Bandstrukturen III: Berechnung mit FP-LAPW DFT-Methoden

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen

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

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2026

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

Literatur

- 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

Problem

- 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

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

  - der Coulomb-Wechselwirkung aller n Elektronen mit allen N Kernen

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

  - der Coulomb-Wechselwirkung aller n Elektronen untereinander

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

*: $\hbar = 1$; 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

Ab-initio Bandstruktur-Rechnungen: Gemeinsamkeiten aller Verfahren

- Parameter-frei
- Born-Oppenheimer-Näherung, Grundzustand, $T = 0$ K
- periodische Randbedingungen $\mapsto$ Basisfunktionen sind Bloch-Wellen

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

- Lösung des Eigenwertproblems der Energie

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

- Ansatz: ψ als Linearkombinationen von Basisfunktionen

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

- c_n durch Symmetrie (Translation) bestimmt/begrenzt
- Variationsprinzip, SCF-Berechnung der Parameter c_n, Roothaan-Hall-Gleichung

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

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

Schrödinger–Gleichung

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

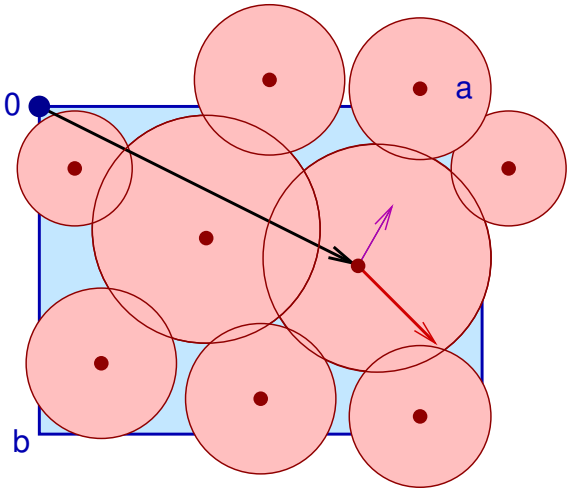
Form des Potentials:
(non–)selfconsistent "Muffin–tin" (MT)
atomic sphere approximation (ASA)
full–potential (FT)
pseudopotential (PP)

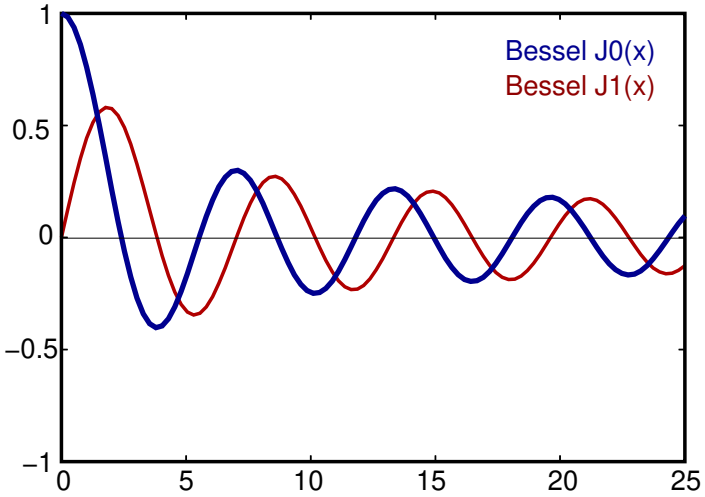
Austausch/Korrelations–Potential:
Hartree–Fock (HF) (+correlations)
Density functional theory (DFT)
- Local density approximation (LDA)
- Generalized gradient approximation (GGA)
- LDA+U

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

LMTO/ASA: Fortsetzung der Atomkugeln in den Raum





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

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

Erinnerungen ...

- LCAO/TB (I)
  - LCAO von Atomorbitalen, Bloch-Summen
  - Eigenfunktionen: $\psi_k = \sum_n \underbrace{e^{iknx}}_{c's} \phi_n$

    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)

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

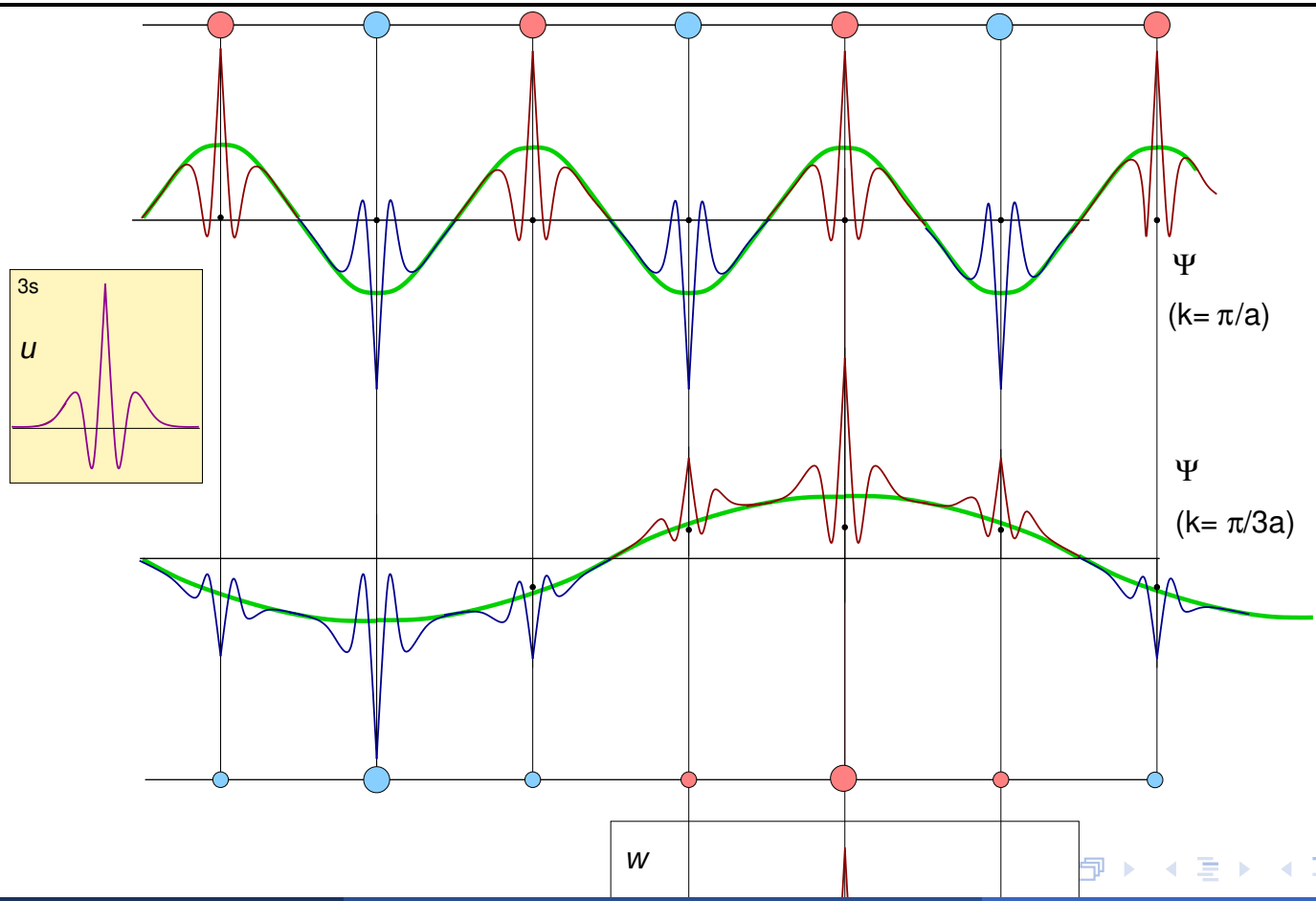
  - 1D: potentialfrei: $-\infty \leq k \leq \infty$; gefaltet gemäß Potential: $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}$
  - 3D: $\vec{k} \Rightarrow \vec{g}$
    - $\vec{g}$: ungefaltet, enthält keine Gitterinformation (erweitertes Zonenschema)
    - Faltung bei $\frac{\pi}{a}$ ($= 2e^-$/Atom) etc. $\mapsto$ alle Bänder in 1. BZ

      $\mapsto$ Bandindex n (im Reziproken: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k^n}$) (reduziertes Schema)
  - dazu nochmal das 2D-Applet

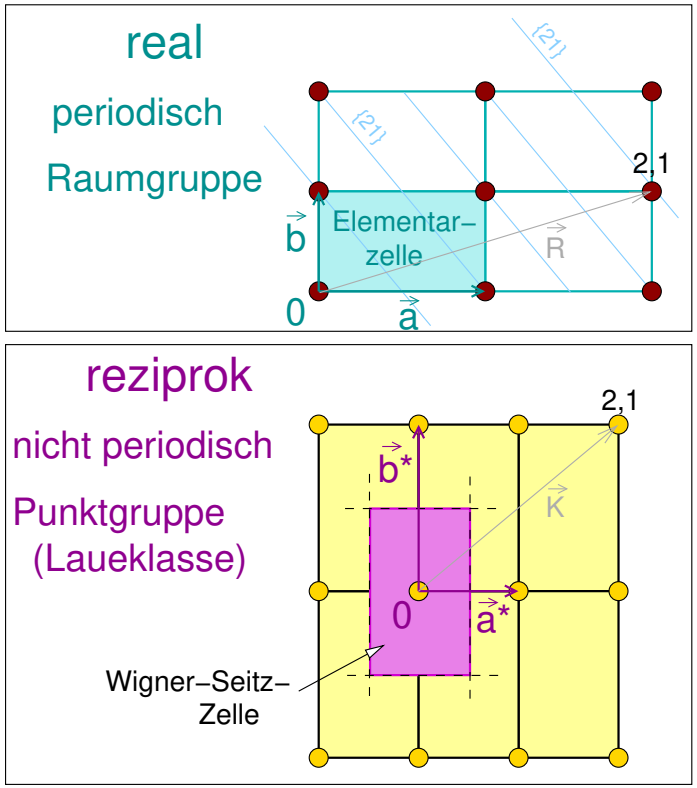
Blochs Theorem

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:

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



Reziprokes Gitter (Wdh.)



- 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
  - $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R})$ (≡Periodizität)
  - $\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} = \psi_0 e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_0 e^{i\vec{K}\vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{K}\vec{R}}}_{=1!}$

Konsequenzen und Anwendung

- 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)

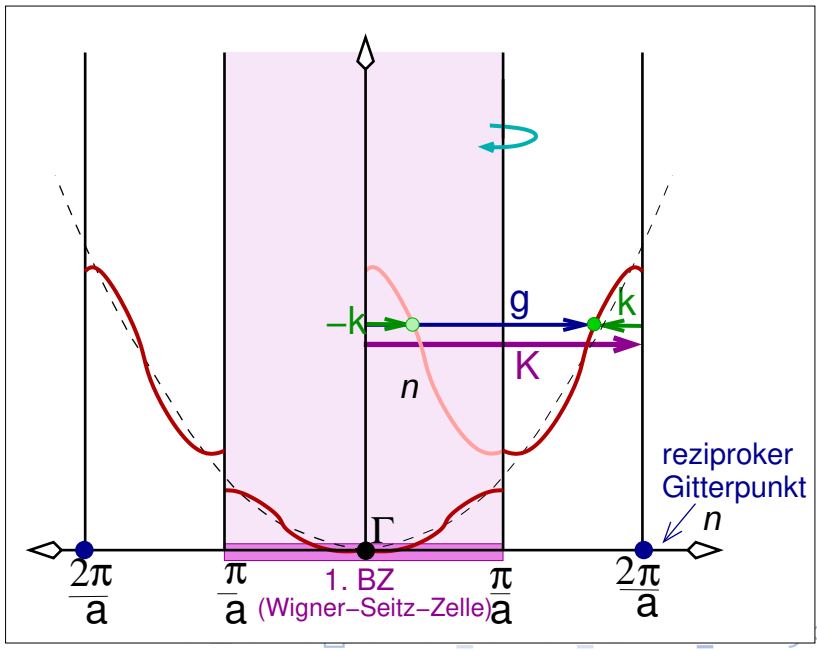
Konsequenzen und Anwendung

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

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

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

- im 1D-Fall (s. II)
  - reziproke Gitterpunkte K bei $\frac{2\pi}{a}$, $\frac{4\pi}{a}$, ...
  - dazu gehören wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ PW mit $\lambda = a, \frac{a}{2}, \ldots$

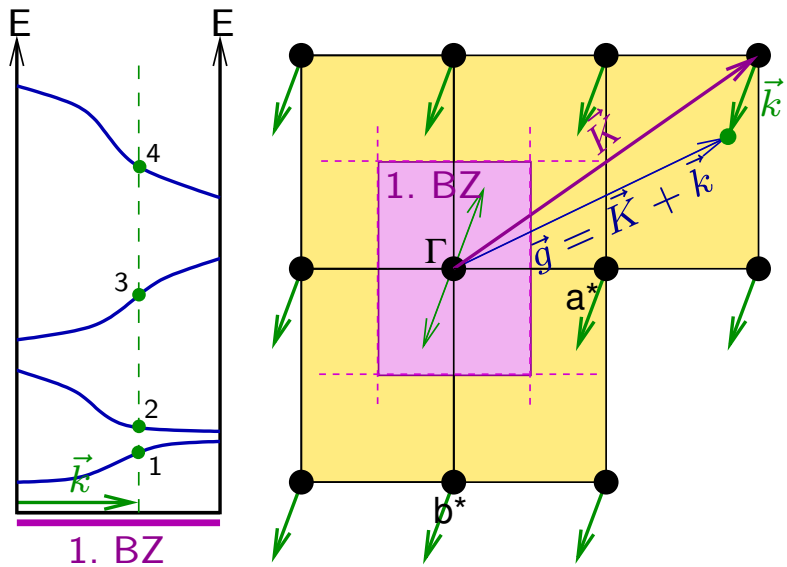


Blochs Theorem

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:
$$\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = u^n_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$
  - n = Bandindex
- $\equiv$ 'Zurückfalten' in reduziertes Bandschema



- $$\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = u^n_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$
- $u^n_{\vec{k}}(\vec{r})$ 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):

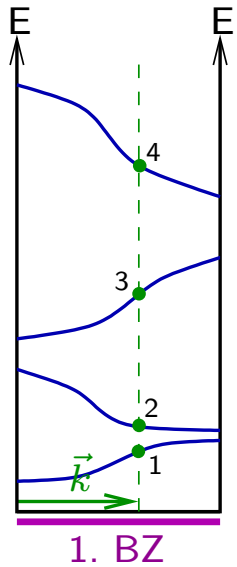
$$u^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c^n_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}}$$

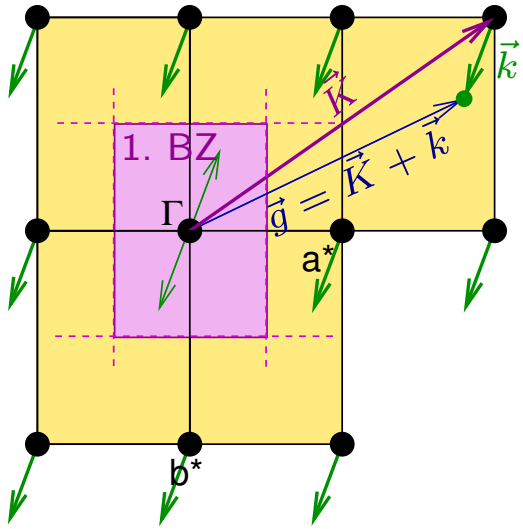
- Einsetzen ergibt:

$$\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c^n_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- den eigentlichen PW-Basissatz

$$\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c^n_{\vec{K}} \underbrace{e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}}}_{\phi}$$





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 Atomschalen extrem schlecht bzw. extrem viele PWs erforderlich
- ohne realen Einsatz

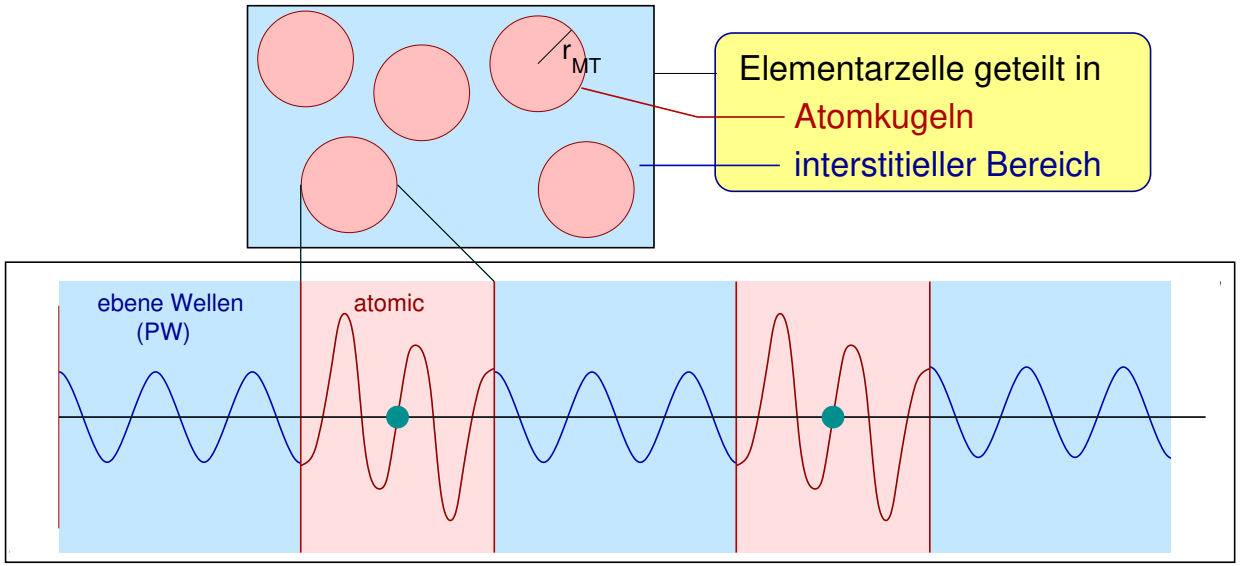
praktikabler $\mapsto$ 'augmentierende Methoden' $\Downarrow$

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

1. 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

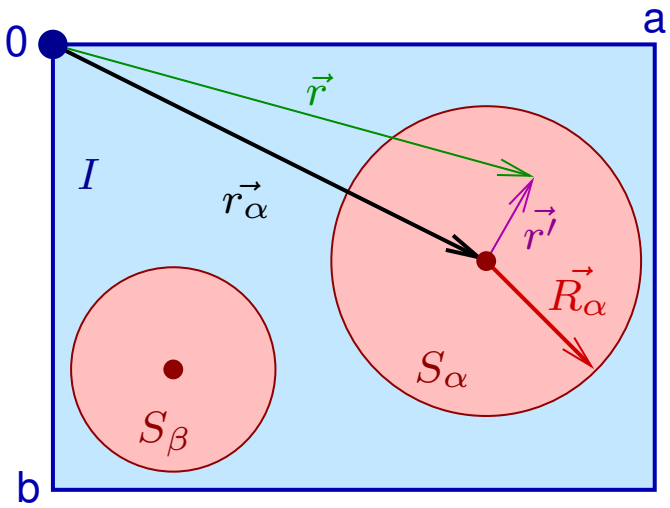
APW/LAPW-Methoden

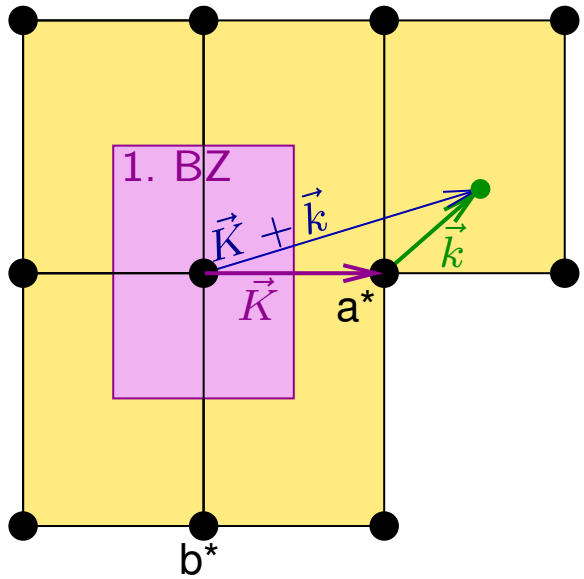
- Teilung der Elementarzelle in nicht überlappende Kugeln:
  - außerhalb: ebene Wellen (PW, 'Stars')
  - innerhalb: Einelektronenwellenfunktionen
    - mit radialem (u) und Winkel-abhängigen (Y) Teil
    - meist nach Valenz- und Core-Zuständen differenziert
    - SALCs entsprechend der lokalen Punktsymmetrie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

APW-Methode I





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

- $Y^l_m(\vec{r'})$: Kugelflächenfunktionen
- Radialanteile $u^\alpha_l(r',E)$, 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 ($\vec{r'}$ nicht bis unendlich wie im freien Atom) $\mapsto$ numerische Lösungen für verschiedene E_l möglich
- $E_l \approx$ Eigenwerte ϵ (Bandenergien) der Eigenzustände ψ
- muss iterativ bestimmt werden

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

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

daher:

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

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:

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

- 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:

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

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:

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

- 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:

$$\phi^{l,m_l}_{\alpha',lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \vec{r} \in I \\ \left(A^{\alpha',lo}_{l,m_l} u^{\alpha'}_l(r', E^{\alpha'}_l) + B^{\alpha',lo}_{l,m_l} \dot{u}^{\alpha'}_l(r', E^{\alpha'}_l) \right) Y_{l,m_l}(\vec{r'}) & \text{für } \vec{r} \in S \end{cases}$$

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

(L)APW-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 anwenden (z.B. Ionenradien)

Basisfunktionen

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

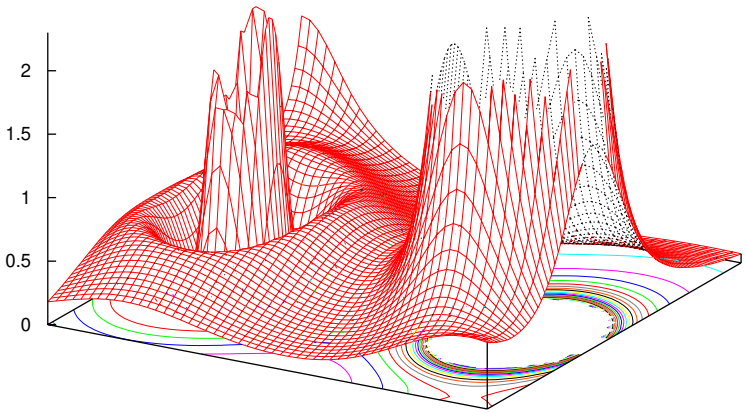
LAPW-Praxis II: k-Punkt-Raster

- 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

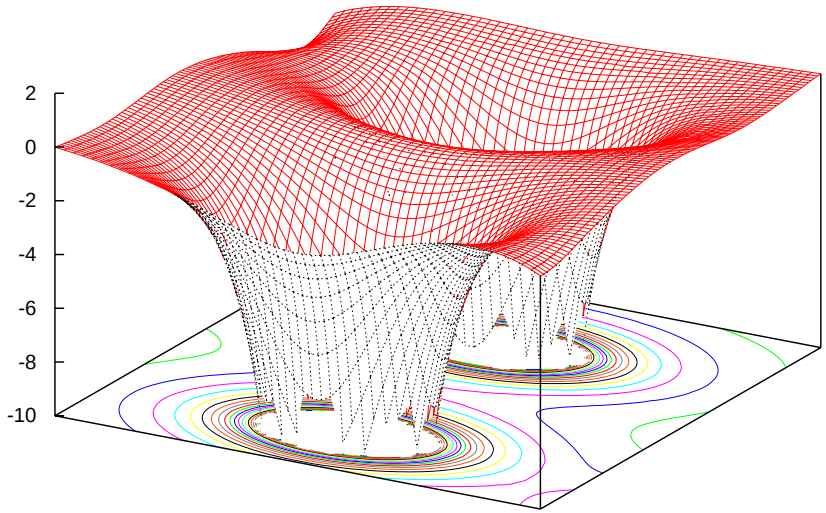
FP (Full-Potential) in FP-LAPW

- 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 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 $[e^-/\text{Å}^3]$



V_{total} in $[Ryd.]$

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

Erinnerungen einiger Mathematik-Basics

- 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 $[\frac{\text{V}}{\text{m}}] = [\frac{\text{N}}{\text{C}}]$)
- Divergenz eines Vektorfelds $\vec{V} \mapsto$ Skalarfeld (sog. Quelldichte)
  - $$\text{div}\vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z}$$
  - $\Downarrow$ 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
  - $\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta =$ 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 ...

Elektronendichten – Potentiale: Physik-Basics

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

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

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

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

- bzw. hieraus durch Bildung der Divergenz

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

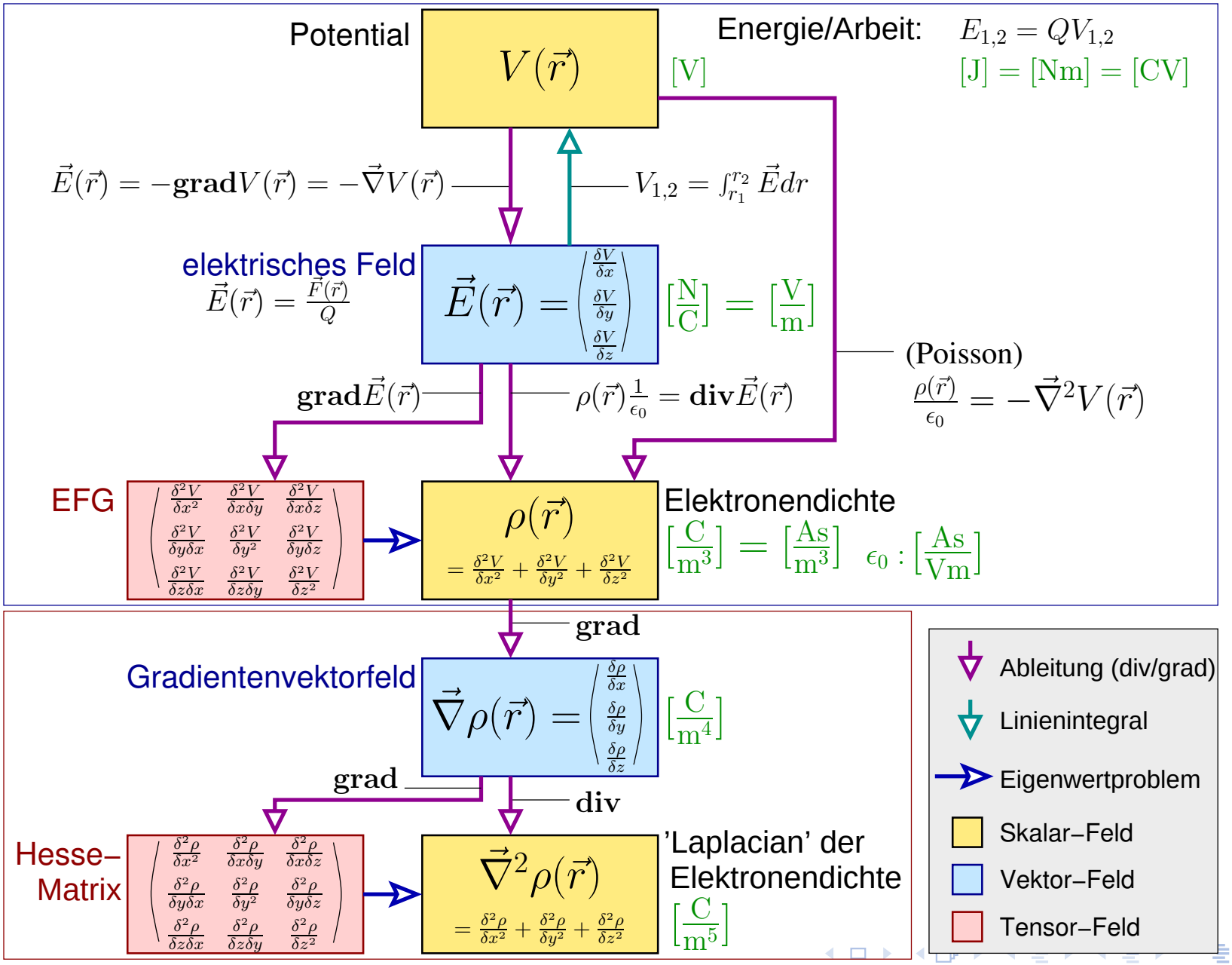
- Vergleich mit der 1. MAXWELL-Gleichung $\mapsto$ POISSON-Gleichung

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

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

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

... kompakt


Potential
$V(\vec{r})$
[V]
Energie/Arbeit:
$E_{1,2} = QV_{1,2}$
[J] = [Nm] = [CV]
$\vec{E}(\vec{r}) = -\mathbf{grad}V(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$
$V_{1,2} = \int_{r_1}^{r_2} \vec{E} dr$
elektrisches Feld
$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\vec{F}(\vec{r})}{Q}$
$\vec{E}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\delta V}{\delta x} \\ \frac{\delta V}{\delta y} \\ \frac{\delta V}{\delta z} \end{pmatrix}$
$[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{C}}] = [\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}]$
(Poisson)
$\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} = -\vec{\nabla}^2 V(\vec{r})$
$\mathbf{grad}\vec{E}(\vec{r})$
$\rho(\vec{r})\frac{1}{\epsilon_0} = \mathbf{div}\vec{E}(\vec{r})$
EFG
$\begin{pmatrix} \frac{\delta^2 V}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 V}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 V}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 V}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 V}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 V}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 V}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 V}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 V}{\delta z^2} \end{pmatrix}$
$\rho(\vec{r})$
$= \frac{\delta^2 V}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$
Elektronendichte
$[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{m}^3}] = [\frac{\mathrm{As}}{\mathrm{m}^3}]$
$\epsilon_0 : [\frac{\mathrm{As}}{\mathrm{Vm}}]$
grad
Gradientenvektorfeld
$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\delta \rho}{\delta x} \\ \frac{\delta \rho}{\delta y} \\ \frac{\delta \rho}{\delta z} \end{pmatrix}$
$[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{m}^4}]$
grad
div
Hesse–Matrix
$\begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \rho}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 \rho}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z^2} \end{pmatrix}$
$\vec{\nabla}^2\rho(\vec{r})$
$= \frac{\delta^2 \rho}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \rho}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \rho}{\delta z^2}$
'Laplacian' der Elektronendichte
$[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{m}^5}]$
Ableitung (div/grad)
Linienintegral
Eigenwertproblem
Skalar–Feld
Vektor–Feld
Tensor–Feld

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

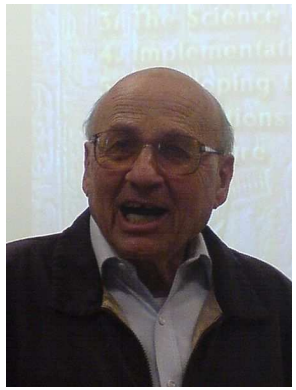
DFT: Theorem von Hohenberg/Kohn (1964)[1]

Pierre Hohenberg

(1934-2017)

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

$$E = E[\rho]$$



Walter Kohn

(1923-2016)

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

aber ...

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

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:

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

- 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:

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

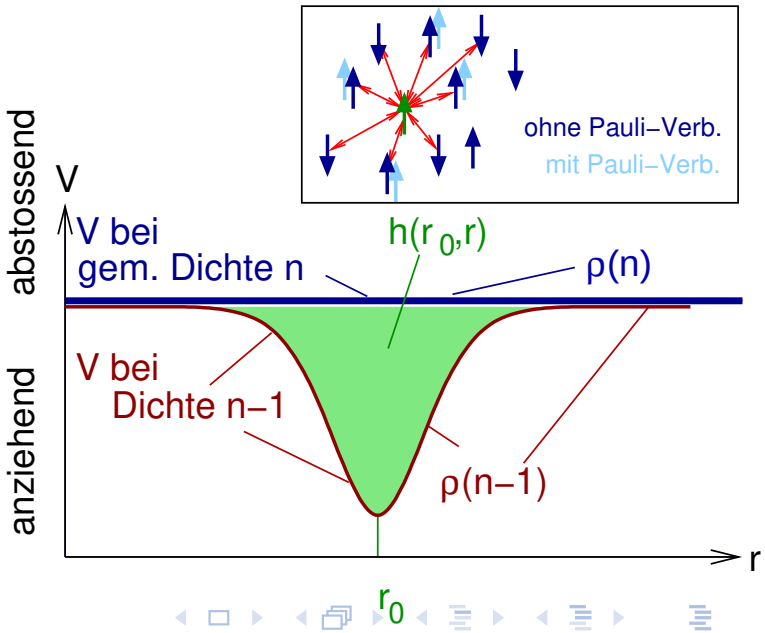
    (Coulomb-Wechselwirkung der e^- mit der gemittelten Elektronendichte der übrigen e^-)

- $E_{\text{xc}}[\rho]$ ...

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

- 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)
     $\mapsto$ Austausch- oder FERMI-Loch (bei HF berücksichtigt)
  2. dynamische Korrelation: e^- mit unterschiedlichem Spin ($\uparrow\downarrow$)
     $\mapsto$ Korrelations-Loch (bei HF unberücksichtigt, HUND)
- Zerlegen der Dichte des (n-1)-Elektronensystems ρ_{n-1} in die totale Dichte ρ_n und ein 'Austausch-Korrelations'-Loch $h(r_0, r)$.

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



Näherungen für $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$

- LDA (local density approximation)
  - $$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$$
  - $\epsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]$: lokale Funktionen der Dichte, die der Energie des homogenen Elektronengases (Jellium-Modell, exakt!) entspricht.
  - keine Unbekannten/Variationen

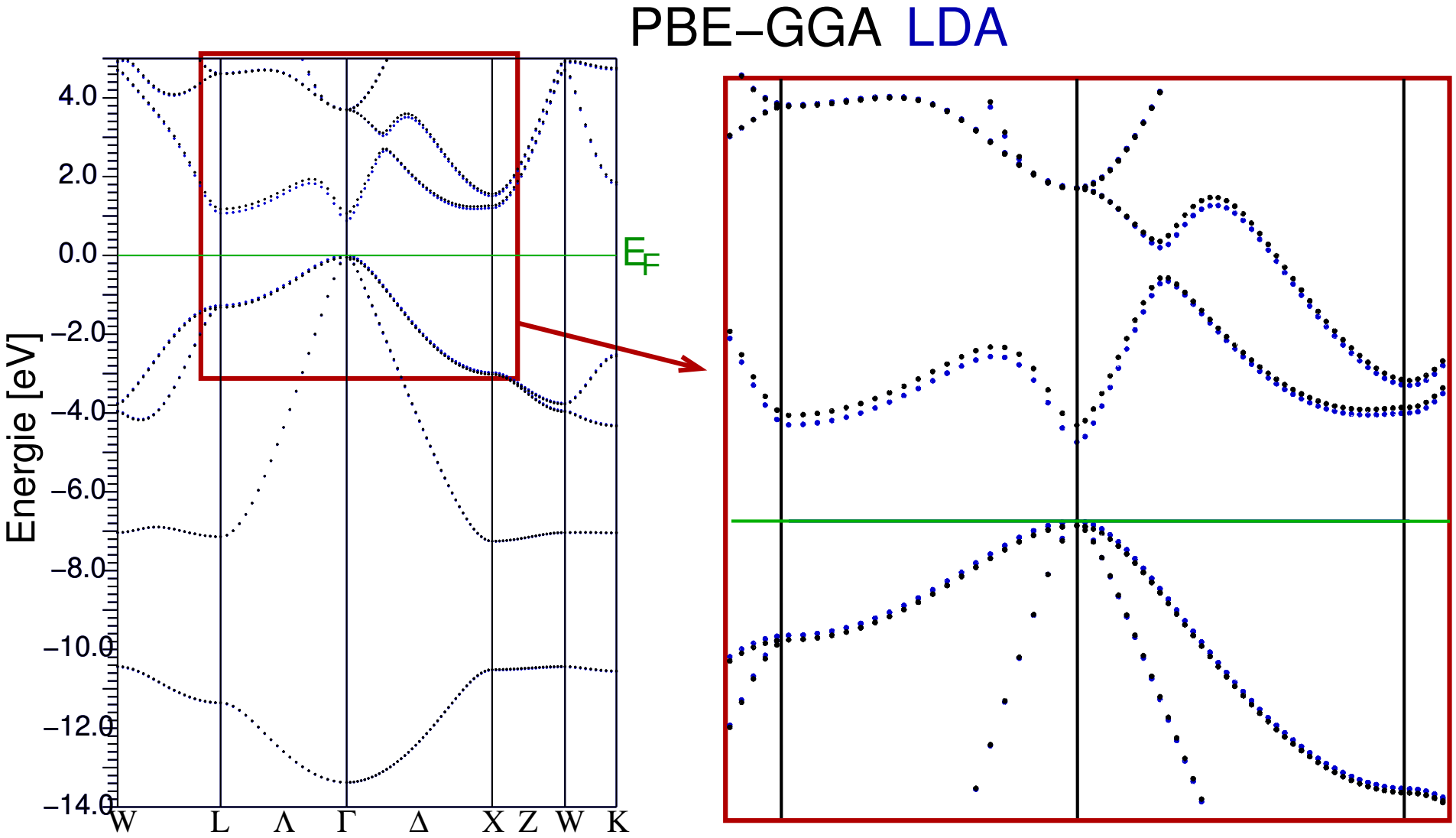
Näherungen für $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$

- LDA (local density approximation)
  - $$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$$
  - $\epsilon_{\mathrm{xc}}[\rho(\vec{r})]$: 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
  - $$E_{\mathrm{xc}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) F[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r}$$
  - viele Varianten

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

- 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)

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
!                       Perdew-Wang 91 GGA correlation term
```

... 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)
```

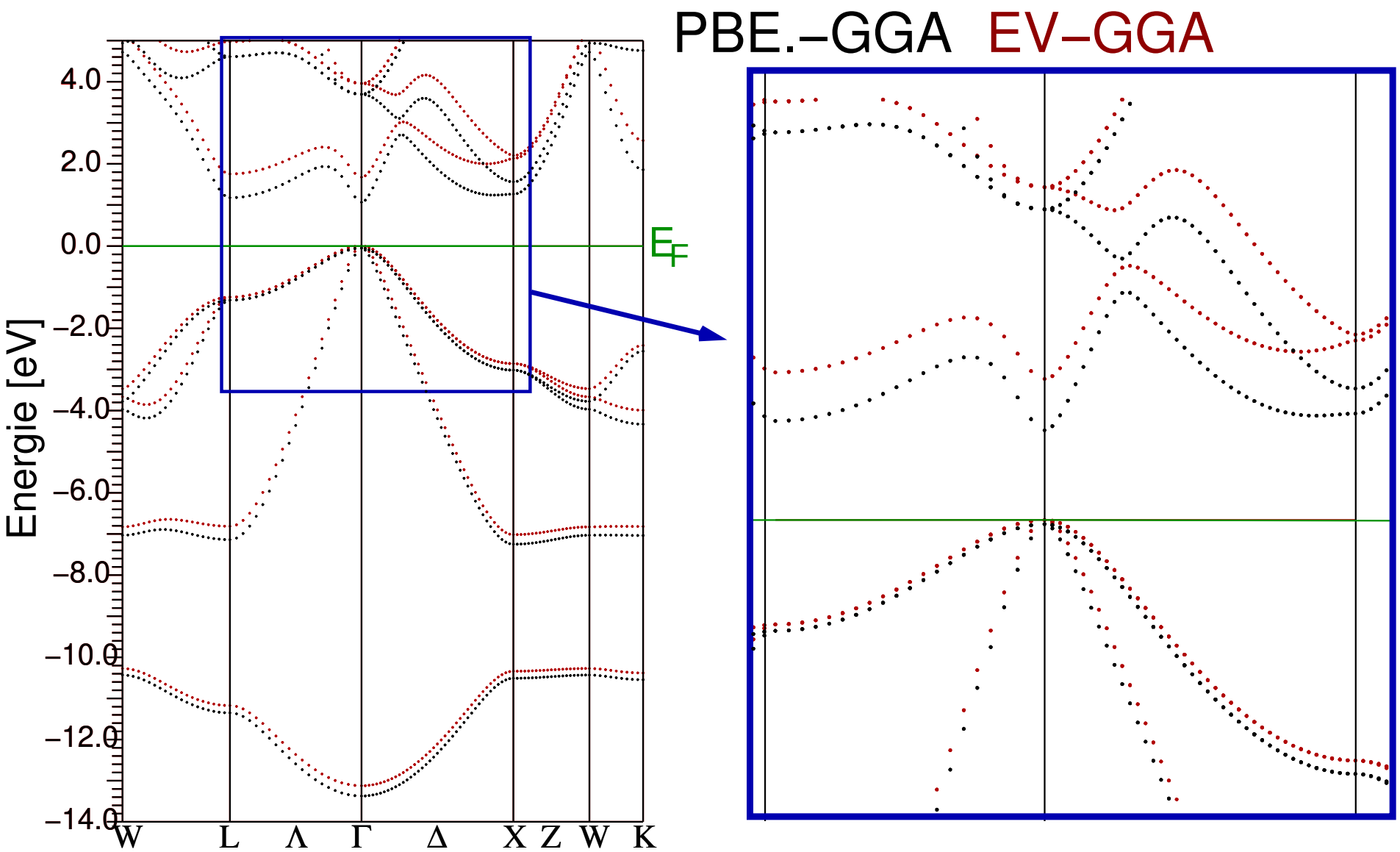
... und weitere ...

```
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

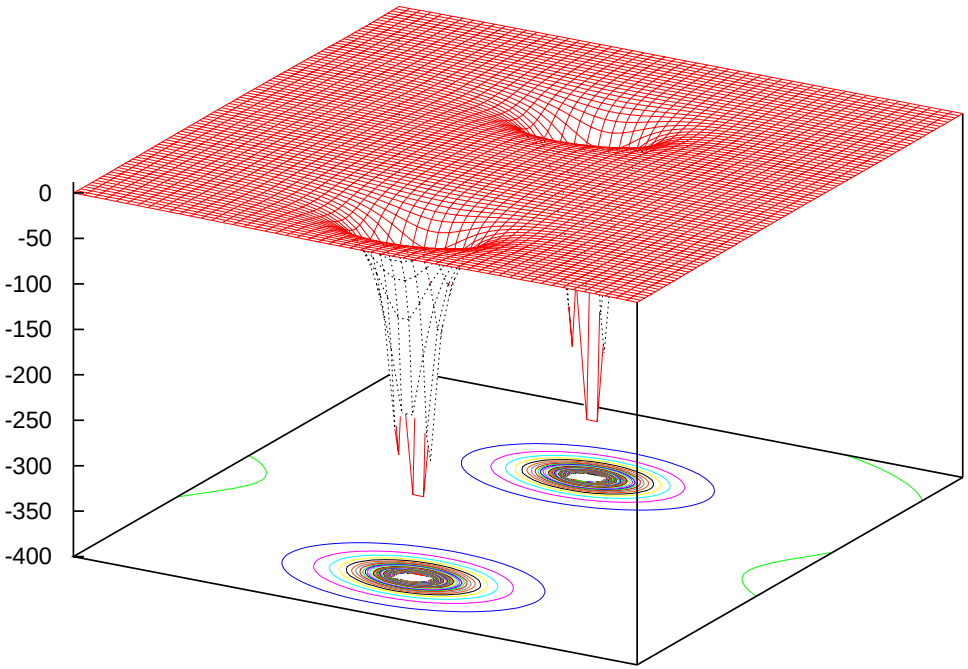
- i.A. LDA oder PBE-GGA völlig ausreichend (Bandstrukturen, Zustandsdichten, Ladungsverteilungen usw.)
- sehr große Unterschiede in den Gesamtenergien
- generelles Problem: Bandlücke generell zu klein
- $\mapsto$ Abhilfe ... spezielle Funktionale:
  - $\mapsto$ Engel-Vosko-GGA (EV-GGA)
  - $\mapsto$ modified Becke-Johnson (mBJ)
- z.B. für GaAs $\Downarrow$

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

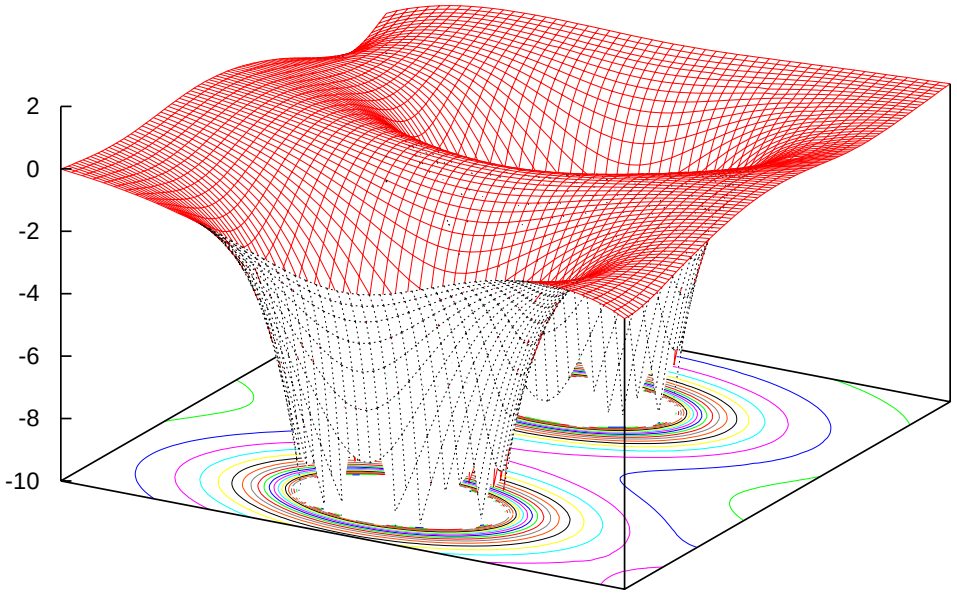


(E_g experimentell: 1.52 eV)

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



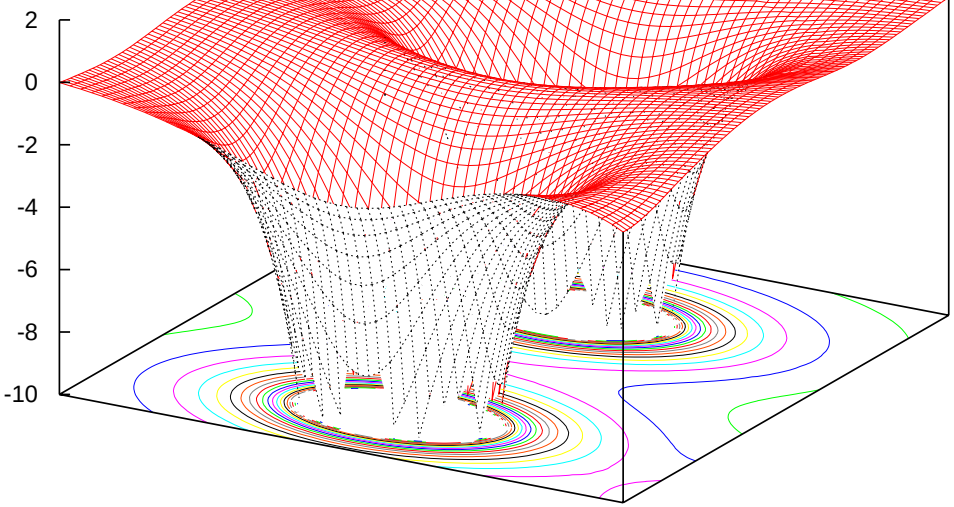
V_{total}, PBE-GGA



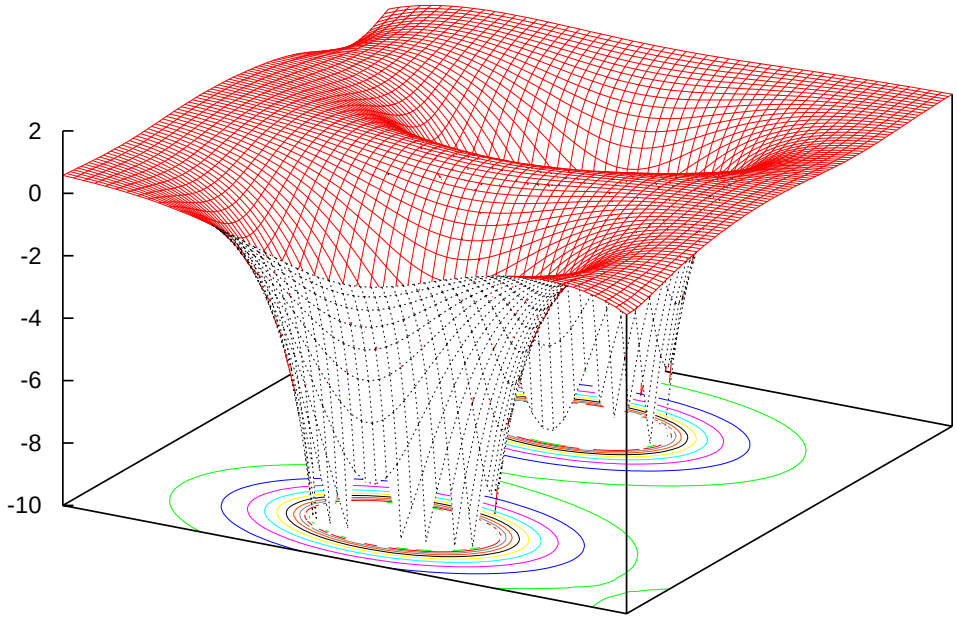
V_{total}, PBE-GGA, Ausschnitt

(E in Ryd)

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

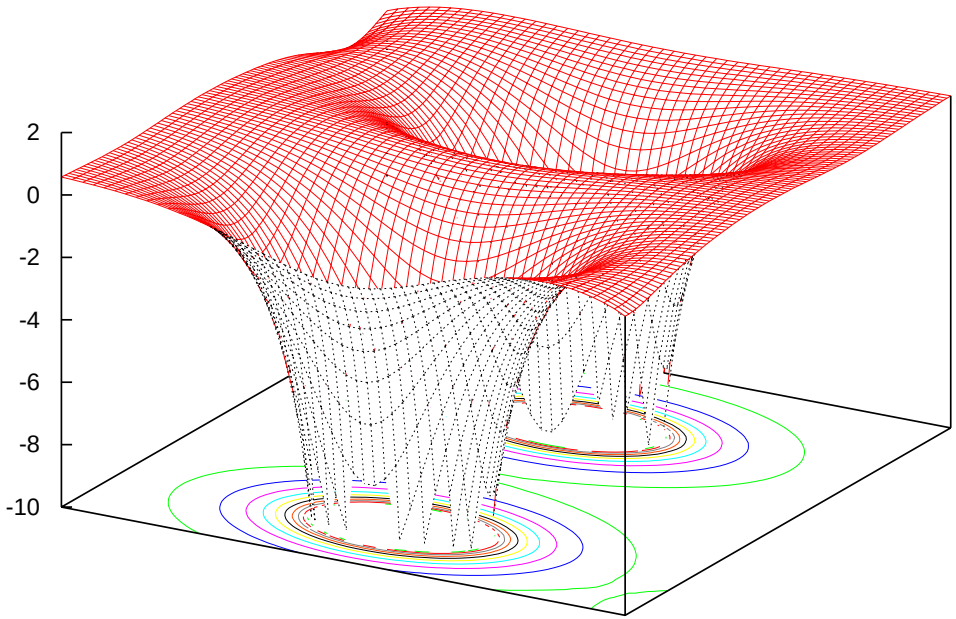


V_{total}, PBE-GGA

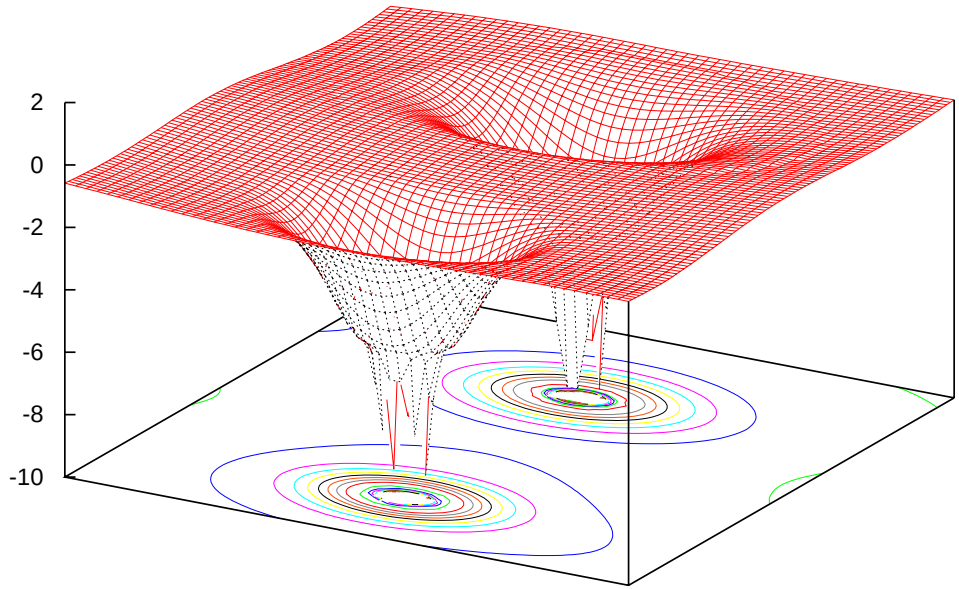


V_{Coulomb}, PBE-GGA

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

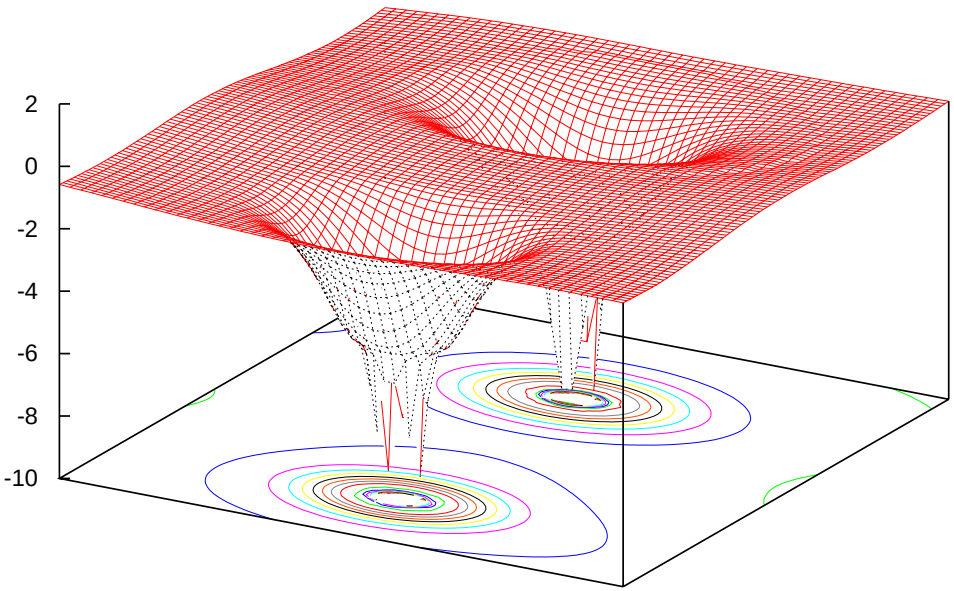


V_{Coulomb}, PBE-GGA

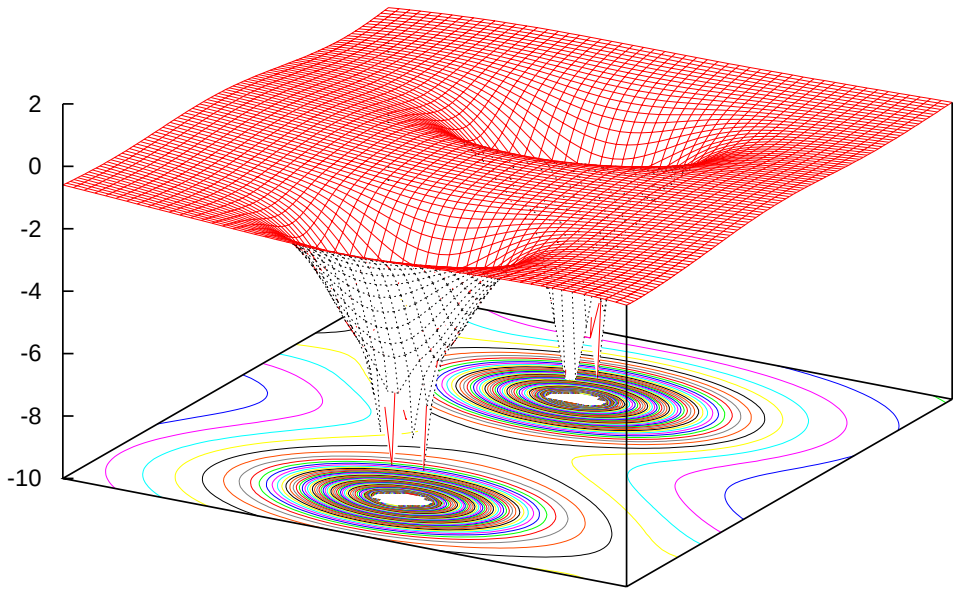


V_{xc}, PBE-GGA

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



V_{xc}, PBE-GGA



V_{xc}, LDA

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

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

$$\hat{H_{\mathrm{KS}}} \varphi_{i,\mathrm{KS}} = \epsilon_i \varphi_{i,\mathrm{KS}}$$

sind.

- Der Operator $\hat{H_{\mathrm{KS}}}$

$$\hat{H_{\mathrm{KS}}} = \hat{T_o} + \hat{V_{\mathrm{ext}}} + \hat{V_H} + \hat{V_{\mathrm{xc}}}$$

- hängt gemäß

$$\hat{V_{\mathrm{ext}}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R_I} - \vec{r_j}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R_I} - \vec{R_J}|} \text{ bzw. } \hat{V_H} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'}$$

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

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

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

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

Kohn–Sham–Gleichungen

Form des Potentials:
(non–)selfconsistent "Muffin–tin" (MT)
atomic sphere approximation (ASA)
full–potential (FT)
pseudopotential (PP)

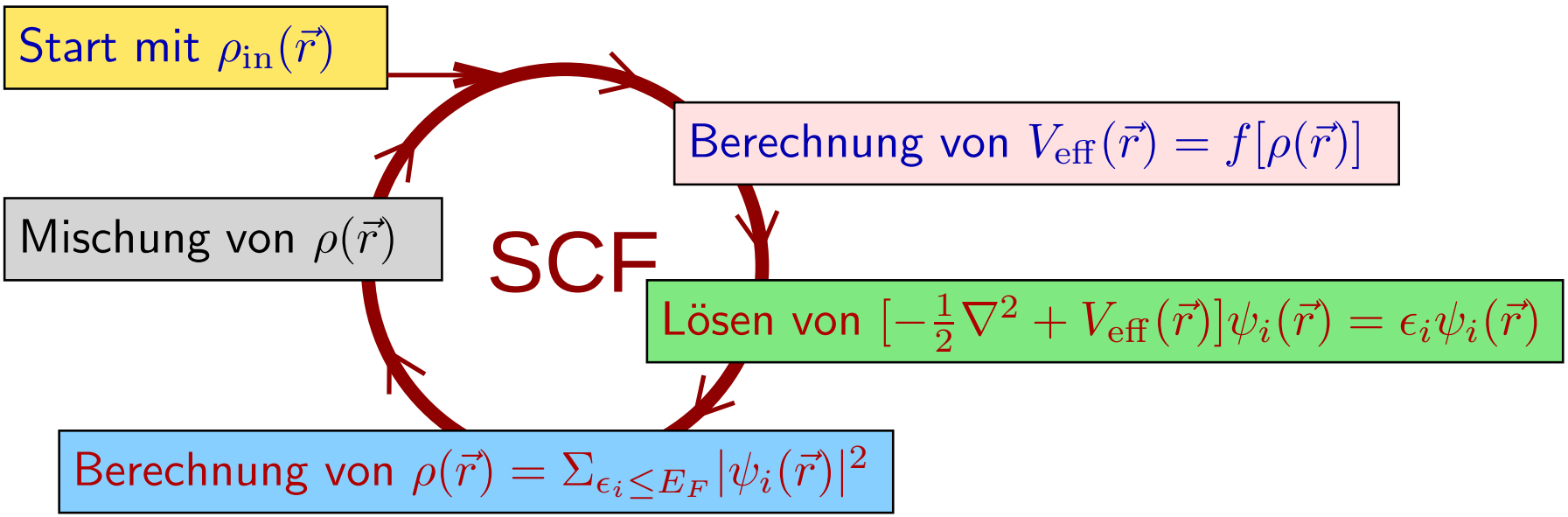
Austausch/Korrelations–Potential:
Hartree–Fock (HF) (+correlations)
Density functional theory (DFT)
Local density approximation (LDA)
Generalized gradient approximation (GGA)
LDA+U

Das Dilemma

- zur Lösung von $\hat{H_{\mathrm{KS}}}\psi = E\psi$ muss $\rho(\vec{r})$ und $V_{\mathrm{eff}}(\vec{r})$ bekannt sein
- $V_H(\vec{r})$ ergibt sich aus der Dichte $\rho(\vec{r})$ mit der Poisson-Gleichung[1]

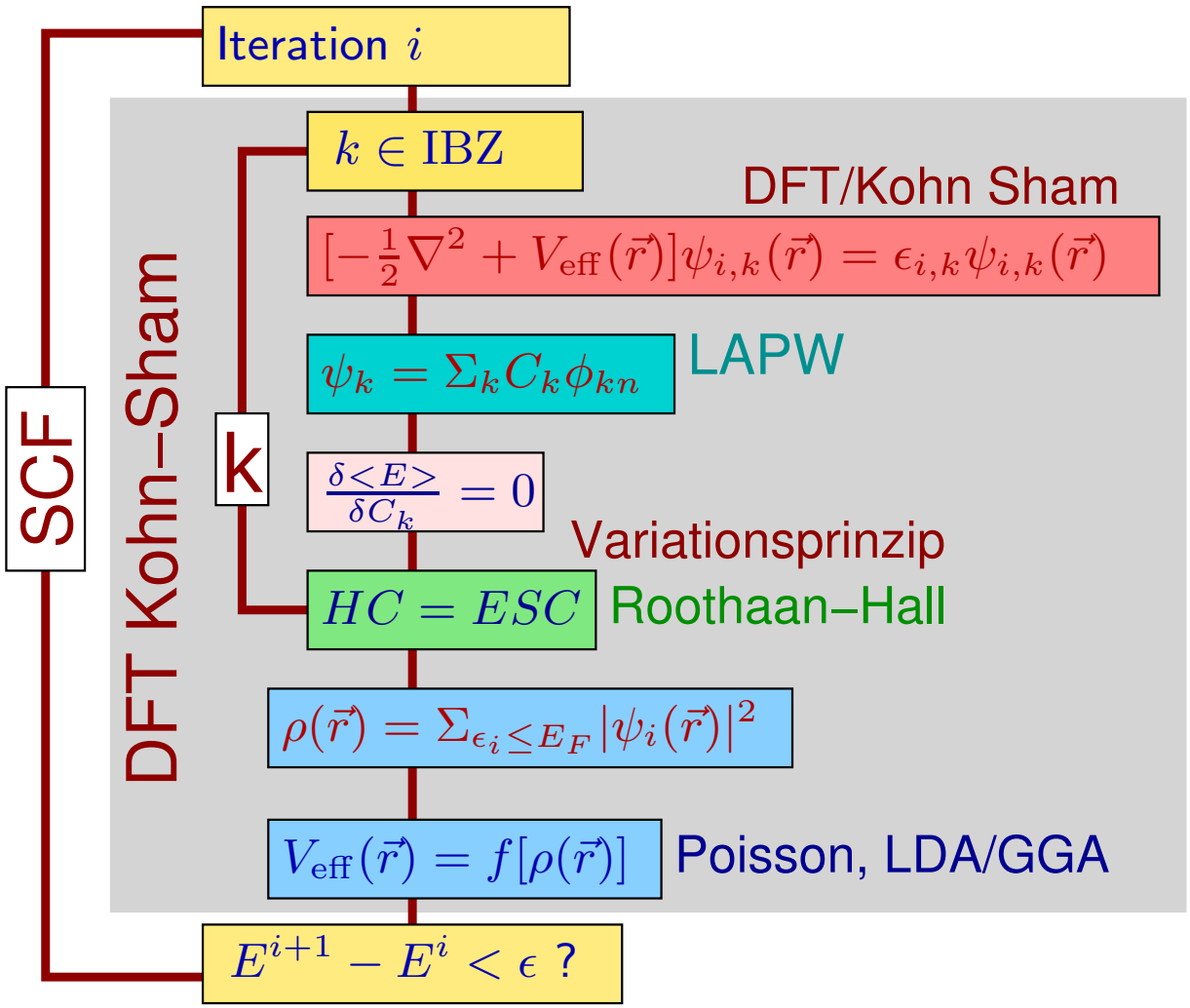
$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -8\pi\rho(\vec{r})$$

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

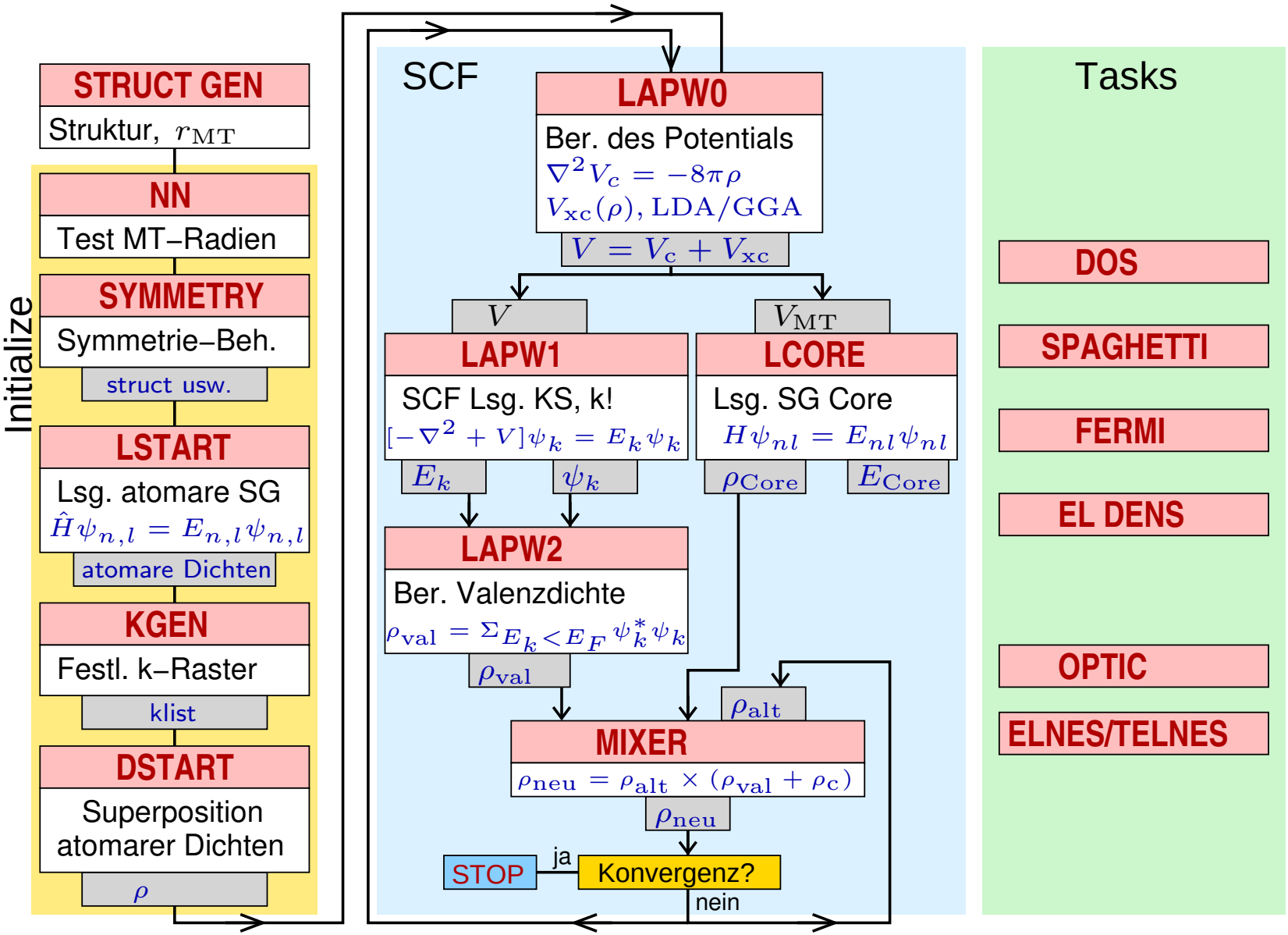


[1]: lösbar mit Randbedingungen

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



Flow-Chart von WIEN2K



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

1. Eingabe der kristallographischen Daten und von r_{MT} (`STRUCTGEN`)
2. Wahl der Basisfunktionen (`SGROUP`, `SYMMETRY`, `RMT*KMAX`)
3. Berechnung atomarer Dichten (`LSTART`)
4. Wahl des Funktionals und des k-Punkt-Rasters (`KGEN`)
5. Berechnung der Startdichte aus atomaren Dichten (`DSTART`)
6. Berechnung des Operator $\hat{H_{\mathrm{KS}}}$ aus dieser (neuen) Dichte (`LAPW0`)
7. Lösung des Eigenwertproblems mit $\hat{H_{\mathrm{KS}}}$ (`LAPW1`)
8. Berechung der neuen Valenzzustands-Dichte $\rho_{\mathrm{val,neu}}$ (`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

- 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

Ergebnisse (TASKS)

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

Programm WIEN2K

- 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-Pfaden 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 11.0.2
  - 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 6.6.0
  - 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 7.0
  - Autoren: G. Bihlmayer et al., Jülich (D)
  - ähnlich Elk, Spezialitäten für magnetische Strukturen, quelloffen
- Quantum Espresso, aktuell V7.4.1
  - 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

Programm-Demonstration WIEN2K

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
```

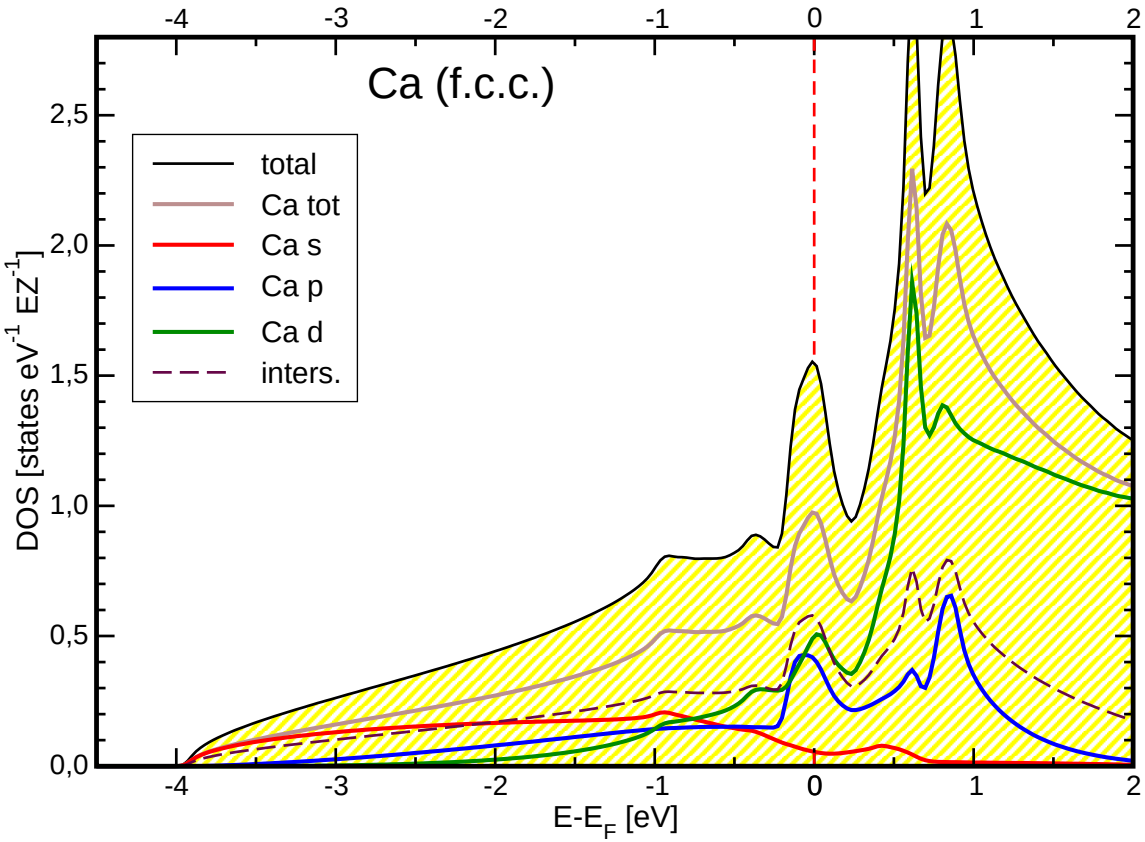
◇ ca.in1

```
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

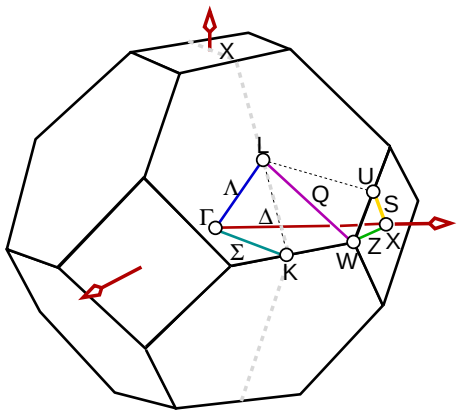
Beispiel Ca: Zustandsdichten

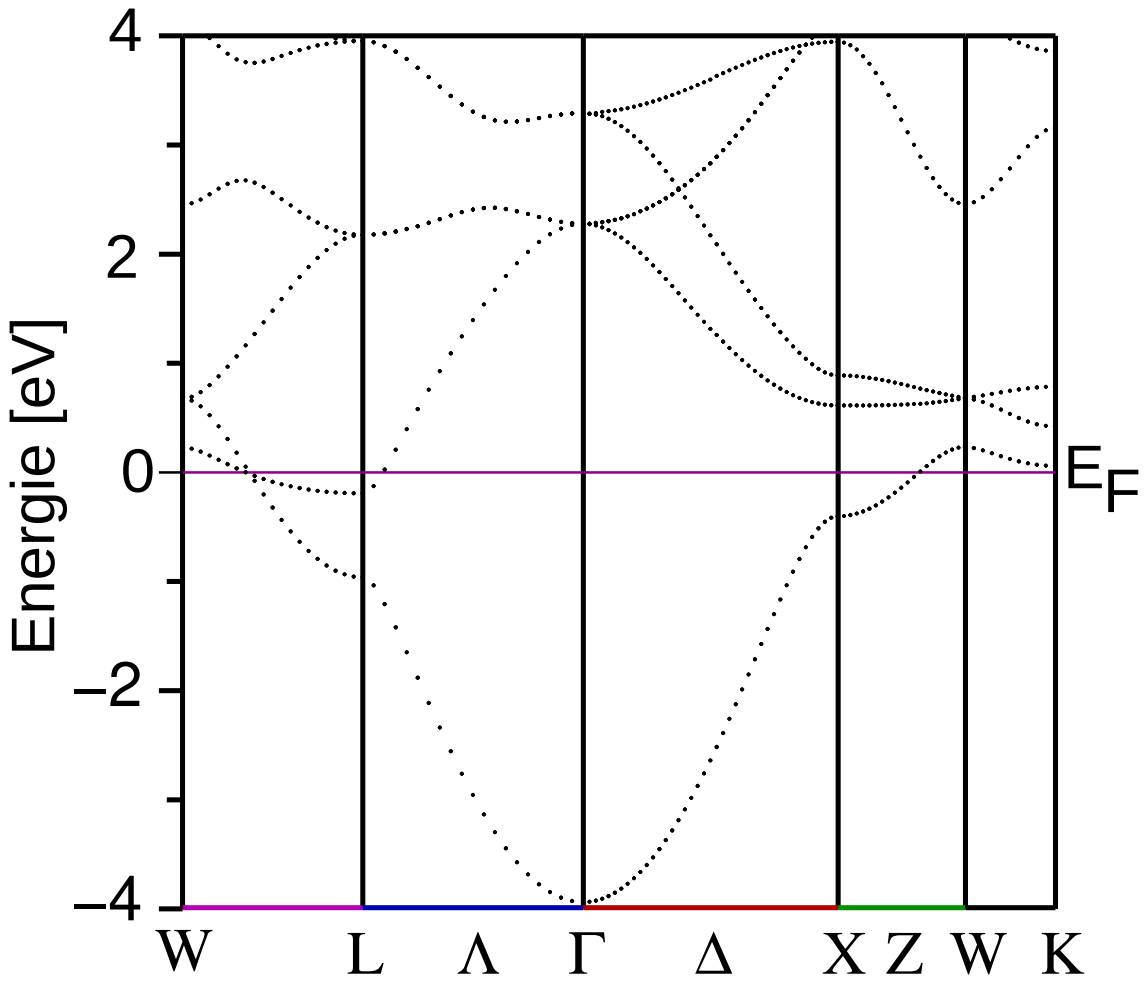
- tDOS = pDOS von Ca
- keine Bandlücke
- große Dispersionen
- $4s$ fast vollständig besetzt
- Überlappung von $4s$ und $4p$



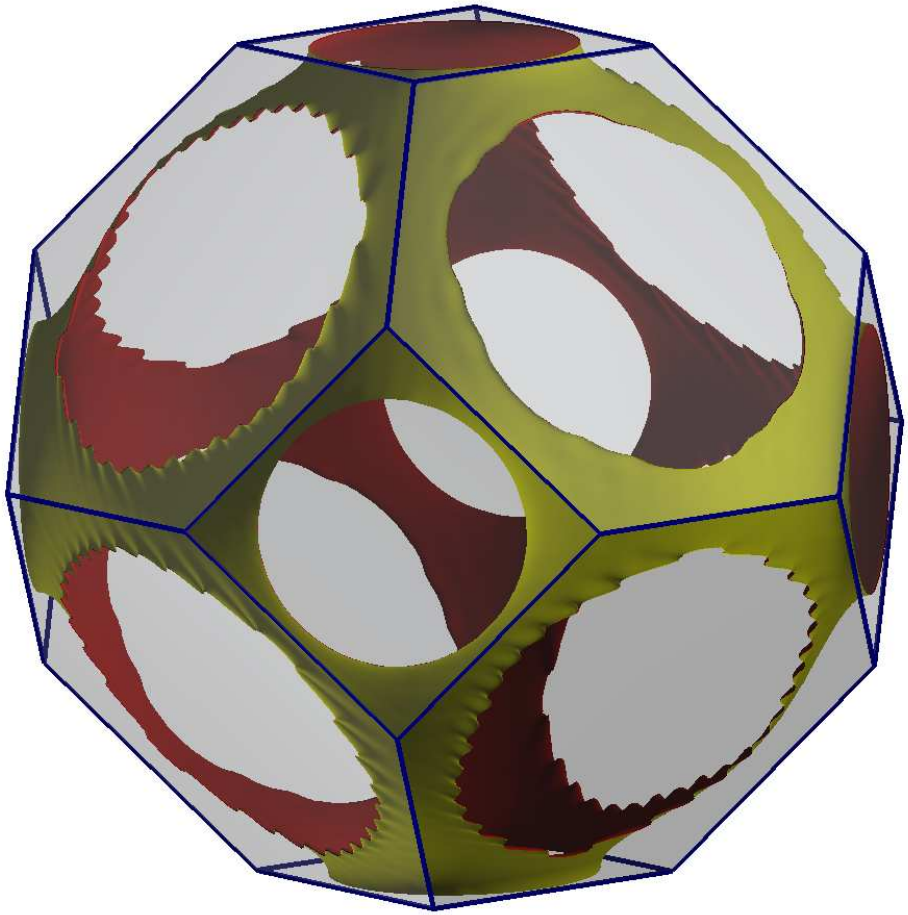
Beispiel Ca: Bandstruktur

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

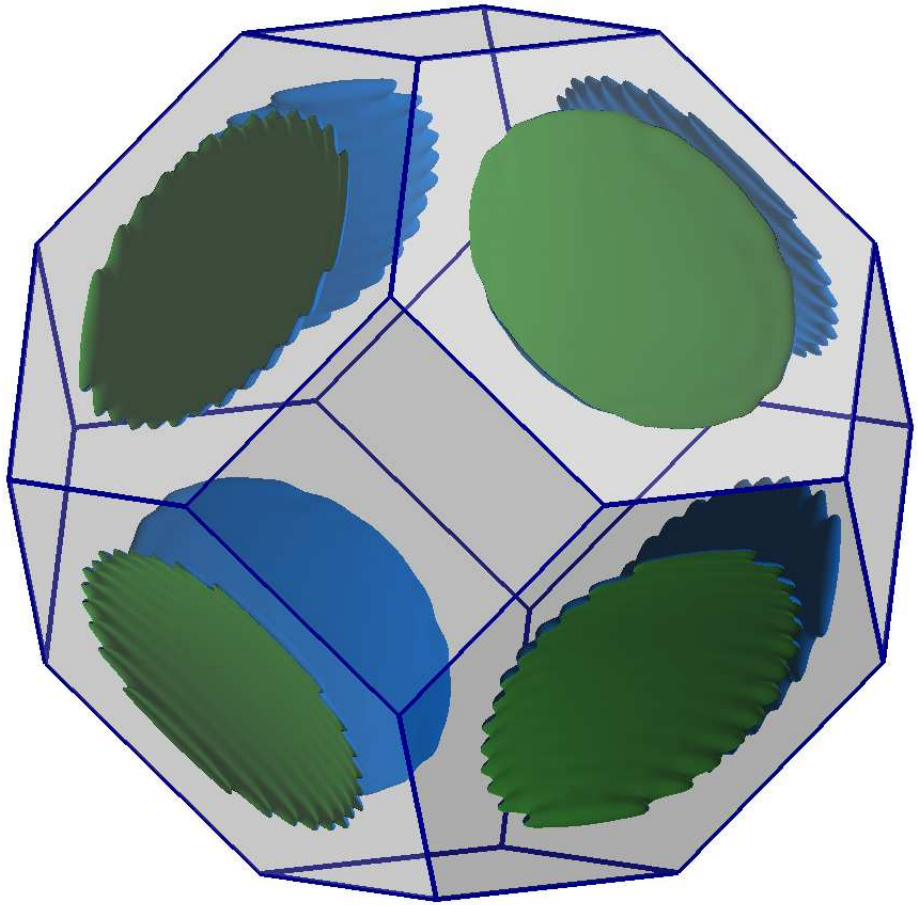




Beispiel Ca: Fermiflächen



Band Nr. 1



Band Nr. 2

Zusammenfassung

- 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)