

Bandstrukturen III: Berechnung mit FP-LAPW DFT-Methoden

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen

Caroline Röhr, Universität Freiburg

M+K-Kurs, 4.2011

Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. 1. Woche)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie (Wdh. 1. Woche)

DFT: Praxis

Technisches zu Wien2k

Beispielrechnung

Literatur

- ▶ S. Cottenier: DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002, Wien-Homepage.
- ▶ R. M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ D. J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. 1. Woche)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie (Wdh. 1. Woche)

DFT: Praxis

Technisches zu Wien2k

Beispielrechnung

Problem

- ▶ Lösung des Energieeigenwertproblems für ein System mit n Elektronen (e) und N Kernen (n)
- ▶ Born-Oppenheimer-Näherung \mapsto Aufspaltung des Hamilton-Operators nach

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

- ▶ 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

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

- ▶ der Coulomb-Wechselwirkung aller n Elektronen untereinander

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

Ab-initio Bandstruktur-Rechnungen: Gemeinsamkeiten aller Verfahren

- ▶ Parameter-frei
- ▶ Born-Oppenheimer-Näherung, Grundzustand, $T = 0$ K
- ▶ **periodische Randbedingungen** \mapsto Basisfunktionen sind Blochwellen

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

- ▶ Lösung des Eigenwertproblems der Energie

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

- ▶ Ansatz: ψ als Linearkombinationen von Basisfunktionen

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n}$$

- ▶ c_n durch Symmetrie (Translation) eingegrenzt
- ▶ Variationsprinzip, SCF-Berechnung der Parameter c_n

Übersicht Näherungen und Rechenverfahren

Voraussetzung: idealer, translationssymmetrischer Festkörper (Kristall)

nicht parameterfrei

- ▶ EH-Methoden

'ab initio', parameterfrei

- ▶ auf Wellenfunktionen basierende Methoden
 - ▶ Hartree \mapsto wegen der Bedeutung von Korrelationen und Austausch im FK zu ungenau
 - ▶ Hartree-Fock (HF): ψ sind Slater-Determinanten von Einteilchenfunktionen \mapsto für FK auch zu ungenau
 - ▶ Post-HF (CI, MCSCF, CC usw.) \mapsto im FK zu aufwändig
- ▶ DFT
 - ▶ Funktionale analog Moleküle (LDA, PBE-GGA usw.)
 - ▶ Basisfunktionen:
 - ▶ nur ebene Wellen (plane waves, PW): sehr aufwändig, da viele PW erforderlich
 - ▶ augmentierende Methoden: Aufteilung des Raums in Kugeln um die Atome und interstitiellen Raum ('Augmentierung' der Basisfunktionen am Kugelrand)

Konzepte zur Lösung der Schrödinger-Gleichung im FK

Behandlung des Festkörpers:

nichtperiodisch (Cluster)

periodisch (Elementarzelle)

Behandlung von Spins:

non-spinpolarized

spin polarized

(mit bestimmter magn. Ordnung)

Relativistik:

non relativistic

semi-relativistic

fully-relativistic

Basisfunktionen:

plane waves (PW)

augmented plane waves (APW)

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

LMTO

Schrödinger-
Gleichung

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

Austausch/Korrelations-Potential:

Hartree-Fock (HF) (+correlations)

Density functional theory (DFT)

Local density approximation (LDA)

Generalized gradient approximation (GGA)

LDA+U

Form des Potentials:

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

atomic sphere approximation (ASA)

full-potential (FT)

pseudopotential (PP)

Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. 1. Woche)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

Dichtefunktionaltheorie

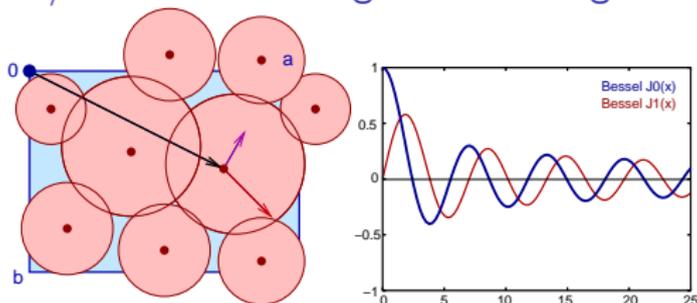
DFT: Theorie (Wdh. 1. Woche)

DFT: Praxis

Technisches zu Wien2k

Beispielrechnung

LMTO/ASA: Fortsetzung der Atomkugeln in den Raum



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

PW: ausschließlich ebene Wellen

Erinnerung NFE:

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

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} = \frac{1}{2} k^2$$

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

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

mit $-\infty \leq \vec{k} \leq \infty \mapsto \vec{k} \Rightarrow \vec{g}$ (ungefaltet, enthält keine Gitterinformation)

Erinnerung LCAO/TB

- ▶ LCAO-Ansatz im FK: $\psi_k = \sum_n \underbrace{e^{ikna}}_{c'_s} \phi_n$

mit $-\frac{2\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{2\pi}{a}$ (gefaltet, enthält Gitterinformation)

Exkurs: Ebene Wellen

- ▶ Fouriertransformierte einer periodische Funktion $f(\vec{r})$ (z.B. ρ oder V):

$$F(\vec{g}) = \int f(\vec{r}) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r}$$

- ▶ Vektoren \vec{g} spannen reziproken Raum auf
- ▶ Punkt im reziproken Raum \leftrightarrow periodische Funktion im realen Raum
- ▶ **Definition einer ebenen Welle** (PW)

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{g}_0\vec{r}}$$

- ▶ die Fourier-Transformierte einer ebenen Welle ist nur am Punkt \vec{g}_0 im reziproken Raum nicht 0:

$$\begin{aligned} F(\vec{g}) &= \int e^{i(\vec{g}_0 - \vec{g})\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \delta(\vec{g}_0 - \vec{g}) \end{aligned}$$

- ▶ **Definition reziprokes Gitter:** Die zu einem reziproken Gitterpunkt (\vec{K}) gehörende PW ($f(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}}$) kommensurabel mit dem (= hat die Translationssymmetrie des) realen Gitter(s).

Bloch's Theorem

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

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

- ▶ unendliche Menge von Vektoren \vec{g} im reziproken Raum
- ▶ sind 'Label' (Quantenzahlen) der Eigenzustände, d.h. $\psi(\vec{r}) \mapsto \psi_{\vec{g}}(\vec{r})$
- ▶ \vec{g} als Summe eines reziproken Gittervektors \vec{K} und eines Vektor \vec{k} in 1. BZ:

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

- ▶ 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 (entspricht 'Rückfalten' in reduziertes Bandschema)

PWs aus dem Bloch-Theorem



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

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

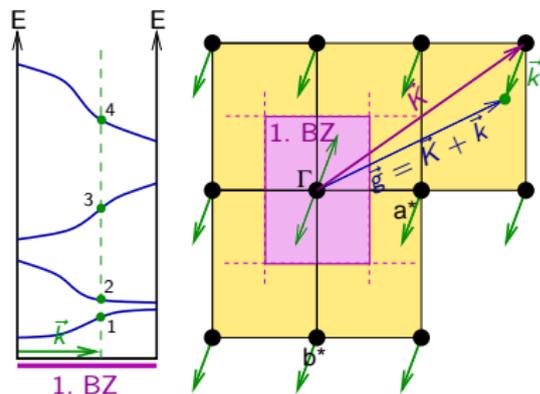
$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^n e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

- ▶ 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-Basisatz**

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



PW-Methode

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

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

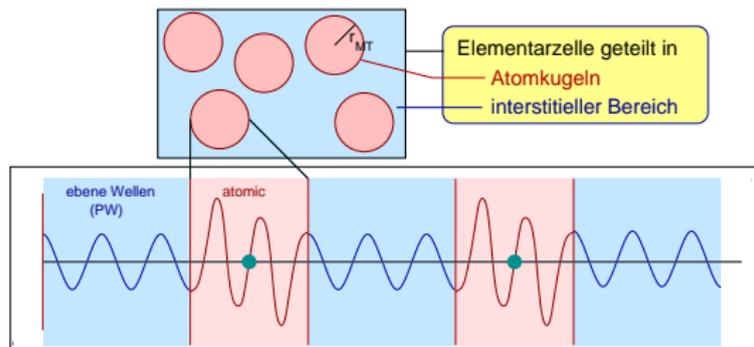
- ▶ Basissatz ist \vec{k} -abhängig, alle Eigenzustände $\psi_{\vec{k}}^n$ haben gleiches \vec{k} aber unterschiedliches n
- ▶ für jedes $\vec{k} \mapsto$ neuer Basissatz
- ▶ PWs beschreiben die inneren Atomshalen extrem schlecht bzw. extrem viele PWs erforderlich
- ▶ ohne realen Einsatz

praktikabler \mapsto 'augmentierende Methoden' \Downarrow

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

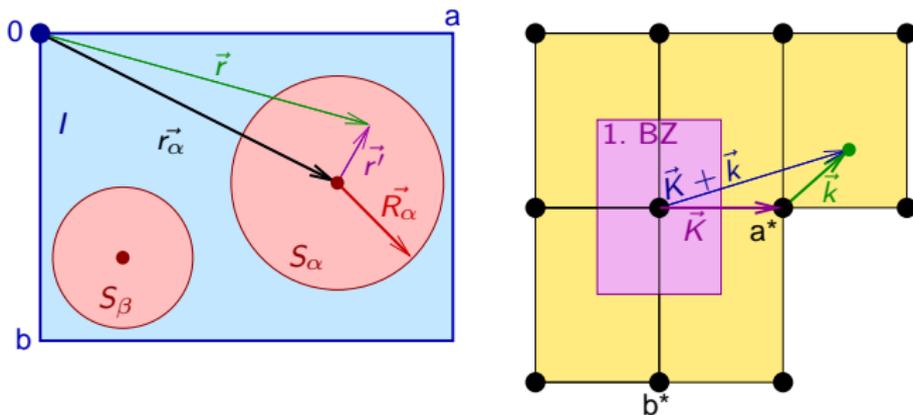
APW/LAPW-Methoden

- ▶ Teilung der Elementarzelle in nicht überlappende Kugeln:
 - ▶ außerhalb: ebene Wellen (PW, 'Stars')
 - ▶ innerhalb: Eielektronenwellenfunktionen
 - ▶ 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:
 - ▶ Wien2k (Wien: K.-H. Schwarz, P. Blaha et al.)
 - ▶ Elk (Halle/Berlin: E. Gross, J. K. Dewhurst + ca. 25 Leute)
 - ▶ FLEUR (Jülich: G. Bilmayer et al.)
 - ▶ Crystal (Turin: R. Dovesi et al.)

APW-Methode I



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

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

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

APW-Methode II

Problem: E_l ...

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

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

- ▶ ... 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 Besselfunktionen \mapsto längliche Formel, löst aber Problem

daher:

- ▶ reine APW-Methoden aufwändig
- ▶ als APW+lo aber implementiert

LAPW-Methode I

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

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

- ▶ als u in den APW-Fall

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

- ▶ einsetzen ergibt die Atombasis:

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

LAPW-Methode II

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

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

LAPW-Praxis I: r_{MT} , Typ/Anzahl von Basisfunktionen

Muffin-Tin-Radien r_{MT}

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

Basisfunktionen

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

LAPW-Praxis II: k-Punkt-Raster

- ▶ f(Größe der Elementarzelle)
 - ▶ kleine Elementarzelle \mapsto großer reziproker Raum \mapsto feine Rasterung erforderlich
 - ▶ große Elementarzelle \mapsto weniger k-Punkte ausreichend
- ▶ f(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
- ▶ f(Symmetrie)
 - ▶ hohe Symmetrie, kleine IBZ, weniger k-Punkte bei gleichem k-Punkt-Raster der ganzen EZ
- ▶ 1000 k-Punkte in der totalen 1. BZ i.A. ausreichend, reduziert durch Symmetrie
 - ▶ z.B. bei GaAs: $10 \times 10 \times 10 = 1000$ k-Punkte, 47 kPkt. im IBZ

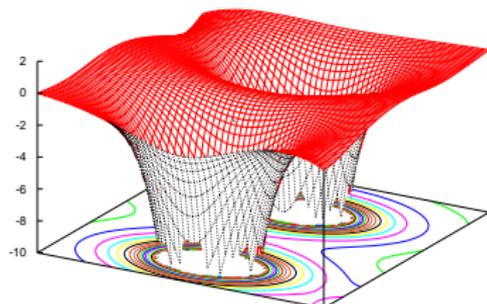
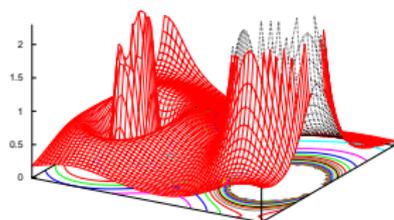
FP in LAPW

- ▶ 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 gemäß DFT (s.u.) ab:
- ▶ damit unterliegen die (L)APW-Potentiale keiner Formeinschränkung ('Full-Potential'-Methode):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{für } \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} V_m^l(\vec{r}) Y_m^l(\vec{r}') & \text{für } \vec{r} \in S \end{cases}$$



Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. 1. Woche)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie (Wdh. 1. Woche)

DFT: Praxis

Technisches zu Wien2k

Beispielrechnung

DFT: Theorem von Hohenberg/Kohn (1964)¹



Pierre
Hohenberg

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

$$E = E[\rho]$$



Walter
Kohn

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

aber ...

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

DFT: Theorem von Hohenberg/Kohn (1964)

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

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

- ▶ mit:
 - ▶ $T_n[\rho]$: kinetische Energie der Elektronen
 - ▶ $E_{nn}[\rho]$: Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen Kernen
 - ▶ $E_{en}[\rho]$: Coulomb-Wechselwirkungsenergie e^- - Kerne
 - ▶ $E_H[\rho][\rho]$: Hartree-Anteil der e^- - e^- -Energie:

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

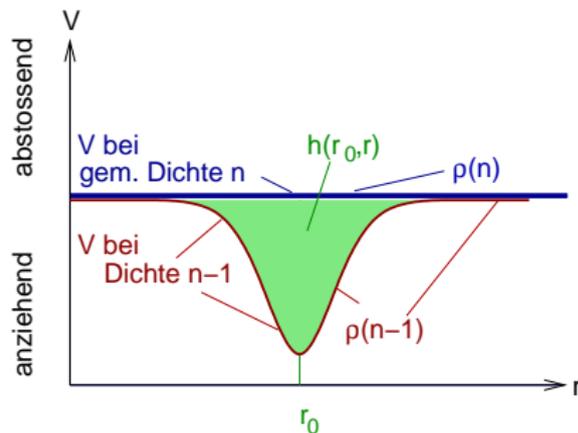
(Coulomb-Wechselwirkung der e^- mit der gemittelten Elektronendichte der übrigen e^-)

- ▶ $E_{xc}[\rho]$...

$E_{xc}[\rho]$: Austausch/Korrelation

- ▶ berücksichtigt nicht-klassische Wechselwirkungen (nicht Hartree-Anteil der $e^- - e^-$ -Wechselwirkung)
 - ▶ Austausch: für e^- gleichen Spins, Pauliprinzip
Austausch- oder Fermi-Loch
 - ▶ Korrelation: e^- mit unterschiedlichem Spin
Korrelations- oder Coulomb-Loch
- ▶ Zerlegen der Dichte des $n-1$ -Elektronensystems ρ_{n-1} in die totale Dichte ρ_n und ein 'Austausch-Korrelations'-Loch $h(r_0, r)$.

- ▶ Eigenschaften dieses Loches:
 - ▶ stark lokalisiert
 - ▶ berücksichtigt Pauli-Prinzip
 - ▶ enthält 1 Elektron
 - ▶ ist überall \ominus (attraktiv!)



Näherungen für $E_{xc}[\rho]$ I: LDA

- ▶ LDA (local density approximation)

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

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

Näherungen für $E_{xc}[\rho]$ II: GGA

- ▶ 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

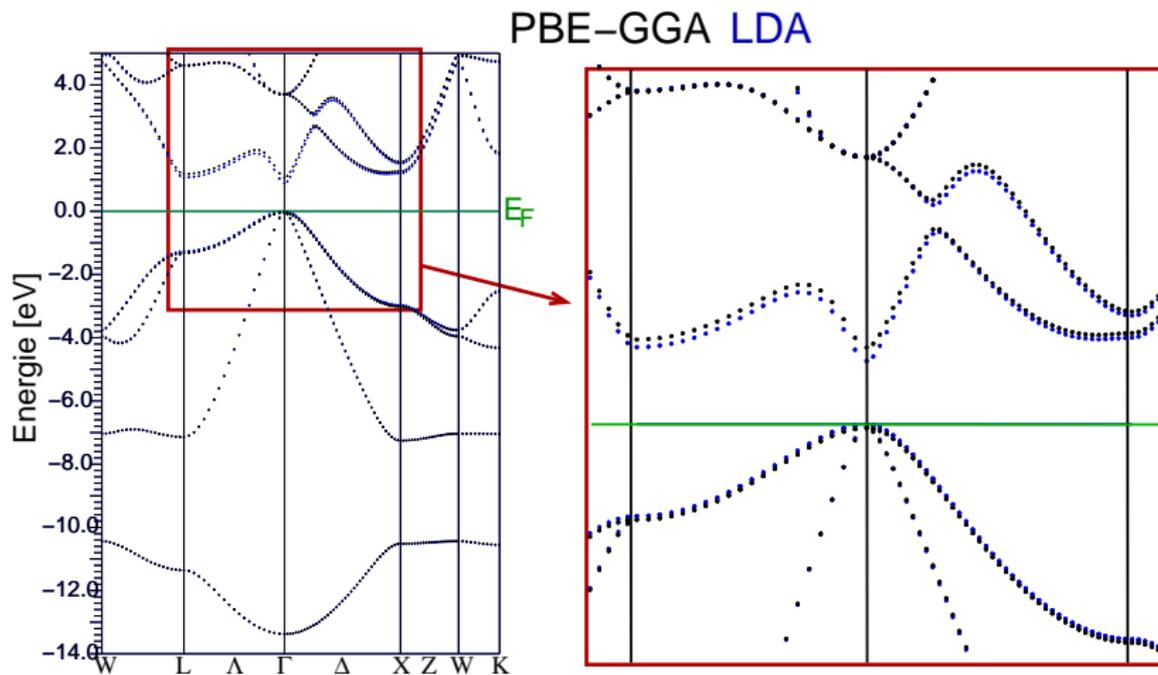
Erfahrungen mit GGA (im Vergleich mit L(S)DA)

It. 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.-Gitter für Eisen)
- ▶ keine wesentliche Verbesserung für Mott-Hubbard-Isolatoren (z.B. Oxocuprate) gegenüber LSDA
- ▶ Überbetonung magnetischer Eigenschaften
- ▶ bessere Voraussage der Strukturen bei Strukturoptimierungen

im Selbsttest ...

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



Weitere Funktionale

- 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

... und weitere Funktionale ...

- 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)

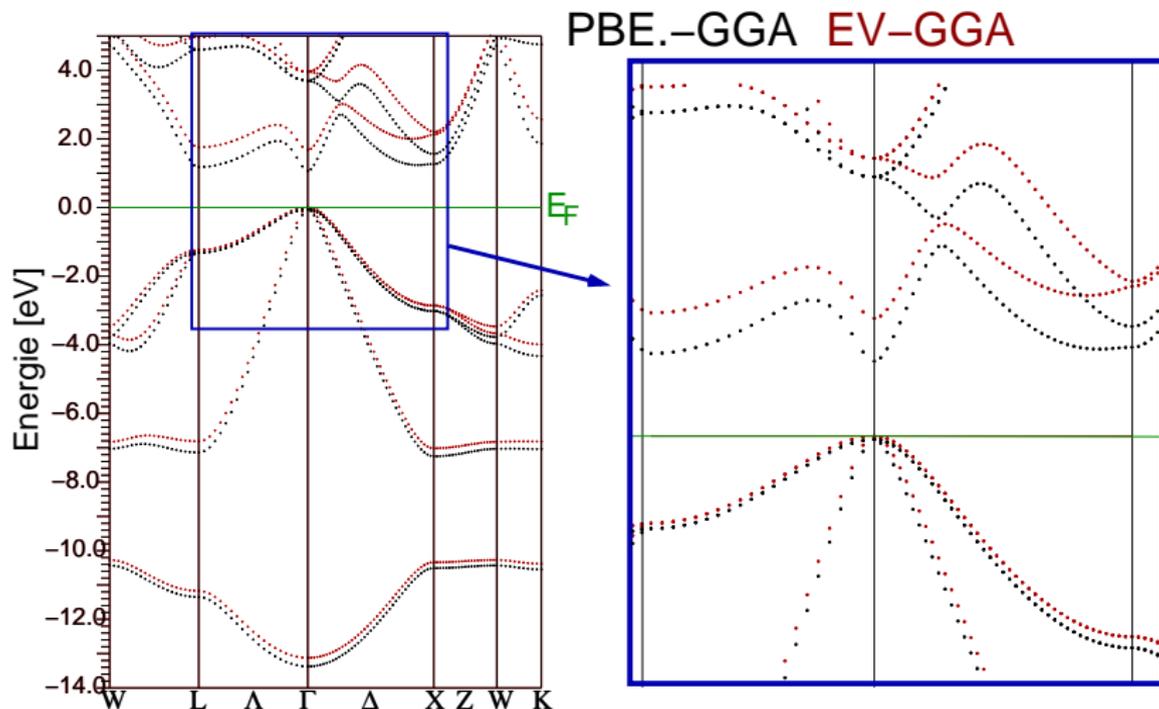
... und weitere ...

- 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

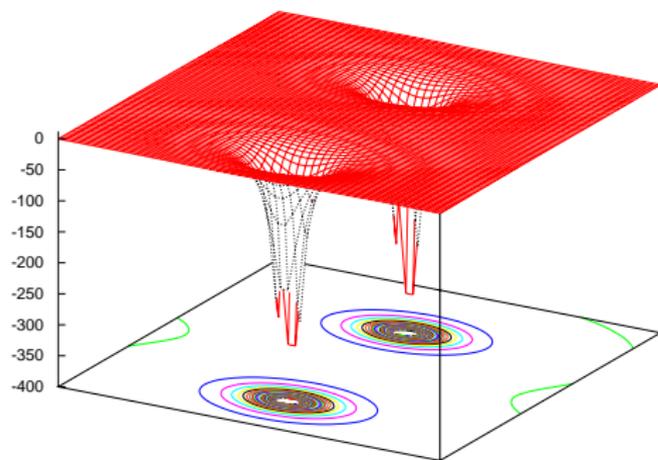
Bilanz Funktionale

- ▶ i.A. LDA oder PBE-GGA völlig ausreichend (Bandstrukturen, Zustandsdichten, Ladungsverteilungen usw.)
- ▶ sehr große Unterschiede in den Gesamtenergien
- ▶ generelles Problem: Größe der Bandlücke
- ▶ \mapsto Engel-Vosko-GGA (EV-GGA)

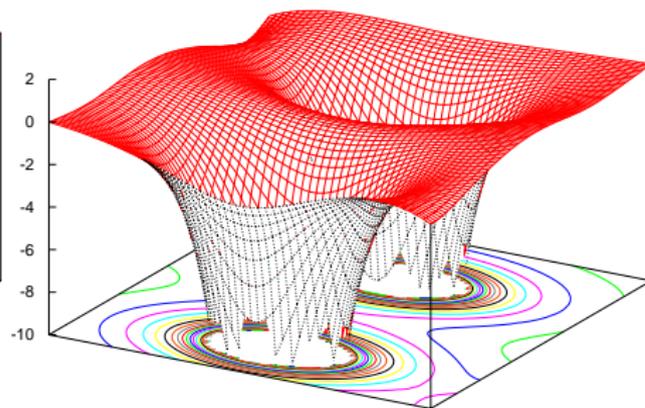
Vergleich: Bandstruktur von GaAs mit PBE-GGA und EV-GGA



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

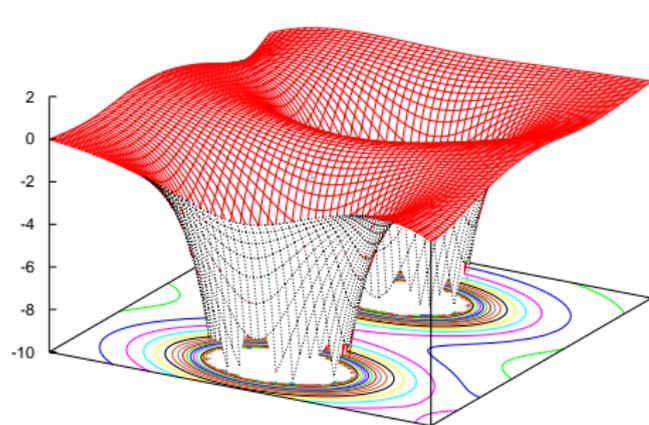
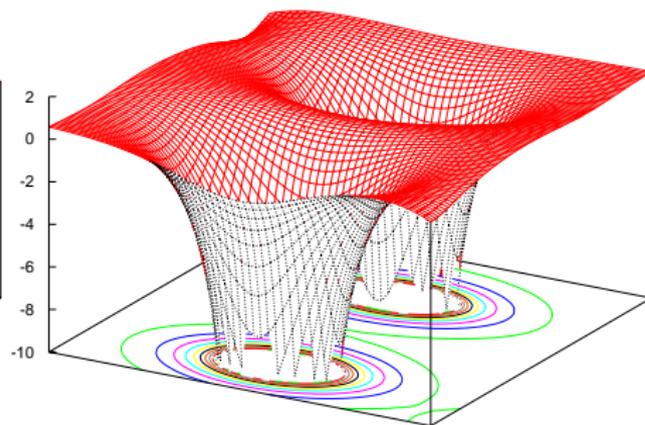


V_{total} , PBE-GGA
(Energien in Ryd)

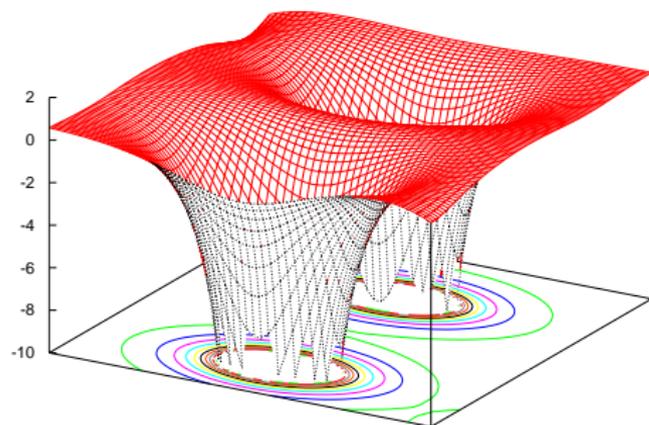


V_{total} , PBE-GGA, Ausschnitt

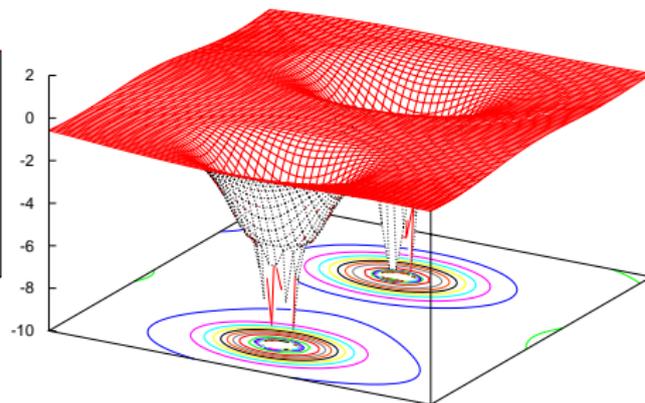
Potentiale im Vergleich II: Totales und Coulomb Potential (PBE-GGA)

 V_{total} , PBE-GGA $V_{coulomb}$, PBE-GGA

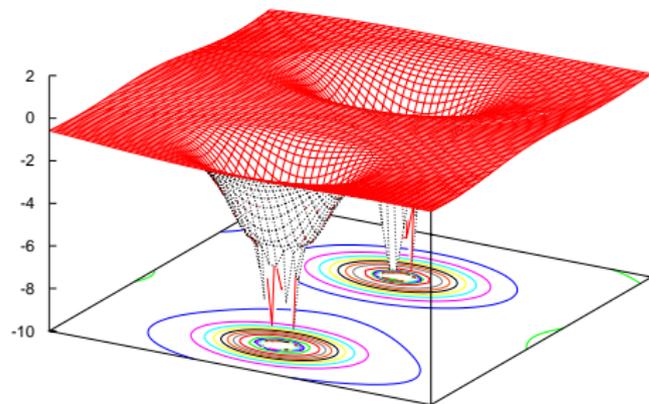
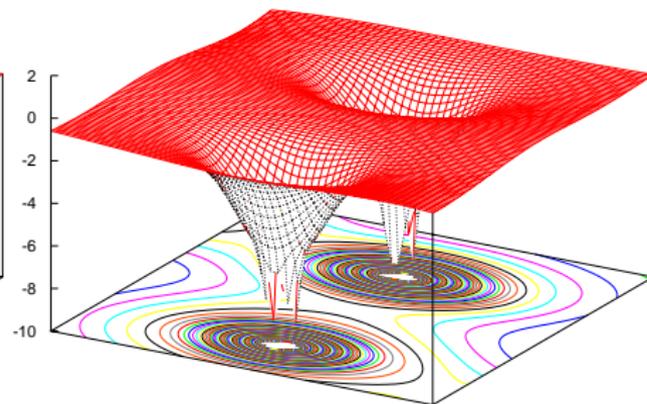
Potentiale im Vergleich III: Coulomb- und Austausch/Korrelations-Potential (PBE-GGA)



$V_{coulomb}$, PBE-GGA



V_{xc} , PBE-GGA

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

DFT: Theorem von Kohn/Sham (1965)



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 $\phi_{i,KS}$ diejenigen n der energetisch niedrigsten Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung

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

sind.

- ▶ Der Operator \hat{H}_{KS}

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

- ▶ hängt gemäß

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

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

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

DFT-Konzepte im Festkörper

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

Basisfunktionen:

plane waves (PW)

augmented plane waves (APW)

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

LMTO

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}^j)}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} d\vec{r}^j}_{\hat{V}_H} + \underbrace{\frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}}_{\hat{V}_{xc}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}}_{\hat{V}_{en}} \right] \phi_i^k = \epsilon_i^k \phi_i^k$$

Austausch/Korrelations-Potential:

Hartree-Fock (HF) (+correlations)

Density functional theory (DFT)

Local density approximation (LDA)

Generalized gradient approximation (GGA)

LDA+U

Form des Potentials:

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

atomic sphere approximation (ASA)

full-potential (FT)

pseudopotential (PP)

Kohn-Sham-Gleichungen

Das Dilemma

- ▶ zur Lösung von $\hat{H}_{KS}\psi = E\psi$ muss das Potential $V(\vec{r})$ bekannt sein
- ▶ $V(\vec{r})$ hängt von der Dichte $\rho(\vec{r})$ ab
- ▶ $\rho(\vec{r})$ erhält man aus $\psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r})$
- ▶ $\psi(\vec{r})$ ist unbekannt, wenn $\hat{H}_{KS}\psi = E\psi$ nicht gelöst ist

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

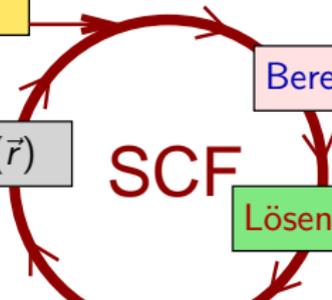
Berechnung von $V_{eff}(\vec{r}) = f[\rho(\vec{r})]$

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

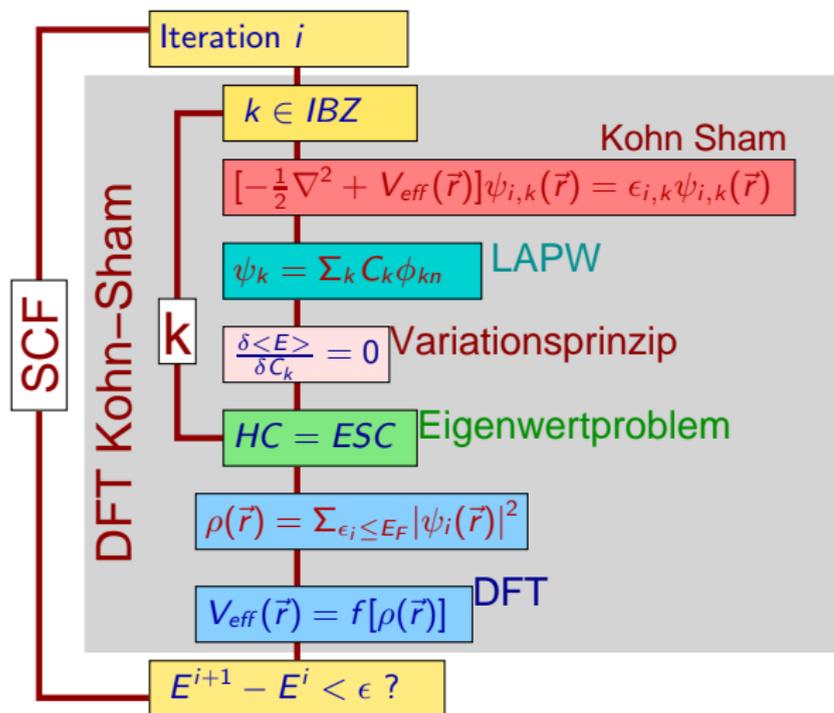
SCF

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

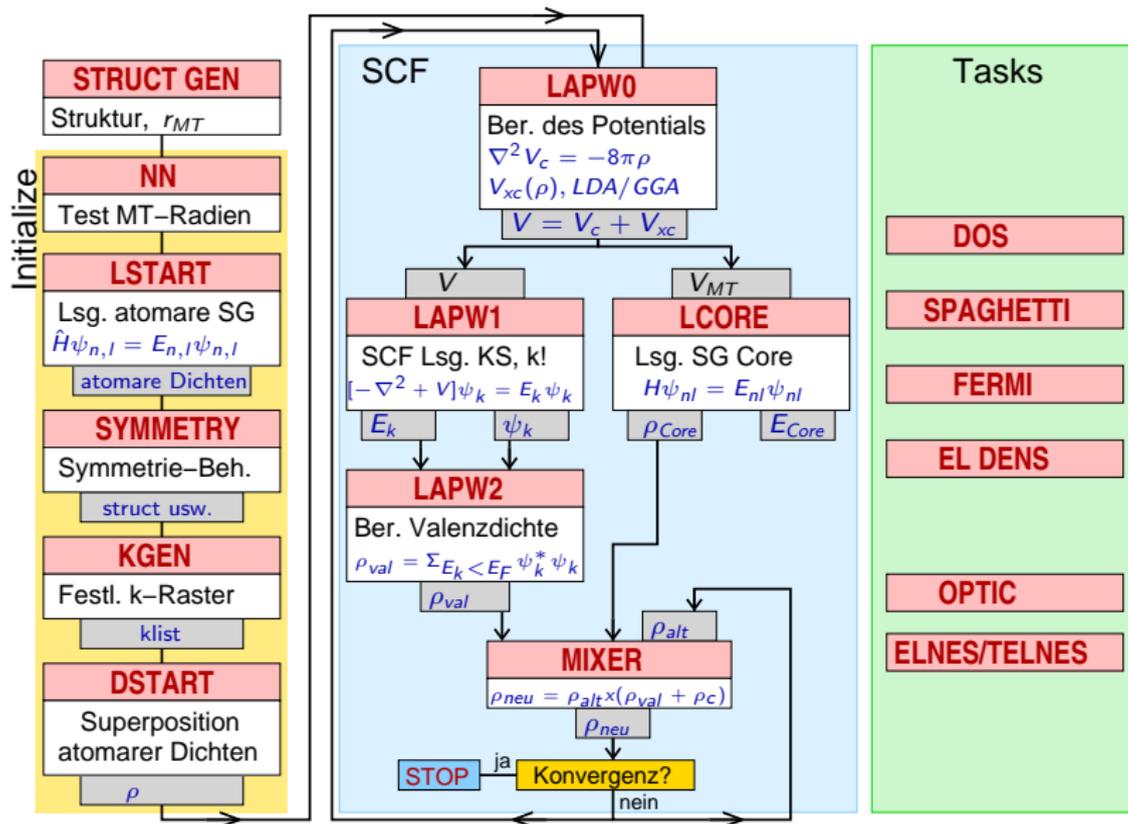
Berechnung von $\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq E_F} |\psi_i(\vec{r})|^2$



Prinzip des SCF-Verfahrens bei LAPW



Flow-Chart von WIEN2k



Rechnung: Selbstkonsistenz-Verfahren (Raleigh-Ritz-Variationsverfahren)

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

Parameter, SCF-Zyklen und Rechenzeiten

für **GaAs** (klein, hochsymmetrisch, kub F)

- ▶ $RMT_{\times}KMAX=8.0 \mapsto$ Zahl PW: ca. 700
- ▶ $LMAX = 10 \mapsto$ 36 radiale Integrale/Atomsorte
- ▶ Matrix-Größe (an jedem k-Punkt!) ≈ 300

für **$K_{20}Cs_{14}Zn_{20}In_{85}$** ($a = 1846.27$, $c = 4039.72$ pm, trig. R)

- ▶ $RMT_{\times}KMAX=7 \mapsto$ ca. 70000 PW
- ▶ $LMAX= 12 - 50$ (je nach lokaler Symmetrie) \mapsto 80-350 radiale Integrale/Atomsorte
- ▶ Matrix-Größe (an jedem k-Punkt!) ≈ 13000

Ergebnisse (TASKS)

1. Bandstrukturen (inkl. FAT-Bands)
 2. Zustandsdichten (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**

Programm WIEN2k

- ▶ Methode: FP-LAPW-DFT-Verfahren
- ▶ unzählige verschiedene Funktionale implementiert
- ▶ Autoren: Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Joachim Luitz, ...
- ▶ Code: Fortran mit Perl- und Shel-Skripten, k-Punktparallelisierung
- ▶ Binary und Quellen (ifc oder gfortran, blas, goto) verfügbar
- ▶ Web-Frontend und eigener Web-Server (w2web)
- ▶ weitere Tools: XcrySDen (Tone Kokalj) ermöglicht
 - ▶ Strukturdarstellungen
 - ▶ Bestimmung von k-Pfaden für die Bandstruktur
 - ▶ Elektronendichten
 - ▶ Fermiflächen

Bandstrukturrechnungen: Einleitung

Problem (Wdh. 1. Woche)

Ab-initio Bandstrukturmethoden im Festkörper: Übersicht

Basisfunktionen für Festkörper

LMTO/ASA

PW

APW & Co.

Dichtefunktionaltheorie

DFT: Theorie (Wdh. 1. Woche)

DFT: Praxis

Technisches zu Wien2k

Beispielrechnung

Programm-Demonstration

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= 3.0000 Z: 20.0

LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000

0.0000000 1.0000000 0.0000000

0.0000000 0.0000000 1.0000000

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

```

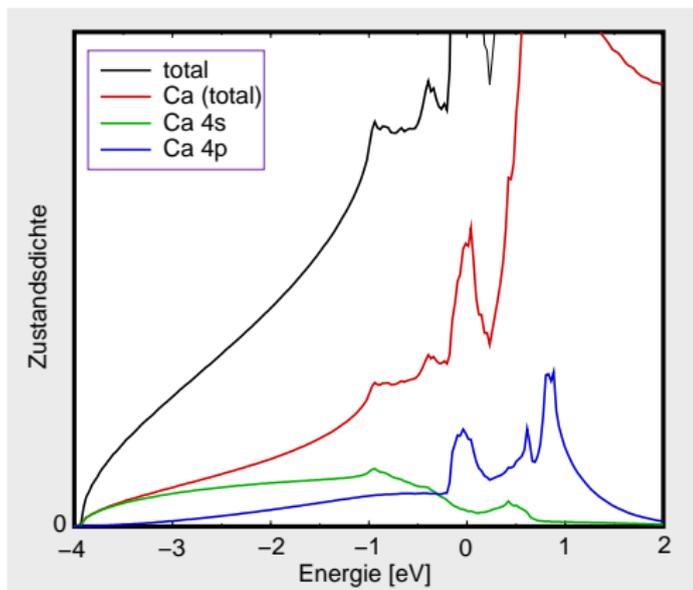
WFFIL          (WFPRI, SUPWF)
  8.00          10    4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
  0.30    4      (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES)
0   0.30        0.000 CONT
0  -3.16        0.005 STOP
1  -1.75        0.010 CONT
1   0.30        0.000 CONT
K-VECTORS FROM UNIT:4    -7.0      1.5      emin/emax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

```

◇ interaktiv: Zahl der k-Punkte (gesamte BZ)

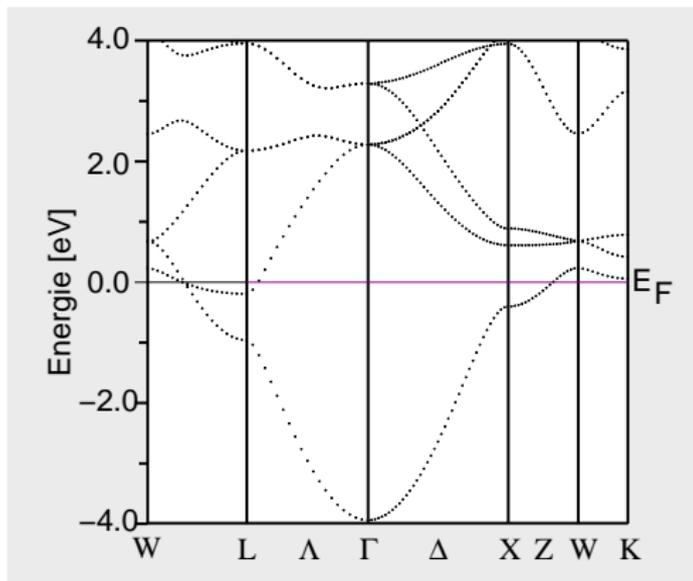
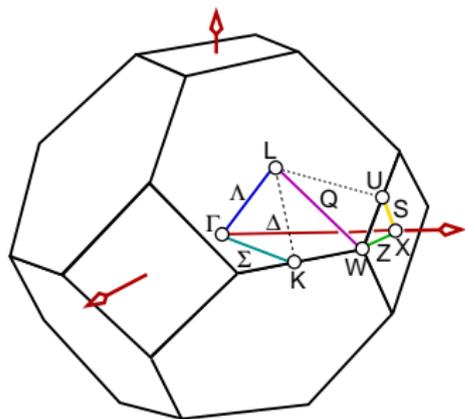
Beispiel Ca: Zustandsdichten

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



Beispiel Ca: Bandstruktur

- ▶ große Dispersionen
- ▶ keine Bandlücke
- ▶ 4s besetzt, von Γ steigend
- ▶ 4p schwach besetzt
- ▶ $E \sim k^2$ für s-Unterkante
- ▶ spezielle k-Punkte:



Zusammenfassung

- ▶ PW als neue Basisfunktionen
- ▶ nur als APW sinnvoll einsetzbar
- ▶ LAPW wegen Energie-Linearisierung
- ▶ DFT, einfache Funktionale (LDA und PBE-Varianten) meist ausreichend
- ▶ SCF-Zyklen um k-Punkt-Schleifen erforderlich
- ▶ Ergebnisse (genauer in den Abschnitten **IV** und **V**)