

# Capítulo 4

## Descripción General del Programa WIEN2K

### 4.1. Estructura General del Programa

En este trabajo se utilizó el paquete de cómputo **WIEN2K** desarrollado en Viena en 1990. El paquete se basa en teorías de estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. Éste aplica la teoría de funcionales de densidad (DFT) con las aproximaciones L(S)DA y LDA+U, las cuales han demostrado ser unos de los mejores métodos para el cálculo de estructuras electrónicas en sólidos. Toma como funciones base el método Ondas Planas Aumentadas Linealizadas con Orbitales Locales (LAPW+lo) detallado en la sección 3.3.

El código está escrito en lenguaje Fortran 90 y se requiere un sistema operativo UNIX (LINUX) para su ejecución. Hay dos alternativas para llevar a cabo los programas, mediante una terminal del sistema operativo o utilizando la interface de usuario **w2web** a través de un explorador de internet.

Con la ayuda de este paquete se pueden obtener propiedades como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía, y el espectro de rayos X, entre otras. Debido a la cantidad de programas que es posible ejecutar sólo se muestran los que se utilizaron en este trabajo, es decir, los programas dedicados a la generación de la densidad de estados y estructura de bandas de energía de un sólido.

Se toma como ejemplo al Cerio para mostrar la manera en que el paquete estructura su sistema de archivos y para llevar el seguimiento del proceso que se debe llevar a cabo. Sin embargo, el procedimiento que se describe a continuación se realizó para cada metal lantánido cuyas estructuras cúbica centrada en las caras cerrada (FCC), cúbica centrada en el cuerpo cerrada (BCC) y hexagonal cerrada (HCP) se conocen. Los archivos generados al ejecutar un programa se les nombran *case.extensión*. Para este trabajo se utiliza la interface w2web debido a que facilita su ejecución.

Los programas utilizados se dividen en programas de inicialización, programas de cálculo del campo autoconsistente y programas de cálculo de propiedades. Cada sección hace referencia a los tres métodos aplicados a los metales lantánidos: LDA con un potencial GGA, LSDA con un potencial GGA y LDA+U con un potencial GGA.

## 4.2. Programas de Inicialización

Las siguientes secciones detallan los programas que utiliza WIEN2K para preparar los cálculos de propiedades a través de la interface w2web, utilizando las ligas *StructGen<sup>TM</sup>* e *initialize calc.* (localizadas en el menú *Execution* ubicado en el lado izquierdo de la pantalla del monitor). Al finalizar cada programa se pueden analizar los resultados mediante la aplicación *view\_case.program*.

### Datos del Sólido (*StructGen<sup>TM</sup>*)

Para comenzar los cálculos se requiere introducir al programa datos del sólido tales como el número de átomos diferentes en la celda unitaria, tipo de red o grupo espacial, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. De igual forma se debe especificar el radio de la esfera de Muffin Tin (RMT) aplicable a cada átomo (en caso de existir varios átomos distintos en la celda unitaria se puede asignar un valor RMT para cada uno). Para nuestro ejemplo se introdujeron los datos del Cuadro 4.1 para generar el archivo *cerio.struct*<sup>1</sup>.

Title	Cerio HCP
Lattice (Tipo de red)	194 (P6 <sub>3</sub> /mmc) (grupo espacial)
a	3.65 Å
b	3.65 Å
c	5.96 Å
$\alpha, \beta, \gamma$	90,90,120
Atom	Ce 58
(datos del átomo)	(1/3,2/3,1/4)(2/3,1/3,3/4) RMT=3.2

Tabla 4.1: Datos de Estructura Hexagonal Cerrada para Cerio.

### x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en el archivo *cerio.struct* y verifica

<sup>1</sup> Datos obtenidos de Ralph W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* [16].

que las esferas de muffin tin determinadas no se traslapen. Si esto último ocurre, el programa genera un mensaje de error. Los autores recomiendan escoger el radio para la esfera atómica de tal forma que se reduzca el espacio entre éstas, y con ello el tiempo de ejecución del ciclo SCF. Al analizar la salida de este programa se puede decidir si los datos introducidos anteriormente son los correctos.

### **x sgroup**

El programa *sgroup* determina el grupo espacial y grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Utiliza la carga nuclear  $Z$  de cada átomo (cerio.struct) para distinguir entre átomos diferentes.

### **x symmetry**

Si en el archivo case.struct el número de operaciones de simetría es cero el programa *symmetry* genera las operaciones de simetría del grupo puntual. En el caso de ser mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las determinadas anteriormente. Es probable que la estructura en el archivo case.struct\_st no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo que el programa ofrece un nuevo archivo case.struct\_st para éste grupo. El usuario puede elegir entre el archivo original y el creado por el programa. El programa genera la expansión LM para los armónicos de la red y las matrices de rotación.

### **x lstart**

Este programa genera las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos SCF. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir, si son estados del core o de valencia y si son orbitales localizados o no localizados. Al inicializar el programa se debe elegir el potencial de interacción e intercambio que se desea aplicar y la energía de corte, la cual separará los estados del core y los de valencia. Los potenciales que soporta el paquete son: LSDA (Perdew-Wang 92), GGA (Perdew et al. 92) y GGA (Perdew et al. 96). Los autores recomiendan elegir un potencial GGA (Perdew et al. 96) con una energía de corte igual a -6.0 Ry.

El programa genera la densidad de carga para spin  $\alpha$  y spin  $\beta$  para futuros cálculos de spin polarizado.

## **Archivos Generados**

Dentro de los programas de inicialización existen cuatro programas que sirven para checar algunos datos referentes a los cálculos realizados anteriormente y hacer cambios dentro de los archivos de salida. Para este trabajo no se efectuaron cambios debido a las limitaciones del mismo y la complejidad del paquete.

**x kgen**

Este programa genera una malla o arreglo de vectores  $k$  en la Zona de Brillouin. Se debe de introducir al programa el número de puntos que deberá generar el programa. En este trabajo se eligieron mil vectores dentro de la zona de Brillouin.

**x dstart**

El programa **dstart** calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa **lstart**. El programa utiliza los valores de la expansión LM de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial obtenidos en *edit.case.in1* y *edit.case.in2*.

En este punto, el paquete nos permite elegir si se desean hacer cálculos con spin polarizado. Para ello, se debe ejecutar el programa para electrones  $\alpha$  (spin-up) y  $\beta$  (spin-dn) tomando las densidades correspondientes del programa **lstart**.

### 4.3. Cálculos de Campo Autoconsistente

Al finalizar los cálculos de inicialización se comienza el ciclo SCF. El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que debe considerar el programa para efectuar los cálculos. Éstas incluyen la elección de cálculos para spin polarizado, spin polarizado con LSDA+U, el criterio de convergencia para la energía y/o la carga entre otras. Las opciones mencionadas son las utilizadas en este trabajo. El criterio de convergencia utilizado para los cálculos es de 0.0001 para la energía total.

El ciclo SCF consta de los siguientes programas para un tratamiento general utilizando el método L(S)DA:

- **LAPW0**, genera el potencial debido a la densidad obtenida en **dstart**. Este programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de correlación e intercambio utilizando la densidad electrónica (spin) total.
- **LAPW1**, calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios). Este programa prepara el Hamiltoniano y la matriz de traslape y calcula los valores y vectores propios de éstos con el método de diagonalización.
- **LAPW2**, calcula las densidades de valencia dados los vectores propios. **LAPW2** calcula la energía de Fermi y la expansión de la densidad de carga electrónica  $\mu_{xc}$  en la ecuación 3.38 para cada estado ocupado y vector  $k$ .

- **LCORE**, genera los estados del core y sus densidades para la parte esférica del potencial generado. Calcula los valores propios de core y la contribución del core a las fuerzas atómicas.
- **MIXER**, mezcla las densidades de entrada y salida. Este programa toma la densidad electrónica del core, semi-core y de los estados de valencia para generar una densidad total y verifica la condición de normalización para las densidades (No todos los cálculos de estructura generan los tres tipos de densidades). **MIXER** calcula la energía total y las fuerzas atómicas.

Para hacer un estudio de spin polarizado con el factor de interacción de Coulomb  $U$  se ejecutan los siguientes programas junto con los antes mencionados.

- **ORB**, calcula los potenciales que dependen de los orbitales. En el archivo `cerio.inorb` se aclara el tipo de potencial que se debe aplicar al sólido. En nuestro caso se utilizó el potencial generado por el método LDA+U(DFT).

```

----- cerio.inorb -----
1 1 0          # nmod, natorb, ipr
PRATT, 1.0     # mixmod, amix
1 1 3          # iatom, nlorb, lorb
1             # 0 SIC, 1 LDA+U, 2 HMF
0.44 0.07     # U J

```

- **LAPWDM**, calcula la matriz de densidad para los potenciales generados en **Orb**. Es necesario crear un archivo `cerio.indm` en el cual se precisa el número de átomos sobre los que se calculará la matriz de densidad y los orbitales del mismo. En este caso se crea el archivo `cerio.indm`

```

----- cerio.indm -----
-9.0          # Emin cutoff energy
1            # number of atoms for densdity matrix calculations
1 1 2        # index of first atom, number of L's, L1
0 0          # r-index, ls-index

```

El ciclo SCF incluye otros programas necesarios para la ejecución de otros cálculos que no se detallan ya que no fueron utilizados en el trabajo. Los cálculos concluyen al alcanzar el criterio de convergencia para la energía y/o la carga impuesto anteriormente.

### Análisis de Datos

Para sustraer los datos más importantes (para cada iteración) del ciclo SCF se utiliza el programa *analyse*. Este programa realiza una búsqueda dentro del archivo *cerio.scf* de los valores deseados. En este trabajo se utilizaron las opciones

- :ENE, energía total (Ry).
- :FER, energía de Fermi.
- :MMTOT, momento magnético total (spin).
- :CHA, carga dentro de la esfera atómica (MT).
- :CUP, carga debido a electrones  $\alpha$  en la esfera atómica.
- :CDN, carga debido a electrones  $\beta$  en la esfera atómica.

Los valores obtenidos para el Cerio con el método LSDA se muestran en la tabla 4.2

ENE	-35461.4490810
FER	0.4783700
MMTOT	2.2590200
CHA	4.6322540
CUP	28.5301075
CDN	27.6169397

Tabla 4.2: Ciclo SCF de Cerio con estructura hexagonal cerrada.

La figura 4.1 muestra el flujo de los programas utilizados por el paquete **WIEN2K** [4]. Las líneas punteadas en el diagrama son utilizadas por el programa para realizar los cálculos de spin polarizado.

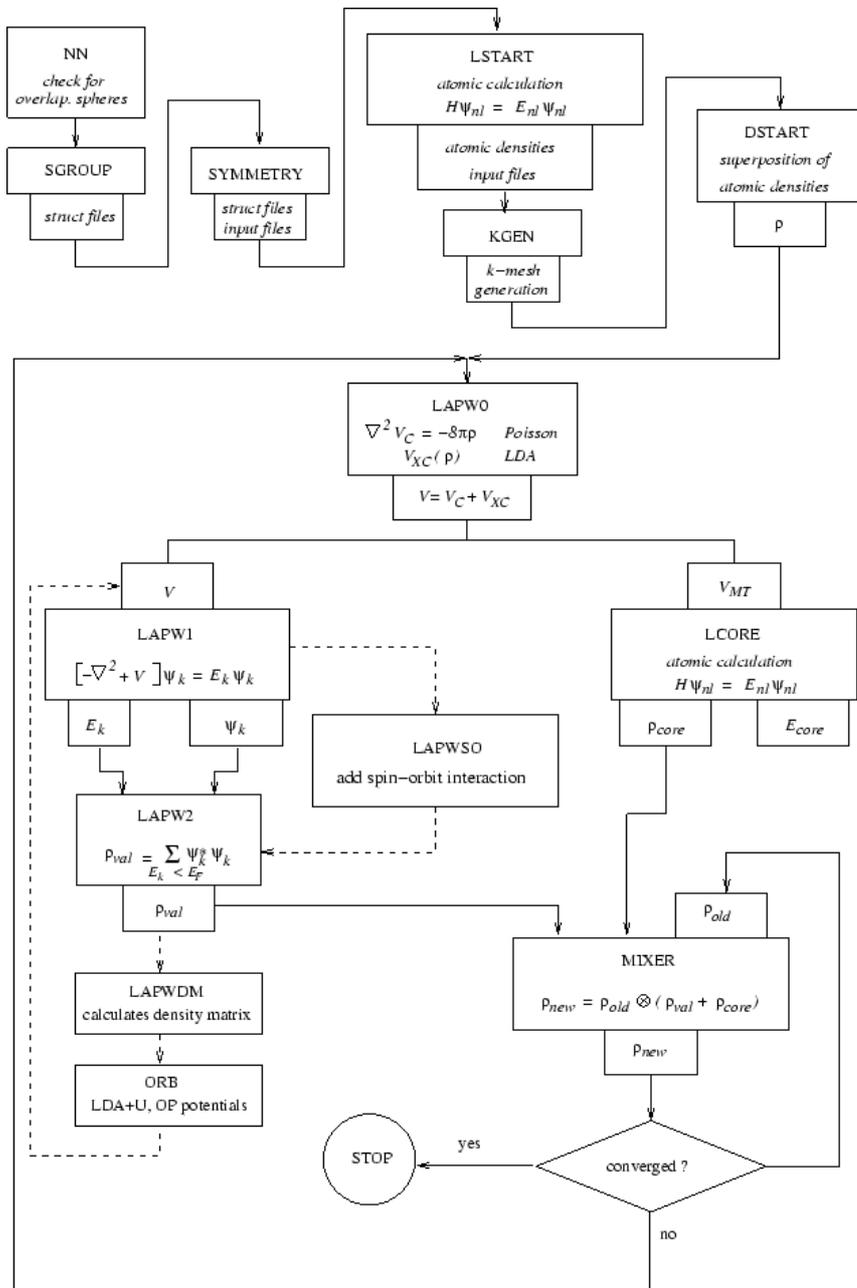


Figura 4.1: Flujo de programas en WIEN2K[4].

## 4.4. Cálculo de Propiedades

Las propiedades principales que el paquete de cómputo calcula son la densidad de estados, cargas parciales especiales, estructura de bandas de energía, densidad electrónica, análisis de la topología de la densidad electrónica, espectro de rayos X, pérdidas de energía cerca del borde de la estructura, optimización del volumen y minimización de la geometría de la estructura, propiedades ópticas, y transformación de Kramers-Kroning y la generación de la superficie de Fermi. En esta sección se detallan los puntos más importantes de los programas necesarios para el cálculo de estructura de bandas de energía y densidad de estados utilizados en este trabajo.

### 4.4.1. Densidad de Estados (TETRA)

El programa **TETRA** calcula la densidad de estados (DOS) total y parcial del sólido. Utiliza las cargas obtenidas por el programa **LAPW2** y genera el DOS en estados por unidad de energía (estados/Ry o estados/eV). En cálculos de spin polarizado el programa genera el DOS en estados/Ry/spin (estados/eV/spin).

El programa se ejecuta mediante el comando *DOS* del menú *tasks* en la interface **w2web**. Se crea un archivo *cerio.int* donde se debe determinar el número de casos DOS que se calcularán, el átomo al que se efectuarán los cálculos y el valor designado para la columna dependiendo de los valores obtenidos en ISPLIT y detallados en *case.struct* y *case.qtl*. Para nuestro caso se modificó el archivo de la siguiente forma

```

----- top of file: cerio.int -----
Ce hcp                                # Title
-1.000 0.00250 1.200 0.003           # EMIN, DE, EMAX for DOS, GAUSS-Broad
11                                    # NUMBER OF DOS CASES
 0  1  tot                            # atom, case, label
 1  1  Ce tot
 1  2  Ce s
 1  3  Ce p
 1  4  Ce pz
 1  5  Ce px+py
 1  6  Ce d
 1  7  Ce dz2
 1  8  Ce dx2y2+dxy
 1  9  Ce dxz+dyz
 1 10  Ce f

```

El programa calcula la densidad de estados en función de la energía para cada orbital ocupado y desocupado.

En el archivo *cerio.outputt* se encuentran, para cada caso, los valores numéricos de los DOS en estados/Ry. Dentro de este mismo archivo se puede hallar el valor de la densidad de estados en el nivel de Fermi para cada orbital generado y el valor de la función  $\gamma$  (definida como  $C_v/T$ ). Al efectuar cálculos de spin polarizado con LSDA y LDA+U, el programa se debe ejecutar para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  por separado.

Las gráficas siguientes muestran la densidad de estados total y del orbital f del Cerio para la estructura hexagonal cerrada con el método LDA. Las tablas contienen los valores numéricos calculados por el programa para los DOS en el nivel de Fermi y la función  $\gamma$  en los orbitales seleccionados.

DOS (Fermi)		$\gamma$ (Fermi)	
Total	137.35	Total	161.58
Tot. At.	119.58	Tot. Ce	140.92
Orb. f	52.36	Orb. f Ce	61.70

Tabla 4.3: DOS y  $\gamma$  en el nivel de Fermi para Cerio con LDA.

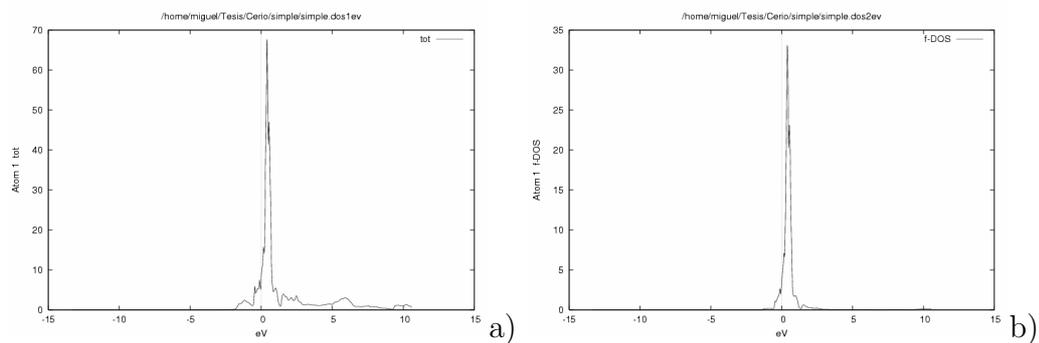


Figura 4.2: DOS total y orbital f para el Cerio con LDA.

Las figuras 4.2a) y 4.2b) muestran la densidad de estados total y para el orbital f de nuestro ejemplo. El valor cero de la energía en las gráficas anteriores marcan la posición de la energía de Fermi. En la siguiente tabla se pueden observar los valores principales de estas figuras.

Las figuras siguientes son generadas por el programa utilizando los métodos LSDA (figura 4.3) y LDA+U (figura 4.4), en ellas se presentan los estados en los orbitales total y f de los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . De igual forma, se exponen los valores característicos de los gráficos en la tabla 4.4 y 4.5.

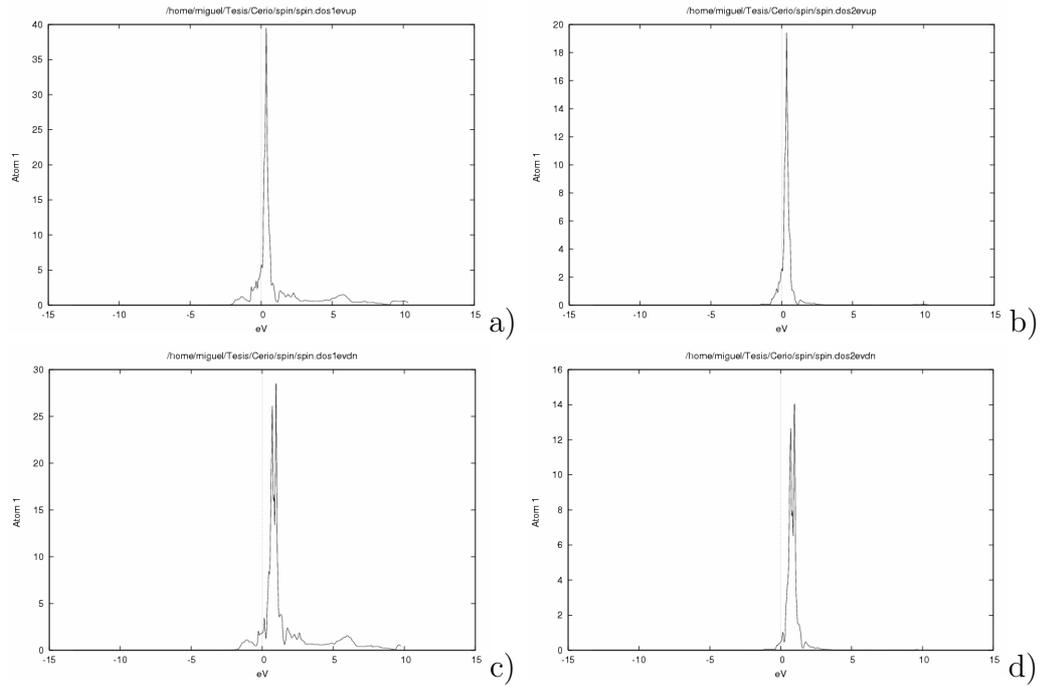


Figura 4.3: DOS total y orbital f para el Cerio -up/-dn con LSDA. a) y b) muestran los estados total y del orbital f del sistema para electrones  $\alpha$ .

DOS (Fermi)			$\gamma$ (Fermi)		
	up	dn		up	dn
Total	90.76	36.88	Total	106.95	43.47
Tot. At.	79.98	24.93	Tot. Ce	94.25	29.38
Orb. f	35.88	5.97	Orb. f Ce	42.29	7.04

Tabla 4.4: DOS y  $\gamma$  en el nivel de Fermi para Cerio con LSDA.

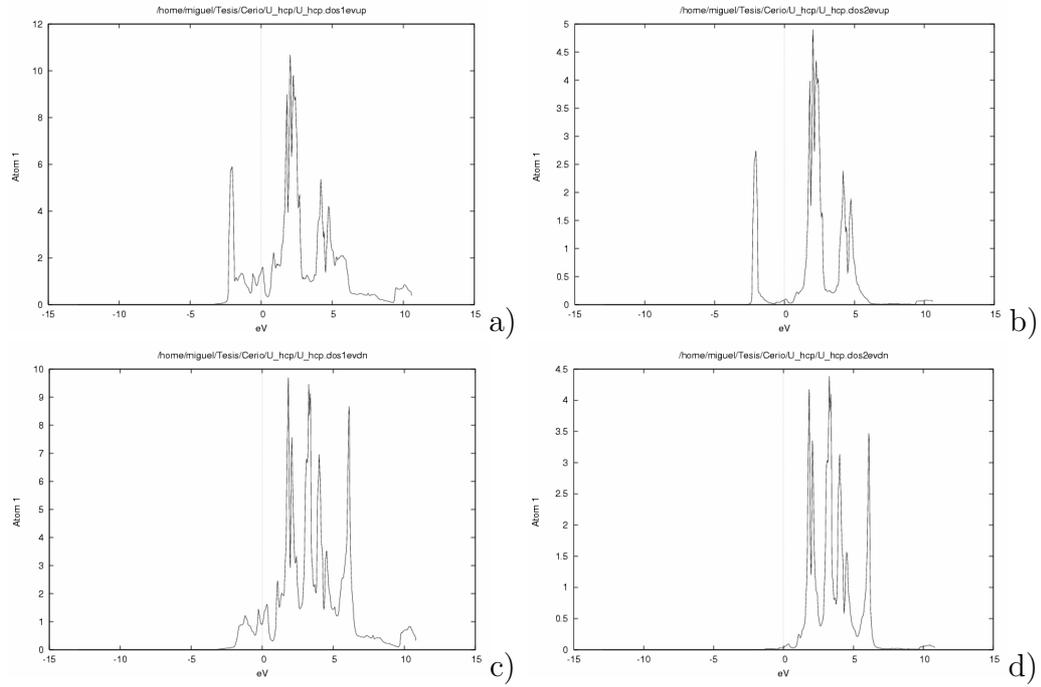


Figura 4.4: DOS total y orbital f para el Cerio -up/-dn con LDA+U. a) y b) muestran los estados total y del orbital f del sistema para electrones  $\alpha$ .

	DOS (Fermi)		$\gamma$ (Fermi)		
	up	dn		up	dn
Total	28.43	18.52	Total	33.51	21.82
Tot. At.	19.16	12.33	Tot. Ce	22.58	14.58
Orb. f	1.16	0.50	Orb. f Ce	1.37	0.59

Tabla 4.5: DOS y  $\gamma$  en el nivel de Fermi para Cerio con LDA+U.

#### 4.4.2. Estructura de Bandas de Energía (SPAGHETTI)

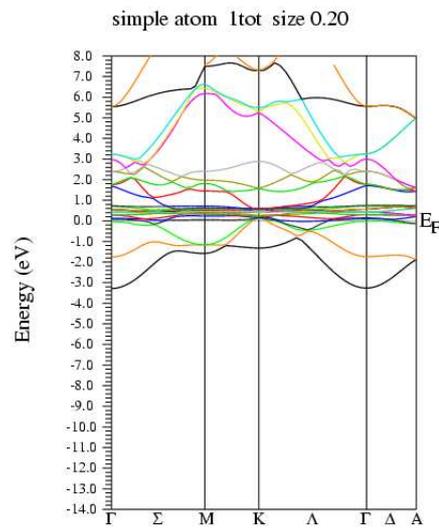
Este programa genera las gráficas de la estructura de bandas de energía a partir de los valores propios calculados en el programa SCF. Se ejecuta el programa *LAPW1* utilizando los potenciales del ciclo SCF con un arreglo de vectores  $k$  generados en los cálculos de inicialización (*cerio.klist*).

El programa se ejecuta desde la interface **w2web** mediante el comando *bandstructure* del menú *tasks*. Al ejecutar el programa se genera un archivo *cerio.insp* donde se especifican las características principales del área del gráfico (tamaño, tipo de línea, colores), el rango de energía y las unidades de la misma, el nivel de Fermi, el átomo al que se efectuarán los cálculos y el valor designado de la columna dependiendo de los valores obtenidos en ISPLIT y detallados en *case.struct* y *case.qtl*. Para nuestro caso se modificó el archivo para obtener las bandas de energía del orbital total de la siguiente forma

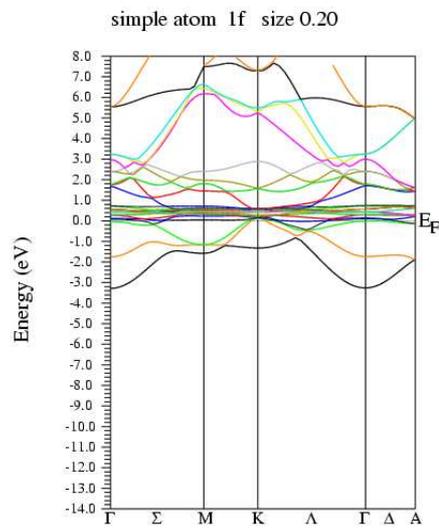
```
----- top of file: cerio.insp -----
### Figure Configuration
  5.0   3.0                # paper offset of plot
10.0  15.0                # xsize, ysize [cm]
  1.0   4                  # major ticks, minor ticks
  1.0   1                  # character height, font switch
  1.0   2   4              # line width, line switch, color switch
### Data Configuration
-25.0 15.0  2             # energy range, energy switch (1:Ry,2:eV)
  1    0.4783700         # Fermi switch, Fermi-level
  1   999                # number of bands for heavier plotting
  0    1   0.02          # jatom, jtype, size of heavier plotting
```

Dentro de este archivo se debe anotar la energía de Fermi, el átomo y el valor que define el orbital deseado. Al efectuar cálculos de spin polarizado con LSDA y LDA+U se debe calcular la estructura de bandas para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  de manera individual.

A continuación se muestran las gráficas generadas para la estructura de bandas de energía total y del orbital f de nuestro ejemplo. Las figuras siguientes son generadas por el programa *spaghetti* utilizando los métodos LDA, LSDA y LDA+U; en el caso de los métodos LSDA y LDA+U se presentan las bandas de energía  $\alpha$  y  $\beta$  total y para el orbital f.

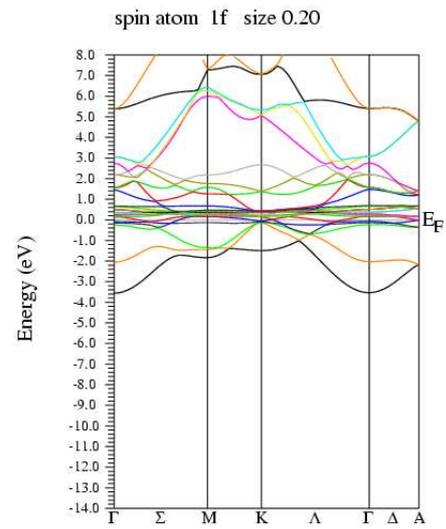
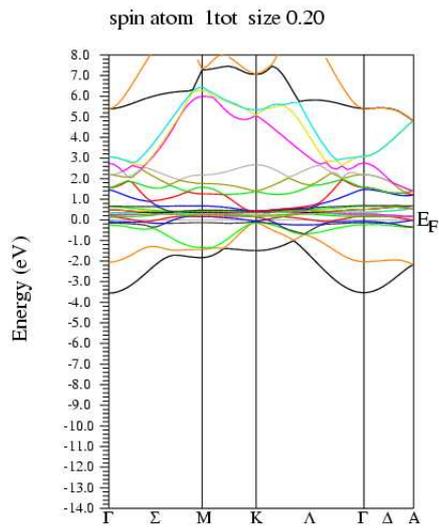


a)



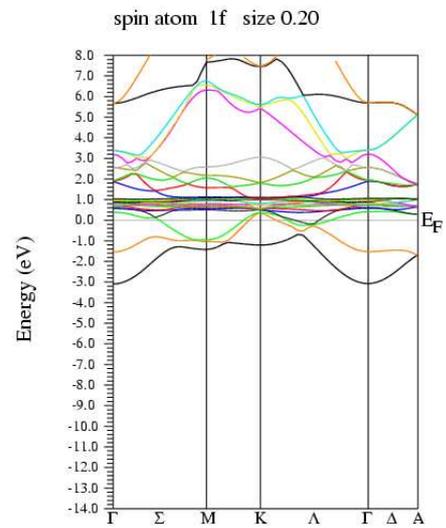
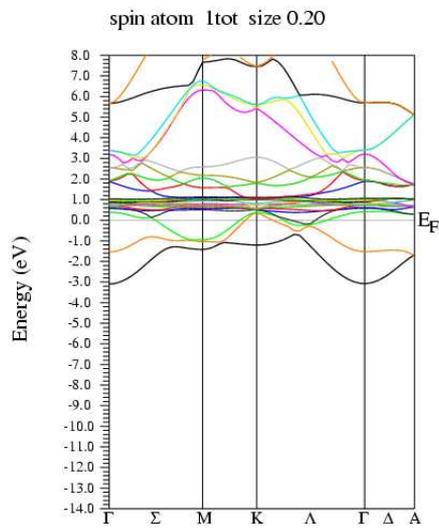
b)

Figura 4.5: Estructura de Bandas total y orbital f para el Cerio con LDA. a) y b) muestran los estados del orbital total y f del sistema.



a)

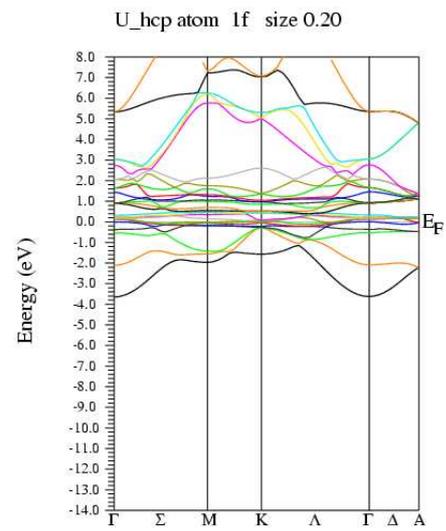
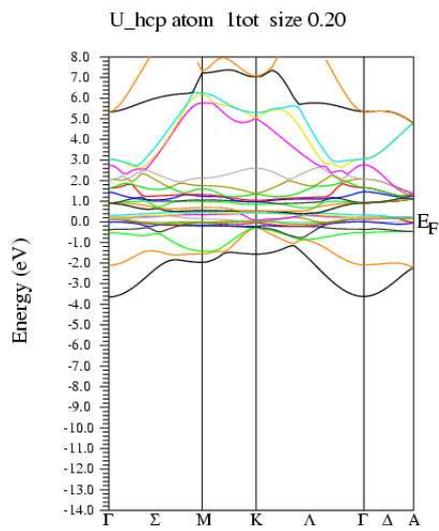
b)



c)

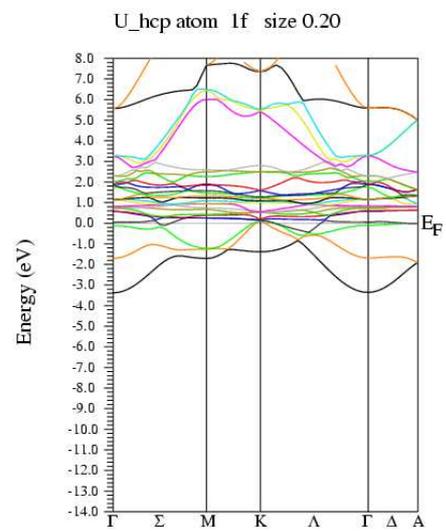
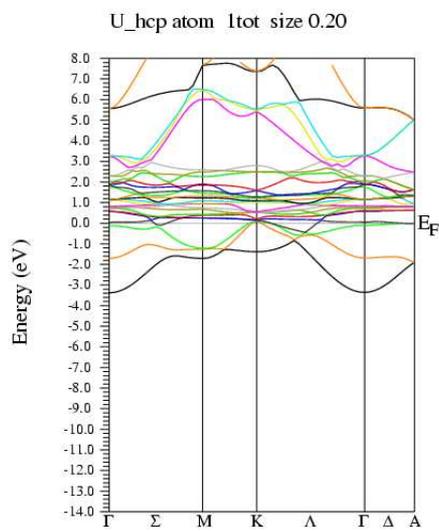
d)

Figura 4.6: Estructura de Bandas total y orbital f para el Cerio -up/-dn con LSDA. a) y b) muestran los estados total y del orbital f del sistema para electrones  $\alpha$ .



a)

b)



c)

d)

Figura 4.7: Estructura de Bandas total y orbital f para el Cerio -up/-dn con LDA+U. a) y b) muestran los estados total y del orbital f del sistema para electrones  $\alpha$ .