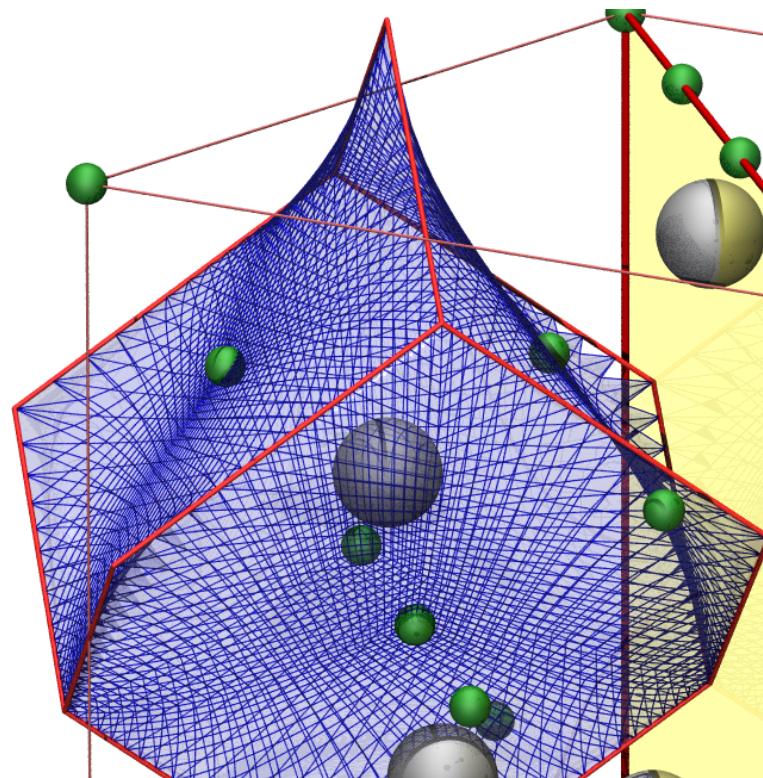


WIEN2k: un código FPLAPW.

Alberto Otero de la Roza y Víctor Luaña

alberto@carbono.quimica.uniovi.es

Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo, Spain



Workshop MALTA 2009, 21 y 22 de diciembre, Oviedo

DFT: ecuaciones de Kohn-Sham

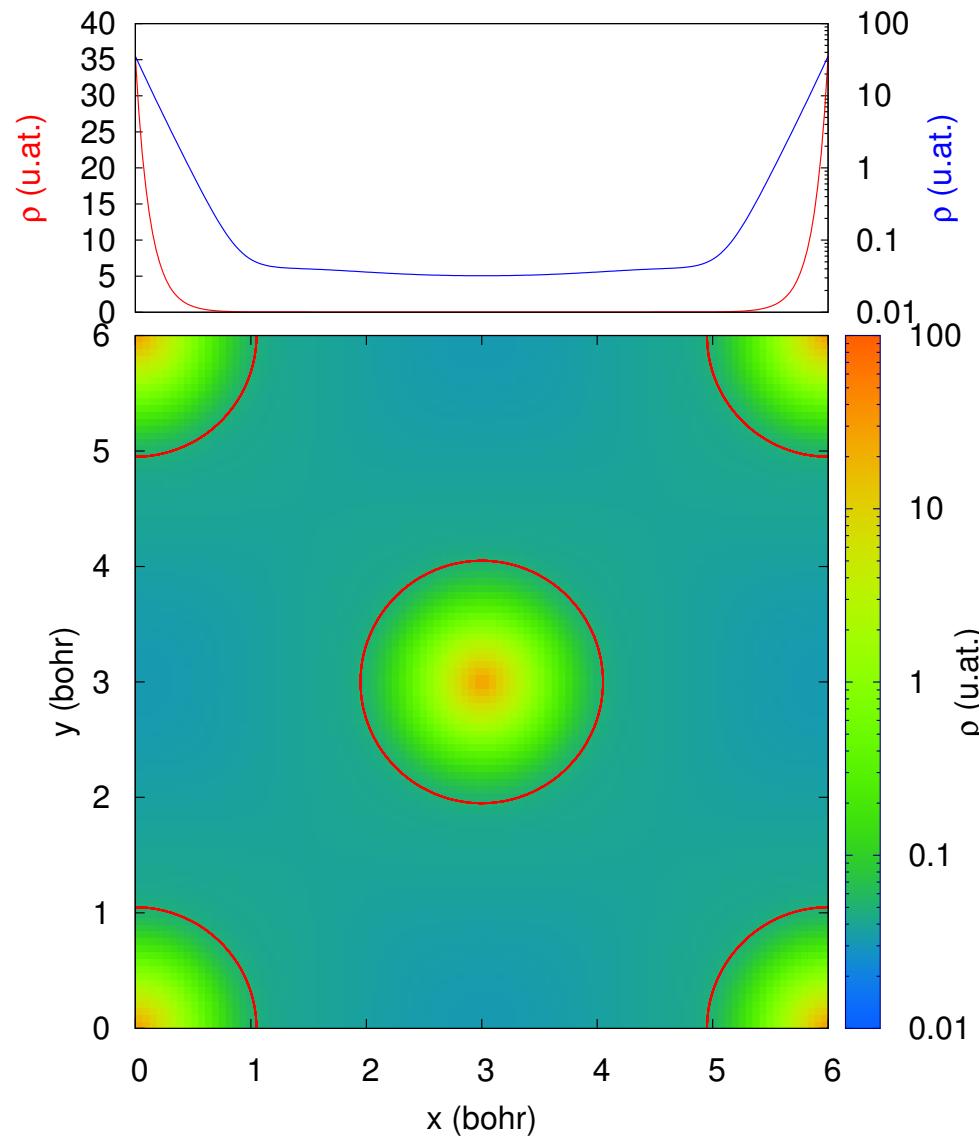
En la teoría del funcional de la densidad, se resuelven las *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\hat{H}(\vec{r})\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + \hat{V}_c + \hat{V}_{xc} \right\} \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k})\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

con \hat{V}_c el potencial electrostático clásico generado por núcleos y electrones y \hat{V}_{xc} , el potencial de cambio y correlación.

- El objeto clave en la DFT es la densidad electrónica: las funciones propias $\psi_{\vec{k}}^n$ no representan electrones, pero la densidad que generan es una buena aproximación a la densidad del estado fundamental del sistema.
- El potencial de cambio y correlación es desconocido: LDA, GGA, meta-GGA, ?.
- En sólidos es habitual tratar con la ecuación anterior únicamente a los electrones de valencia.

El método FPLAPW



Las funciones de base parten el espacio en dos zonas:

1. Los *muffin tin* (I), en los cuales adquieren la forma de un desarrollo en armónicos esféricos, recordando las soluciones de un cálculo atómico.
2. El espacio *intersticial* (II), en el que la densidad se expresa como combinación lineal de ondas planas.

El método FPLAPW no approxima la forma del potencial en las cercanías de los núcleos (FP) gracias al empleo de ondas planas aumentadas (APW).

El método FPLAPW – funciones de base

- LAPW: continuidad de la función y sus derivadas en la superficie de muffin.

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

Las energías $E_{l,1}$ deben ser cercanas a la energía de la banda que se representa. Aparición de bandas fantasma (estados espúreos) cuando los términos B son grandes.

- Para los estados de semicore, se añaden orbitales locales (LO).
- Es posible utilizar las antiguas funciones de base APW, incorporando para cada una de ellas orbitales locales (lo) en cada átomo (método APW+lo).

El método FPLAPW – características

- Es uno de los métodos más precisos de los basados en la teoría del funcional de la densidad en sólidos.
- El potencial y la densidad son *completos*: no hay aproximaciones a la forma que tienen.
- Tratamiento relativista completo del core, escalar relativista de la valencia. Permite calcular sistemas con cualquier elemento de la tabla periódica.
- Ineficiente en el cálculo de sólidos moleculares.
- Cálculo de propiedades en el núcleo: $\rho(0)$, EFG, desplazamientos químicos, etc.
- Más difícil trabajar con la base (L)APW que con ondas planas.

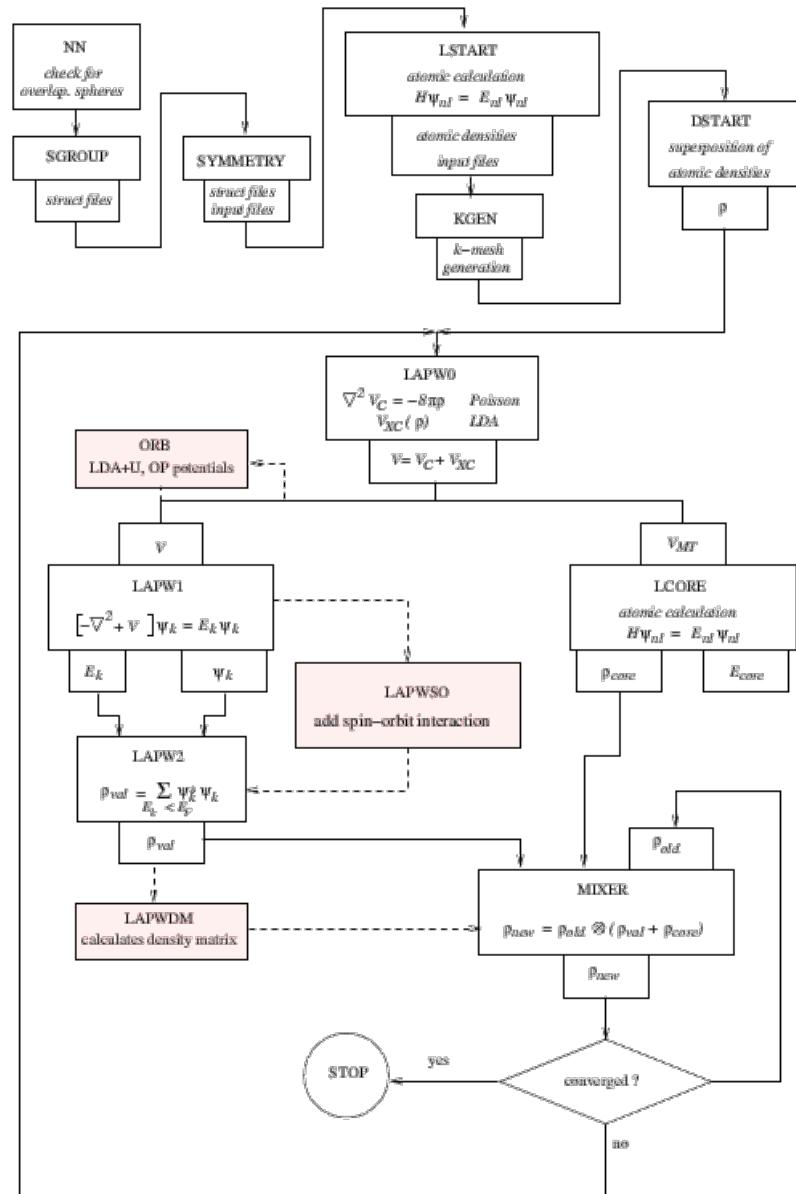
Características de WIEN2k

- WIEN2k está formado por una colección de programas, cada uno de los cuales realiza una tarea específica, y unidos a través de scripts.
- Sobre los scripts: interfaz web (`w2web`) o `runwien`.
- En la implementación actual, WIEN2k calcula: energías, estructura de bandas y densidad de estados, fuerzas (incluido minimización de coordenadas internas), constantes elásticas, interacción espín-órbita, factores de estructura, espectros de emisión y absorción de rayos X, propiedades ópticas y análisis del enlace con átomos en moléculas. También, espectros de vibración a través de un programa externo.
- NO calcula: tensor de tensiones ni funciones de respuesta lineal.
- Paralelización en puntos- k y MPI.

Instalación y configuración de WIEN2k

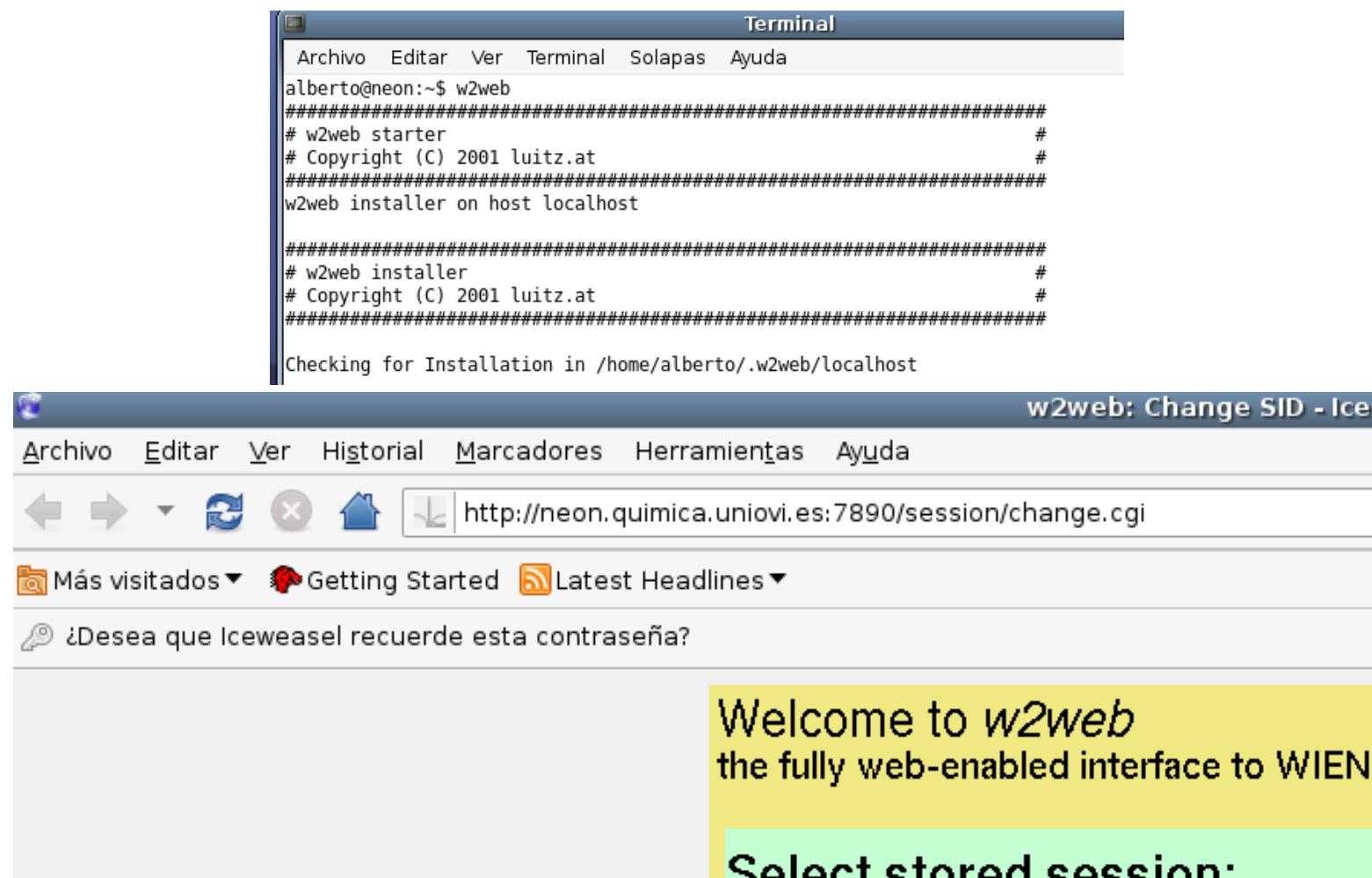
1. Instalación: el script `siteconfig` se encarga de manejar la compilación de todos los componentes de WIEN2k.
2. Cada usuario debe ejecutar el script `userconfig`, en el directorio de instalación de WIEN2k. Este script modifica el `bashrc` (`cshrc`).
3. Las utilidades adicionales se instalan por separado: XCrysDen, critic, runwien,...
4. Variables de entorno: `WIENROOT` y `SCRATCH`.

Esquema general de WIEN2k



- Componentes (FORTRAN)
- Script de ejecución (x): reconoce el programa a ejecutar y escribe el archivo que contiene la descripción de las unidades lógicas (def).
- Scripts de nivel superior: ejecutan varios programas consecutivamente. `run_lapw`, `min_lapw`, `init_lapw`, ...
- Interfaz: `w2web` y `runwien`.

El servidor w2web



The screenshot shows a Linux desktop environment with a terminal window and a web browser window.

Terminal Window:

```
Terminal
Archivo Editar Ver Terminal Solapas Ayuda
alberto@neon:~$ w2web
#####
# w2web starter
# Copyright (C) 2001 luitz.at
#####
w2web installer on host localhost

#####
# w2web installer
# Copyright (C) 2001 luitz.at
#####

Checking for Installation in /home/alberto/.w2web/localhost
```

Web Browser Window:

The browser window title is "w2web: Change SID - Iceweasel". The address bar shows the URL <http://neon.quimica.uniovi.es:7890/session/change.cgi>. The page content includes:

- A navigation bar with links for "Más visitados", "Getting Started", and "Latest Headlines".
- A question "¿Desea que Iceweasel recuerde esta contraseña?" with a checkbox.
- A yellow header bar with the text "Welcome to w2web" and "the fully web-enabled interface to WIEN2".
- A green footer bar with the text "Select stored session".

Crear un cálculo nuevo: silicio

Cada nuevo cálculo genera un directorio. Todos los archivos tienen la misma raíz, igual al nombre del directorio. Parallelización, polarización de espín, etc.

Welcome to *w2web*
the fully web-enabled interface to WIEN2k

Select stored session: show only selection Si

Current directory: /home/alberto/calc/wien/Si

New directory:

Quick cd: /home/alberto/calc/wien/Si/

Session: [Si] /home/alberto/calc/wien/Si

w2web, the fully web-enabled interface to WIEN2k

Session Name: Si
Session ID: 32984
Directory: /home/alberto/calc/wien/Si
Last changed: Mon Dec 21 03:06:19 2009
Comments:
 spin polarized calculation
 AFM calculation
 complex calculation (no inversion)
 parallel calculation

Execution >>
[StructGen™]
[view structure]
[initialize calc.]
[run SCF]
[single prop.]
[optimize(V/c/a)]
[mini_positions]

Utils. >>
[Tasks >>]
[Files >>]
[Session Mgmt. >>]
[Configuration]

Usersguide
[html-Version]
[pdf-Version]

Silicio: geometría de la celda

Session: **[Si]**
/home/alberto/calc/wien/Si

StructGen™

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Save Structure

Title: Si, expt. geometry

Lattice:
Type: P

P
F
B
CXY
CYZ
CXZ
R
H
1_P1

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server](#)

Lattice parameters in bohr

a=10.263	b=10.263	c=10.263
$\alpha=90.000000$	$\beta=90.000000$	$\gamma=90.000000$

Inequivalent Atoms: 1

Atom 1:

		Z=0.0	RMT=2.0000
Pos 1: x=0.125	y=0.125	z=0.125	<- edit only this position!
Pos 2: x=0.875	y=0.875	z=0.875	

Number of symmetry operations: generate

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Save Structure

- Input de la estructura con structgen.
- A partir de un archivo cif, el grupo espacial + lista de atomos no equivalentes o red + lista de atomos.
- Radios de muffin: generados automáticamente.

Silicio: el archivo struct

El archivo Si.struct contiene la información acerca de la geometría de la celda y el tamaño de las esferas de *muffin*:

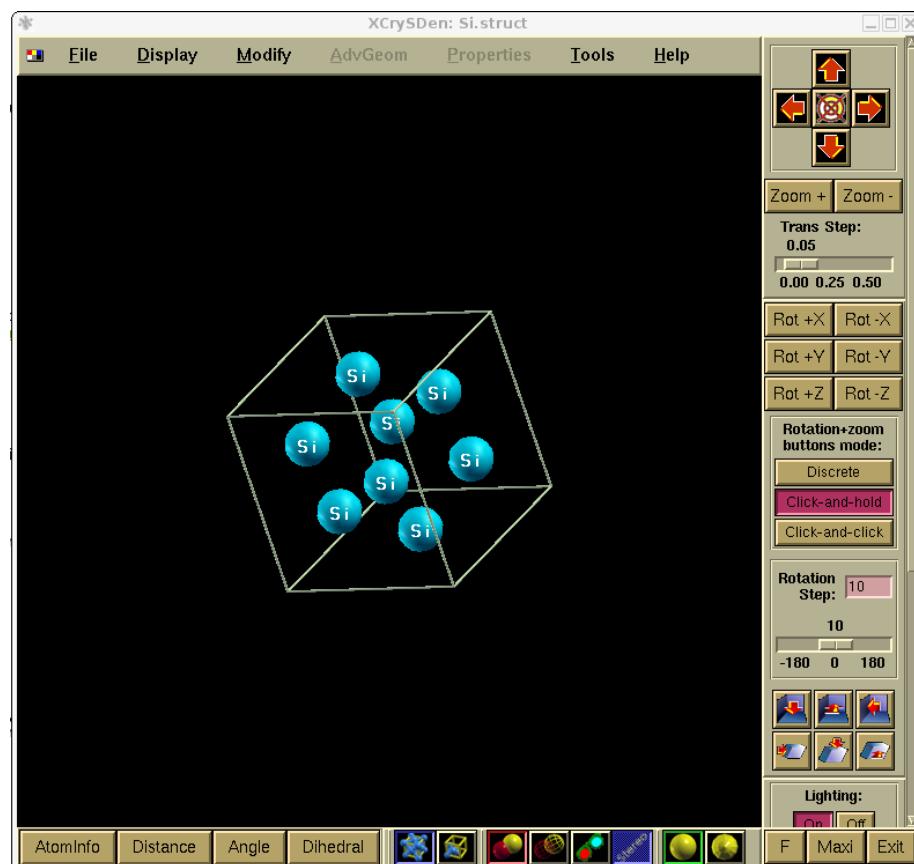
```
Si, expt. geometry
F LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 1
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
 10.263000 10.263000 10.263000 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.12500000 Y=0.12500000 Z=0.12500000
      MULT= 2           ISPLIT= 8
ATOM -1:X= 0.87500000 Y=0.87500000 Z=0.87500000
Si      NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 2.2100 Z: 14.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                  0.0000000 1.0000000 0.0000000
                  0.0000000 0.0000000 1.0000000
0      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
```

- Parámetros de red, red de Bravais y posiciones atómicas.
- Radios de *muffin*.
- Características de la rejilla radial atómica ($u_l(r)$, $\rho_{LM}(r)$, ...).
- Matrices de rotación atómicas.
- Operaciones de simetría: se escriben automáticamente durante la inicialización.

Silicio: visualización con XCrysDen

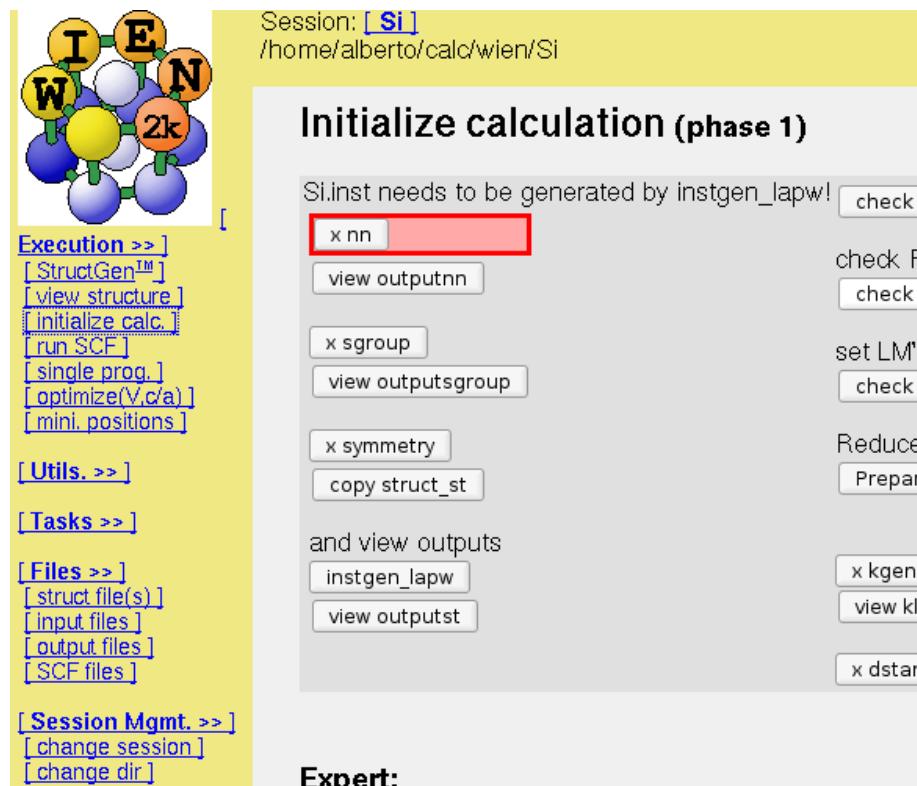
XCrysDen (A. Kokalj y M. Causa, *J. Mol. Graphics Modell.*, **17** (1999) 176–179) es un programa de visualización que permite verificar la geometría introducida. Se distribuye libremente (GPL) a través de la página web

<http://www.xcrysden.org/>.



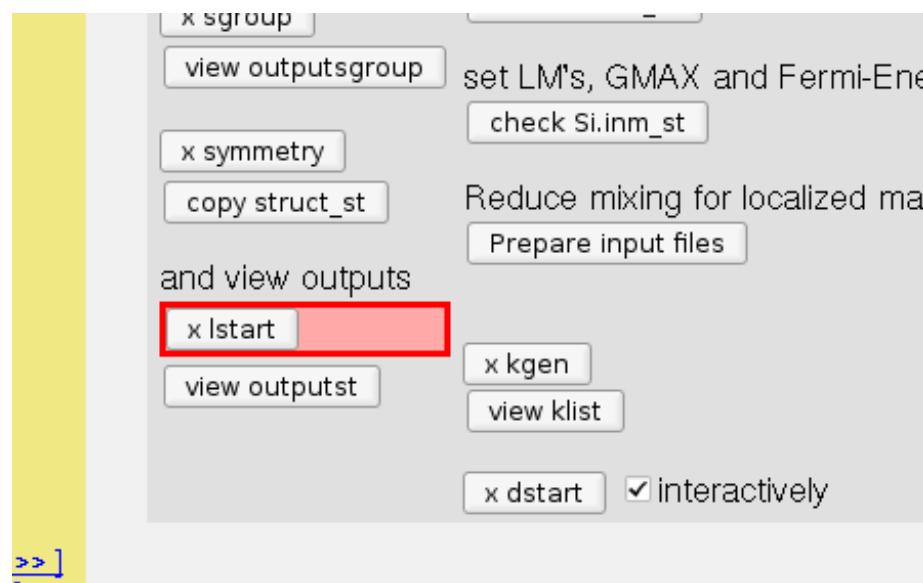
- Además de representar interactivamente la estructura, permite calcular densidades electrónicas, superficies de Fermi, etc.
- Además de WIEN2k, puede representar estructuras calculadas con otros códigos: crystal, PWscf, ...
- En WIEN2k, permite generar visualmente caminos en la 1BZ para diagramas de estructuras de bandas.

Silicio: inicialización – simetría de la celda



- **nn:** calcula las distancias entre vecinos. Permite comprobar que no existen colisiones entre esferas de *muffin*.
- **sgroup:** encuentra el grupo puntual y cualquier posible grupo espacial mas favorable para el calculo. Genera un nuevo *struct* que se puede utilizar opcionalmente.
- **symmetry:** genera las operaciones de simetria del grupo espacial, las matrices de rotacion atomicas y los terminos de la expansion *LM* de la densidad y el potencial.

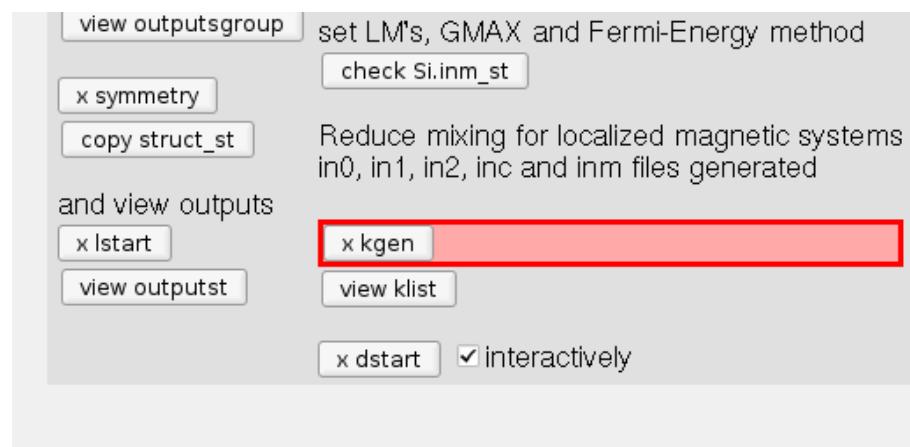
Silicio: inicialización – la densidad inicial



$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{LM} \rho_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

- **Istart:** calcula las densidades atomicas relativistas resolviendo las ecs. Dirac-Fock atomicas. Input: potencial xc y energia core-valencia.
- Potenciales xc estables: LDA, GGA-PBE96, GGA-WC06 (muchos mas experimentales).
- Separacion del core y valencia: leaking del core.
- **dstart:** construye la densidad inicial como superposicion de densidades atomicas. Parametro gmax, relacionado con la expresion de la densidad en WIEN2k.

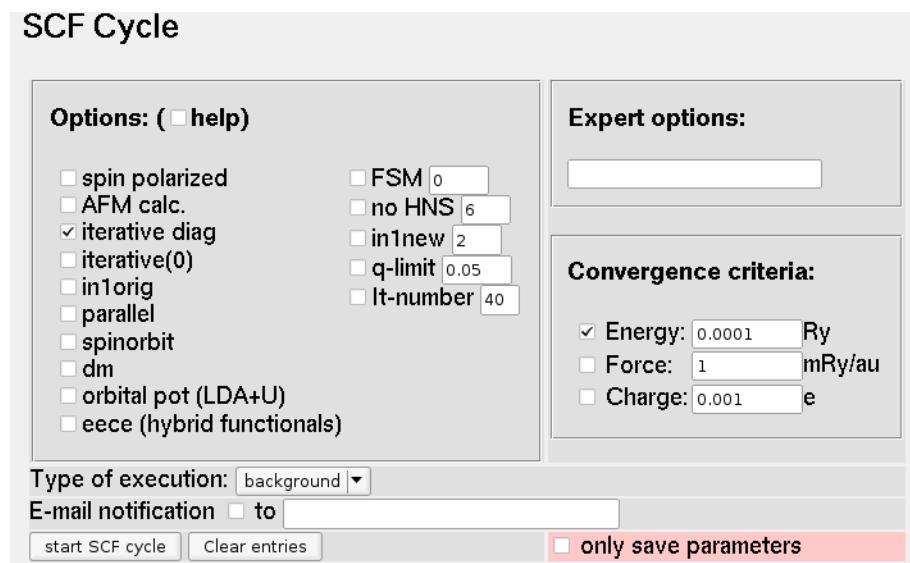
Silicio: inicialización – la lista de puntos k



- **kgen:** genera la lista de puntos k . Hay dos opciones: dar el número completo de puntos k en la 1BZ o introducir manualmente las dimensiones de la rejilla. El archivo **klist** contiene las dimensiones de la rejilla y el número de puntos k en la zona irreducible. La rejilla puede ser desplazada del origen.

Silicio: parámetros del SCF

En el SCF más sencillo, 5 programas se ejecutan cíclicamente:



- **lapw0:** calcula el potencial total a partir de la densidad.
- **lapw1:** diagonaliza la matriz del hamiltoniano y encuentra los valores y vectores propios.
- **lapw2:** construye la densidad de valencia a partir de los vectores propios.
- **lcore:** calcula los estados y la densidad de core.
- **mixer:** mezcla la nueva densidad con las densidades anteriores.

Silicio: parámetros del SCF

Input de lapw0 (in0):

```

TOT 13 (5...CA-LDA, 13...PBE-GGA, 11...WC-GGA)
NR2V IFFT (R2V)
 40 40 40 2.00 min IFFT-parameters, enhancement factor

```

Input de lapw1 (in1):

```

WFFIL (WFPRI, SUPWF)
 7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
 0.30 2 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
 0 0.30 0.000 CONT 1
 1 0.30 0.000 CONT 1
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.0 7 emin/emax/nband #red

```

Input de lapw2 (in2):

```

TOT (TOT,FOR,QLT,EFG,FERMI)
 -9.0 8.0 0.50 0.05 EMIN, NE, ESEPERMIN, ESEPER0
TETRA 0.000 (GAUSS,ROOT,TEMP,TETRA,ALL eval)
 0 0 4 0 4 4 6 0 6 4 -3 2
 12.00 GMAX
NOFILE FILE/NOFILE write recprlist

```

Input de mixer (inm):

```

MSEC1 0.0 YES (BROYD/PRATT, extra charge (+1 for additional e), norm)
 0.20 mixing FACTOR for BROYD/PRATT scheme
 1.00 1.00 PW and CLM-scaling factors
 9999 8 idum, HISTORY

```

Seguimiento del SCF: dayfile

```

> lapw0 (06:57:29) 4.408u 0.092s 0:04.51 99.5% 0+0k 0+264io 0pf+0w
moving Si.vector to Si.vector.old
> lapw1 -it (06:57:34) 1.484u 0.468s 0:01.96 98.9% 0+0k 0+2072io 0pf+0w
> lapw2 (06:57:36) 1.608u 0.112s 0:01.71 100.0% 0+0k 0+272io 0pf+0w
> lcore (06:57:38) 0.012u 0.020s 0:00.03 100.0% 0+0k 0+392io 0pf+0w
> mixer (06:57:38) 0.020u 0.020s 0:00.04 100.0% 0+0k 0+376io 0pf+0w
:ENERGY convergence: 0 0.0001 .000254500000000000
:CHARGE convergence: 0 0.0000 .0031982
ec cc and fc_conv 0 1 1

cycle 7 (lun dic 21 06:57:38 CET 2009) (34/93 to go)

> lapw0 (06:57:38) 4.480u 0.068s 0:04.56 99.5% 0+0k 0+256io 0pf+0w
moving Si.vector to Si.vector.old
> lapw1 -it (06:57:43) 1.764u 0.448s 0:02.26 97.3% 0+0k 0+2064io 0pf+0w
> lapw2 (06:57:45) 1.632u 0.100s 0:01.73 100.0% 0+0k 0+264io 0pf+0w
> lcore (06:57:47) 0.024u 0.008s 0:00.03 66.6% 0+0k 0+392io 0pf+0w
> mixer (06:57:47) 0.028u 0.016s 0:00.04 75.0% 0+0k 0+384io 0pf+0w
:ENERGY convergence: 1 0.0001 .000054000000000000
:CHARGE convergence: 0 0.0000 .0007682
ec cc and fc_conv 1 1 1

> stop

```

Output del SCF: scf

```

:CHARG: CLM CHARGE TOTAL 0.81718 DISTAN 0.115D-01 %
:REDUction and DMIX in Broyd: 1.0985 0.2000
:INFO : Block 1 0.124D+01
:INFO : Block 2 0.861D+00
:INFO : Dynamic rescale 0.144D+01
:INFO : Number of Memory Steps 6 Skipping 0
:INFO : Reduction 0.4826 Expected 0.1808 Next 0.3824 All 0.2120
:INFO : Bounds 0.400D+00 0.200D+00 0.262D+00 0.200D+00
:DIRM : MEMORY 6/8 RESCALE 1.437 RED 0.483 PRED 0.181 NEXT 0.382
:INFO : DMIXM and Projections 0.200D+00 0.382D+00
:DIRP : |BROYD|= 0.398D-02 |PRATT|= 0.101D-02 ANGLE= 4.0 DEGREES
:DIRB : |BROYD|= 0.662D-02 |PRATT|= 0.163D-02 ANGLE= 15.0 DEGREES
MSEC1 MIXING SCHEME WITH 0.200

CHARGES OF MIXED CHARGE DENSITY
:CTO : TOTAL INTERSTITIAL CHARGE= 3.3307892
:CT0001: TOTAL CHARGE IN SPHERE 1 = 12.3346054

:NEC03: NUCLEAR AND ELECTRONIC CHARGE 28.00000 28.00000 1.00000

:ENE : ***** TOTAL ENERGY IN Ry = -1160.141399

```

Silicio: estructura de bandas

Band structure

Generate k-mesh using XCrysden (save klist as xcrysden.klist)

fcc [\[Brillouinzones from Bilbao Cryst Server\]](#)

xlapw1 -band Calculate Eigenvalues orb interactively

needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!

xirrep Calculate irreducible representations so interactively

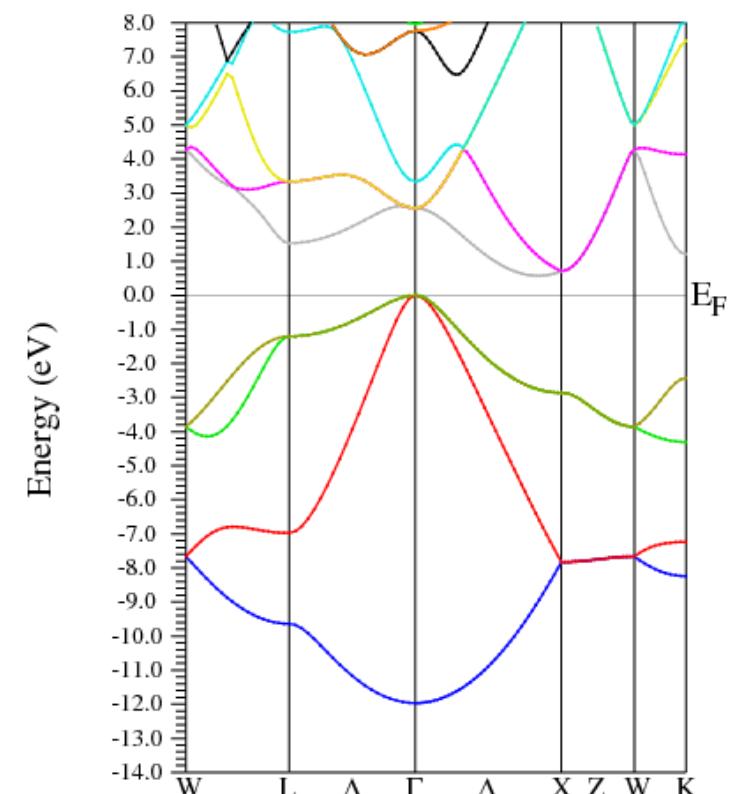
for band character plots only!

xlapw2 -band -qtl Calculate partial charges ("qtl"-file) so interactively

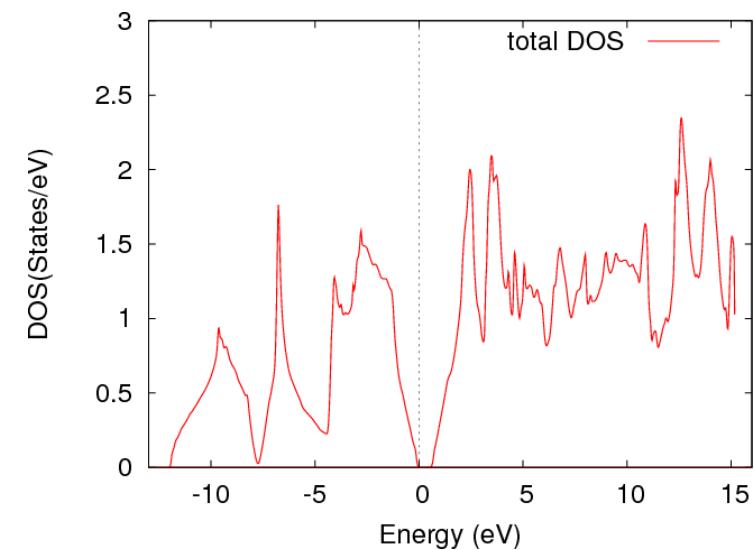
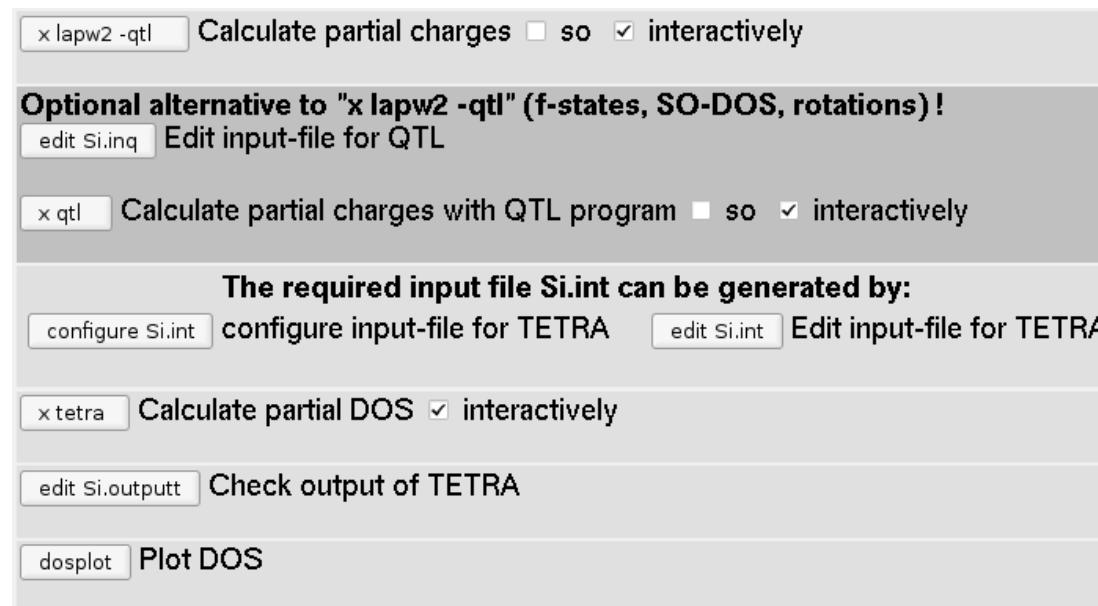
Insert correct EF

xspaghetti Calculate bandstructure so interactively

Plot bandstructure



Silicio: densidad de estados



Critic: análisis QTAIM de densidades en estado sólido.

Características de CRITIC

- Completa herramienta para el análisis de la densidad de WIEN2k: topología, integración, representaciones gráficas...
- Acepta densidades de diversos códigos de estados sólido además de WIEN2k.
- Trabaja con otros campos escalares: laplaciana, ELF, etc.

Input de CRITIC

```
crystal
  struct li.struct
    clm li.clmsum
endcrystal
iws 1
auto newton 1e-15
grdvec
  files 001-rho
  plane 0 0 0 1 0 0 0 1 0
  cpall
  rho log 101 101 30
endgrdvec
```

Runwien: una nueva interfaz para WIEN2k

Características de runwien

- Interfaz en modo texto para el código WIEN2k.
- Exploración de parámetros de cálculo y superficies de energía potencial.
- Nuevas capacidades: constantes elásticas,...
- Sencillo de utilizar y modificar.
- $\simeq 15000$ líneas AWK.
- Extensa documentación.
- Licencia GNU/GPL.

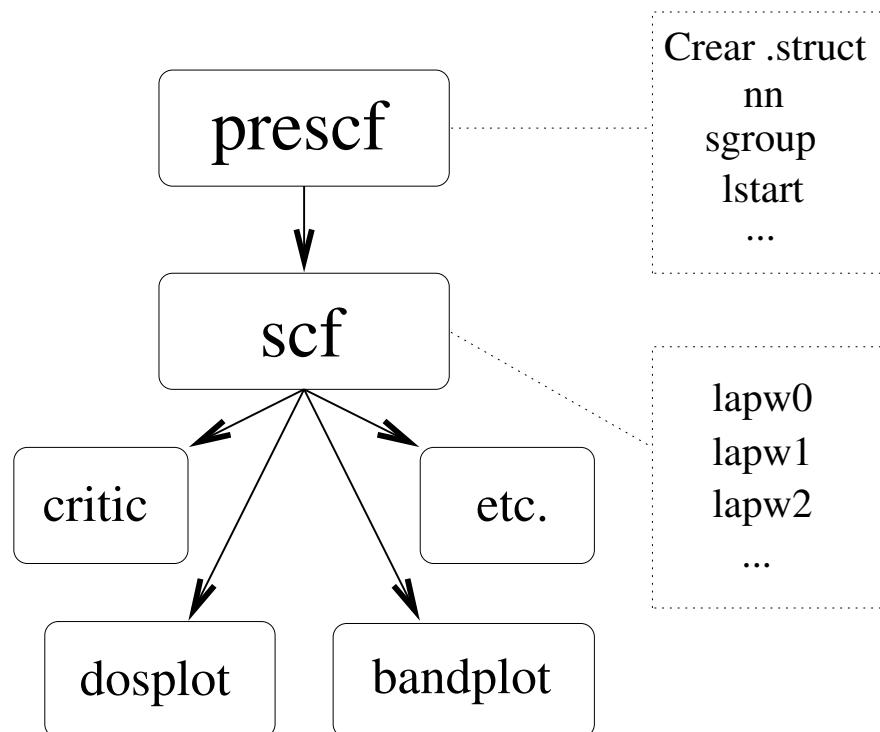
Etapas en WIEN2k

- **Pre-SCF:** simetría, tablas de vecinos, densidad inicial,...
- **SCF:** resolución iterativa de las ecuaciones de Kohn-Sham.
- **Post-SCF:** densidad de estados, diagrama de bandas,...

Complementa a w2web que es una interfaz sencilla pero poco eficaz en cálculos de producción.

Runwien: una nueva interfaz para WIEN2k

Ejecución de WIEN2k



runwien.awk, 5729 líneas de código y 49 scripts adicionales.

Entrada de runwien.awk

```

general
  lattice H
  equiv list Be
    0.6666667 0.3333333 0.75
    0.3333333 0.6666667 0.25
  end equiv list
  cell parameters 4.321\
    4.321 6.77 90 90 120
  rmt 1.55/1.75/0.10
  rkmax 7.0
  kpts 5000
end general
initialization
  xcpotential ggape96
  ecoreval -10.0
end initialization
prescf default
scf default
bandplot default
critic
  newton 1e-15
  noiws 4
end critic
synopsis default
  
```

Bibliografía

- Guía de usuario de WIEN2k, lista de correo y FAQ, en la página web del programa, <http://www.wien2k.at/>.
- S. Cottenier, DFT and the family of LAPW methods: a step by step introduction. Un breve texto de introducción a DFT y el método LAPW, que se puede encontrar en la misma página.
- K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Comp. Phys. Commun. **147** (2002) 71. El último artículo que describe el programa.
- J. C. Slater, Phys. Rev. **45** (1934) 794. El método APW original.

Bibliografía

- O. K. Andersen, **12** (1975) 3060 y D. D. Koeling, G. O. Arbman J. Phys. F **5** (1975) 2041. En estos dos trabajos se muestra cómo la linearización de las funciones de base APW permite utilizar una energía fija en las funciones de base, simplificando el SCF.
- E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun. **114** (2000) 15 y G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B **64** (2001) 195134. Descripción de la base APW+lo.
- D. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method*, Kluwer Academic Publishing (1994). Un libro que contiene detalles sobre la implementación actual del método LAPW.
- Una lista de artículos publicados que utilizan WIEN2k se puede encontrar en <http://www.wien2k.at/papers/index.html>.