

## Linux-Image Booten, Server W2WEB starten, Browser öffnen

1. Zum Rechnen mit WIEN2K finden Sie alles Wichtige in einer kleinen Anleitung:  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Skripte/wien2k\\_anleitung.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Skripte/wien2k_anleitung.html)
2. Starten Sie den Webserver `w2web` und öffnen Sie einem Web-Browser Ihrer Wahl, z.B. `firefox` &, den Port 7890 (<http://localhost:7890>).
3. Projektname und `-verzeichnis`<sup>1</sup> eingeben und in das richtige Verzeichnis wechseln.
4. Für die weiteren Rechnungen gibt es auch genauere Informationen auf der o.g. Web-Seite.

## Berechnen der elektronischen Struktur eines Metalls und von $\alpha$ -Po

1. Berechnen Sie zunächst die elektronische Struktur eines der auf der letzten Seite angegebenen einfachen Metalle. Berechnen und plotten Sie die Zustandsdichten, die Bandstruktur sowie die FERMI-Flächen.

**StructGen** Eingabe der kristallographischen Daten.

- Beachten Sie die Einheiten der Gitterkonstanten und die Ordnungszahl der Elemente unter `Z`.
- Wählen Sie den MT-Radius passend ( $\sim 3$  a.u., Einheit: 1 a.u.=0.529177 Å)
- Beenden mit `Save and Clean up`

**Initialize** Vorbereiten der Rechnung, Berechnung der Startdichten.

Gehen Sie die Einzelprogramme (immer der Reihe nach!) durch:

- Wenn `nearest neighbours` (NN) einen Fehler erzeugt, überprüfen Sie die Eingabe der Struktur und wählen Sie gegebenenfalls einen kleineren MT-Radius.
- Wählen Sie das GGA-PBE-Funktional aus.
- Wenn `lstart` einen Fehler erzeugt (`core leakage`) ist der MT-Radius zu klein, beginnen Sie dann nochmal von Vorne mit einem größerem MT-Radius.
- Geben Sie zunächst z.B. 100  $k$ -Punkte vor.

**run SCF** eigentliche SCF-Rechnungen laufen lassen

- Setzen sie unter `run SCF` die Konvergenzkriterien `Charge` und `Energy` auf eine Größenordnung kleiner als vorgegeben, wählen Sie beide aus und starten Sie die Rechnung.
- Mit den Skripten unter `Utils` wie `show STDOUT` oder `show dayfile` kann man den Verlauf der Rechnung folgen.
- Mit `analysis` (und ausgewählten Parametern wie `ENE`, `FERMI`, `DIS` oder `GAP`) kann man während der Rechnung den Verlauf der Konvergenz einzelner Parameter verfolgen.
- Wenn die Rechnung konvergiert ist, wird nach und nach die Zahl der  $k$ -Punkte sowie `RMT*KMAX` vergrößert und immer wieder bis zur Konvergenz gerechnet, z.B.
  - \* Setzen Sie mit `single prog./kgen` die Zahl der  $k$ -Punkte auf 300.
  - \* Wählen Sie `run SCF` und bestätigen Sie das Löschen der broyden-Files.
  - \* Wählen Sie nochmal `run SCF` und starten Sie die Rechnung.
  - \* Wiederholen Sie die letzten drei Schritte mit 1000  $k$ -Punkten.

<sup>1</sup>XYZ steht für den Projektnamen

- \* Nachdem die Rechnung konvergiert ist in `input files/XYZ.in1` den Wert von `RMT*KMAX` von 7.0 auf 8.0 erhöhen.
- \* Starten Sie die SCF-Rechnung ein weiteres Mal.
- Zuletzt sollte `RMT*KMAX=8` und die Zahl der  $k$ -Punkte mindestens 1000 sein, bei kleinen Elementarzellen wie hier ist 5000 bis 10000 besser. Bei Konvergenzproblemen empfiehlt sich immer die vorsichtige und schrittweise Vergrößerung der beiden Parameter.

#### DOS Berechnen und Plotten der Zustandsdichten

- Berechnen und plotten Sie im Untermenü `Tasks/DOS` die tDOS sowie die  $s$ - und  $p$ -pDOS separat, außerdem die interstitielle DOS.
  - \* `x lapw2 -qt1` laufen lassen
  - \* Die Datei `XYZ.int` editieren (`edit XYZ.int`) und die gewünschten DOS-Cases eintragen:
    - 0 1 für die t(otale)DOS,
    - 1 2 für die s-p(artielle)DOS des 1. Atoms,
    - `Atomzahl+1, 1` für die interstitielle DOS, usw.
  - \* Eintrag der Anzahl zu berechnender DOS nicht vergessen
  - \* **Save**, dann weiter mit der DOS-Berechnung
- Ausführen von `x tetra`
- Betrachtung des Outputs mit `edit XYZ.outputt`. Notieren Sie sich die FERMI-Energie.
- Ausführen von `dosplot`, dort Variation der Parameter bis der Ausschnitt sinnvoll ist.
- Vergleichen Sie die DOS mit denen anderer Metalle (andere Gruppe bzw. Kollege/Kollegin).

#### Fermifläche Berechnung und Darstellung der Fermifläche mit dem Programm XCRYSDEN

- `xcrysdn` aus der Konsole aufrufen (im Verzeichnis der Rechnung).
- unter `File/Open Wien2k/Fermi Surface` aufrufen.
- Das Menü durchgehen.
- Das Band, welches das FERMI-Niveau schneidet, auf jeden Fall mit auswählen.

#### Bandstructure Berechnung und Plot der Bandstruktur entlang ausgewählter $k$ -Pfade

- Legen Sie im Untermenü `Tasks/Bandstructure` mit XCRYSDEN den  $k$ -Pfad fest:
  - \* Wählen Sie dazu den  $\Gamma$ -Punkt als Start- und Endpunkt.
  - \* Geben Sie beim Speichern eine ausreichend große Zahl an  $k$ -Punkten entlang des Pfades an (Auflösung entlang der  $k$ -Schnitte).
  - \* Speichern Sie den  $k$ -Pfad in eine Datei mit dem Namen `XYZ.klist_band`.
- Führen Sie `x lapw1 -band -qt1` aus.
- !! KEIN `irrep` starten !!
- Führen Sie `x lapw2 -band -qt1 -p` aus.
- Editieren Sie `XYZ.insp` (Details s. Minianleitung).
- Berechnen und plotten Sie die Bandstruktur in einer  $s$ -FAT-Banddarstellung.

2. Berechnen Sie zusätzlich die elektronische Struktur von  $\alpha$ -Po wie in oben angegeben und plotten Sie anschließend die Bandstruktur. Vergleichen Sie diese mit der des Modellsystems 'Cubium' aus den Vorlesungsstunden BS-I und BS-II.

## Elektronische Struktur eines Halbleiters, Elektronendichten

Berechnen Sie die elektronische Struktur eines kovalenten Halbleiters (kristallographische Daten s. letzte Seite) wie oben angegeben zunächst mit einem PBE-GGA-Funktional.

1. Berechnen und plotten Sie die totale DOS und ggf. die tDOS der einzelnen Elemente (Speichern nicht vergessen). Was sind die Charakteristika der DOS eines Halbleiters?
2. Berechnen und plotten Sie die Bandstruktur in einer *s*-FAT-Bandddarstellung (Speichern nicht vergessen). Liegt eine direkte oder eine indirekte Bandlücke vor und inwiefern beeinflusst dies den halbleitenden Charakter?
3. Plotten Sie in `XCrysden` die Elektronendichte im Realraum. Dazu:
  - Wählen Sie im Untermenü `Tasks/El. Density` den Punkt `Calculate Density with XCrysden`.
  - Dann wählen Sie zunächst `2D Plot`.
  - Geben Sie eine Auflösung an und wählen Sie drei Atome per Mausklick aus, die die Ebene für die fragliche Elektronendichte festlegen.
  - Wählen Sie unter `unit flag`  $e^{-\text{Å}}$  und lassen Sie die Elektronendichte berechnen.
  - Unter `Set color basis` können Sie nun Farbspektren wählen, `Rainbow` hat sich hier bewährt.
  - Unter `Property-plane display option` zunächst alle flags setzen (hier kann später auch etwas rumgespielt werden).
  - Nun können Sie unter dem Reiter `Ranges` den Energiebereich einstellen, der Sie interessiert. Wie hoch ist die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt?
  - Plots in 3D machen noch mehr Spass. Dazu von oben neu beginnen.
4. Berechnen Sie die Ladungsverteilung nach `BADER`. Dazu muss ein Input geschrieben werden, der sich in der Mini-Anleitung befindet. Die Atomnummer entspricht der *n*-ten Stelle des fraglichen Atoms im `StructGen`-File (nochmal aufrufen). Dann unter `single prog.` das Programm `aim` aufrufen. Für den Output in die Anleitung schauen.

## Elektronische Struktur eines Ionenkristalls, AIM-Analyse

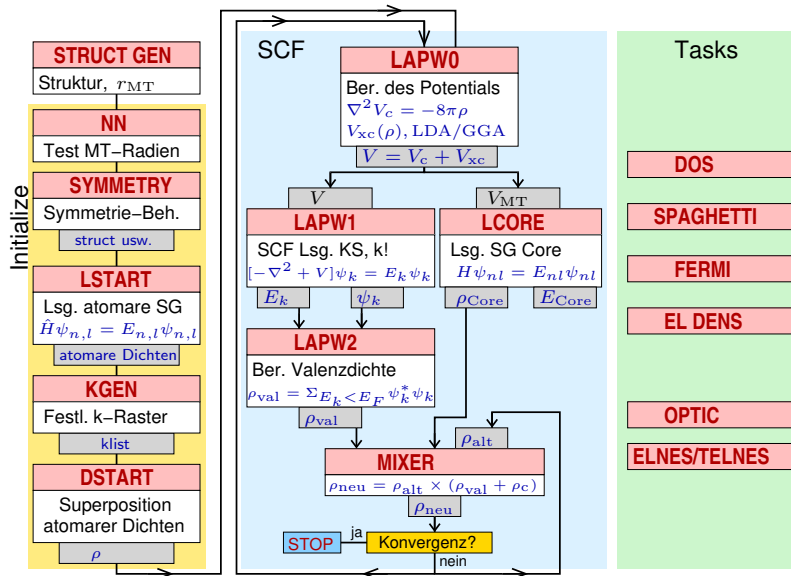
Berechnen Sie die elektronische Struktur eines Ionenkristalls wie oben angegeben.

1. Berechnen und plotten Sie die tDOS und die pDOS der Anionen bzw. Kationen.
2. Berechnen Sie die Ladungsverteilung nach `BADER`. Was sind die Charakteristika der Zustandsdichte eines Ionenkristalls? Inwiefern sind die Ergebnisse der AIM-Rechnung mit 'chemischer Intuition' vereinbar?

### ... wenn noch Zeit ist ...

- Die kovalenten Verbindungen Graphit und BN weisen interessante Bandstrukturen auf, die wir auch im Vorlesungsblock BS-IV genauer analysieren.
- $\text{CaB}_6$  enthält elektronenpräzise oktaedrische Bor-Cluster, die nach `WADE` berechnet werden können. In der elektronischen Struktur macht sich das in der Elektronendichte in ringkritischen Punkten bemerkbar. Diese können mit `aim` berechnet werden oder alternativ auch mit `XCrysden` betrachtet werden.

# Flow-Chart von WIEN2K



## Kristallographische Daten ausgewählter Festkörper

### Metalle

Ca (Cu-Typ (f.c.c.))  
 RG:  $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225 (kubisch)  
 $a = 5.582 \text{ \AA}$   
 Ca auf 4a: 0 0 0

Na (W-Typ (b.c.c.))  
 RG:  $Im\bar{3}m$ , Nr. 229 (kubisch)  
 $a = 4.22140 \text{ \AA}$   
 Na auf 2a: 0 0 0

Al (Cu-Typ (f.c.c.))  
 RG:  $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225 (kubisch)  
 $a = 4.40497 \text{ \AA}$   
 Al auf 4a: 0 0 0

### Cubium

$\alpha$ -Po (cP1)  
 RG:  $Pm\bar{3}m$ , Nr. 221 (kubisch)  
 $a = 3.359 \text{ \AA}$   
 Po auf 1a: 0 0 0

### kovalente Halbleiter

Si (Diamant)  
 RG:  $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227 (kubisch)  
 $a = 5.4317 \text{ \AA}$   
 Si auf 8a:  $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$

GaAs (Zinkblende-Typ)  
 RG:  $F43m$ , Nr. 216 (kubisch)  
 $a = 5.6560 \text{ \AA}$   
 As auf 4a: 0 0 0  
 Ga auf 4c:  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

$\alpha$ -Sn (Diamant)  
 RG:  $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227 (kubisch)  
 $a = 6.452 \text{ \AA}$   
 Sn auf 8a:  $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$

Ge (Diamant)  
 RG:  $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227 (kubisch)  
 $a = 5.6581 \text{ \AA}$   
 Ge auf 8a:  $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$

### Salze

CaO (NaCl-Typ)  
 RG:  $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225 (kubisch)  
 $a = 4.808 \text{ \AA}$   
 Ca auf 4a: 0 0 0  
 O auf 4b:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

NaCl  
 RG:  $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225 (kubisch)  
 $a = 5.6573 \text{ \AA}$   
 Na auf 4a: 0 0 0  
 Cl auf 4b:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

CsCl  
 RG:  $Pm\bar{3}m$ , Nr. 221 (kubisch)  
 $a = 4.1150 \text{ \AA}$   
 Cs auf 4a: 0 0 0  
 Cl auf 4b:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

### kovalente Verbindungen

CaB<sub>6</sub>  
 RG:  $Pm\bar{3}m$ , Nr. 221 (kubisch)  
 $a = 4.1514 \text{ \AA}$   
 Ca auf 1a: 0 0 0  
 B auf 6f:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.2019$

C-Graphit  
 RG:  $P6_3/mmc$ , Nr. 194 (hexagonal)  
 $a = 2.463 \text{ \AA}, c = 6.714 \text{ \AA}$   
 C auf 2c:  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$   
 C auf 2b: 0 0  $\frac{1}{4}$

BN ( $\beta$ -BN)  
 RG:  $P6_3/mmc$ , Nr. 194 (hexagonal)  
 $a = 2.50399 \text{ \AA}, c = 6.6612 \text{ \AA}$   
 B auf 2c:  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$   
 N auf 2d:  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$

## Kovalente Festkörper: Beispiel Graphit und Co.

1. Überlegungen 'auf dem Papier'
  - (a) 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.)
  - (b) Zu welcher Flächengruppe gehört die Struktur? Welche Punktgruppe und welche LAUE-Klasse liegen vor?
  - (c) Konstruieren Sie das reziproke Gitter (am besten:  $a^*$  doppelt so lang wie  $a$  etc.).
  - (d) Konstruieren Sie dazu die 1. und die 2. BRILLOUIN-Zone.
  - (e) Welche 2D Punktgruppe hat das reziproke Gitter?
  - (f) Zeichnen Sie den irreduziblen Teil der BZ ein.
  - (g) Zeichnen Sie die speziellen Punkte M  $(\frac{1}{2}, 0)$  und K  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  ein.
  - (h) Wie erklärt sich hieraus die energetische Lage der beiden C- $p_z$ -Bänder bei M und der Bandverlauf von  $\Gamma$  nach M. (vgl. mit den Ergebnissen von 2.)
2. Berechnen Sie die elektronische Struktur von **hexagonalem Graphit** und plotten Sie die Bandstruktur entlang der relevanten Pfade in einer partiellen C- $p_z$  'fat-band' Darstellung.
  - (a) Warum ist Graphit als Elektrodenmaterial geeignet?
  - (b) Berechnen Sie die Valenzelektronendichten und die bindungskritischen Punkte (Elektronendichten, Laplacian, Elliptizität). Welcher Typ chemischer Bindung liegt in der Schichtebene, welcher senkrecht dazu vor?
3. Berechnen Sie die elektronische Struktur von **hexagonalem Bornitrid**.
  - (a) Wie unterscheiden sich die Strukturen von Graphit und hexagonalem Bornitrid?
  - (b) Berechnen Sie die Ladungsverteilung zwischen B und N.
  - (c) Plotten Sie die totale und die partiellen B/N-Zustandsdichten. Vergleichen Sie die Größe und die Art der Bandlücke mit der von Graphit. Welche physikalischen Eigenschaften erwarten Sie für BN?
4. Berechnen Sie die elektronische Struktur des **Batteriematerials LiC<sub>6</sub>**.
  - (a) Wie unterscheiden sich die Strukturen von Graphit und LiC<sub>6</sub>?
  - (b) Berechnen Sie die Ladungsverteilung zwischen Li und C.
  - (c) Plotten Sie die totale Zustandsdichte und vergleichen Sie diese mit der von Graphit. Welche physikalischen Eigenschaften erwarten Sie für LiC<sub>6</sub>?
5. Berechnen Sie die elektronische Struktur des **Supraleiter MgB<sub>2</sub>**.
  - (a) Wie unterscheiden sich die Strukturen von Graphit und MgB<sub>2</sub>?
  - (b) Berechnen Sie die Ladungsverteilung zwischen Mg und B.
  - (c) Plotten Sie die totale Zustandsdichte und vergleichen Sie diese mit der von Graphit.
  - (d) Plotten Sie die relevanten FERMI-Flächen (vgl. mit BS-IV, S. 46).

## Kristallographische Daten ausgewählter Festkörper (Fortsetzung)

### C (Graphit)

RG:  $P6_3/mmc$  (hexagonal)

$a = 2.463 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.714 \text{ \AA}$

C auf  $2c$ :  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$

C auf  $2b$ :  $0, 0, \frac{1}{4}$

### MgB<sub>2</sub>

RG:  $P6/mmm$  (hexagonal)

$a = 3.0851 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5201 \text{ \AA}$

Mg auf  $1a$ :  $0, 0, 0$

B auf  $2d$ :  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$

### BN ( $\beta$ -BN)

RG:  $P6_3/mmc$  (hexagonal)

$a = 2.50399 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6612 \text{ \AA}$

B auf  $2c$ :  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$

N auf  $2d$ :  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$

### LiC<sub>6</sub>

RG:  $P6/mmm$  (hexagonal)

$a = 4.305 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.706 \text{ \AA}$

Li auf  $1a$ :  $0, 0, 0$

C auf  $6k$ :  $\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{2}$