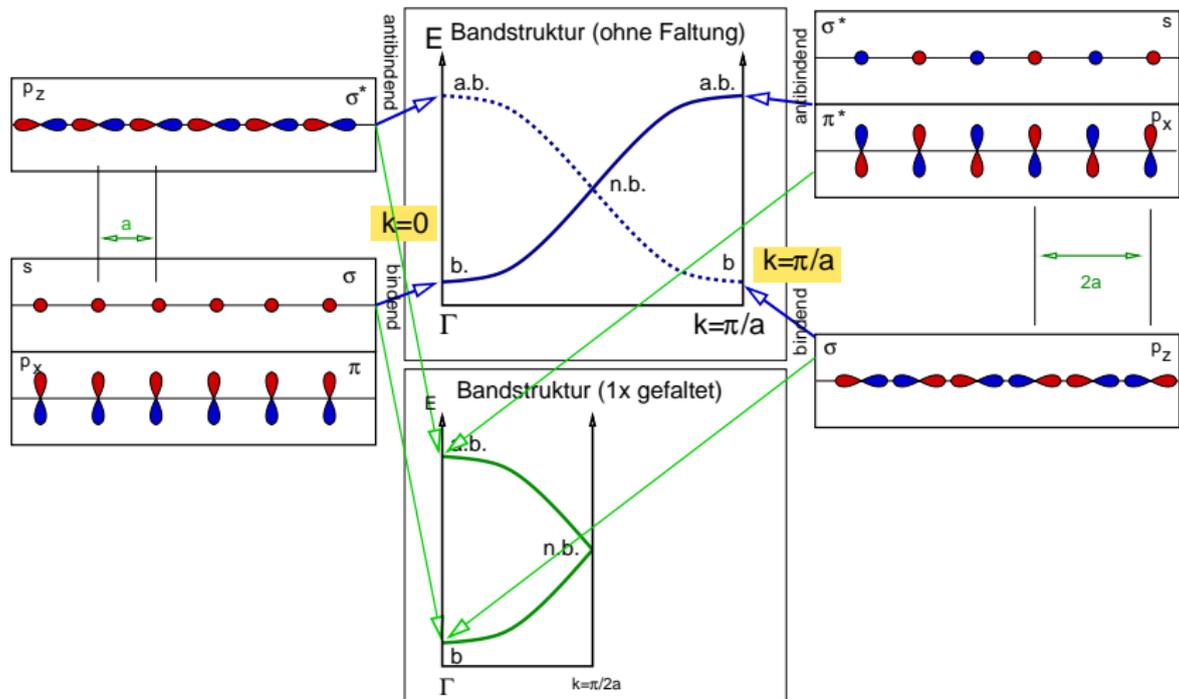
# CrB-Typ: Struktur $\mapsto$ Gitter $\mapsto$ reziprokes Gitter $\mapsto$ $k$ -Pfade



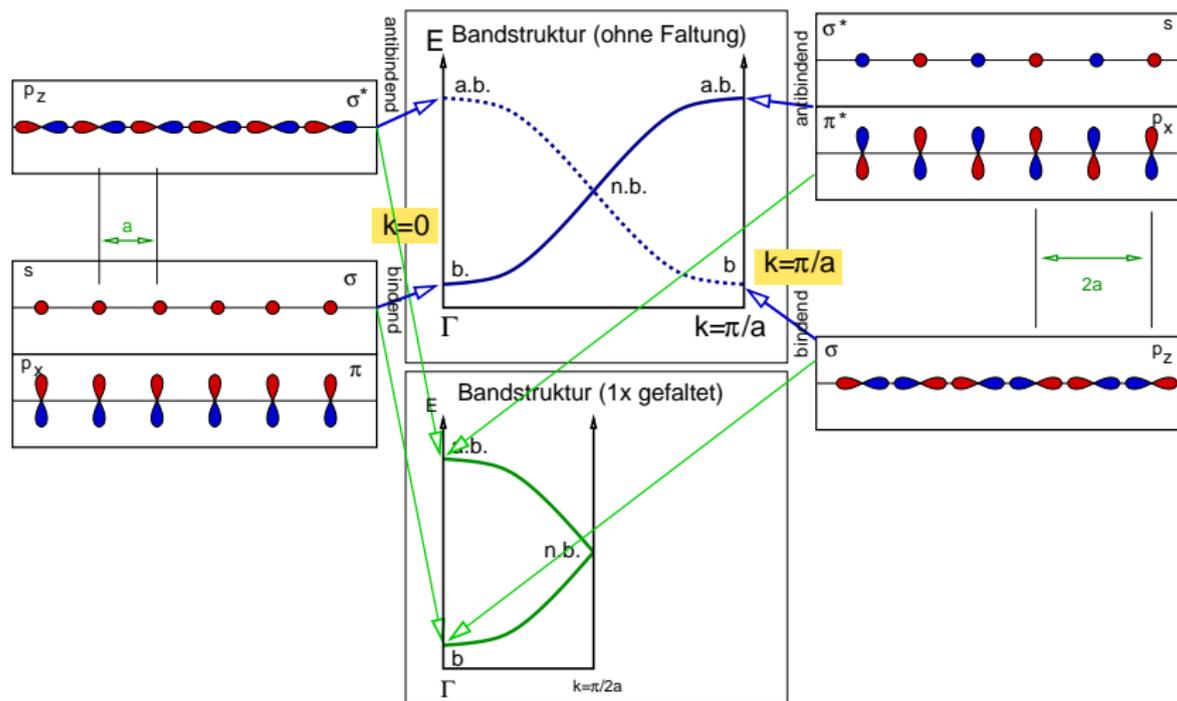
# CrB-Typ: Struktur $\mapsto$ Gitter $\mapsto$ reziprokes Gitter $\mapsto$ $k$ -Pfade



# Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



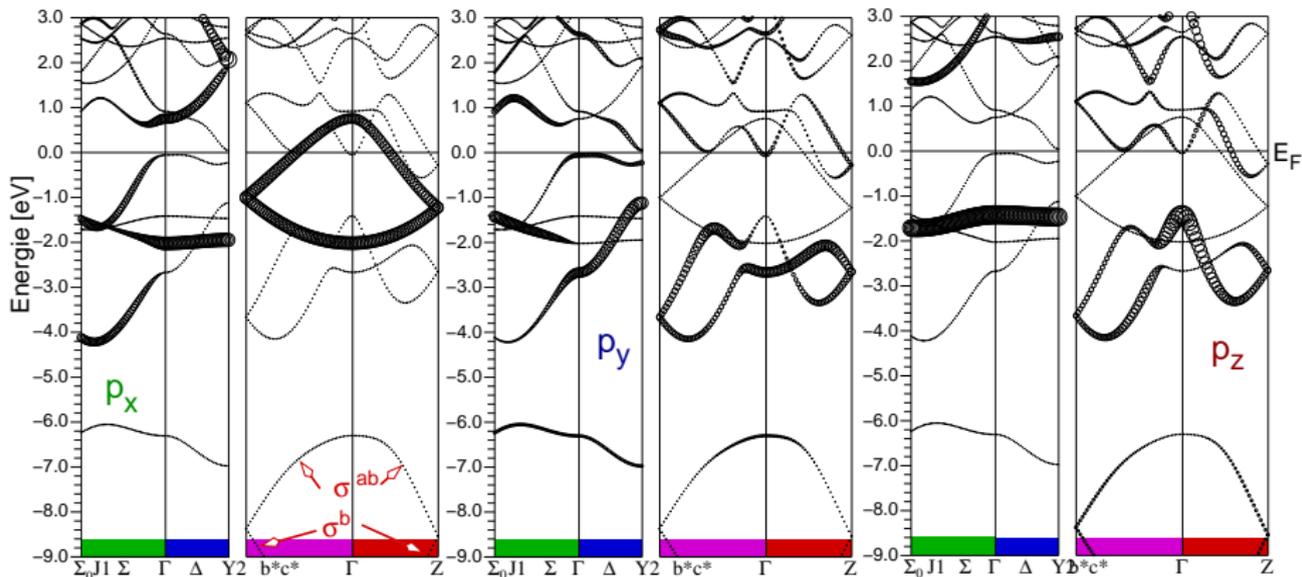
# Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



für den CrB-Typ:

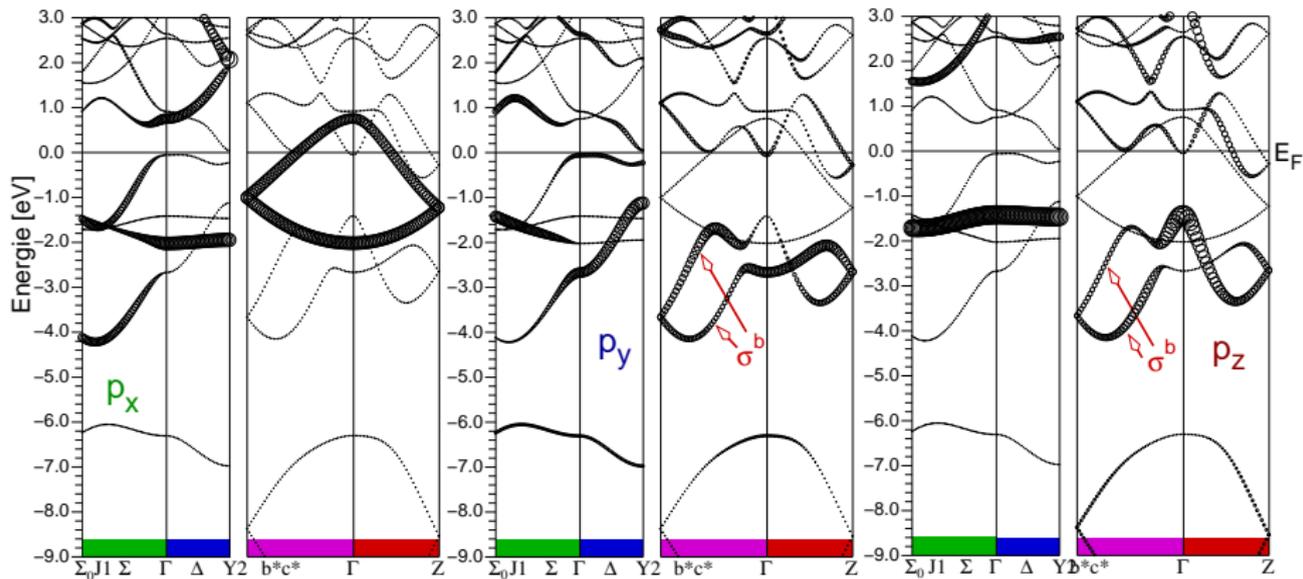
- ▶ gefaltet:  $\Gamma \rightarrow c^*$
- ▶ ohne Faltung:  $\Gamma \rightarrow a^*$  und  $\Gamma \rightarrow b^*$

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



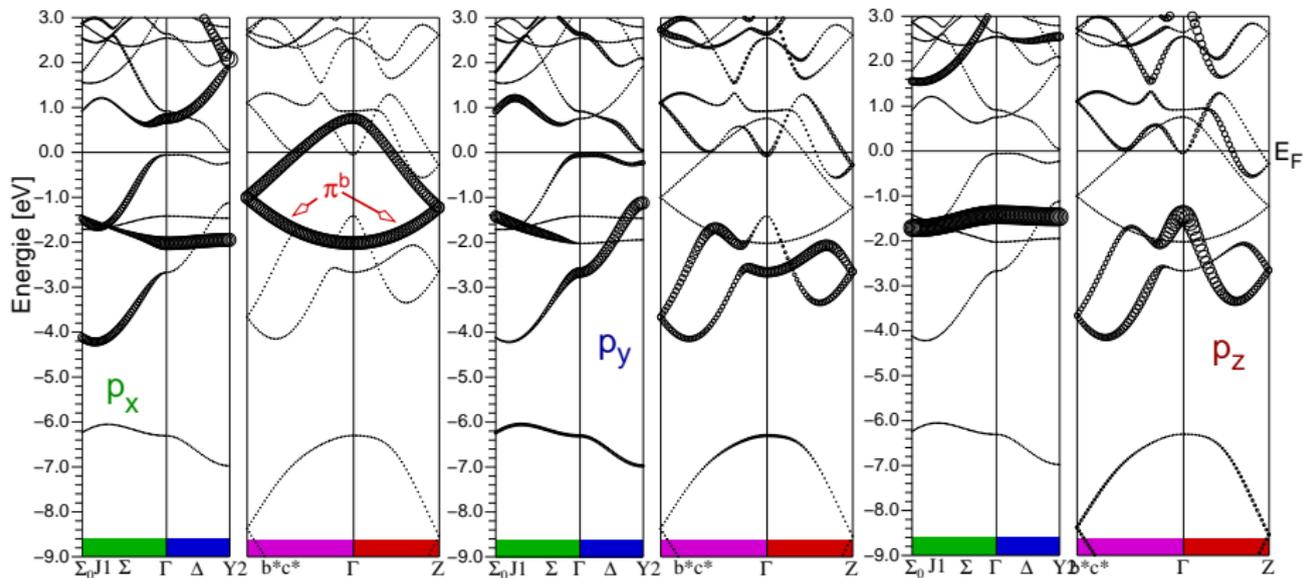
2 Si-s-Bänder unter  $E_F$  ( $\sigma^b$  und  $\sigma^{ab}$  in b-c-Ebene)

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



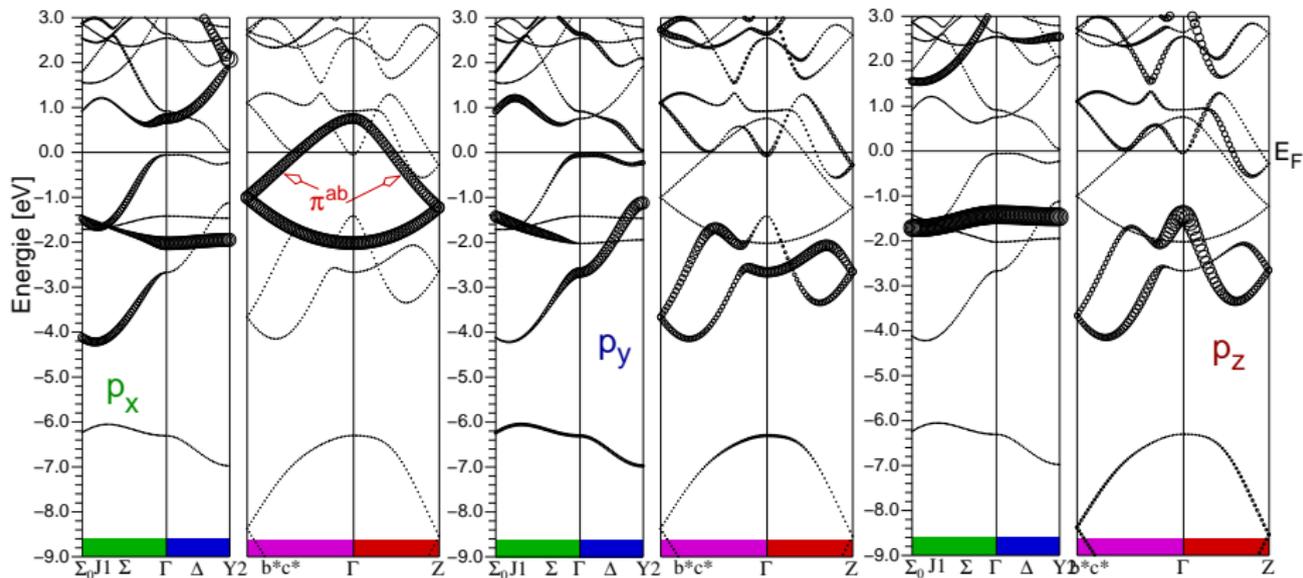
2 Si- $p_y/p_z$ -Bänder mit  $\sigma^b$ -Charakter voll besetzt

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



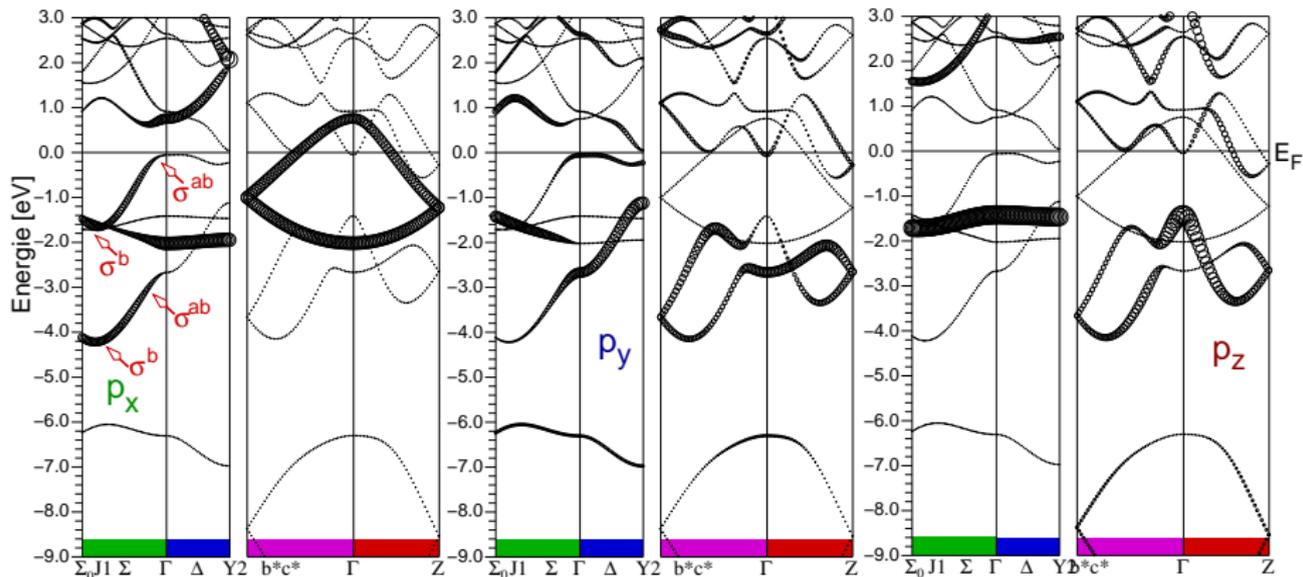
$\pi^b$  Si- $p_x$ -Band vollständig unter  $E_F$

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



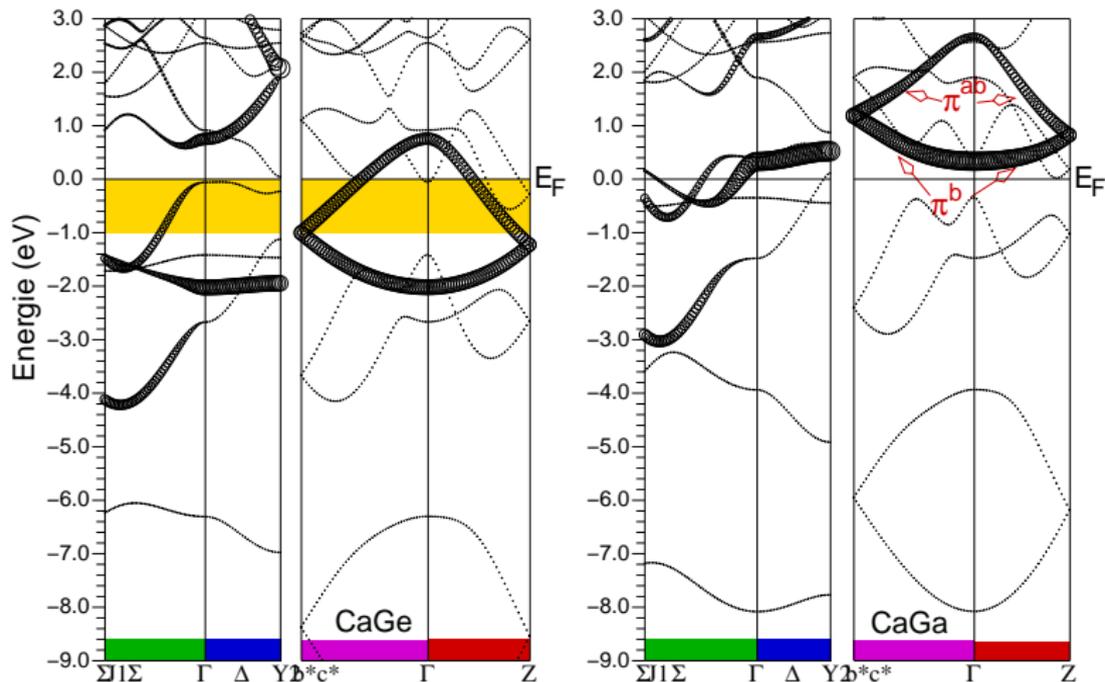
$\pi^{ab}$  Si- $p_x$ -Band nur partiell populiert

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



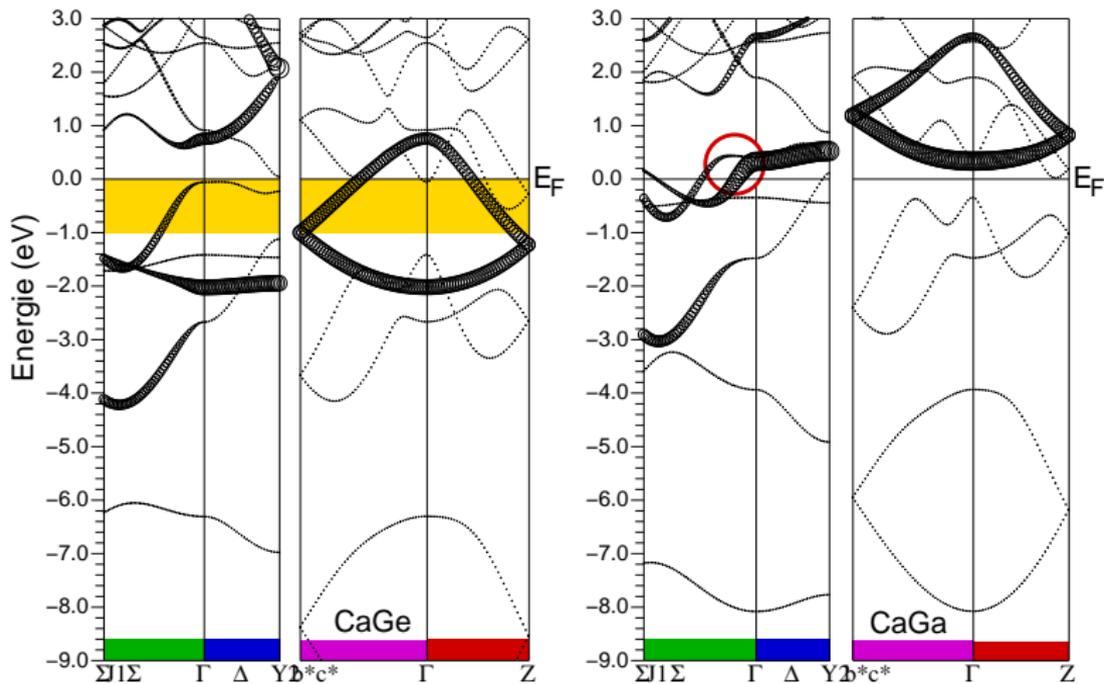
keine bindenden Anteile  $\perp$  zu b-c- (d.h. Ketten-) Ebene  $\rightarrow$  gestreckte Prismen

# 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  $\sigma^{ab}$  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  $\mapsto$   $\nabla$  HL, SL
  - ▶ Fermiflächen  $\mapsto$   $\nabla$  Leitfähigkeit, HL, SL
  - ▶ optische Eigenschaften  $\mapsto$   $\nabla$  HL
  - ▶ rudimentäre Strukturoptimierung
  - ▶ Phonon, Elektronenspektren, ...
- ▶ Analysen im Realraum
  - ▶  $\rho$ : kritische Punkte, AIM, Ladungen, Bindungstyp, auch  $E$ -spezifisch
  - ▶ *ELF* & Co.
  - ▶ WANNIER-Funktionen
- ▶ Analysen im reziproken Raum
  - ▶ nur bei einfachen Strukturen möglich  
( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{KHg}_2$ ,  $\text{BaAl}_4$ ,  $\text{CrB}$ , ...)