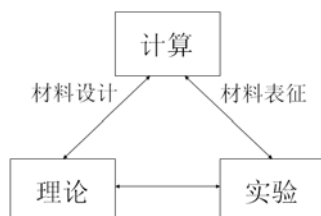


# 第一章 电子结构理论基础

由于计算能力较弱，早期的科学研究以理论和实验的互动为主，其中理论研究通常使用唯象理论。随着科技的发展，现在已经有可能完全从量子力学基本原理出发来计算体系的各种性质。这就使得计算成为一种重要的独立的科学研究手段，与理论和实验形成三足鼎立之势。



图示：新的科学研究范式

三者之间有紧密的联系：计算可以帮助理解实验结果，例如扫描隧道显微镜(STM)观测到的是局域态密度，要从中获得几何结构的信息，需要计算模拟来配合；计算也可以验证理论猜想，例如通过计算机实验来检验材料设计原理。我们希望通过科学计算获得理论设计与计算表征的能力。

体系的大多数性质都决定于它的电子结构，即电子的空间与能量分布。

## 1.1 基于波函数的量子化学方法

### 1.1.1 波恩-奥本海默(BO)近似

在原子中，原子核的质量比电子的质量大很多，运动也比电子慢得多。1 amu ( $^{12}\text{C}/12$ ) 是电子静止质量的 1822.83 倍。因此，通常在研究某一瞬间电子结构时可以忽略原子核的速度，假定它和原子核长期固定在某位置时的电子结构一样。这就是 BO 近似。其核心思想是把核的运动和电子的运动分开处理：处理电子运动时，认为核是固定不动的；处理核运动时，认为快速运动的电子建立一个平均化了的负电荷分布，核在电子的负电荷平均场中运动。

对于包含许多电子和原子核的体系，其定态薛定谔方程可写为：

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

其中

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{e^2 Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{r_{IJ}}$$

引入 BO 近似，对原子核和电子进行分离变量

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_N(\mathbf{R}) \cdot \psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

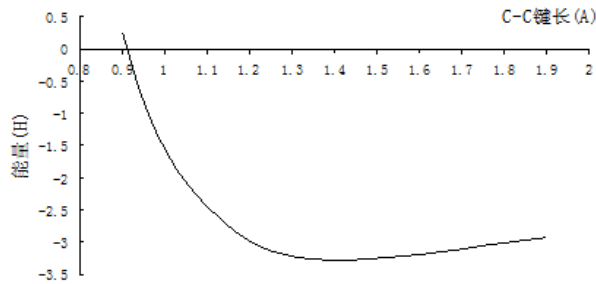
$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r})$$

其中  $\psi_N(\mathbf{R})$  是描写原子核状态的波函数，它只和所有核的位置有关；而  $\hat{H}_{el}(\mathbf{R})$  和

$\psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$  是描写电子状态的哈密顿量和波函数，以原子核位置为参数【输入参数：

POSCAR】。 $E(\mathbf{R})$  和原子核的位置有关，通常被称为势能面(PES)。

BO 近似又称为“绝热近似”，它认为电子总是不断地适应核位置的变化，或者说跟随着核且始终围绕着核来运动，运动过程中不会发生从一个势能面  $E_1$  至另一个势能面  $E_2$  的跃迁，即吸收或放出能量发生电子能级跃迁。



图示：石墨烯能量随 C-C 键长变化的势能面

### 1.1.2 单电子近似

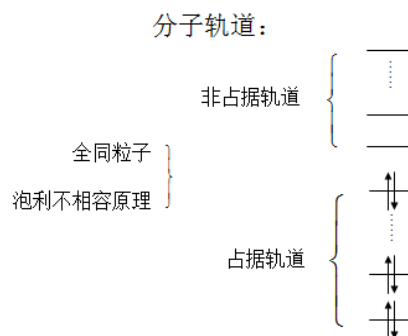
由于电子之间存在相互作用，所以当电子数较多时，即使在 BO 近似下薛定谔方程仍然很难求解，需要作进一步的简化。最粗糙的近似是假设电子之间没有任何相互作用。这样，体系的哈密顿算符简化为：

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

其中

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{r_{iI}}$$

于是，我们可以先只考虑体系中的某一个电子，其定态薛定谔方程为  $\hat{h}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ ，本征函数  $\varphi_i$  为单电子波函数，通常也称为分子轨道(MO)，本征值  $\varepsilon_i$  为对应的分子能级。下面的问题是怎么从单电子波函数写出总的多体波函数呢？



对无相互作用电子，考虑泡利不相容原理，体系的波函数及其对应的能量本征值为

$$\psi_{HP} = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$$

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$

这种由分子轨道直接相乘得到的多体波函数称为 **Hartree 积(HP)**。显然，它不满足电子（费米子）全同性所要求的波函数的反对称性。

为简单起见，先讨论无相互作用两电子体系

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

其中

$$\hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + v(\mathbf{r}_2)$$

假设  $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$ ,  $\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$  是两电子体系本征方程的解，则

$$\hat{P}_{12}[\varphi_a(1)\varphi_b(2)] = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \neq -\varphi_a(1)\varphi_b(2)$$

也是体系本征方程的解。这样，对应于同一个本征值，有两个线性独立的本征函数，但这两个本征函数都不满足反对称条件，为此作一线性组合，得：

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

为体系满足波函数反对称条件的解，用行列式的形式表示为

$$\psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) \end{vmatrix}$$

该行列式被称为 **Slater 行列式(SD)**。对于由 **N** 个电子组成的全同粒子体系，可以将上述结果进行直接推广，相应的定态波函数为

$$\psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = |\varphi_1, \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

上式的反对称性是很明显的，因为任意两个粒子坐标的互换，相当于行列式中相应的两列元素的互换，将改变行列式的符号。同时，若有两个或两个以上单粒子波函数相等，则  $\psi_{SD} = 0$ ，意味着这样的状态是不存在的，这就是 **Pauli 不相容原理**。

### 1.1.3 平均场近似与 Hatree-Fock 自洽场

单电子近似并不意味着需要完全忽略电子间的相互作用。比如，在考虑单电子问题时，我们可以将体系中其他电子的作用近似看成一个平均场，并假设该场不随时间而改变。平均场近似下的单电子哈密顿算符可以通过对能量( $\hat{H}_{el}$  在多体波函数下的期望值)变分得到。对

HP 多体波函数，我们有

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{r_{iI}} + v_i$$

其中

$$v_i = \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j$$

$$\rho_j = |\varphi_j|^2 e$$

因为在求平均场时其他电子的坐标都是积分变量，所以  $\hat{h}_i$  仅与第  $i$  个电子的坐标有关。对这种采用 HP 多体波函数的平均场近似，体系的总能量是

$$E^{HP} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\varphi_i|^2 |\varphi_j|^2 e^2}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

其中第二项为重复计数修正。

我们看到，在平均场近似中，需要求解单电子本征方程才能得到体系的解，但要求解单电子方程又必须知道各个轨道的电荷分布。这看起来自相矛盾。在实际操作中我们可以从  $N$  个初始单粒子波函数  $\varphi_i^{(0)}$  出发，建立相应的  $\hat{h}_i^{(0)}$ ，然后通过解单电子本征方程，得到一组新的分子轨道  $\varphi_i^{(1)}$ ，再用这组  $\varphi_i^{(1)}$  来建立新的  $\hat{h}_i^{(1)}$ ，重复这个过程，直到最后得到的  $\varphi_i^{(n)}$  与上一步的  $\varphi_i^{(n-1)}$  相等或近似相等。这样一个过程称为自洽场(SCF)方法【[输入参数：EDIFF](#)】。

Fock 建议将 Hartree-SCF 过程推广到采用 Slater 行列式作为多体波函数的情形。对两电子体系的电子库仑相互作用算符，我们有【[作业](#)】

$$\int \psi_{SD} \frac{1}{r_{12}} \psi_{SD} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{ab} - K_{ab}$$

其中

$$J_{ab} = \int \psi_{HP} \frac{1}{r_{12}} \psi_{HP} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \varphi_a^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b^2(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K_{ab} = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

分别代表电子间的库仑排斥能和交换能。交换能  $K_{ab}$  是采用 Slater 行列式以后比 HP 多出来的同自旋电子间的一种相互作用。Roothaan 提出可以基组表象来建立了 HF-SCF 的矩阵代数。如果将分子轨道写成一些基函数的线性组合，则单电子哈密顿量在这组基组下可以表示为一个矩阵。常用的基组有原子轨道和平面波。对闭壳层体系，最后可以得到久期方程

$\det(F-ES)=0$ ，其中单电子哈密顿量  $\hat{f}$  通常被称为 Fock 算符，其矩阵元为

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \mu \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right| \nu \right\rangle - \sum_I Z_I \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_I} \right| \nu \right\rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

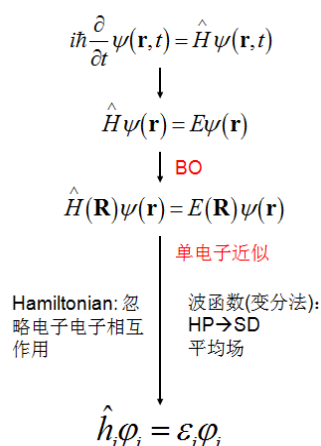
其中

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} a_{\lambda i} a_{\sigma i}$$

由于 Fock 矩阵的表达式中包含密度矩阵，我们需要自洽求解。

至此，我们通过如下步骤得到了作为量子化学基础的 Hartree-Fock 理论。



### 1.1.4 电子关联与 post-HF 方法

HF 理论采用单行列式多体波函数，它假定一个电子在由原子核和其它电子形成的平均势场中独立运动，没有考虑电子间的瞬时相关作用，也就是电子关联。但是，HF 理论中采用的 Slater 行列式波函数满足 Pauli 不相容原理，所以它在一定程度上包含了同自旋电子的关联作用，这部分电子关联被单独命名为交换相互作用。所以，通常所说电子关联能是指精确的基态能量与 HF 能量之差： $E_{corr} = E - E_{HF}$ 。

关联能一般只占体系电子总能量的 0.3~2%，但是它可以与化学反应的反应热或者活化能相当甚至更大。一般说来，化学反应途径上电子关联程度不同。所以，在考虑化学反应和电子激发等问题时电子关联十分重要。由电子瞬时作用产生的电子关联称为动态关联。此外，还有非动态关联，它指体系几个对称性相同的电子组态函数（单行列式）接近简并时导致 HF 方法给出很大的误差。常用的电子关联计算方法【输入参数：计算方法】有

组态相互作用（CI）：Configuration Interaction

耦合簇方法（CC）：Coupled-cluster method

多体微扰理论（MPx）：Moller-Plesset perturbation theory

密度泛函理论（DFT）：Density function theory

前面三种都是以 HF 的为基础，经常被称为 post-HF 方法。而 DFT 基于完全不同的思路，将在下一节中专门介绍。

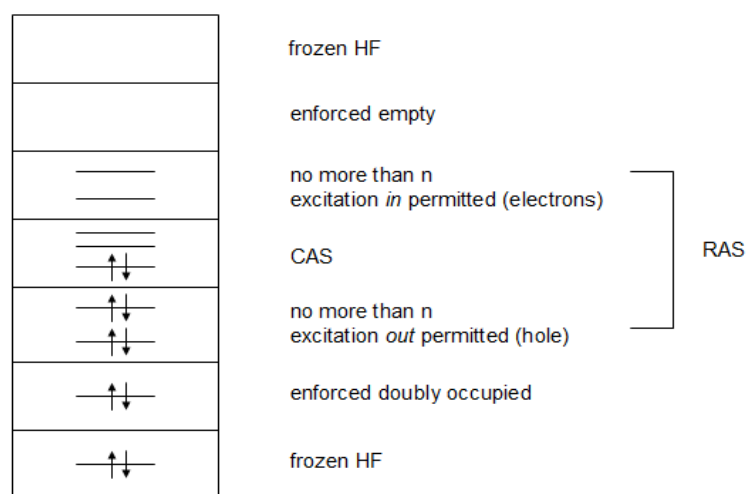
#### 1. CI 理论

可以通过引入激发组态来考虑电子关联

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \sum_a \sum_i^{vir} \sum_{occ} C_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{a<b} \sum_{i<j}^{vir} \sum_{occ} C_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots$$

一般用 S, D, T, Q 等字母来表示从低到高的激发组态，其中最简单的情况是只引入单激发组态(CIS)。CIS 可用来计算激发能，但对基态能量没有修正【作业】。最复杂的情况是考虑所有激发组态，即 Full CI，它是特定基组下的精度极限，一般只能处理非常小的体系。

考虑到精度与计算量的平衡，一种有效的方法是将分子轨道分为不同的类型。对最重要的分子轨道，如 Fermi 能级附近的轨道，考虑所有可能的电子组态。这些轨道组成空间称为全活性空间(CAS)。对次要的轨道，考虑一定限制条件下的可能的电子组态(RAS)。在确定需要考虑的电子组态以后，通常在优化 CI 组态系数的同时优化单粒子轨道，即进行有多个组态的自洽场(MCSCF)。



在 MCSCF 的基础上还可以再做 CI。这时，CI 不以 HF 单行列式为基础。而是由 MCSCF 计算的波函数中选择组合系数较大的组态作为参考组态，从这些参考组态的占据轨道上移动电子到虚轨道上去，产生新的激发组态函数。由于有多个参考组态，这种方法称为 MRCI。

## 2. Coupled-Cluster 方法

耦合簇理论是目前最流行的包含电子关联效应的量子化学方法之一。耦合簇理论通过对波函数施加一个如下的 ansatz 来改进对体系的解：

$$\psi_{cc} = e^{\hat{T}} \psi_{HF}$$

其中  $\hat{T}$  为簇算符。如果将  $\hat{T}$  写成

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

其中  $\hat{T}_2 \psi_{HF} = \sum_{i<j} \sum_{a<b}^{occ} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab}$ ，则 Full CI 可以表示为： $\psi = (1 + \hat{T}) \psi_{HF}$ 。

$$\text{CCD: } \psi_{CCD} = (1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2^3}{3!} + \dots) \psi_{HF}$$

对有限大小的 Fermion 体系, 簇算符泰勒级数的长度是有限的。由于簇算符是取幂的, 簇算符中的一个单激发算符同时也激发其它的高阶态。

### 3. MP 微扰方法

CI 理论基于量子力学的变分原理, 将试探波函数写成不同电子组态的线性组合。量子力学中另外一种常用的方法是微扰论。Muller 和 Plesset 提出了一种以 HF 波函数为零阶波函数的微扰方法, 称为 MP 微扰理论。多体微扰哈密顿量为的一般形式为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

其中, 零阶哈密顿量为单电子 Fock 算符之和

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{f}_i$$

$$\psi^{(0)} = \psi_{HF}$$

$$\hat{V} = \sum_{j>i}^{occ} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i,j}^{occ} (\hat{J}_{ij} - \frac{1}{2} \hat{K}_{ij})$$

可以证明, HF 能量就是一阶 MP 微扰修正后的能量【作业】。同 CI 方法比, 用小基组进行 MP 方法计算并没有什么实用价值。经验表明, 选择大基组低级别的 MP 计算结果比选择小基组高级别的 MP 方法好。最常用的 MP 方法为 MP2。

与 MRCI 类似, 我们同样可以在 MCSCF 的基础上再做微扰修正。最常用的是 CASPT2, 其零阶波函数即为 CASSCF 得到的波函数。

对上面提到的 Post-HF 量子化学方法, 一个计算精度的粗略排序为: HF<MP2~MP3~CCD<CISD<CCSD<MP4<CCSD(T)。另外, 高精度量子化学计算还有 G2、G3 序列, 其思想为借助误差抵消提高精度。【调研: Post-HF 的最新进展】

## 1.2 密度泛函理论 (DFT)

传统量子力学范式: 外势  $v(\mathbf{r}) \rightarrow$  多体波函数  $\psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \rightarrow$  可观测的物理量(observables)。

电荷密度也是一个可观测物理量, 可以写为:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$$

对单体算符我们有

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{o} | \psi \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \sum_i \hat{o}_i \psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= N \int \psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \hat{o}_1 \psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \int d\mathbf{r} \hat{o} n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

### 1.2.1 Hohenberg-Kohn 定理<sup>[1]</sup>: 多体理论

定理一: 全同费米子系统非简并基态的密度  $n$  唯一地决定了外势。这样我们得到新的范式:  $n(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}) \rightarrow$  observables

证明: 假设两个外势  $v_a$ 、 $v_b$ , 两者确定同一个电子几率密度  $n^0$ , 则:

<sup>1</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864

$$\begin{aligned}
E_a^0 &< \langle \psi_b^0 | \hat{H}_a | \psi_b^0 \rangle \\
&= \langle \psi_b^0 | \hat{H}_a - \hat{H}_b + \hat{H}_b | \psi_b^0 \rangle \\
&= \langle \psi_b^0 | \hat{v}_a - \hat{v}_b | \psi_b^0 \rangle + E_b^0
\end{aligned}$$

由于  $v_a$  和  $v_b$  为单粒子算符， 所以

$$E_a^o < \int d\mathbf{r} [v_a - v_b] n^0(\mathbf{r}) + E_b^0$$

同样有

$$E_b^o < \int d\mathbf{r} [v_b - v_a] n^0(\mathbf{r}) + E_a^0$$

两不等式相加：

$$E_a^0 + E_b^0 < E_a^0 + E_b^0$$

故外势、电子几率密度之间存在一一对应关系，即  $n$  可作为体系的基本量。

定理二：给定外势  $v$ ，存在  $F[n]$  定义在所有非简并基态密度  $n$  上，使得能量泛函

$$E_v[n] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n]$$

当  $n = n_0$ ，即取基态电子密度时，能量取得唯一的最小值。

证明：（Levi 方法，分两步走）

$$\begin{aligned}
E &= \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{\psi} \min_n \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
&= \min_n [\min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})] \\
&= \min_n \{ F[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \}
\end{aligned}$$

### 1.2.2 Kohn-Sham 方程<sup>[2]</sup>：有效单体理论

Levi 泛函可写成动能和势能两部分：

$$F[n] = T[n] + U[n]$$

动能的主要部分可以通过参考具有相同密度的假想的无相互作用体系得到：

$$T_S[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})$$

$U[n]$  的主要部分为：

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$E_{XC} = E_{tot} - T_S - V - U_H = (T - T_S) + (U - U_H)$$

如果将电子几率密度表示为：

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

<sup>2</sup> W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.



通过变分法可得到如下单电子方程：【作业】

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r})\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

需要注意 DFT 引入的“单电子”近似和 HF 理论中的区别。在 DFT 中，KS 轨道的引入仅需要保证上面的电子密度表达式，并没有对应的多体波函数。在 HF 理论中，假定了 Slater 行列式形式的多体波函数，并在此基础上写出近似的总能量，再做变分；而 DFT 中用来变分的系统总能量原则上是严格的，所以，如果知道交换关联泛函的严格形式，DFT 也是严格的。这同时也意味着 KS 轨道并不是严格意义上的单电子轨道。虽然实际上 KS 轨道经常被用来作为近似的分子轨道，但是严格说来它除了计算电子几率密度外它没有其它物理意义，KS 轨道能量也不同于分子轨道能量。与 HF 比，DFT 对系统能量的计算精度大大提高，而计算量略有下降。

### 1.2.3 交换关联泛函【输入参数】

电子之间的交换项来自于 Pauli 不相容原理

$$E_X[n] = \langle \psi_n^{SD} | \hat{U} | \psi_n^{SD} \rangle - U_H[n]$$

$$\langle \psi_n^{SD} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_n^{SD} \rangle = T_S[n] + U_H[n] + E_X[n]$$

$$\begin{aligned} E_C[n] &= F[n] - (T_S[n] + U_H[n] + E_X[n]) \\ &= \langle \psi_n^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_n^{\min} \rangle - \langle \psi_n^{SD} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_n^{SD} \rangle \end{aligned}$$

显然， $E_C < 0$ 。对单电子体系，交换相关能的作用就是抵消非物理的 Hartree 项。交换相关能  $E_{XC}[n]$  的精确形式很难得到，在实际的密度泛函理论计算中通常应用各种近似形式。

a) 局域密度近似 (LDA)：如果电子几率密度是空间位置矢量的缓变函数，则交换相关能可以近似写为：

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n)$$

$\epsilon_{XC}(n)$  是每个电子在密度为  $n$  的均匀电子气中的交换能和关联能之和。由于有这样一个定义，不同 LDA 间大同小异。

$$E_X^{LDA} \propto \int d\mathbf{r} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})$$

如果考虑自旋不同的电子的密度  $n$  和轨道也不相同，相应的 LDA 就称为 LSDA 或者 LSD。

b) 梯度展开方法 (GEA)：实际体系中电子几率密度不可能像理想的自由电子气那样均匀分布。为了提高计算精度，一个最容易想到的办法是将交换相关能展开成密度梯度的多项式的形式：

$$E_X \propto \int d\mathbf{r} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) (1 + \mu s^2 + \dots)$$

其中约化的密度梯度  $s = \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}}$

c) GGA 与 meta-GGA：实践证明 GEA 的效果并不好，于是人们发展了广义梯度近似 (GGA)：

$$E_X \propto \int d\mathbf{r} f(n, \nabla n)$$

GGA 主要可以分成两个流派：以 Becke 为首的流派大量运用拟合的方法来提高泛函精度；以 Perdew 为首的流派主张尽量少引入拟合参数，通过渐进行为等物理限制来得到较好的泛函形式。常用的 GGA 泛函有 PBE<sup>[3]</sup>等。除了密度梯度以外，在泛函中包含其他自变量（如动能密度）而得到的泛函称为 meta-GGA 泛函。需要注意的是，如果交换关联能量泛函显式包含轨道时，我们无法直接计算泛函微分  $v_{XC} = \delta E_{XC} / \delta n$ ，通常需要一种非直接的方法来求泛函极值。

d) 杂化密度泛函。HF 理论包含精确的交换作用能。因此，在 DFT 混合部分 HF 交换可能有助于提高精度。通常，从 KS 轨道得到的 HF 交换被另外称为精确交换。最简单的杂化泛函可以写成：

$$E_{XC} = aE_X^{exact} + (1-a)E_X^{GGA} + E_c^{GGA}$$

一个比较实用的杂化泛函是 B3LYP<sup>[4]</sup>：

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{exact} + (1-a_0) E_X^{slater} + a_X E_X^B + a_c E_C^{VWN} + (1-a_c) E_C^{LYP}$$

杂化密度泛函在分子体系被广泛应用，但较少应用到固体体系，因为固态计算中流行的平面波基组方法实现精确交换的效率太低。

e) SIC：如果只有一个电子，我们应该有  $E_c[n] = 0$ ， $E_X[n] = -E_H[n]$ 。但是，通常的交换关联泛函并不满足上述条件。可以构造如下的自相互作用修正的泛函：

$$E_{XC}^{SIC}[n] = E_{XC}[n] - \sum_i^N (E_H[n_i] + E_{XC}[n_i])$$

f) DFT+U：对强关联体系，通常的交换关联泛函低估  $d$  电子的局域性，这时可以通过加入一个唯象的 Hubbard 模型 on-site 库仑排斥项来修正。这等效于加上一个惩罚函数使密度矩阵幂等

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + U^{eff} \sum_{\sigma} \left( \sum_{m_i} n_{m_i m_i}^{\sigma} - \sum_{m_1 m_2} n_{m_1 m_2}^{\sigma} n_{m_2 m_1}^{\sigma} \right)$$

【调研：exchange-correlation 泛函的最新进展】

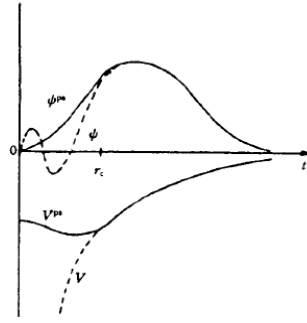
### 1.3 赝势（Pseudo potential）

Two facts about atom electronic structure: 1. 因为芯电子更靠近原子核，原子形成分子与固体时，芯电子基本保持不变（容易通过对分子的全电子计算验证）；2. 泡利不相容原理→原子轨道相互正交→价电子态快速振荡。

The idea of Psp: 构造 Psp 【输入参数：POTCAR】使其对赝波函数的散射性质与原子核及芯电子对价波函数的散射性质相同。赝波函数通常变化缓慢，少了剧烈振荡允许只以相对较少的基组函数（例如平面波）来展开。没有节点的（径向）波函数也意味着没有比它本征值更低的量子态来与它正交，求解内层电子的需要也就自动消失了。

<sup>3</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

<sup>4</sup> P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.



### 1.3.1 模守恒赝势 (NCPP)

NCPP 的一般构造方法分为如下几步:

1. 原子全电子计算, 考虑到球对称性  $\varphi(\mathbf{r}) = [u_l(r)/r]Y_{lm}$ , 只需考虑径向部分;
2. 构造赝价波函数  $\varphi^{ps}(\mathbf{r})$ ;
3. 反演得到总的赝势

$$v_l^{tot}(r) = \varepsilon_l - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\frac{d^2}{dr^2} u_l^{ps}(r)}{u_l^{ps}(r)} \right]$$

4. 去屏蔽: 去掉价电子的静电与交换关联的贡献。

从第 3 步可以看出, 对不同的  $l$  需要不同的赝势:  $\hat{v}^{ps} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_l(r) \langle Y_{lm}|$

构造赝波函数通常需满足如下条件:

1. 光滑, 无节点。
2. 对某种典型的电子组态, 赝本征值与真实本征值相等。
3. 真实波函数与赝波函数在芯半径  $r_c$  外相等。
4. 在芯半径内与真实波函数不同但电荷密度积分相同 (norm conserving)。

由 2, 3 可知赝势在芯半径外等于真实势。芯半径的选择基于如下考虑: Big enough to make soft Psp; Small enough to keep good transferability; Not too small to be very close to the outmost radial node。除了这些构造赝波函数需要满足的基本条件外, 对某些特定的赝势构造方案还需通过一些附加的条件确定赝波函数。例如, Troullier-Martines(TM) 赝势<sup>[5]</sup>的赝波函数径向部分定义为

$$R_l^{ps} = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & r > r_c^l \\ r^l e^{p(r)} & r < r_c^l \end{cases}$$

其中  $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + \dots + c_{12} r^{12}$ 。确定所有的系数需增加截断半径处的高阶连续性和屏蔽的赝势在原点处曲率为零等条件。

总的赝势包含了其他价电子的贡献, 必须去掉, 得到只含有原子核与内层电子作用的离

<sup>5</sup> N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993

子赝势，这就叫做去屏蔽：  $v_l^{PS} = v_l^{tot} - v^H[\rho_0^{PS}] - v^{xc}[\rho_0^{PS}]$ ，其中  $\rho_0$  指价电子的电荷密度。

注意  $v^{xc}[\rho] = v^{xc}[\rho^{core} + \rho_0^{PS}]$ ，而它并不等于  $v^{xc}[\rho^{core}] + v^{xc}[\rho_0]$ 。这是因为  $v^{xc}[\rho]$  并不是

$\rho$  的线性函数。所以，严格说来需要做 Core Correction:  $v^{xc}[\rho_0^{PS}] \rightarrow v^{xc}[\rho^{core} + \rho_0^{PS}]$ 。为

减少计算量，可以做 Partial core Correction

$$\tilde{\rho}_o^{core}(r) = \begin{cases} \rho_o^{core}(r) & r \geq r^{nlc} \\ c_o + \sum_{i=3}^l c_i r^i & r \leq r^{nlc} \end{cases}$$

其中， $r^{nlc}$  通常选核密度降低于价电子密度的点。

在使用前，通常需要对赝势的可移植性进行测试。一个通常考察的量是径向波函数的对数微分在一个大于芯半径的点（通常选取 Wigner-Seitz 半径）上参考能量附近的值。模守恒条件保证了对数微分对能量的导数在参考能量处相等【作业】。另外，可以对比不同电子组态下，总能和本征能量在全电子计算和使用赝势情况下的差别。

### 1.3.2 Kleinman-Bylander 近似形式<sup>[6]</sup>:

前面已经提到过，ab initio 赝势会让不同的角动量感受到不同的位势，因此整个原子的赝势是利用角动量投影算符来展开，即

$$\hat{v}^{PS} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_l(r) \langle Y_{lm}|$$

每一个  $v_l(r)$  在较远处都是  $Z/r$ ，因此在表示算符  $\hat{v}^{PS}(r)$  时总是先可以从赝势中提出一个与角动量无关的局域（Local）位势  $v_{loc}(r)$ ，在远处为库仑势  $Z/r$ （ $Z$  为价电子数）。这样，赝势可分为 local 与 non-local 两部分：

$$v_l(r) = v_{loc}(r) + \delta v_l(r)$$

利用  $v_{loc}(r)$  的局域性：

$$\sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_l(r) \langle Y_{lm}| \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_l(r) \langle Y_{lm}| = v_{loc}(r) \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| = v_{loc}(r)$$

$\hat{v}^{PS}$  可写成：

$$\hat{v}^{PS} = v_{loc}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta v_l(r) \langle Y_{lm}|$$

上式中的赝势被称为半局域（semi-local）的赝势，这是因为它在径向的部分是局域的而在角度的部分却不是。 $|Y_{lm}\rangle \delta v_l(r) \langle Y_{lm}|$  对一对平面波的积分正比于

$$\int j_l(kr) \delta v_l(r) j_l(k'r) r^2 dr P_l(\cos \theta_{kk'})$$

为了减少计算量，Kleinman 及 Bylander 把 non-local 部分写成可分离的形式：

$$\sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta v_l(r) \langle Y_{lm}| = \sum_{lm} |\chi_{lm}^{KB}\rangle E_l^{KB} \langle \chi_{lm}^{KB}|$$

并且保证新的非局域赝势和原来的半局域赝势作用在赝波函数上结果一样。这样，相应的积

<sup>6</sup> L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1425.

分正比于

$$\int j(kr)\chi(r)r^2dr \int j_l(k'r)\chi(r)r^2dr P_l(\cos\theta_{kk'})$$

被分解为两个积分之积。因此，对  $N$  维平面波基组  $\{|G\rangle\}$ ，所需的积分数目由约  $N(N+1)/2$  个  $\langle G_i | \hat{v}^{sl} | G_j \rangle$  变为  $N$  个  $\langle G_i | \chi_{lm}^{KB} \rangle$ 。KB 赝势最大的缺点是它的形式不再保证微分方程解里“朗氏根(Wronskian)”的性质，对于一个给定的量子数  $l$ ，有可能存在一个有节点的波函数比零节点的波函数能量还低。因而，这就允许了 ghost state 的产生。所幸的是可以通过一个简单的判据判断 ghost state 是否存在[PRB 1990, 41, 12264]，并通过参数的调控来加以避免的。不管怎样，使用前对赝势的仔细测试是非常重要的。

### 1.3.3.超软赝势（USPP）与投影缀加波（PAW）方法

对任意参考能量，非局域赝势可以写成  $v_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\varphi_i^{ps}\rangle}$ ，其中辅助局域波函数

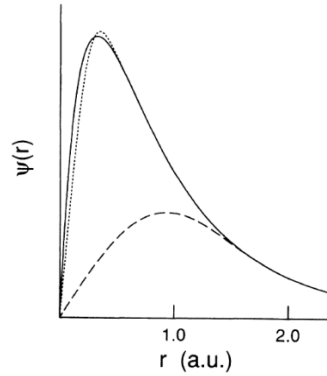
$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - v_{loc})|\varphi_i^{ps}\rangle$ 。推广到多个参考能量，可定义

$$B_{ij} = \langle\phi_i|\chi_j\rangle, |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, v_{NL} = \sum_{ij} B_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

容易验证

$$(T + v_{loc} + v_{NL})|\varphi_i^{ps}\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i^{ps}\rangle$$

且当模守恒条件  $Q_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle_R - \langle\varphi_i^{ps}|\varphi_j^{ps}\rangle_R = 0$  成立时， $B_{ij}$  和  $v_{NL}$  是厄米的。



图：氧原子 2p 径向波函数（实线）、模守恒赝波函数（点线）、超软赝波函数（划线）。

摘自[Phys. Rev. B 1990, 41, 7892]

由于模守恒条件的限制，NCP 对第一周期元素和过渡金属元素并不能显著降低计算量。于是，人们提出了不遵循模守恒条件的超软赝势<sup>[7]</sup>。这时，需要定义

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

$$v_{NL} = \sum_{ij} (B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}) |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

<sup>7</sup> D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 1990, 41, 7892

这样，我们有  $\langle \varphi_i^{ps} | S | \varphi_j^{ps} \rangle_R = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle_R$ ，且

$$(T + v_{loc} + v_{NL}) | \varphi_i^{ps} \rangle = \varepsilon_i S | \varphi_i^{ps} \rangle$$

在 USPP 中，最后的电荷密度表达式与  $Q$  以及  $|\beta\rangle$  有关。

1994 年 Blöchl 提出 PAW(Projector augmented wave)方法<sup>[8]</sup>，将全电子波函数和赝波函数通过以下变换联系起来：

$$\varphi = \hat{T} \varphi^{ps}, \quad \hat{T} = \hat{I} + \sum_R \hat{T}_R$$

与 USPP 类似，PAW 方法也引入投影算子。在原子周围作分波展开：

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= |\varphi^{ps}\rangle + \sum_m c_m \{ |\varphi_m\rangle - |\varphi_m^{ps}\rangle \} \\ c_m &= \langle \beta_m | \varphi^{ps} \rangle \\ \hat{T} &= \hat{I} + \sum_m \{ |\varphi_m\rangle - |\varphi_m^{ps}\rangle \} \langle \beta_m | \end{aligned}$$

有了变换关系  $T$ ，通过求得赝波函数就可以获得体系的能量，电荷密度等信息。

$$\tilde{A} = T^\dagger A T$$

## 1.4 半经验电子结构计算方法

半经验电子结构计算的主要思想是在就单电子哈密顿量时引入一些近似来提高计算速度。这里我们主要关注紧束缚（tight binding, TB）近似。Slater 和 Koster（SK）提出，TB 近似可以作为一种插值方法，首先通过 Brillouin 区高对称点的计算结果来获得 Hamiltonian 中的参数，再通过这些参数对整个 Brillouin 区进行计算。为了将 Hamiltonian 参数化，他们做了如下简化：(1)正交化基组；(2)只考虑近邻或者稍远的原子之间的相互作用；(3)只考虑价电子；(4)在求 Bloch 和之间的 Hamiltonian 矩阵元时，忽略  $\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d^3r$  中的双中心以上的项。双中心积分可以通过方向余弦由一组 SK 积分求得[Phys. Rev. **1954**, 94, 1498]。如果只考虑 s,p,d 轨道，SK 积分的个数为 14 个：ss $\sigma$ , sp $\sigma$ , pp $\sigma$ , pp $\pi$ , sd $\sigma$ , pd $\sigma$ , pd $\pi$ , dd $\sigma$ , dd $\pi$ , dd $\delta$ , ps $\sigma$ , ds $\sigma$ , dp $\sigma$ , dp $\pi$ 。如果 SK 积分参数选择合适，TB 方法可以有较好的可移植性，使得研究不在参数拟合结构库中体系成为可能。

### 1.4.1 NRL-TB [J.Phys.: Condens. Matter 2003, 15, R413]

在原始的 SK 模型中，基组被假设是正交的。这可以通过对原子基组做 Lowdin 正交化实现。如果不做此限制，则重迭矩阵不是单位矩阵，原来的矩阵本征值问题变成一个广义本征值问题。重迭矩阵的矩阵元与 Hamiltonian 矩阵元一样，也可以用 SK 积分来表示。引入重迭矩阵产生了更多的参数，使拟合更方便。同时 Lowdin 正交化过程通常使得基组更离域，从而最近邻近近似的有效性变差，这也鼓励我们引入重迭矩阵。因此，在 NRL-TB 方法中采用非正交基组。

根据 DFT，系统总能量可以写成带结构能量和一个密度泛函的和

$$E = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_n \varepsilon_n(\mathbf{k}) + F[n(\mathbf{r})]。$$

<sup>8</sup> P. E. Blochl, Phys. Rev. B **1994**, 50, 17953.

如果能带能量原点取在 Fermi 能级处,  $F$  是排斥能。而当能带能量原点取在价带底,  $F$  是吸引能。通过对能带进行一个平移

$$\varepsilon_n'(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \frac{F[n(\mathbf{r})]}{Ne},$$

可以将总能简化为带结构能量。偏移量与密度有关意味着 on-site 能量受环境影响。为此, 对单元素体系可以定义

$$\rho_I = \sum_J e^{-\lambda^2 R_{IJ}} F(R_{IJ}), \text{ 其中 } F(R) = \frac{\theta(R_C - R)}{1 + e^{\frac{R - R_C}{l} + 5}}.$$

这样 Hamiltonian 的 on-site 项可以定义为

$$h_{II} = a_I + b_I \rho^{\frac{2}{3}} + c_I \rho^{\frac{4}{3}} + d_I \rho^2.$$

对多分量体系, 可以对每种不同的元素分开统计。SK 参数可以写为

$$h_{II'\mu}(R) = (e_{II'\mu} + f_{II'\mu} R + g_{II'\mu} R^2) e^{-h_{II'\mu}^2 R} F(R),$$

重迭矩阵元可以写成类似的形式。这样, 对单元素体系, 共需拟合 93 个参数。为了保证重迭矩阵的正定性, 一个改进的重迭矩阵元表达式为

$$s_{II'\mu}(R) = (\delta_{II'\mu} + p_{II'\mu} R + q_{II'\mu} R^2 + r_{II'\mu} R^3) e^{-s_{II'\mu}^2 R} F(R)$$

#### 1.4.2 DFTB [Phys. Stat. Sol. B 2000, 217, 41]

DFTB 从密度泛函理论中总能的微扰展开形式出发, 将总能写成带结构能量加上两体短程排斥能

$$E_{tot} = E_{BS} + \sum_{I < J} V_{rep}(\mathbf{R}_{IJ})$$

为了获得带结构能量, 需构造 Hamiltonian 矩阵。on-site 对角元可以通过求解一个赝原子问题得到

$$[\hat{T} + v_{eff}[n_I^0] + (\frac{r}{r_0})^2] \phi_v(\mathbf{r}) = \varepsilon_v \phi_v(\mathbf{r})$$

同时得到的赝原子电荷密度可以用来求 Hamiltonian 矩阵非对角元

$$h_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{eff}[n_I^0 + n_J^0] | \phi_\nu \rangle, \text{ 其中 } \mu \in I, \nu \in J$$

短程排斥势可以通过计算 DFT 自洽能量与前面得到的带结构能量的差来拟合。一种简单的方案为多项式拟合

$$V_{rep}(R) = \begin{cases} \sum_{n=2}^{NP} d_n (R_C - R)^n & R < R_C \\ 0 & otherwise \end{cases}$$

更精确的方法是使用样条函数。

上面的方法实际上是 DFT 能量的零阶近似, 对于电荷转移比较重要的体系不能给出较好的描述。这时, 需要考虑能量的二阶修正。假设电荷密度变化可以分解到每个原子上, 且

具有球对称性, 则修正项可写为  $E_{2nd} = E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{I,J}^N \Delta q_I \Delta q_J \gamma_{IJ}$ 。其中的对角项可以近似写

成对应原子电离势和电子亲和能之差，即 Hubbard 参数  $U$ 。 $U$  可以通过原子能量对原子电荷的二次导数求得，或者根据 Janak 定理写成最高占据原子轨道能量对其占据数求导

$$\gamma_{II} \approx U_I = \frac{\partial E^a[\rho_I^0]}{\partial^2 q_I} = \frac{\partial \varepsilon_{HOMO}}{\partial n_{HOMO}}$$

对非对角项，如果忽略交换关联的贡献，只考虑库仑相互作用，则可写成

$$\gamma_{IJ} = \iint \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\tau_I^3}{8\pi} e^{-\tau_I|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_I|} \frac{\tau_J^3}{8\pi} e^{-\tau_J|\mathbf{r}-\mathbf{R}_J|}, \text{ 其中 } \tau_I = \frac{16}{5} U_I$$

上述积分可以解析求得。如果采用 Guass 型原子电荷分布，同样可以解析求得通过误差函数表示的  $\gamma_{IJ}$ 。当取周期性边界条件时，须将  $E_{coul}$  分拆为长程的  $1/R_{IJ}$  项与另外一个短程项的和，其中长程项可以通过标准的 Ewald 求和方法得到。

对自旋极化可以做类似于电荷转移的处理，总能中新增一项  $\frac{1}{2} \sum_I \sum_{l \in I} \sum_{l' \in I} P_{Il} P_{Il'} W_{ll'}$ ，其中

原子常数  $W$  同样可以通过能量对极化密度的二次导数得到，由 Janak 定理有

$$W_{ll'} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l\uparrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\downarrow}}{\partial n_{l\downarrow}} \right)_{P=0}$$

因为原子电荷依赖波函数，所以需要自洽求解 SCC-DFTB。通常用 Mulliken 分析来求原子电荷和极化密度

$$\Delta q_I = \sum_i^{occ} \sum_{\mu \in I} \sum_v^N (n_i^\uparrow c_{\mu i}^\uparrow c_{vi}^\uparrow + n_i^\downarrow c_{\mu i}^\downarrow c_{vi}^\downarrow) S_{\mu v} - q_I^0$$

$$P_{II} = \sum_i^{occ} \sum_{\mu \in I} \sum_v^N (n_i^\uparrow c_{\mu i}^\uparrow c_{vi}^\uparrow - n_i^\downarrow c_{\mu i}^\downarrow c_{vi}^\downarrow) S_{\mu v}$$

对应的 Hamiltonian 可以通过对总能变分得到，为

$$h_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} s_{\mu\nu} \sum_K^N (\gamma_{IK} + \gamma_{JK}) \Delta q_K \pm \frac{1}{2} s_{\mu\nu} \sum_{l'' \in I} (W_{ll''} + W_{ll'l''}) P_{ll''}, \quad \mu \in I, \nu \in J$$

其中正负号分别对应自旋向上和自旋向下电子。SCC-DFTB 的总能表示为  $E_{nsc} + E_{sc} + E_{rep}$ ，

其中  $E_{nsc} = \sum_n f_n \sum_{\mu\nu} c_{n\mu}^* c_{n\nu} h_{\mu\nu}^0$ ，不考虑自旋极化时  $E_{sc} = E_{coul}$ 。



## 第二章 电子结构计算方法

### 2.1 原子基组

计算机无法表示连续的物理量，所以数值计算的第一步通常是离散化。最常见的离散方法是通过实空间格点来实现，但电子结构计算用的更多的对单电子轨道进行离散化的方法是将其表示为有限个解析函数的线性组合： $\phi_i = \sum_{\mu} a_{\mu} \chi_{\mu}$ ，其中  $\phi_{\mu}$  被称为基函数，其集合  $\{\phi_{\mu}\}$

称为基组。一种常用的方案是将基函数的中心选在分子中的各个原子上，模拟孤立原子的轨道 (s, p, d, ...)，即通过原子轨道的线性组合 (LCAO) 来得到分子轨道。原子轨道一般可写成

$$\chi(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

其中  $Y_{lm}$  为球谐函数，而径向部分  $R_n(r)$  可以选用 Slater 型函数，Gaussian 型函数，或数值函数【[输入参数](#)】。

#### 1. Slater-type orbital (STO)

STO 是类氢原子轨道，所以直观上是最佳的基函数。其表达式为

$$\chi(r, \theta, \phi) \propto r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}$$

其中  $n$  为主量子数，相当于把类氢离子径向波函数正交化限制去掉，而要求其指前因子为单项式，以简化计算。Slater 型函数是非常好的基函数，但是计算三中心和四中心双电子积分比较困难。ADF 程序使用 Slater 型基组，其多中心积分都是采用数值积分方法。另外，使用 Slater 型轨道只需要确定 Slater 指数就可以得到一个基函数，所以对重金属元素很容易得到可用的基组，因此在重金属计算中常常被使用。

#### 2. Gaussian-type orbital (GTO)

我们看到，Slater 型轨道的缺陷是 Hartree-Fock 方法中最经常出现的多中心积分无法解析求解，那么什么函数才能胜任呢？1950 年，Boys 提出用 Gaussian 型函数作为基函数来展开分子轨道。通过在 Gaussian 函数前面加上不同的因子，可以得到对应于 s、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  等的 Gaussian 函数。

$$\chi(x, y, z) \propto x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

$i, j, k$  表示轨道类型，如下表所示：

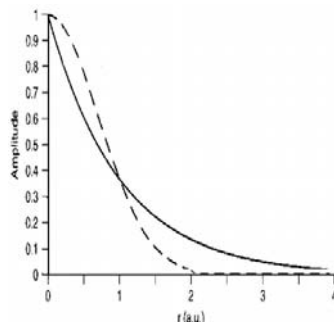
	$i$	$j$	$k$			$i$	$j$	$k$	
$\Sigma=0$	0	0	0	$s$	$\Sigma=2$	1	1	0	$d_{xy}$
$\Sigma=1$	1	0	0	$p_x$		1	0	1	$d_{xz}$
	0	1	0	$p_y$		0	1	1	$d_{yz}$
	0	0	1	$p_z$		2	0	0	$d_{x^2}$
						0	2	0	$d_{y^2}$
						0	0	2	$d_{z^2}$

因为  $x^2+y^2+z^2$  是球形的，六个  $d$  轨道可以表示成 5 个正则  $d$  轨道： $xy, yz, xz, x^2-y^2, 3z^2-r^2$ 。

GTO 乘积定理：双中心函数乘积等于单中心函数（两个高斯函数的积仍是高斯函数）。

对于两个中心在 A 和 B 的 Gaussian 函数，其乘积为中心在 P 处的 Gaussian 函数，P 到 A 和 B 的距离由 Gaussian 函数的指数系数确定，其指前因子是由指数系数和 AB 间的距离确定。这样通过 Gaussian 函数可以把双中心积分变成单中心积分。

相对于 Slater 型函数，Gaussian 函数还有一个优点，Slater 型轨道的指数上是  $r$  的函数，而  $r$  等于  $(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ ，这样就把  $x$ 、 $y$  和  $z$  三个方向耦合起来了。而 Gaussian 函数是指数为  $r^2$  的函数，从而可以分解成  $x^2+y^2+z^2$ ，这样就可以把三维积分变成独立的三个一维积分，可以大大简化计算。



相比与 Slater 型轨道，Gaussian 函数在  $r$  大的时候衰减太快，而在原子核处又没有尖点 (cusp)。所以，GTO 严格说来并不是一种轨道。另外，高斯函数没有节点，所以肯定没法只用一个高斯函数来表示价轨道。

### 3. 收缩高斯基组 STO-nG

为了弥补 Gaussian 函数的缺陷，我们可以用几个指数不同的 Gaussian 型函数拟合一个 Slater 型轨道 (在电子结构计算中固定展开系数，所以称为 Contracted 高斯基)，这样在  $r$  大的情况下的衰减特征基本上能趋近原子轨道。若用了  $n$  个 GTO，则记为 STO- $n$ G。那些被用来拟合 STO 的单个 GTO 就叫原始 (Primitive) 基函数：

$$\chi = \sum_a^N C_a \chi^{GTO}(X, Y, Z; \alpha_a, i, j, k)$$

一个常用的小基组是 STO-3G，但是 STO-3G 通常不具有足够的灵活性来描述价轨道的电子分布。

### 4. 分裂基组与分裂价基 split-valence multi- $\zeta$

如果将一个原子轨道用几个 STO 来表示，则称为分裂基组。例如，双  $\zeta$  基组表示每个原子轨道用两个 STO。通常，内层轨道可以通过一个 STO 来获得较好的描述，而价轨道偏离原子轨道较多，往往需要用几个 STO 来表示。这样，我们可以只对价轨道进行分裂，称为分裂价基。如：3-21G 是 valence double- $\zeta$  基组，其中内层轨道是由 3 个 contracted GTO 来拟合的一个 STO，而外层的价层轨道则是由两个 STO 基函数来描述，它们又分别由 2 个和 1 个 GTO 来拟合。

### 5. 极化基组 Polarization function

对于处于各向异性环境中的原子，有时需要使用极化基组。例如：如果不加极化函数，计算得到的  $\text{NH}_3$  的结构是平面型的，但实际上是三角锥结构。对  $\text{H}_2\text{O}$ ， $d_{xy}$  轨道可以显著加大重叠：



6-31G(d) (也写作 6-31G\*) - 对非氢原子添加 d 函数。

6-31G(d,p) (也写作 6-31G\*\*) - 对氢原子添加 p 函数且对非氢原子添加 d 函数。

6-311G(3df,3pd) 在非氢原子上加的三个 d 函数和一个 f 函数, 在氢原子上加的三个 p 函数和一个 d 函数。

## 6. 弥散函数 Diffusion function

弥散函数是在空间比较弥散的 s 和 p 轨道的基函数(把指数很小的函数添加到基组中。  
应用: 含有孤对电子的体系, 阴离子 (Anion), 以及其他带有明显负电荷的体系, 激发态体系 (excited state), 含有低的离子化能的体系, 以及纯酸的体系, 计算极化等。

6-31+G 对非氢原子添加弥散 s 和 p 函数

6-31++G 对氢原子添加弥散 s 函数且对非氢原子添加弥散 s 和 p 函数

【作业: 用 6-311++G(3df, 2pd) 计算 H<sub>2</sub>O 时, 用到多少个轨道, 多少个 GTO? 】

## 7. 关联一致型基函数

cc-pVDZ, 其中 cc 为 correlation-consistent, 变分优化时不限于 HF but calculations with correlation. 在关联基组的基础上也可以添加弥散函数, 如 aug-cc-pVDZ: one set of diffuse function for each angular momentum

## 8. 数值原子基组 Numerical Atomic Basis Set

直接作(赝)原子轨道计算, 存储径向函数, 样条插值。优点: ①分子解离成原子 exactly。  
②Confining Potential, energy shift, 局域基组。

Dmol3 软件包: 采用双数值基(DN)、双数值基加极化扩展轨道的双值扩展基(DNP)、双数值基加 d 类扩展轨道的双值扩展基(DND)。Siesta 软件包: 采用 DZP 基组、TZP 基组等。极化、扩展等轨道可以通过离子、激发态、类氢原子、电场微扰等方法产生。

## 2.2 平面波基组

任意单电子波函数都可以写成平面波叠加的形式:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \int C_n(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{g}$$

当  $\mathbf{g}=0$  时波函数为常数,  $\mathbf{g}$  越大时振荡越厉害。将平面波展开离散化往往需要借助于周期性边界条件(PBC)。晶体本身具有周期性边界条件, 而对分子(1D)和表面(2D)体系, 可以分别通过 supercell 和 slab 模型来施加周期性边界条件。对 PBC 体系, 根据 Bloch 定理, 离散化可以分两步走。

### 2.2.1 单电子波函数的离散化

#### Step 1: Bloch 定理

势场具有晶格周期性时, 波函数可表示为

$$\varphi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

其中  $u_{nk}(\mathbf{r})$  为具有晶格周期性的函数。

合理性: 因为

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r})$$

所以晶格平移算符和哈密顿量可对易： $[\hat{t}, \hat{h}] = 0$

$$\varphi(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{R}) = \hat{t}^{n_1} \varphi(\mathbf{r}) = \lambda^{n_1} \varphi(\mathbf{r})$$

因为  $\lambda(n_1 + n_2) = \lambda(n_1)\lambda(n_2)$ ，所以  $\lambda$  的一个可能形式为  $\lambda = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)$ 。

根据 Bloch 定理，单电子波函数有一个周期部分，其傅立叶展开可以离散化（倒格子）。于是，整个平面波展开可写为

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

其中  $\mathbf{G}$  为倒格矢  $\mathbf{b}$  的整数倍。因为  $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ ， $\mathbf{k}$  只需在第一布里渊区取值（周期  $\frac{2\pi}{R}$ ）。

在实际计算中需对  $\mathbf{G}$  进行截断，而平面波基组的一个优点就是可以通过增加截断能量（cut-off energy）【输入参数：ENCUT】来系统地改善基函数集的性质。

Bloch 定理也可以看成：将波函数按  $\mathbf{k}$  分类。一般说来，对每个  $\mathbf{k}$ ，占据轨道数等于单胞内电子数目。于是，求电荷密度由对无穷多占据轨道求和转化为对布里渊区积分：

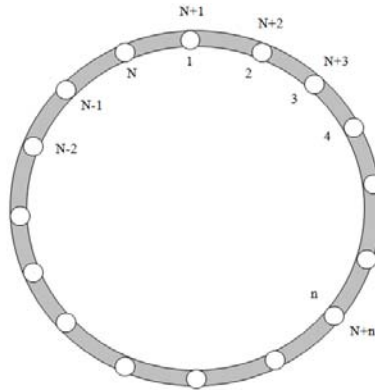
$$\rho = \sum_n^{\text{occ}} \int_{BZ} \varphi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$$

## Step 2: Born-von Karman 边界条件

引入 Born-von Karman（波恩-冯卡曼）边界条件可以进一步离散  $\mathbf{k}$ 。考虑一维情形



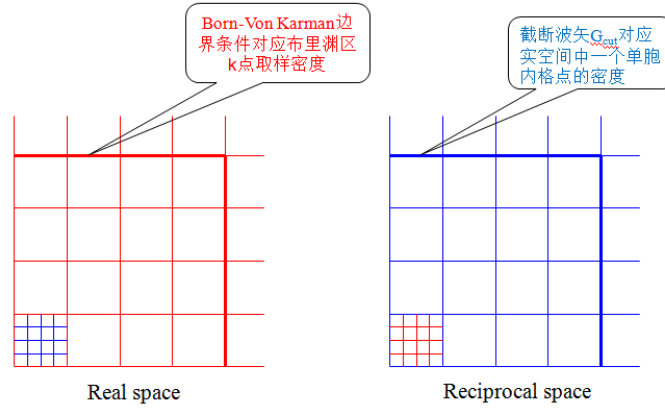
假设存在一个足够大的周期  $N$ ，这时，一维链可以看成是一个环



$\varphi_n = \varphi_{N+n} \Rightarrow e^{ikNR} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi}{NR} m$ ，其中  $m$  为整数，取值范围为  $(-\frac{N}{2}, \frac{N}{2})$  或  $(0, N-1)$ 。这样，在倒空间第一布里渊区里  $k$  取分立值了。 $N$  越大， $k$  越密。

上述两步离散法对应着周期性体系中两组对易关系。第一组（蓝色）： $G_{\text{cut}}$  对应着实空间格点的疏密，二者互为傅里叶变换。对动能相关项，在倒空间计算比较方便，而势能相关项通常在实空间处理比较方便。所以，在计算哈密顿量矩阵元的时候，经常需要做傅立叶变换。另一组对易关系（红色）：实空间中的 Born-von Karman 边界条件对应着倒空间中布里

渊区内  $\mathbf{k}$  点的疏密，从而决定了布里渊区积分的精度。

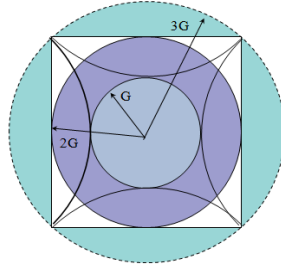


### 2.2.2 Wrap around error

假设波函数截断波矢为  $G_m$ ，现在考虑其他物理量所需的最大傅立叶展开分量。因为电荷密度在倒空间为两个波函数的卷积，将包含最高达  $2G_m$  的傅立叶分量（对超软赝势需要更高傅立叶分量）。对有效势  $v_{eff}$ ，我们无法估计交换关联势的最高傅立叶分量，但是只有最高到  $2G_m$  的有效势分量是有意义的：

$$\langle \mathbf{G}' | v_{eff} | \mathbf{G} \rangle = \sum_n v_{eff}(\mathbf{G}_n) \delta_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}, \mathbf{G}_n}$$

同样，由卷积定理，哈密顿量作用在波函数上时，由于有效势有  $2G_m$  分量，波函数有  $G_m$  分量，乘积将有  $3G_m$  分量。取  $3G_m$  的 FFT 网格时可完全避免 wrap-around error(WAE)。现在的问题是，如果只需确保最后得到的乘积波函数的最高到  $G_m$  分量的傅立叶系数是正确的，此时傅立叶变换的网格需要多密【输入参数：NGX/NGY/NGZ】呢？分析表明，当 FFT 网格不够大时，WAE 产生的误差有一个折叠效应（参见附录）。这样，取  $2G_m$  的 FFT 网格时，WAE 会影响到乘积中所有大于  $1G$  的系数，但不影响  $1G$  以内的部分，所以，不影响到波函数。



### 2.2.3 布里渊区积分

对周期性体系，电子结构计算与分析都涉及到布里渊区(BZ)积分，其一般形式为：

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k}$$

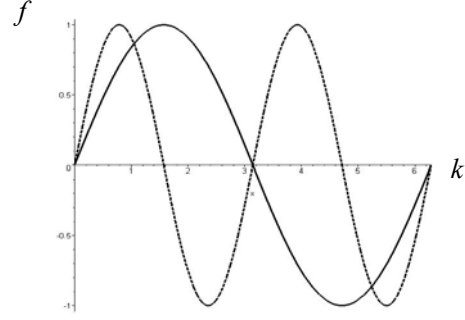
通过波恩-冯卡曼边界条件，在实际计算中积分变成求和的形式。更一般地，积分可以变成对部分特殊选取的  $\mathbf{k}$  点进行带权重的相加：

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}}$$

这样，就涉及到  $k$  点的选取。在计算过程中，要用尽量少的  $k$  点得到尽可能精确的积分。我们考虑如下问题：怎样对有直到  $N$  个傅立叶分量的函数精确求积分？以下是对 2 个傅立叶分量的积分：

$$f_2(k) = A_0 + A_1 \sin(k) + A_2 \sin(2k)$$

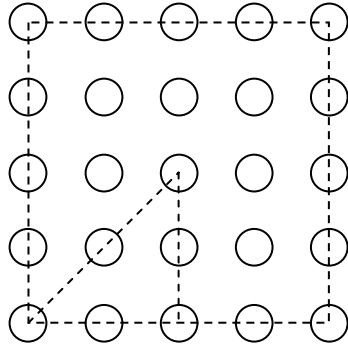
$$\begin{aligned} I &= \int_0^{2\pi} f_2(k) dk = A_0 \\ &= f_2(k = \frac{\pi}{2}) + f_2(k = \frac{3\pi}{2}) \end{aligned}$$



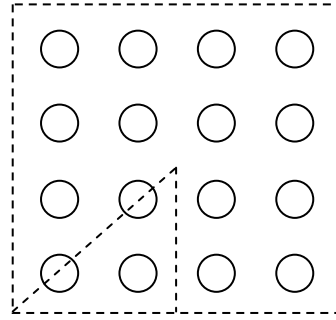
对任意函数，如果取如上两个  $k$  点，可以保证其傅立叶展开以后直到 2 阶分量的积分为零。因此，为了获得较高的效率需要选取一些特殊的  $k$  点，原则是对一定的  $k$  点数量使得尽可能高的傅立叶分量的积分都为零。同时  $k$  点的选取也需简便易行，综合考虑后较好的方法为 Monkhorst-Pack<sup>[9]</sup>取点法，它将三维问题转化为三个一维问题。一套 MP 网格是 BZ 内均匀分布的规则格点集，其数目由参数  $n_{k1} \times n_{k2} \times n_{k3}$  【输入参数：KPOINTS】决定。MP  $k$  点的分数坐标取为

$$u_r = (2r - n_k - 1) / 2n_k \quad r = 1, 2, 3, \dots, n_k$$

Monkhorst-Pack 方法的  $k$ -grid 对偶数分割不包括原点，这样可减少需要计算的点的数量。

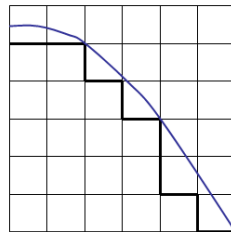


含原点，需计算6个点

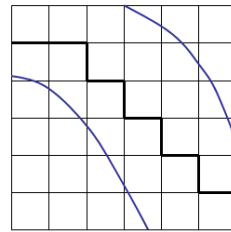


不含原点，只需计算3个点

经验表明，对  $n_k \leq 8$ ，应尽量采取偶数分割，否则采取奇数分割。对六角晶格，因为晶格矢量不垂直，MP 分数坐标公式需做一定的修正，此时应该将 Gamma 点包含在  $k$  网格中。与绝缘体比较，金属需要更密的  $k$ -sampling to define the Fermi surface precisely。



金属

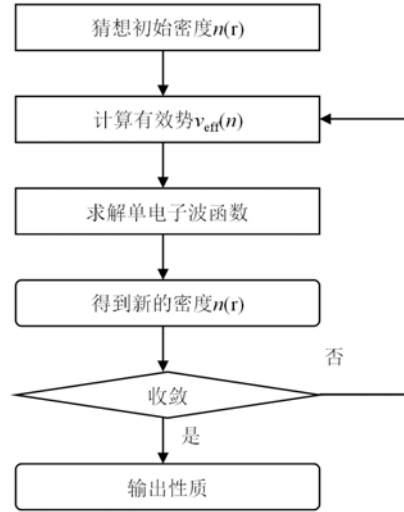


绝缘体

【文献调研：其他电子结构计算数值离散算法】

<sup>9</sup> H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188.

## 2.3 自洽场(SCF)



通过波函数可求得电荷密度，进而可通过电荷密度求得 Hartree 势：

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

直接进行积分通常计算量较大，可通过求解泊松方程【[文献调研](#)：求解泊松方程的数值方法】的方法得到 Hartree 势

$$\nabla^2 v_H = -4\pi\rho$$

### 2.3.1 求解单电子波函数

求解单电子波函数本质上是一个求本征值问题。对小矩阵，有很多数值算法可以直接求解。然而，电子结构计算中通常遇到的是很大的矩阵，无法直接对角化。当我们只对少数最低的本征值【[输入参数](#)：NBANDS】感兴趣时，可以用迭代算法【[输入参数](#)：IALGO】求解。

(a) 单带共轭梯度法：

定义残量  $R[\varphi^{ap}] = (\hat{h} - \varepsilon^{ap} \hat{I}) |\varphi^{ap}\rangle$ ，其中近似本征值由 Rayleigh 商给出

$$\varepsilon^{ap} = \frac{\langle \varphi^{ap} | \hat{h} | \varphi^{ap} \rangle}{\langle \varphi^{ap} | \varphi^{ap} \rangle}$$

理想的波函数修正满足

$$R[\varphi^{ap} + \delta\varphi] = R[\varphi^{ap}] + (\hat{h} - \varepsilon^{ap} \hat{I}) \delta\varphi = 0$$

即

$$\delta\varphi = -(\hat{h} - \varepsilon^{ap} \hat{I})^{-1} R[\varphi^{ap}]$$

对残量进行如上式所述的严格的预处理(preconditioning)的困难之处在于其中的矩阵求逆难于得到，一般可采用对角近似。当采用平面波基组时，通常用一个对角的预处理矩阵  $\mathbf{K}$ 。它



对大的  $G$  矢收敛到动能，对小的  $G$  矢趋于一个常量。

残量（通常采用的是经过预处理的残量，对非能量最低单电子态，还需对其他态做正交化）对精确的波函数取零，因此可以类比于梯度。沿残量方向对本征能量进行一维最小化，经过变分法可以转化为一个以  $\{\varphi^{ap}, \delta\varphi\}$  为基组的  $2 \times 2$  的本征值问题。在每个迭代步，引入一个新的残量，在  $\{\varphi^{ap}, \delta\varphi^{(1)}, \delta\varphi^{(2)}, \delta\varphi^{(3)}, \dots\}$  张成的子空间作对角化，最后可以收敛到精确的单电子能量。另外，如果每个迭代步引入的矢量都共轭于之前的搜寻方向，我们就得到单带共轭梯度算法。

#### (b) Davidson 方法与 RMM-DIIS 方法：

如果同时考虑  $n$  个本征值，引入  $n$  个残量，则对本征能量的最小化过程同样可以转化为一个  $2n \times 2n$  的本征值问题，这就是 Davidson 方法。通常，在每步迭代中往迭代子空间中增加的需是经过正交化的残量。RMM-DIIS 方法同样在迭代子空间中引入经过预处理的残量，但是在每一步不是直接最小化单电子能量，而是通过最小化  $\langle R[\varphi_{n+1}] | R[\varphi_{n+1}] \rangle$ ，即 RMM，来变分得到近似波函数在迭代子空间的组合系数。这同样对应着迭代子空间中的一个本征值问题。因为残量的模对每个本征态都是极小值，所以 RMM-DIIS 方法不需做正交化，通常更快。但是，它趋向于找到与最初设置相近的极值点，但初值不好的时候会丢掉一些值。

#### (c) Lanczos 方法：

Lanczos 方法是一种适用于厄米矩阵的 Krylov 子空间方法。一个矩阵的 Krylov 子空间是指矩阵反复作用在一个向量上获得的向量集合张成的空间。因为 Krylov 子空间的向量很容易变得线性相关，通常基于 Krylov 子空间迭代的本征值算法需要引入正交化步骤。Lanczos 方法在迭代过程中自动产生一组正交基，同时使哈密顿量在该正交基张成的 Krylov 子空间里的矩阵变为三对角形式【作业】。三对角矩阵很容易对角化，得到的本征值可以作为原来大矩阵的本征值的近似。

设初始的猜想波函数为  $\varphi_1$ ，则下一步 Lanczos 迭代的波函数  $\varphi_2 = c_2(\hat{h}\varphi_1 - h_{11}\varphi_1)$ ，其中  $h_{11} = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle$ 。类似的，我们有  $\varphi_{n+1} = c_{n+1}(\hat{h}\varphi_n - h_{nn}\varphi_n - h_{n,n-1}\varphi_{n-1})$ 。虽然上述迭代形式从数学上保证了正交性，但是在实际的计算中，由于数值误差的影响，正交性可能遭到破坏，使得 Lanczos 方法产生 spurious solution，即所谓 Lanczos disease。一种解决办法是在迭代过程中每隔一定的步数对波函数做显式的正交化。

### 2.3.2 求电荷密度与能量

#### 一、分数占据（Partial Occupation）

在前面讨论布里渊区积分时，没有考虑占据数（零温下为阶梯函数）的影响。

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} \langle \varphi_n(\mathbf{k}) | \hat{X} | \varphi_n(\mathbf{k}) \rangle \theta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k}$$

事实上，阶梯函数在数值上不稳定，使得布里渊区积分随  $k$  点数目收敛很慢。此时，常引入分数占据【输入参数：ISMEAR】来代替阶梯函数。

#### 1) Fermi-Dirac 分布函数：



$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$

优点：温度具有物理意义。

2) Gauss 型:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \right]$$

优点：可以外推得到  $T=0$  时的能量。  $E(T \rightarrow 0) = E_0 = \frac{1}{2}(F + E)$ ，这样，静态计算中

$\sigma = k_B T$  可设置为较大的值。

在以上两种方法里， $E$  不再满足变分原理，满足变分原理的是如下定义的“自由能”：

$$F = E - \sum_{nk} \omega_k \sigma S(f_{nk})$$

因此，通常程序中给出的力也是通过微分  $F$  得到。对于绝缘体的优化，可以通过取较小的  $\sigma$ （如 0.05）实现，而对金属体系优化需依靠另外的方法。

3) Methfessel & Paxton:

MP 方法通过将阶梯函数用一组正交函数展开来实现，Gaussian 函数是其零阶近似。因此，我们通常说的 MP 方法是指大于 0 阶的情形。对于合理的  $\sigma$  的值，MP 方法中  $F$  里的熵贡献较小，这样计算的力会更准。一个合理的判据是选择合适的  $\sigma$ ，使得熵小于 1meV/atom。MP 方法的弱点是不适用与半导体或绝缘体，有可能出现占据数大于 1 的情况。

4) tetrahedron method

分数占据从算法上也可以看成对布里渊区积分离散化时，对不同  $k$  点的权重进行系统的调整。从这个思路出发，在由四个  $k$  点组成四面体内做线性插值可以得到修正的权重，也即等效的分数占据函数  $f_{nk}$ 。实际应用上常采用 Blochl 等人提出的修正的四面体算法：

- 1、自动选择四面体使误差尽量抵消。
- 2、对金属，误差抵消不完全，加入修正项。
- 3、最后积分形式仍为加权求和。

修正的四面体算法可以十分准确的计算能量、态密度等量，且不需要输入额外的参数。但是，由于它对分数占据不满足变分原理，所以得到的力可能不够准确，不能用来优化金属体系。

## 二、能量泛函

在 SCF 迭代过程中，运用类似与热力学中的 Legendre 变换，能量泛函可以写成不同的形式。收敛以后他们都得到同一个能量，但是他们趋向于收敛的行为各不相同。KS 能量泛函的原始定义为

$$\begin{aligned}
E_{KS} &= T_S[n] + E_{pot}[n] \\
E_{pot} &= \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{XC}[n] \\
T_S[n] &= E_S - \int d\mathbf{r} v^{in}(\mathbf{r})n^{out}(\mathbf{r}) \\
E_S &= \sum_i^N \varepsilon_i
\end{aligned}$$

上述 KS 泛函虽然原则上是电荷密度的泛函，但是在实际操作中可以看成有效势的泛函：

$$E_{KS}[v^{in}] = E_S[v^{in}] - \int d\mathbf{r} v^{in}(\mathbf{r})n^{out}(\mathbf{r}) + E_{pot}[n^{out}]$$

它满足变分原理。我们也选择另外一种显式的密度泛函形式，这就是常用的 Harris-Foulkes 泛函。因为输入势可以由输入密度决定，我们将  $v[n^{in}]$  记为  $v_{n^{in}}$ 。

$$E_{HF}[n^{in}] = E_S[v_{n^{in}}] - \int d\mathbf{r} v_{n^{in}}(\mathbf{r})n^{in}(\mathbf{r}) + E_{pot}[n^{in}]$$

因为自洽收敛时  $n^{in} = n^{out}$ ，HF 泛函显然与 KS 泛函有同样的收敛性质。但是，HF 泛函不满足变分原理，它主要用在非自洽计算（无需计算  $n^{out}$ ）时的能量估计，而且在自洽计算的过程中 HF 泛函给出的能量值也通常比 KS 泛函更接近真实能量。

### 2.3.3 SCF 迭代：mixing

SCF 迭代刚开始时  $n^{in}$  和  $n^{out}$  可能会相差很大，使得整个算法不稳定，收敛困难。这时需要做一定的 mixing 【输入参数：IMIX】。

#### (a) Linear mixing

$$\begin{aligned}
n_{i+1}^{in} &= \alpha n_i^{out} + (1-\alpha)n_i^{in} \\
&= n_i^{in} + \alpha(n_i^{out} - n_i^{in})
\end{aligned}$$

为了考察  $\alpha$  【输入参数：AMIX】的取法，定义与真实密度的差：

$$\delta n = n - n_{KS}$$

在基态密度附近线性化

$$\delta n^{out} = (\tilde{\chi} + 1)\delta n^{in}$$

$$\tilde{\chi} + 1 = \frac{\delta n^{out}}{\delta n^{in}} = \frac{\delta n^{out}}{\delta v^{in}} \cdot \frac{\delta v^{in}}{\delta n^{in}}$$

若  $n_{i+1}^{in} = n_{KS}$ ，则可收敛，而  $n_{KS}$  可表为：

$$n_{KS} = n_i^{in} - \tilde{\chi}^{-1}(n_i^{out} - n_i^{in})$$

上式在形式上类似于 linear mixing。若将响应函数  $\tilde{\chi}$  对角化：

$$\tilde{\chi}(r, r') = \sum_m \chi_m f_m(r) f_m(r')$$

则  $\chi_m$  为 optimal  $\alpha$  对密度的  $f_m(r)$  的分量。可以证明，欲使 SCF 收敛，则有：

$$\alpha < \frac{2}{\tilde{\chi}_{\max}^{-1}} = 2\tilde{\chi}_{\min}$$

从物理上来看，响应函数可以看成极化率(polarizability)的度量。所以，对束缚很强的刚性系统，可以取较大的  $\alpha$ ，而对于金属表面之类的较软的系统，则比较困难。

对平面波基组：

$$\delta v^{out}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \varepsilon(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \delta v^{in}(\mathbf{G}') \quad (\text{不含 } \mathbf{G}=0 \text{ 的情形})$$

一般说来，当  $\mathbf{G}, \mathbf{G}'$  很大时， $\varepsilon \rightarrow 1$ 。但是，对于小波矢，即使对于 Si 都有  $\varepsilon \approx 12$ ，这意味着平均的输出势（密度）误差是输入的 12 倍！对于小单胞晶体，所有的  $|\mathbf{G}|$  都比较大，问题还不大；而对于大单胞晶体，会出现“charge sloshing problem”。例如，在金属表面，电荷移动所需要的能量很小。如果采用线性 mixing，需要

$$\alpha < \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{G}_{\min})}$$

## (b) 其他 Mixing 算法

对介电函数做均匀电子气 Thomas-Fermi 屏蔽近似，我们得到 Kerker Mixing：

$$\varepsilon(|\mathbf{G}|) = \frac{|\mathbf{G}|^2}{|\mathbf{G}|^2 + G_{\max}^2}$$

$G_{\max}$  与电子密度有关【输入参数：BMIX】。

如果求解方程  $\mathbf{F}(\mathbf{x})=\mathbf{x}$ ，残量  $\mathbf{R}[\mathbf{x}]=\mathbf{F}(\mathbf{x})-\mathbf{x}$ ，在 Jacobian

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\delta \mathbf{R}}{\delta \mathbf{x}}$$

已知时，Quasi-Newton-Raphson 迭代为  $\mathbf{x}_{i+1}=\mathbf{x}_i-\mathbf{J}^{-1}\mathbf{R}_i$ 。可以看到，这与 linear mixing 的形式很象，所以可以采用 Broyden 算法来做 mixing，通过 quasi-Newton 弛豫，逐步更新 Jacobian。 $\mathbf{J}_0=\alpha\mathbf{I}$  可以作为初始的 Jacobian。

更一般地，mixing 的过程可以看成求几个密度的线性组合系数的问题，可采用 Pulay 求极值的算法取代简单的线性 mixing：Minimize the normal of the residue vector subject to the constraint of conserving the number of electron (DIIS like). mixing 参数的初始估计对高频可采用 Kerker Mixing。

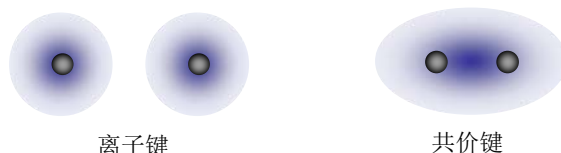
如果体系处于磁性态与非磁性态边缘，自旋密度会很难收敛。考虑到自旋密度只占总密度的较小部分，可对总电荷密度和自旋密度取不同的 mixing 参数。由于 Broyden 等 mixing 方法可能收敛到非稳定解，对处于磁性与非磁性边缘的体系，这些方法可能丢掉真实的磁性解。

# 第三章 电子结构分析

## 3.1 Charge density related

Differential charge density

Bonding type: 共价键、离子键、金属键、氢键、分子间相互作用。



### 3.1.1 Population analysis (布居数分析)

• Mulliken 布居:

设分子轨道  $\varphi = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$ , 其中  $\chi_{\mu}$  为基矢波函数。定义密度矩阵  $P_{\mu\nu} = \sum_{i,j}^{occ} c_{i\mu} c_{j\nu}$ , 则有总电子数  $N = Tr(PS) = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}$ , 其中  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$  为重叠积分。电荷  $q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$ 。Mulliken 布居的优点是简单, 可用于定性分析; 存在的问题是强烈依赖于基组, 对大基组电荷布居偏大。

• Löwdin 布居:

相对 Mulliken 布居进行了小的改进, 先对基组作正交化:  $\chi_r = \sum_s S_{rs}^{1/2} \phi_s$  ——对基矢的依赖变小。

• 自然布居分析 (NPA):

先作 Occupancy-weighted 正交化得到 NAO。基本上可以达到基组收敛, 即对不同基组结果相近, 但仍取向于高估电荷布居。

• 静电势拟合 (ESP fitting):

为了正确的描述分子与其它分子的静电相互作用, 我们感兴趣的电荷布居应该重新产生出在分子周围一定区域内的静电势:

$$v_{ESP} = \sum_k^N \frac{q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|}$$

存在的问题: (a) conformational dependence for flexible molecules. 分子较软时, 电荷布居强烈依赖于构型。(b) ill-conditioned, especially for inner atoms. 内部的原子电荷与外部静电势没有很密切的关系。

• Hirshfeld 布居:

$$\rho_d = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$$

其中等式右边第一项为形成分子时的电荷密度，第二项为单个原子的电荷密度叠加。电荷  $q_{\alpha} = \int \rho_d(\mathbf{r}) W_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ ，其中权重  $W_{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) [\sum_{\beta} \rho_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta})]^{-1}$ 。

• AIM by Bader (Bader 分析):

根据电荷分布的拓扑结构进行分析，梯度为零的地方就是分界面。

$$\text{zero flux surface: } \nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0$$

总的来说，所有的布居分析都是定性的。

### 3.1.2 极化与偶极修正

偶极矩  $\mathbf{P}$ : 周期性体系  $\mathbf{P}$  方向与单胞的取法有关，是一个 not well-defined 的量。

$$+ \quad - \quad + \quad - \quad + \quad - \quad + \quad -$$

Well-defined 的量为:  $\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = -\delta n(\mathbf{r}, t)$ 。绝缘体宏观极化率的变化对应初末态波函数的相位差——Berry 位相。

对考察表面体系时，常采用 slab 模型。即用几个原子层模拟表面，单胞中其余部分为真空。当表面有吸附分子时，通常体系会有垂直表面的偶极矩。这时，周期性边界条件导致体系垂直表面方向出现一个非物理的静电场，体系的能量随单胞大小收敛很慢，需要做偶极修正。修正的方法是在真空中增加一个偶极层自洽地抵消表面偶极层静电势

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\mu}{\Omega} [z - a_3 \theta(z_0 - z)] \quad 0 \leq z < a_3$$

$z_0$  通常取 xy 平面平均密度极小点（真空中部），这样 slab 上下表面的真空势被引入的偶极

层分开。偶极修正引入的静电场为  $\mathcal{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \phi^{ext}(\mathbf{r})$ ，也可以用同样的方法来处理真实外电

场中的体系。能量的修正为  $\Delta E = -\mu \mathcal{E}$ ，而力的修正为  $\Delta F_l[n] = -Z_l \mathcal{E}(\mathbf{R}_l)$ 。

### 3.1.3 磁性

SDFT(自旋极化的 DFT)

将电子密度分布  $n^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i^{\alpha}(\mathbf{r})|^2$  看作是自旋向上与自旋向下的电子密度的叠加，

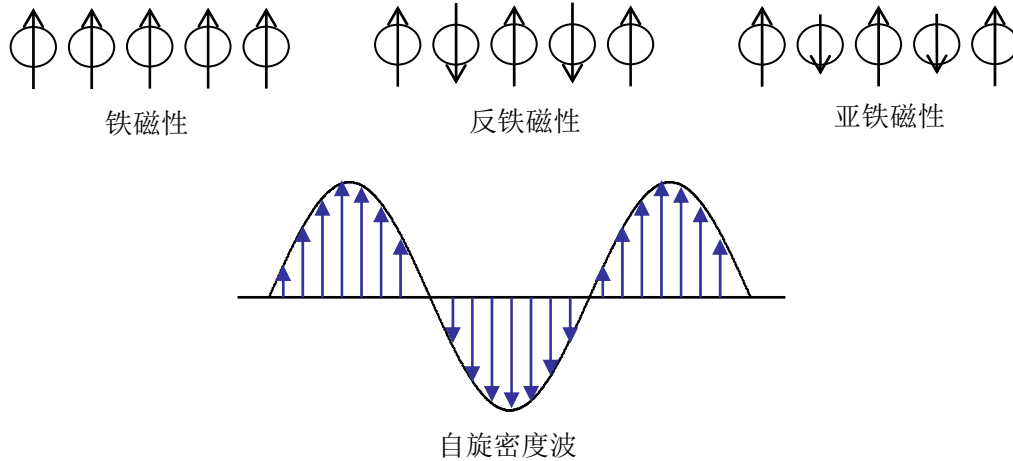
即  $n(\mathbf{r}) = n^{\uparrow} + n^{\downarrow}$ ，并定义  $m(\mathbf{r}) = n^{\uparrow} - n^{\downarrow}$ ，用来描述体系的自旋密度。式中的波函数  $\varphi_i^{\alpha}(\mathbf{r})$  满足：

$$(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{\alpha}) \varphi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\alpha} \varphi_i^{\alpha}(\mathbf{r})$$

其中  $v_{eff}^\alpha = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{ext}^\alpha(\mathbf{r}) + v_{xc}^\alpha(\mathbf{r})$ ,  $v_{xc}^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow)}{\delta n^\alpha}$ , 而对有外磁场的体系

$v_{ext}^\alpha(\mathbf{r})$  中包括  $\pm \mu_B \cdot \mathbf{H}$  项 (+对应 $\uparrow$ , -对应 $\downarrow$ )。

常见的磁序包括：铁磁(FM), 反铁磁(AFM), 亚铁磁, 自旋密度波(SDW)等, 如下图所示:



这些都是磁矩沿特定磁化方向的情形, 更一般的情况下磁矩是非共线(non-collinear)的。

## 3.2 Molecular-orbital related

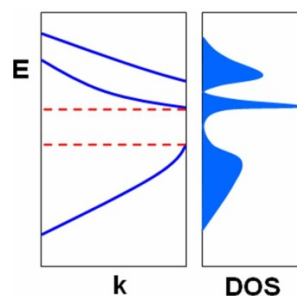
### 3.2.1 Band structure & DOS

能带结构给出单电子态能量随  $k$  点的变化, 而态密度(DOS)定义为:

$$D(\varepsilon) = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})).$$

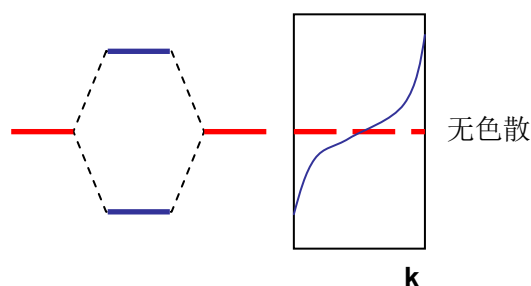
通常在获得电荷密度后再通过一次非自洽计算得到能带结构

和态密度。



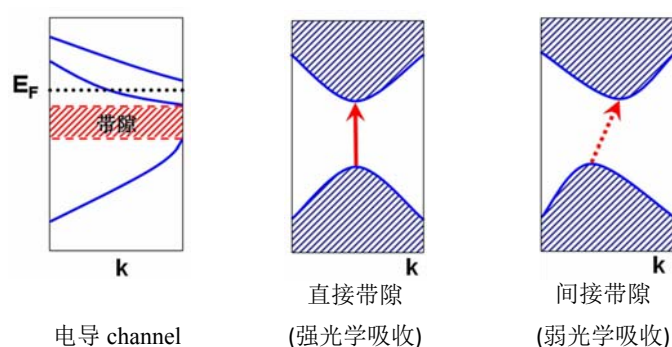
#### (1) 色散:

能带图给出色散关系, 即能量与波矢之间的关系。当只存在局域能级时, 对应的单粒子态无色散; 但当原子之间结合较强时, 其能级也相应扩展为能带。能级间相互作用越强, 色散越强。

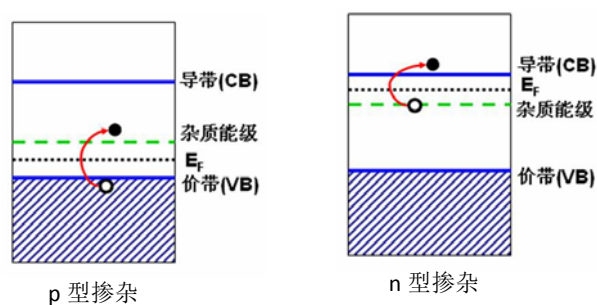


## (2) 能隙:

对于直接带隙跃迁，光子与电子之间满足动量守恒与能量守恒，由于光子有能量，而动量却很小，可忽略，所以对直接带隙，导带底和价带顶的处于布里渊区的同一  $k$  点光学吸收很强。对于相同能隙的间接带隙跃迁，光子无法提供相应的动量，所以还需要考虑声子等的作用才能满足动量守恒，故相应的光学吸收较弱。

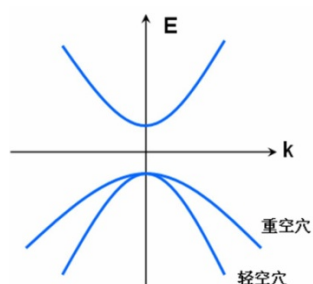


## (3) 掺杂态(Doping state):



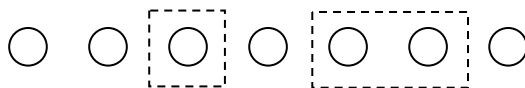
载流子的有效质量与价带的曲率有关，即

$$m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

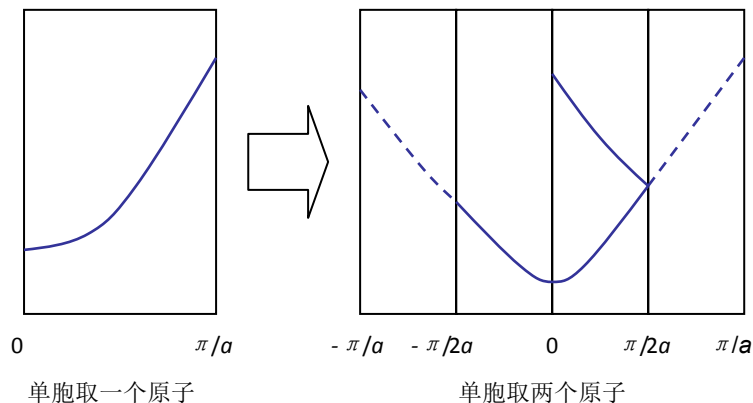


## (4) Band folding:

考虑一维原子链情况：



当选取不同大小的原胞时，其对应的布里渊区会发生相应的变化，实空间内的原胞选取越大，倒空间内的布里渊区就越小。其简约布里渊区如下图所示：



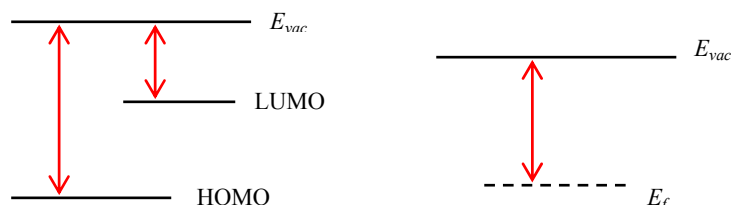
可以看出，态依然存在，只是  $k$  的分类发生了变化。由于时间反演不变性，有  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ 。

**Band folding** 常用于掺杂前后能级的对比。当原胞取无穷多原子时， $E(\mathbf{k})$  曲线退化为  $k=0$  上的一系列线段。**Band folding** 可引起直接和间接能隙的转变，如果是人为得扩大单胞，则这种转变是非物理的。

**Band crossing** 的时候，对高对称体系直接交叉（两条带之间的哈密顿矩阵元为零），对非对称体系为 **avoiding crossing**。

对低维体系，为了清楚的识别表面态，常将高维带结构投影到低维。

(5) IP(离子势)，AE(电子亲和能)，WF(表面功函数)：



电离能(IP)为拿走一个电子所需要的能量，电子亲和能(EA)为得到一个电子所释放的能量。对金属，可以定义功函数为电子从金属逃逸时所需要克服的功。在计算中，真空能级等于  $v_{eff} \rightarrow \infty$  时的值，为了加快收敛，通常只考虑静电部分。在计算功函数时最好完全避免 wrap around error。

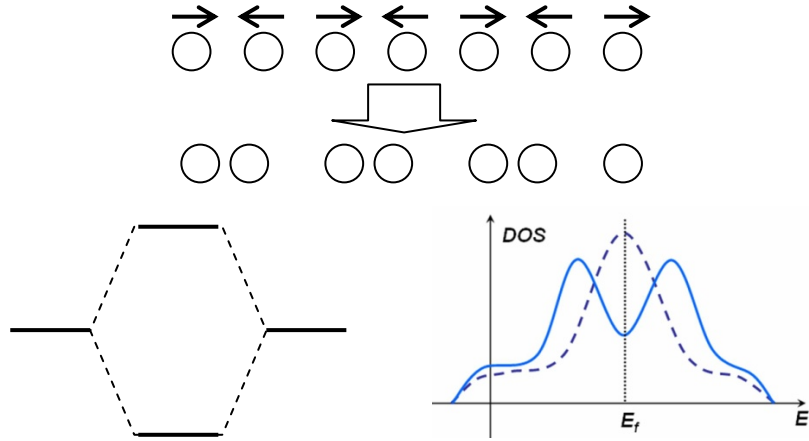
IP 和 EA 也可以通过  $\Delta$ SCF 方法计算。**Koopmans' theorem**: MO 的本征能量等于在 Slater 行列式(SD)中增加(删除)该轨道对应的行和列时系统总能的改变。【作业】

### 3.2.2 Instabilities

Large DOS at  $E_f$  suggests an instability:

- Peierls 相变:





当一维原子链中的原子两两结合时，会形成成键态和反键态，但由于有贡献的是占据态，因此体系的总能量会降低。

#### • Stoner 铁磁理论：

当  $m(\mathbf{r}) \ll n(\mathbf{r})$ ，即体系表现出的自旋数远小于电子的总数时：

$$v_{xc}^{\pm}(\mathbf{r}) = v_{xc}^0(\mathbf{r}) \mp m(\mathbf{r}) \tilde{v}[n(\mathbf{r})] \doteq v_{xc}^0(\mathbf{r}) \mp \frac{1}{2} IM$$

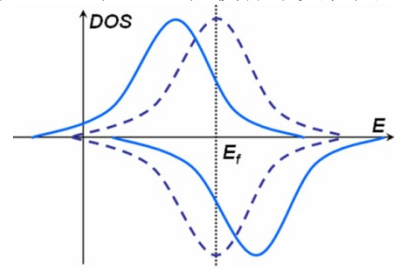
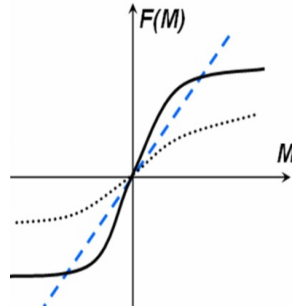
其中  $M = \int_{\Omega} m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  为局域磁矩， $I$  为交换积分(Stoner 参数)。因为修正为一常数，所以

$\varphi_{nk}^{\pm}(\mathbf{r}) = \varphi_{nk}^0(\mathbf{r})$ ， $\varepsilon_{nk} = \varepsilon_{nk}^0 \mp \frac{1}{2} IM$ ，即态密度发生了平移，通过产生磁性使体系更稳定。

因此，磁矩可以写为

$$M = \int^{E_F} [n^0(E + \frac{1}{2} IM) - n^0(E - \frac{1}{2} IM)] dE = F(M)$$

有磁性的条件为： $F'(0) > 1$ ，即  $In^0(E_F) > 1$ 。【作业】



例子： $W_{3d} < W_{4d} < W_{5d} \Rightarrow n_{3d}^0 > n_{4d}^0 > n_{5d}^0$ ，因此  $3d$  易形成铁磁。

## 3.3 Total Energy related

### 3.3.1 力

做几何优化时，利用前面介绍的 minimization 的算法，需要计算能量的梯度，即原子的

受力。BO 近似下的 Schrödinger 方程为： $\hat{H}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ ， $\mathbf{g} = -\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \mathbf{F}$ 。Hellmann-Feynman 定理【作业】表明

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}} | \psi \rangle$$

其成立的条件是：(1)  $|\psi\rangle$  是  $\hat{H}$  的本征函数；(2)  $|\psi\rangle$  正交归一，即  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \langle \psi | \psi \rangle = 0$ 。所以，对 MP2、CC 等不满足变分原理的方法不适用。另外，对依赖原子位置的不完备基组也不适用。

### 3.3.2 声子

定义  $C_{ij} = -\frac{\partial F_i}{\partial R_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$ 。对角化  $\frac{C_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}}$ ，即得到体系的频率。

实际计算能量二阶导数的方法：(1) Frozen phonon（冻声子）——有限差分，计算量大。(2) Response theory（响应理论）：

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial R_i} = \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial v_{ext}} \frac{\partial v_{ext}}{\partial R_i}$$

其中  $\chi = \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial v_{ext}}$  称为响应函数。实际运算中运用 DFPT，或自洽求解  $\Delta\psi_i$  和  $\Delta v_{KS}$ ，或利用

变分法求解。

应用：可以计算电声耦合，估算超导转变温度等。

### 3.3.3 应力（Stress）

• EOS（状态方程）：EOS 描述不同状态量之间的关系。如果已知压强与体积的关系，通过对压强  $P = -\frac{dE}{d\Omega}$  积分可以得到能量与体积的关系。通过拟合状态方程，可以获得一个重要

的参数：体模量  $B = -\Omega \frac{dP}{d\Omega} = \Omega \frac{d^2 E}{d\Omega^2}$ 。

• Elasticity: stress-strain relation（应力——应变关系）：

形变  $\mathbf{r}_\alpha \rightarrow (\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta})\mathbf{r}_\beta$  对应的应变张量为  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 。应力张量为  $\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$ 。而弹性

系数的定义为  $C_{\alpha\beta;\gamma\delta} = -\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}}$ 。

## 第四章 电子结构理论与计算的应用

基于电子结构计算，我们可以进一步研究体系的动力学与统计力学性质。

### 4.1 热力学平均性质

系综平均： $\langle A \rangle = \iint A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r}$ ;

时间平均： $A_{ave} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{\tau} A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) dt$

根据各态历经假设 (ergodic hypothesis)：系综处于平衡态的宏观性质是微观量在足够长时间的平均值，即  $\langle A \rangle = A_{ave}$ 。

### 4.2 Monte Carlo 模拟

MC 算法以地中海沿岸 Monaco 的赌城命名，是一种随机采样技术。其关键是根据具体问题，设计合适的采样几率。考虑如下积分

$$I = \int_0^1 f(x) dx$$

如果能够做变换使得积分核比较平缓，则采样效率较高

$$I = \int_0^1 \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx = \int_0^1 \frac{f(x(u))}{w(x(u))} du$$

对于分子体系

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N e^{-E(\mathbf{r}^N)/kT} A(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N e^{-E(\mathbf{r}^N)/kT}} = \int d\mathbf{r}^N N(\mathbf{r}^N) A(\mathbf{r}^N)$$

将两个态之间跃迁几率记为  $\pi(0 \rightarrow n)$ ，则平衡条件为

$$\sum_n N(0) \pi(0 \rightarrow n) = \sum_n N(n) \pi(n \rightarrow 0)$$

细致平衡条件为

$$N(0) \pi(0 \rightarrow n) = N(n) \pi(n \rightarrow 0)$$

如果将跃迁分解两步

$$\pi(0 \rightarrow n) = \alpha(0 \rightarrow n) \bullet acc(0 \rightarrow n)$$

且  $\alpha(0 \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow 0)$ ，则

$$\frac{acc(0 \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow 0)} = \frac{N(n)}{N(0)} = e^{-(E(n)-E(0))/kT}$$

满足上述条件的 Metropolis 算法将 accept 几率定义为

$$acc(0 \rightarrow n) = \begin{cases} 1 & N(n)/N(0) \geq 1 \\ N(n)/N(0) & N(n)/N(0) < 1 \end{cases}$$

注意，如果某一步移动被拒绝，则需将就构型重新统计一次，否则对两能级系统，能量恒等于算术平均值。在相空间移动时，不能采用固定顺序的移动序列（如先转动，再平动），否则不能满足细致平衡原理。

### 4.3 Molecular Dynamics 模拟

#### 1、Ehrenfest MD:

$$\begin{cases} M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle & \text{平均场近似, 经典核近似} \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_e \psi & \text{时间步长由电子动力学决定} \end{cases}$$

#### 2、Born-Oppenheimer MD:

$$\begin{cases} M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\psi_0} \{ \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle \} & \text{B-O 近似} \\ E_0 \psi_0 = \hat{H}_e \psi_0 & \text{每步需要 SCF} \end{cases}$$

#### 3、Car-Parrinello MD:

$$\begin{cases} M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle \\ \mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{ \text{constants} \} \end{cases}$$

CPMD 希望“热核”与“冷电子”之间绝热，电子演化足够靠近 BO 面，所以不宜处理金属体系。【作业：讨论  $\mu$  的影响；文献调研：加速的 MD】

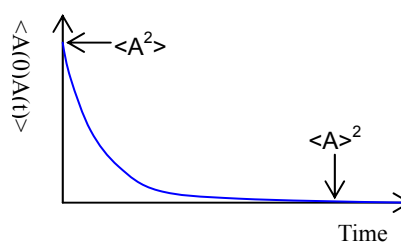
MD 除了获得统计平均以外，还可以研究系统的动力学性质，例如通过时间关联函数来描述的动力学关联。

$$\text{关联系数: } C_{xy} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i y_i = \langle x_i y_i \rangle$$

$$\text{时间关联系数: } C_{xy}(t) = \langle x(0) y(t) \rangle$$

$$\text{吸收光谱强度: } I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mu(0) \mu(t) \rangle,$$

$$\text{扩散系数: } D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v_i(t) v_i(0) \rangle$$

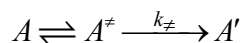


### 4.4 反应动力学

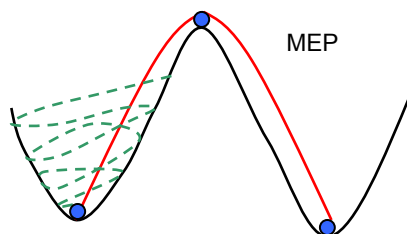
虽然 MD 原则上可以研究反应动力学，但是反应通常需要克服势垒，属于 rare time event.

#### 1、TST (过渡态理论):

对于反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A'$ ，认为其存在过渡态  $A^\ddagger$ ，使得反应历程为：



化学反应速率:  $k_1 = k_\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A]} = k_\ddagger e^{-(G_\ddagger - G_A)/k_B T}$ 。



关于过渡态理论的有效性可以参考变分过渡态理论（VTST）的文献。

## 2、找出过渡态的方法：

基于初始猜想。(1) **Constrained Minimization**: 固定反应坐标  $R$  (如需断开的化学键键长) 优化其他自由度。 $R$  的取值通常需要通过手动扫描得到, 也可对特定的优化算法发展自动逼近真实过渡态对应的  $R$ 。(2) **Eigenvector following**: 手动构造初始过渡态模型, 当优化算法给出 **Hessian** 或其近似是, 跟随最大的负二次微分。(3) **Dimer method**: 构造两个相近的构型, 从初始位置和初始方向沿能量高的方向走, 通过“转动”二聚体来寻找最小曲率 (最终为负) 的方向。

基于反应物产物。(1) **Synchronous Transit (LST/QST)**: 在两个稳定构型间做几何插值, 计算能量 (或沿垂直方向优化构型), 查找能量最高点。(2) **Nudged elastic band**: 每个映像上的力垂直反应路径; 采用一个人工的弹性力来使映像沿反应路径分开。

【文献调研：找过渡态的算法】

# 附录

## A、量子力学基础

从黑体辐射、光电效应到原子光谱，量子力学的建立，开辟了人们认识微观世界的道路。量子理论中的两个关键概念为

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{量子化} \\ \text{波粒二象性} \end{array} \right. \quad \text{光量子理论 } E = h\nu = \hbar\omega$$

两个关键物理量为

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{波函数: } \psi(\mathbf{r}, t) \\ \text{力学量算符: } \hat{F} \end{array} \right. \quad \rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)$$

每一个可观测物理量，如位置  $r$ 、动量  $p$ 、能量  $E$  等，都对应着一个厄米算符  $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$ 。厄米算符的本征值和本征向量都可以用实数表示，其所有本征态构成一个正交完备基组。对力学量的单次测量导致波包塌缩至对应的力学量算符  $\hat{F}$  的本征态，而多次测量的平均值为：

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\mathbf{r}$$

### A1. 薛定谔方程

在量子力学中，哈密顿量  $\hat{H}$  是一个特殊的力学量算符，其对应的可观测物理量为能量  $E$ 。如下的含时薛定谔方程决定了体系波函数的演化：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

如果哈密顿算符与时间无关（定态），则只需求解定态薛定谔方程  $\hat{H}\psi = E\psi$  即可。解得的能量本征态波函数随时间的演化只包含一个相位因子。

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \psi(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\mathbf{r})$$

### A2. 交换对称性

经典力学研究宏观粒子的运动。对任何两个宏观粒子，不管它们如何相似，由于它们有确定的运动轨迹，我们总是可以区别它们的。但在量子力学描述的微观世界中，粒子的运动没有确定的轨道，任何时刻我们所能确定的是粒子在空间位置的机率分布。对于多个相同种类粒子组成的体系，粒子在空间位置的几率分布相互重叠，我们无法区分彼此。所以，我们称之为全同粒子。对于含有  $N$  个全同粒子组成的体系，交换其中任何两个粒子时，体系的哈密顿量不变，并且交换前后体系的态也不会发生变化，这就是全同性原理。

为了描述方便，引入交换第  $i$  个粒子和第  $j$  个粒子的交换算符  $\hat{P}_{ij}$ ：

$$\hat{P}_{ij} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

其中  $\hat{P}_{ij} \psi$  与  $\psi$  所描述的实际上应是全同粒子体系的同一个状态，从而它们之间只能相差一个常数因子，记为  $\lambda$ ，则

$$\hat{P}_{ij} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \lambda \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)$$

将  $\hat{P}_{ij}$  再次作用于上述方程，得

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) &= \hat{P}_{ij}\lambda\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \lambda^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)\end{aligned}$$

又因为  $\hat{P}_{ij}^2 = 1$ ，所以  $\lambda^2 = 1$ ， $\lambda = \pm 1$ ，即交换算符的本征值为 1 或 -1：

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\psi &= \psi \quad (\lambda = 1) \\ \hat{P}_{ij}\psi &= -\psi \quad (\lambda = -1)\end{aligned}$$

这样，全同粒子体系的波函数必须是对称的或者反对称的。实验表明，凡是自旋量子数为整数的粒子组成的全同粒子体系，可以用对称波函数来描述，这样的粒子叫玻色子；凡自旋量子数为半整数的粒子组成的全同粒子体系都应当用反对称波函数来描述，这样的粒子叫费米子。

**Pauli 不相容原理：**不可能有两个全同的费米子处于同一个单粒子态，否则交换这两个粒子不会出现负号。Pauli 不相容原理是全同性原理在费米子体系中的具体表现。

### A3. 变分原理与试探波函数

设定态薛定谔方程为  $\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ，体系的哈密顿算符的能量本征值由小到大可排列为  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \dots$ ，所对应的波函数  $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \dots$  组成一组正交归一化的完备基组。则对任意的波函数  $\Phi$ ，可以用  $\psi_n$  展开

$$\Phi = \sum_i^N C_i \psi_i$$

可以证明体系在  $\Phi$  所描写的状态下的能量平均值大于基态能量：

$$E = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\mathbf{r}}{\int \Phi^* \Phi d\mathbf{r}} \geq E_0$$

此即能量最低原理。【作业】

**变分原理：**构造尝试波函数  $\Phi(\lambda)$ ，通过将  $E(\lambda)$  对  $\lambda$  求极小值，可以定出最佳参数  $\lambda$ ，从而求得体系近似的基态能量和波函数。变分原理降低了拟解决问题的维度，但尝试波函数的好坏有决定性的意义，一般须对问题性质已有一定的了解，根据物理、化学直观进行选取。常用的试探波函数形式为一组已知的波函数  $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$  的线性组合

$$\Phi = \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k$$

其中  $a_k$  是变分参量。令：

$$H_{kl} = \int \Phi_k^* \hat{H} \Phi_l d\mathbf{r}, \quad S_{kl} = \int \Phi_k^* \Phi_l d\mathbf{r}$$

于是：

$$E = \frac{\sum_{k,l=1}^n a_k^* a_l H_{kl}}{\sum_{k,l=1}^n a_k^* a_l S_{kl}}$$

$E$  取极小值的条件是：

$$\frac{\partial E}{\partial a_l} = 0 \quad (l=1, 2 \dots n) \Rightarrow \sum_{k=1}^n a_k (H_{kl} - ES_{kl}) = 0$$

欲使方程组有唯一解，需求解久期方程：

$$\det(H_{kl} - ES_{kl}) = 0$$

#### A4. 微扰理论

设定态薛定谔的哈密顿量可以分成两部分  $H = H_0 + H'$ ，其中  $H_0$  的解容易获得  $H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ ，且  $H'$  相对于  $H_0$  为小量。引入耦合常数  $|\lambda| \ll 1$ ， $H = H_0 + \lambda W$ 。将  $H_\lambda$  的解按  $\lambda$  展开：

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \\ \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

代入 Schrodinger 方程，分开考虑不同的  $\lambda$  阶数。对一阶近似有  $E_k^{(1)} = H'_{kk}$

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}$$

而能量的二阶近似为

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

以上为非简并的情况，当零级波函数存在简并时，需先在简并子空间对角化  $H'$ 。

## B、常用数值算法

在电子结构计算中常用的数值算法包括傅立叶变换，求极值等。

### B1. 傅立叶变换与卷积

傅立叶变换其定义为：

$$F(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-2\pi i k x} dx$$

对应的逆变换为

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) e^{2\pi i k x} dk$$

当  $f(x)$  为实数时， $F(k)$  为复数， $F(k) = F^*(-k)$ ，其模称为傅立叶频谱。例如  $\cos(2\pi x)$

的傅立叶频谱为  $\frac{1}{2}[\delta(k-1) + \delta(k+1)]$ 。考虑到实际情况中数据通常只在某一区间存在，并且在计算机中需离散存储，我们引入离散傅立叶变换及其逆变换：



$$F(k) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) e^{-\frac{2\pi}{N} ikx}$$

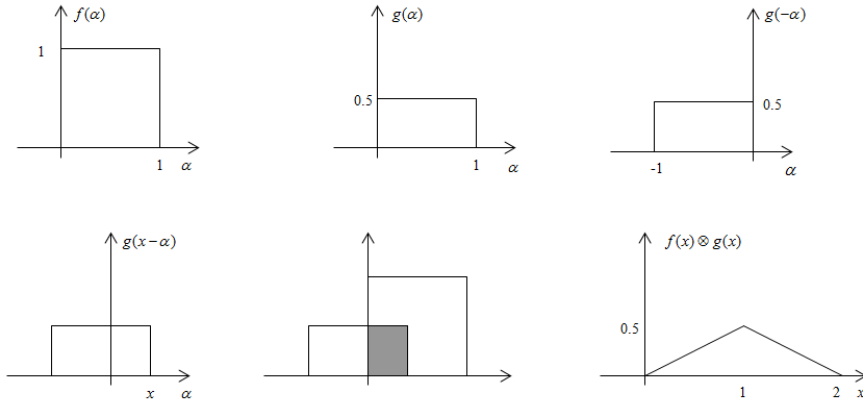
$$f(x) = \sum_{k=0}^{N-1} F(k) e^{\frac{2\pi}{N} ikx}$$

当  $f(x)$  为实数时，我们在实空间有  $N$  个独立变量，在倒空间中有  $1 < k < \frac{N-1}{2}$  区间内的  $\frac{N-1}{2}$  个复数，以及  $0$  和  $\frac{N}{2}$  两个实数，也是  $N$  个独立变量。如果  $f(x)$  是复数，则在实空间和倒空间都有  $2N$  个独立变量。

为了考虑两个函数的积的傅立叶变换，我们先引入卷积操作：

$$f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha) g(x - \alpha) d\alpha$$

如下示意图定性说明了计算卷积的一般步骤：



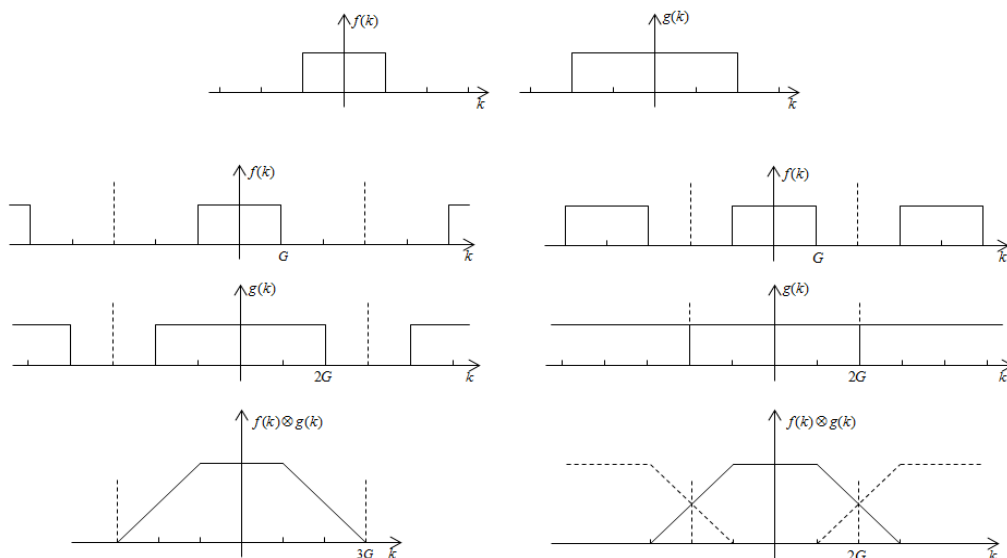
对卷积运算有如下的卷积定理：实空间中的乘积对应倒空间中的卷积，两者互为 Fourier 变换，反之亦然【作业】。

考虑离散函数  $f(k) = \begin{cases} f(k) & 0 \leq k \leq N_1 - 1 \\ 0 & N_1 \leq k \leq M - 1 \end{cases}$ ,  $g(k) = \begin{cases} g(k) & 0 \leq k \leq N_2 - 1 \\ 0 & N_2 \leq k \leq M - 1 \end{cases}$ ，则

离散卷积定义为：

$$f(k) \otimes g(k) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} f(m) g(k - m)$$

当周期  $M \geq N_1 + N_2 - 1$  时可避免 wrap around error。 $M$  实际上对应着  $f(k)$  和  $g(k)$  对应的实空间函数的取样密度。从下图可见，当需要  $3G$  的周期，而实际使用的周期比  $3G$  少  $x$  时， $3G - 2x$  的傅立叶系数都受到影响。



## B2. 求极值

求极值在电子结构计算中经常用到。常用算法有如下几种。

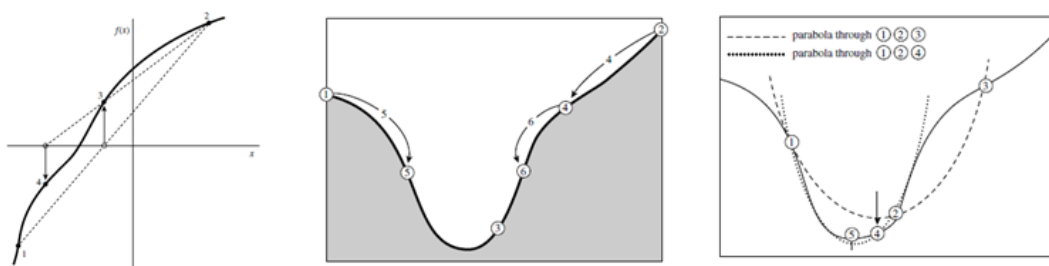
### 1. 最速下降法 (steepest descent)

最速下降法是以负梯度方向作为下降方向的最小化算法：

$$g = -\frac{\partial F(x)}{\partial x} \Big|_{x=x_i}$$

$$x_{i+1} = x_i + \alpha^{i+1} g_i$$

问题转化为一维最小化。常用算法有：一维黄金分割搜索，类似于二分法求根，通过三个点逼近极值；抛物线内插，如果函数在极值附近有很好的抛物线性质，利用任意三点拟合出来的抛物线可以帮助逼近极值；Brent 方法试图综合前面两种方法的优点，它同时记录 6 个函数点；另外，当导数信息容易获得时，也可以通过两个导数进行弦截法外推逼近。



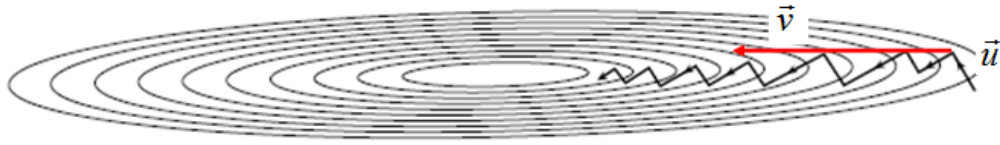
图示：弦截法求根，黄金分割法求极值，抛物线内插法求极值。摘自 Numerical Recipes.

虽然最速下降法简单易用，但当函数对不同自变量的依赖关系间相差很大时收敛速度会变得非常之慢（因为新得到的梯度与前一梯度正交）。

### 2. 共轭梯度法 (conjugated gradient)

除当前梯度信息外，还利用以前的梯度和函数值。先定义共轭方向。 $\mathbf{u}$  已做一维最小化，

在该点上梯度垂直  $\mathbf{u}$ ，现在希望找到一个方向  $\mathbf{v}$ ，使得这个方向上每一点的梯度都垂直  $\mathbf{u}$ （不破坏沿  $\mathbf{u}$  的一维搜索），即共轭方向。



$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{P}) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \dots$$

$$\approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}$$

$$\nabla f = \mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}; \quad \delta(\nabla f) = \mathbf{A}\delta\mathbf{x}$$

共轭条件要求，沿共轭方向梯度只改变大小，所以梯度的变化与  $\mathbf{u}$  垂直：

$$\mathbf{u} \cdot [\delta(\nabla f)] = 0 \Rightarrow \mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} = 0$$

共轭梯度的迭代算法为：

$$\mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i$$

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}$$

一个改进的  $\gamma_i$  表达式为：  $\gamma_i = \frac{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}$  【作业】

共轭梯度法作为一种实用的迭代法，不需要预先估计任何参数就可以计算；每次迭代所需的计算，主要是向量之间的运算，便于并行化。

### 3. 拟牛顿法（quasi Newton）

牛顿法是一种著名的求根算法，它利用泰勒展开的一级近似（含导数信息）来逼近所要找的根。如果通过用牛顿法求导数的零点求极值，我们需要 Hessian 矩阵。函数的 Taylor 展开可表为：

$$f(\mathbf{x} + \delta) = f(\mathbf{x}) + \nabla f(\mathbf{x})\delta + \frac{1}{2} \delta \mathbf{A} \delta$$

求根：

$$f(\mathbf{x} + \delta) = 0 \Rightarrow \delta = -f(\mathbf{x}) / f'(\mathbf{x})$$

求极小值：

$$\nabla f(\mathbf{x} + \delta) = 0 \Rightarrow \delta = -\mathbf{A}^{-1} \nabla f(\mathbf{x})$$

直接运用牛顿法计算量大，且效果并不一定理想。拟牛顿法的基本思想是：构造正定对称矩阵作为  $\mathbf{A}$  的初始近似矩阵，使用逐步迭代逼近的方法，使  $\lim H_i \rightarrow \mathbf{A}^{-1}$ 。具体构造  $H_i$  的算法比较典型的有 Broyden 方法，BFGS。