Bandstrukturen IV: Bandstruktur und chemische Bindung

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen

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

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2025

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Literatur

- P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Science Publications, 1986, 2005.
- Richard M. Martin: Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2020.
- Adrian P. Sutton: Elektronische Struktur in Materialien, Wiley-VCH Verlag, 1996.
- Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2019.
- Lehrbücher der Festkörperchemie und Materialwissenschaften
  - H.-J. Meyer ('Riedel'): Moderne Anorganische Chemie, 5. Aufl., de Gruyter, 2018.
  - R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021.
  - A. R. West: Solid State Chemistry and it's Application, 2. Aufl., Wiley, 2014.
  - D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021.

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

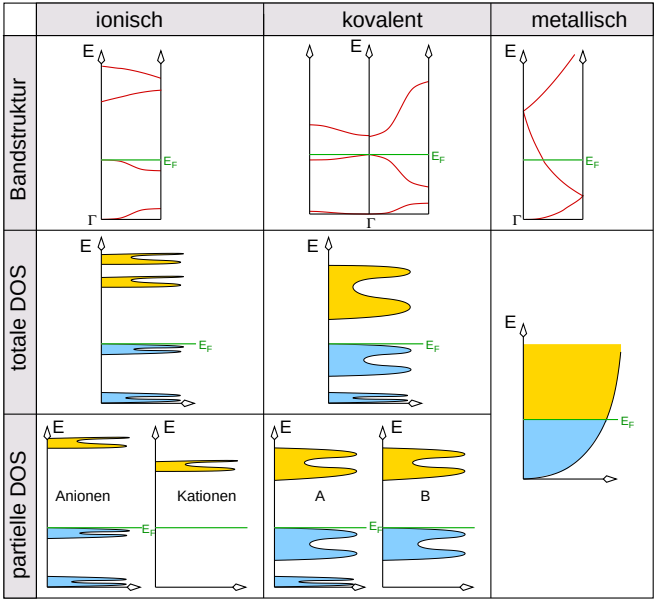
WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Bandstruktur, tDOS, pDOS und Bindungstyp



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

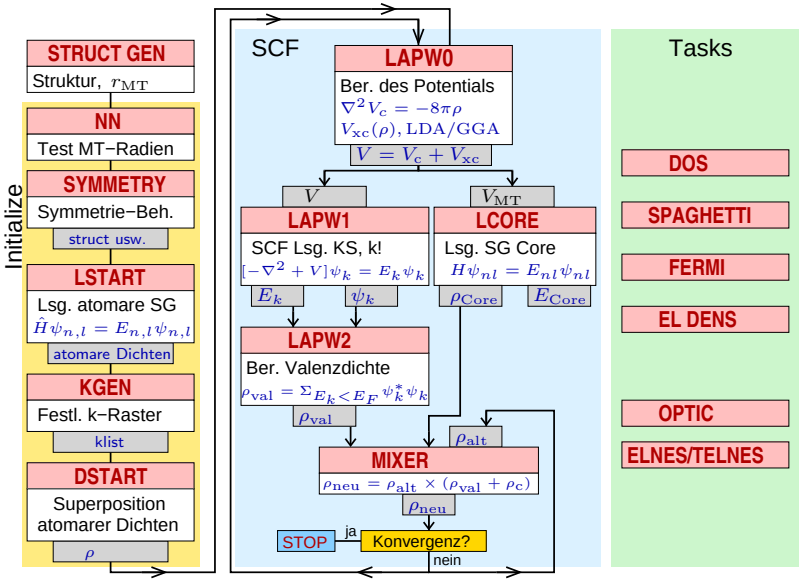
WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Flow-Chart von WIEN2K (s. auch III)



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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)
```


Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

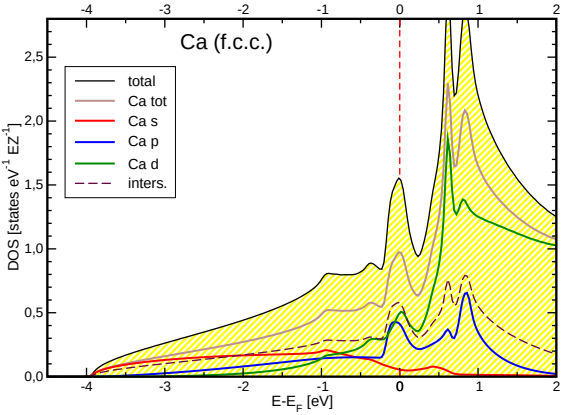
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel Ca: Zustandsdichten

- tDOS = pDOS von Ca
- keine Bandlücke
- große Dispersionen
- 4s fast vollständig besetzt
- Überlappung von 4s und 4p
- BADER-Volumen (V_{BB}):
  Ca: V_{BB}=43.44 Å^3



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

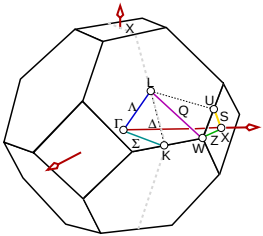
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

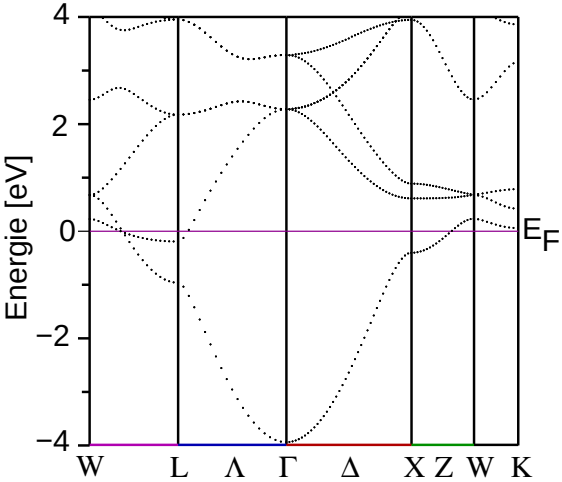
Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

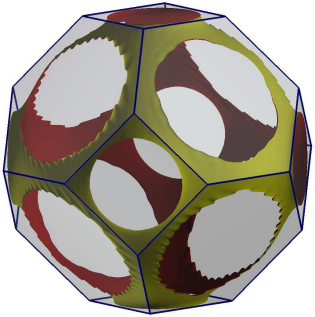
Beispiel Ca: Bandstruktur

- 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:

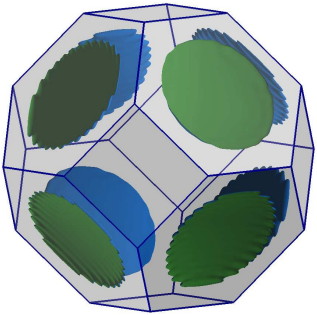




Beispiel Ca: Fermiflächen



Band Nr. 1



Band Nr. 2

vgl. Polymorphie von Ca:

- α: Cu-Typ, $Fm\bar{3}m$, RT
- β: Mg-Typ, $P6_3/mmc$, T=400 °C *
- γ: W-Typ, $Im\bar{3}m$, T=600 °C
- IV: $P4_12_12$, p=130 GPa
- V: $Cmca$, Ga-Typ, p=154 GPa

* vermutlich nur durch geringe H-Gehalte stabilisiert

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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
...........
```


Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel CaO: Input II

◇ 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
O 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
```


Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel CaO: Input III

◇ 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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

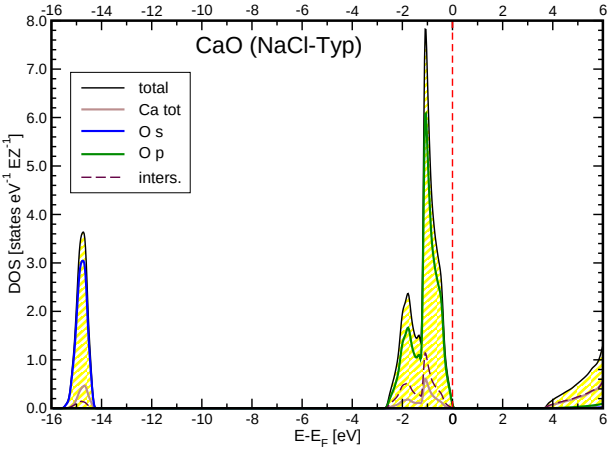
Zusammenfassung

Beispiel CaO: Zustandsdichten

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

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

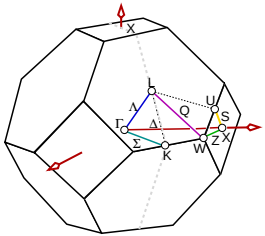
  O: $\rho_{BB} = -1.48$, V_{BB}=15.9 Å^3

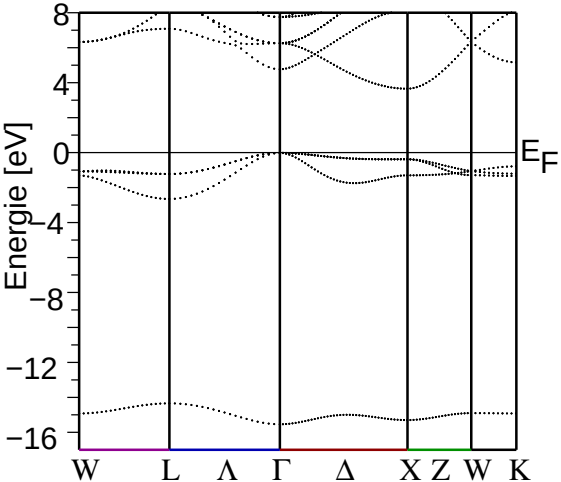


Zustandsdichten von CaO

Beispiel CaO: Bandstruktur

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





Bandstruktur von CaO

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel GaAs: Input I

◇ gaas.struct

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

◇ gaas.in0

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

Beispiel GaAs: Input II

◇ 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
```


Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel GaAs: Input III

◇ 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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

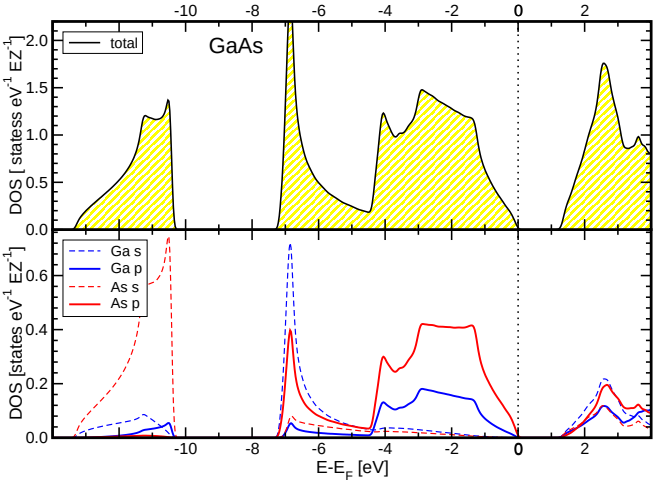
Zusammenfassung

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
- $\Delta E_{exp.} = 1.52$ eV
- BADER-Ladungen (ρ_{BB}) und -Volumina (V_{BB}):

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

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



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

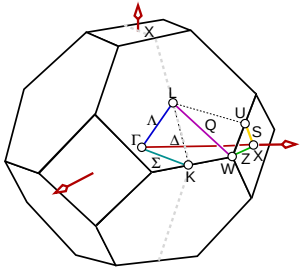
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

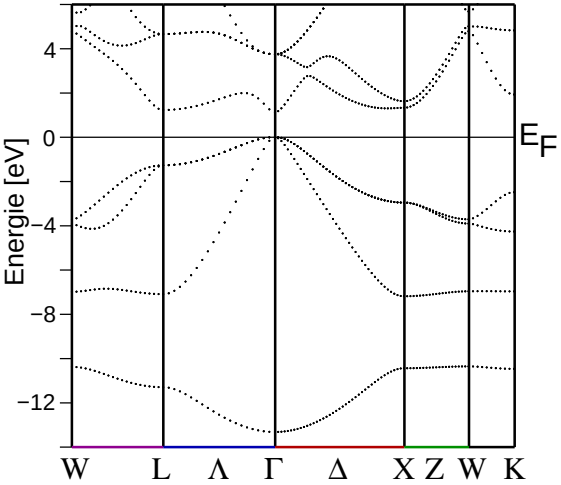
Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel GaAs: Bandstruktur

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





Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

GaAs: weitere Ergebnisse

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

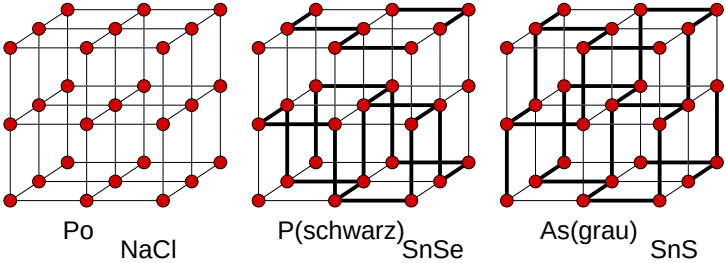
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

b) P, As und Se als Peierls-verzerrte Varianten von α-Po

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



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

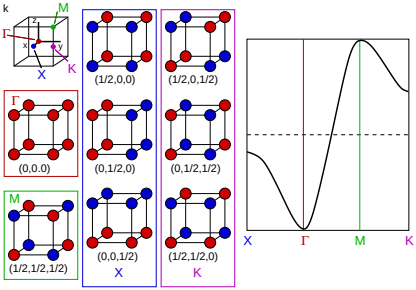
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

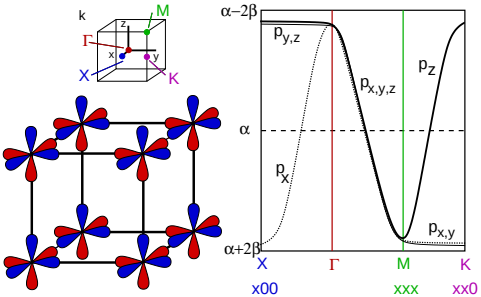
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

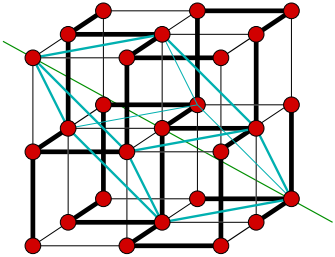
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

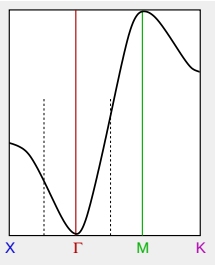
Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

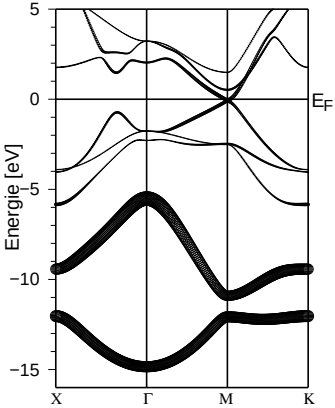
Zusammenfassung

Arsen

- 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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Erinnerung: Reziprokes Gitter, BZ, etc.: Übung am 2D-Beispiel Graphit

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übung: Graphit (Lösung)

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

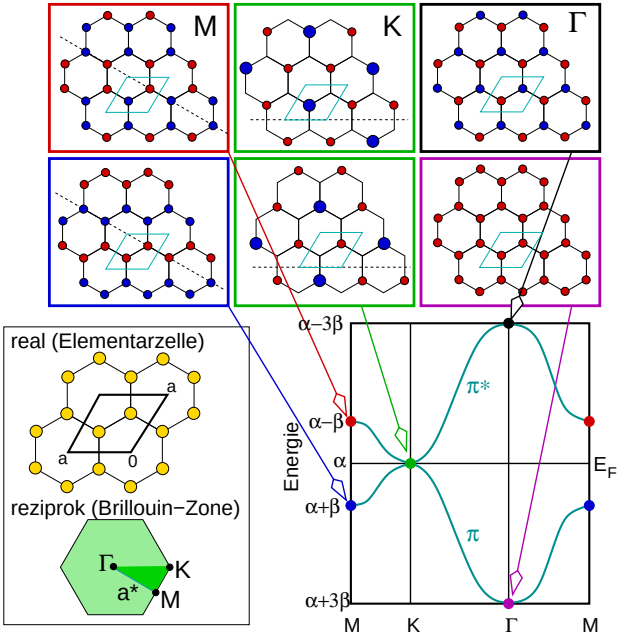
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Kovalente Bindung in 2D: Graphit (Graphen)



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

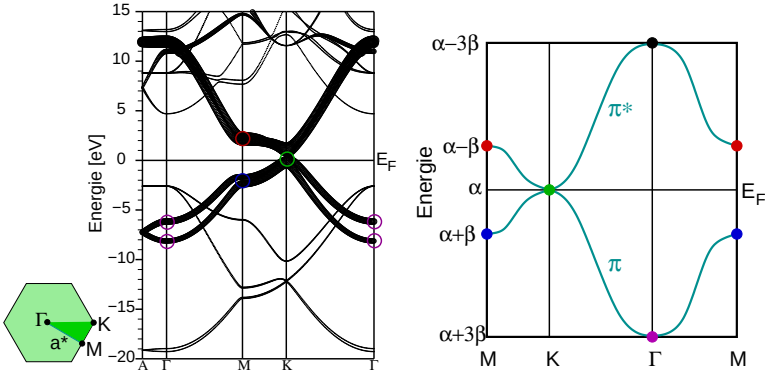
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Graphit (FP-LAPW-Rechnung)



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

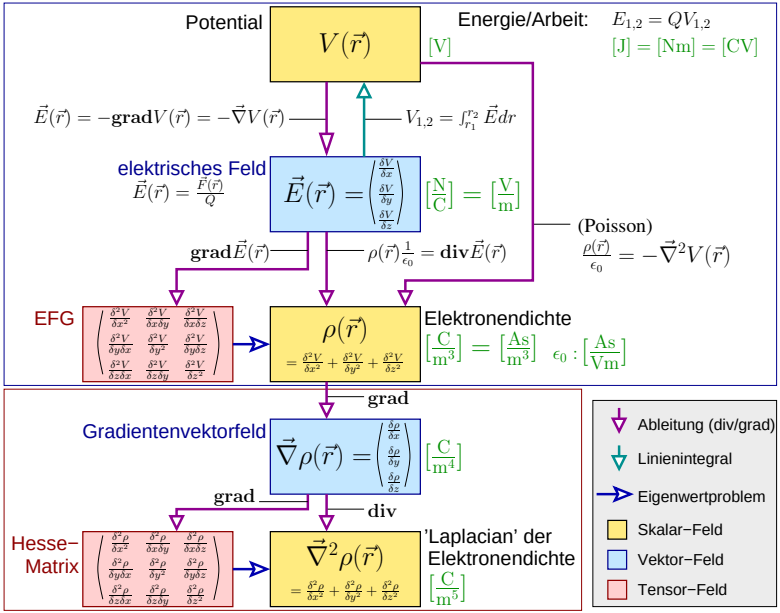
WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

... kompakt (s. auch III)



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Bader-Basins und -Ladungen

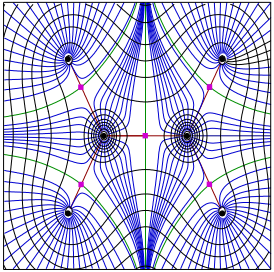
- Atome abgetrennt durch 'flusslose Flächen' (ZFS)
  - Flächen, die nicht von einem Gradientenvektor geschnitten werden:

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

    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

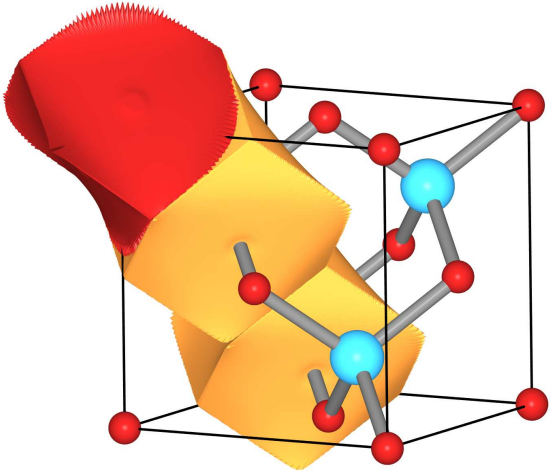
(15.10.1931-15.1.2012)



ZFS Bindungspfade
Höhenlinien ρ Gradientenvektoren
▪ Bindungskritische Punkte

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

Beispiel GaAs



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

Darstellung von *.surf mit DrawXtl

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

kritische Punkte (1): HESSE-Matrix

- HESSE-Matrix der 2. partiellen Ableitungen von ρ

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

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

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

- Klassifizierung des Bindungstyps (für $(+3,-1)$-Punkte $\Rightarrow$)
  - kovalent: 2 λ 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)

kritische Punkte (2): Klassifizierung

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

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

spezielle Punkte (ω,σ) mit

- ω Rang des kritischen Punktes = Zahl der Eigenwerte/Steigungen $\neq 0$
- σ Signatur = Σ der Vorzeichen der 2. Ableitungen von ρ am kritischen Punkt $\vec{r}_c$

- (+3,−3): ρ lokales Maximum, alle 2. Ableitungen $\ominus$ $\mapsto$ Atomposition
- (+3,−1): 2 Steigungen $\ominus$ und ρ hat Maximum in der Ebene, die durch diese beiden Richtungen aufgespannt wird. In der 3. Richtung ($\perp$ zu dieser Ebene) hat ρ ein Minimum $\mapsto$ Sattelpunkt, bindungskritischer Punkt (BCP)
- (+3,+1): 2 Steigungen $\oplus$, ρ hat ein Minimum in der entsprechenden Ebene. In der 3. $\perp$ Richtung hat ρ ein Maximum $\mapsto$ ringkritischer Punkt
- (+3,+3): alle 2. Ableitungen/Steigungen sind positiv, ρ ist lokales Minimum bei $\vec{r}_c$ $\mapsto$ käfigkritischer Punkt

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

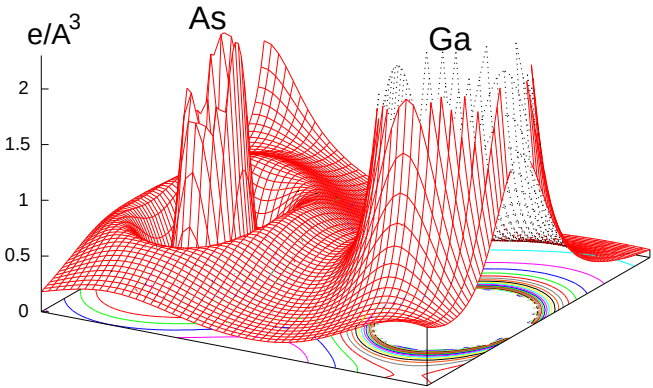
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Beispiel GaAs



Ausgabe von AIM bzw. extract_lapw (Datei: critical_points_ang)

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

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


Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Definition der ELF

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

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

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

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

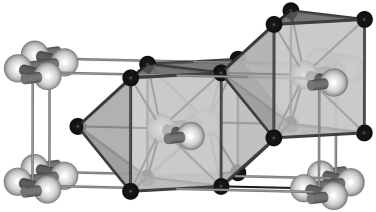
Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

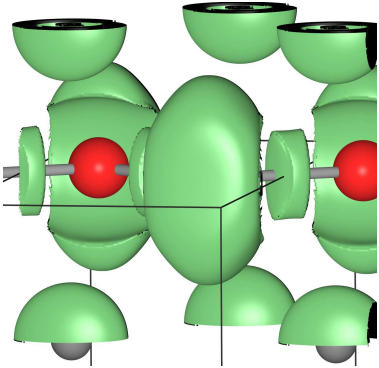
Zusammenfassung

ELF: Beispiel CaSi

$$\mathrm{CaSi} \longrightarrow \mathrm{Ca}^{2+} + \mathrm{Si}^{2-}$$



Kristallstruktur von CaSi



ELF mit Isofläche 0.75[1]

- weitere Werte für CaSi:
  - Laplacian: -1.24 Å^{-5} (kovalent)
  - $\epsilon = 0.29$ (π-Charakter erkennbar)
- ... viele weitere ähnliche Funktionen: *ELI*, *ELI* − *D*, ...

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

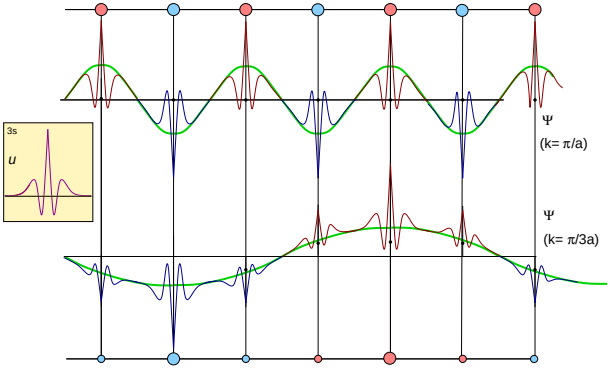
Zusammenfassung

Wannier[1]-Funktionen: Zurück zum Orbitalbild?

- Kohn/Sham-Eigenfunktionen ψ^{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 <u>nicht</u> $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$



[1] Gregory Hugh Wannier (1911-1983)

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

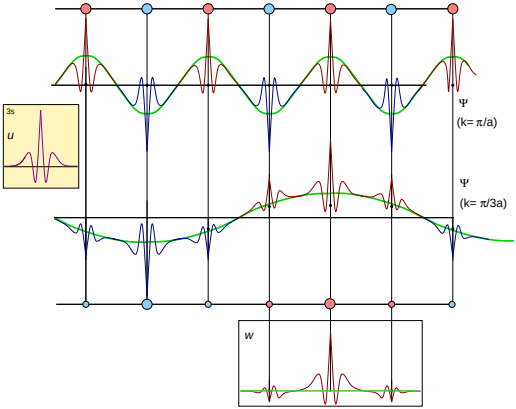
Zusammenfassung

WANNIER-Funktionen: Zurück zum Orbitalbild?

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

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

- w berechnet für einzelne oder mehrere Bänder m



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Wannier-Funktionen

- 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:

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

- Programme Wannier90 (+ wien2wannier)
- Literatur[1] und Beispiele: www.wannier.org

[1] G. Pizzi et al.: Wannier90 as a community code: new features and applications, *J. Phys. Cond. Matt.* **32**, 165902 (2020).

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

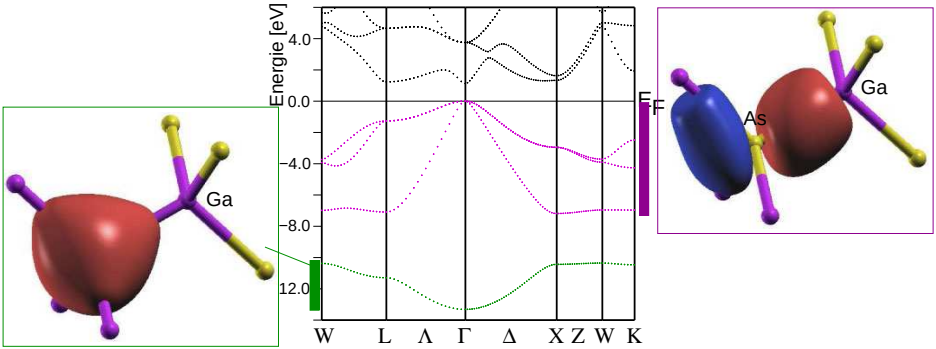
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Wannier-Funktionen: Beispiel GaAs



N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Wanderbilt, *Rev. Mod. Phys.*, **84**, 1420-1475 (2012).

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Bandtopologien und Bindungstyp: Analysen im reziproken Raum

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Einfache Beispiele nach Bindungstyp (inkl. WIEN2K-Input)

- Calcium: ein Metall
- CaO: ein Ionenkristall
- a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz
- b) P, As und Se als PEIERLS-verzerrte Varianten von α-Po
- c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

- Elektronendichten, Topologieanalysen
- Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) & Co.
- WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

- Beispiel: CaSi/CaGe – CaGa

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

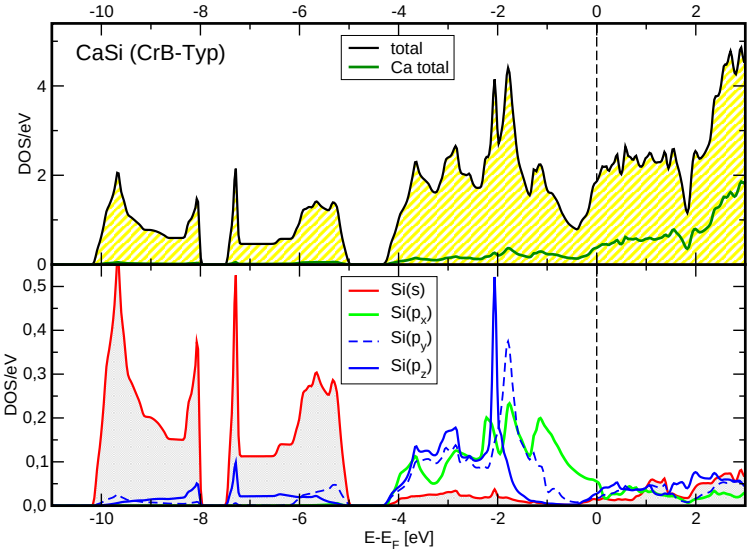
WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

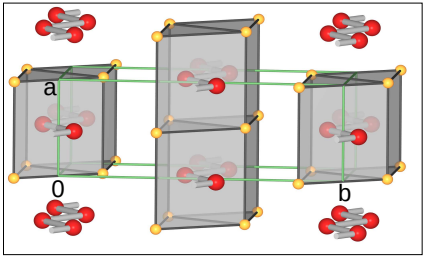
Zusammenfassung

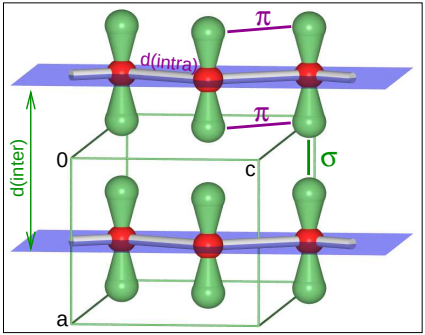
CaSi: Zustandsdichten

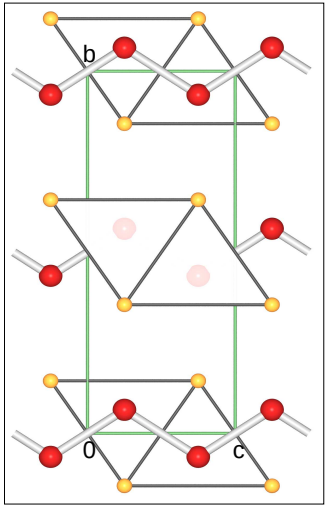


W. Harms, M. Wendorff, C.R., *J. Alloys Compd.* **469**, 89-101 (2009);
vergleichbare Ergebnisse auf LMTO-Basis *s.* Bisi et al., *Phys. Rev. B.* **40**, 10194-10209 (1989).

CrB-Typ: M-p_x-Zustände und Bindungsmöglichkeiten







Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

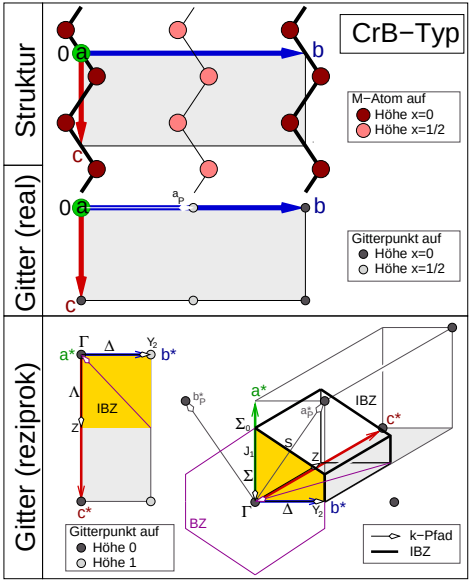
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

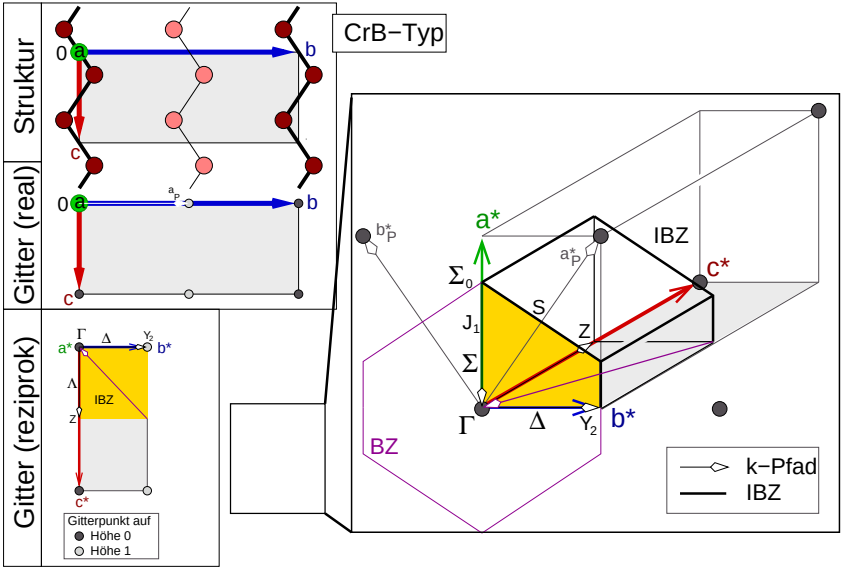
Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

CrB-Typ: Struktur ↦ Gitter ↦ reziprokes Gitter ↦ k-Pfade



CrB-Typ: Struktur ↦ Gitter ↦ reziprokes Gitter ↦ k-Pfade



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

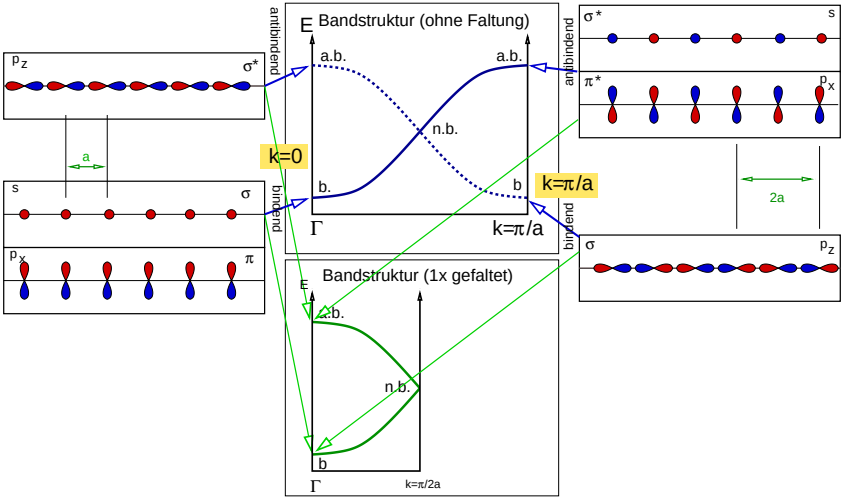
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

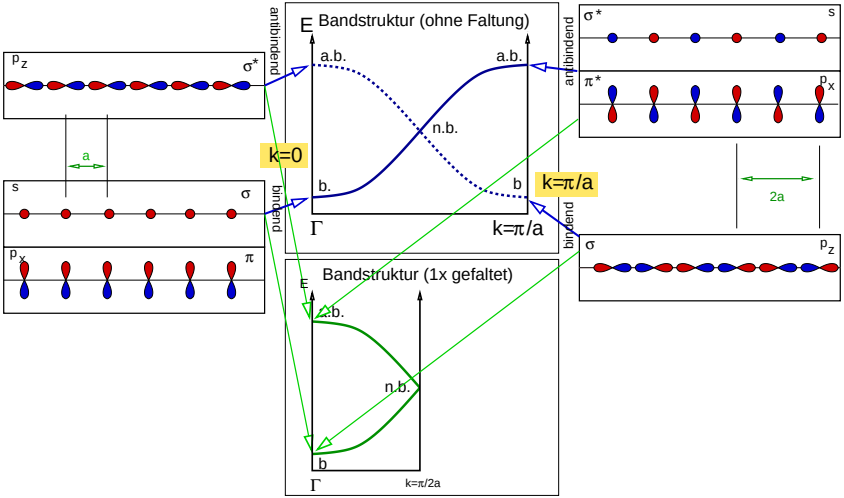
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

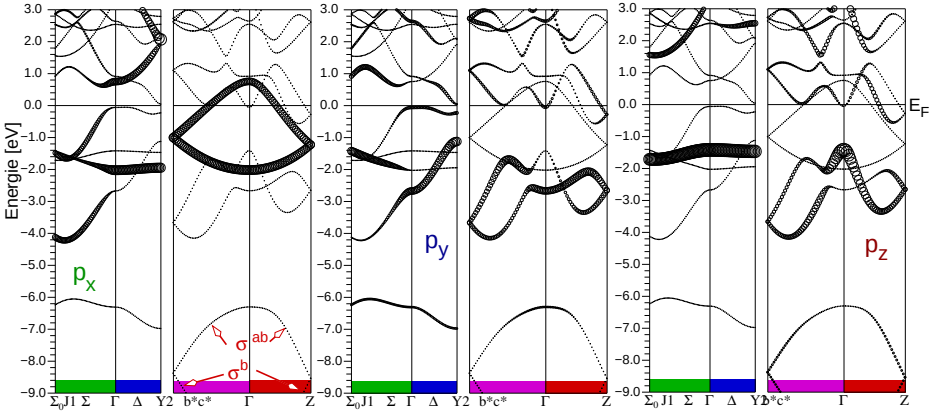
Erinnerung: Bandverläufe und chemische Bindung



für den CrB-Typ:

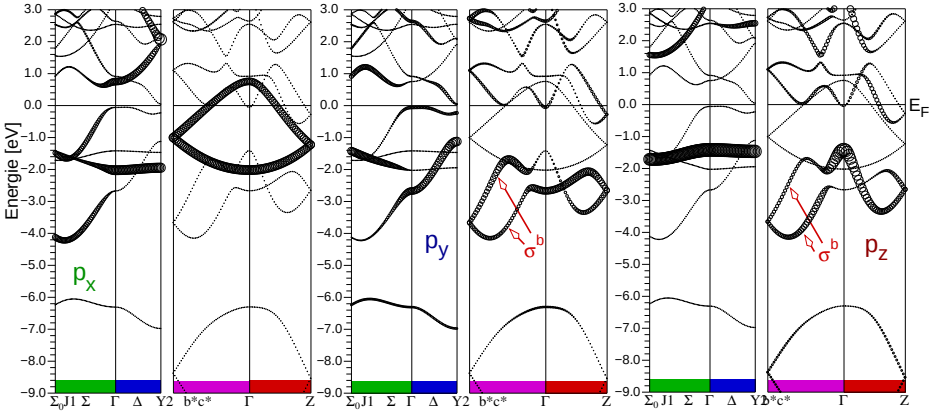
- gefaltet: $\Gamma \longrightarrow c^*$
- ohne Faltung: $\Gamma \longrightarrow a^*$ und $\Gamma \longrightarrow b^*$

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



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

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



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

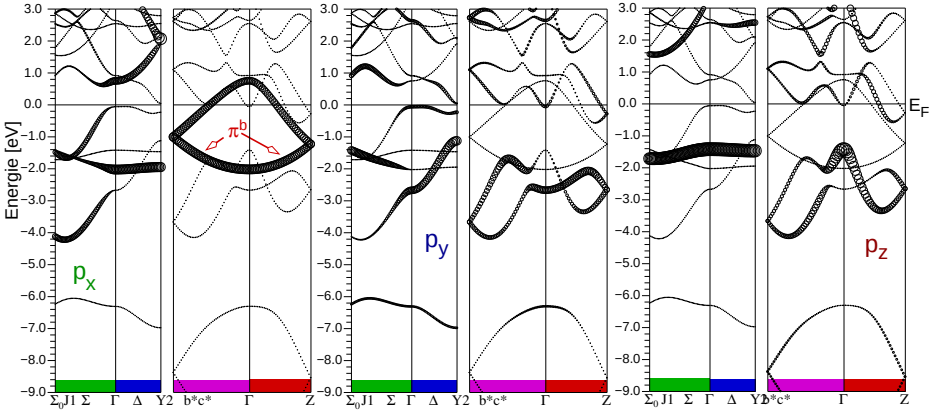
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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



π^b Si-p_x-Band vollständig unter E_F

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

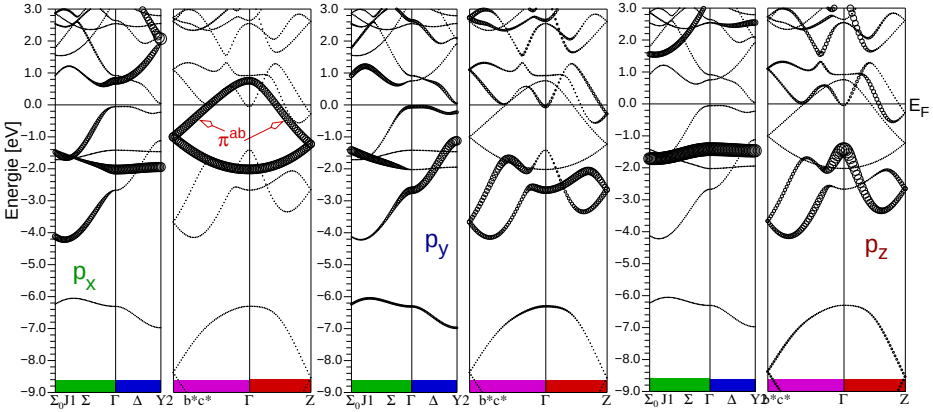
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung

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



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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

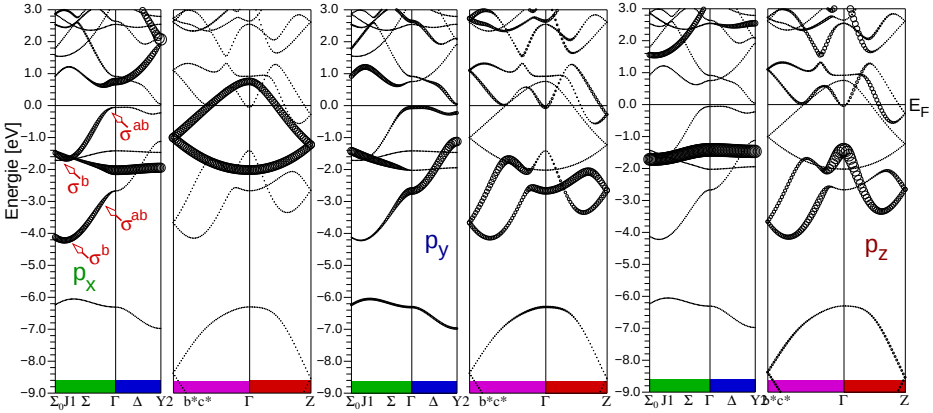
Wannier-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

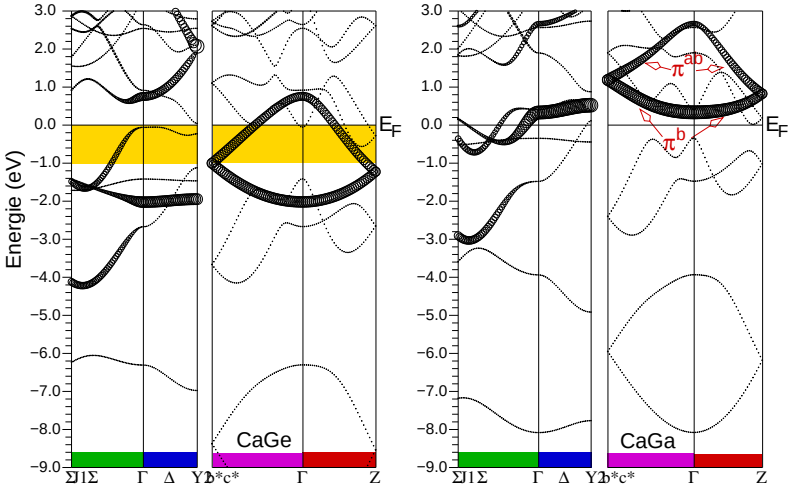
Zusammenfassung

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



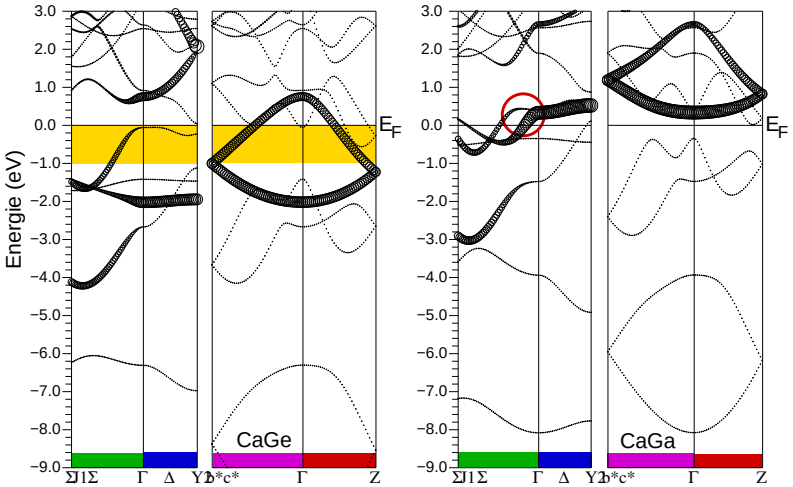
keine bindenden Anteile ⊥ zu b-c- (d.h. Ketten-) Ebene ➥ gestreckte Prismen

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 ➥ 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 ➥ d_{intra}/ c-Achse groß

Depopulation σ^{ab} Ga-p_x-Zustände $\perp$ b-c-Ebene ➥ d_{inter}/a-Achse klein

Zusammenfassung

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

Übersicht: Bandstruktur, t/p-DOS nach Bindungstyp

Beispiele nach Bindungstyp

Calcium: ein Metall

CaO: ein Ionenkristall

a) GaAs: ein kovalentes 3D Raumnetz

b) P, As, Se: verzerrte Varianten von α-Po

c) Graphit: Kovalente Bindungen in 2D

Analyse der chemischen Bindung im Realraum

Elektronendichten, Topologieanalysen

ELF & Co.

WANNIER-Funktionen

Analyse der chemischen Bindung im reziproken Raum

Bsp. CaSi/CaGe – CaGa

Zusammenfassung