

# 密度泛函理论与应用

## 上机作业报告

王睿思

202218000807072

No.50

## 目录

<b>1</b>	<b>作业题目</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>模型与方法</b>	<b>3</b>
2.1	NaCl	3
2.2	使用软件	3
2.3	参数测试	4
<b>3</b>	<b>结果与讨论</b>	<b>6</b>
3.1	NaCl 的能带结构	6
3.2	NaCl 的态密度	7
3.3	总结与讨论	8

## 1 作业题目

50. 计算 NaCl 晶体的能带结构和态密度。

下文给出对于本次上机作业的解答。

## 2 模型与方法

### 2.1 NaCl

题目要求计算 NaCl 晶体的能带结构和态密度，则根据已知的 NaCl 晶体结构<sup>1</sup> (如图2.1):

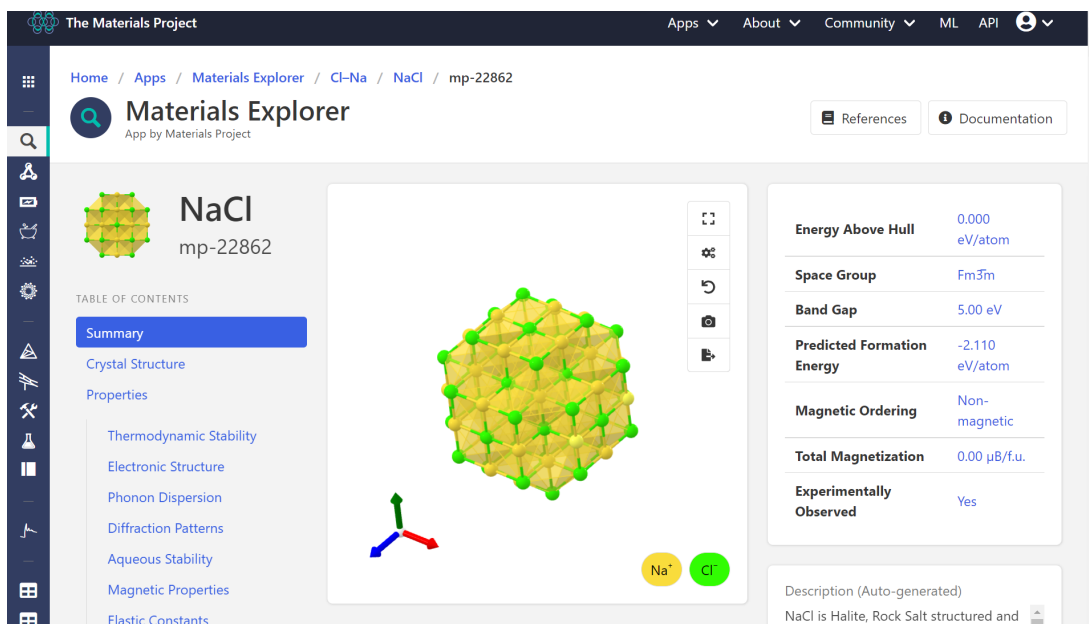


图 2.1: NaCl 晶体

知其为面心立方 (fcc) 晶格，基元由 1 个  $Na^+$  离子和 1 个  $Cl^-$  离子组成。取 Na 坐标  $(0, 0, 0)$ , Cl 坐标  $(1/2, 0, 0)$  (长度单位为晶格常数) 作为基元, 其晶格常数参考值<sup>2</sup> 为  $5.63 \text{ Angstrom}$ 。但在本此作业中，不直接使用这个标准数值进行计算，而是先通过晶体弛豫计算出最优晶格结构后，使用数值计算中所得到的晶格常数来进行自洽计算，这样得以避免在进行自洽计算过程中，晶格中出现的额外应力。

原子量分别取 Na:22.98977, Cl:35.4532。

### 2.2 使用软件

本次作业使用 *Quantum Espresso* 计算软件进行计算, 官方网址: <https://www.quantum-espresso.org/>。

<sup>1</sup> <https://materialsproject.org/materials/mp-22862?chemsys=Na-Cl>

<sup>2</sup> 《固体物理导论》，Kittel



图 2.2: Quantum Espresso

赝势选取 Quantum Espresso 中提供的 Na.pbe-spn-kjpaw\_psl.1.0.0.UPF 以及 Cl.pbe-n-kjpaw\_psl.1.0.0.UPF。

### 2.3 参数测试

在进行 NaCl 的能带结构和态密度计算之前，首先进行平面波截断参数以及倒空间抽样时 k 点密度参数测试。

通过在自洽计算程序中输入不同的能量截断参数 **ecutwfc**，并计算总能量来观察总能量随着 **ecutwfc** 的收敛情况。通过分别设定其为 12, 20, 28, 36, 44, 52, 60，单位为 Ry，并进行自洽计算，得到如图2.3所示的结果：

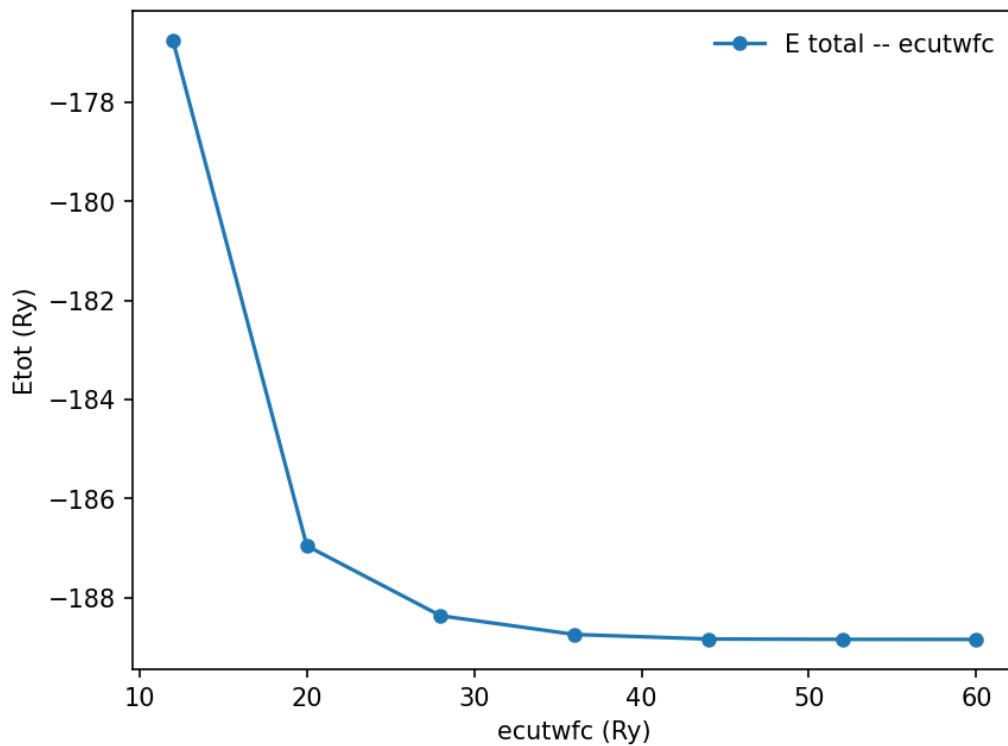


图 2.3: 波函数截断与计算收敛性关系

可见，随着波函数能量截断选取的不断增大，计算趋于收敛，并且在 **ecutwfc** 为 50 左右就已经有很好的收敛特性了。所以，在本作业的后续计算中，选取 **ecutwfc** 为 60，以提高计算的可靠性，并确保计算的收敛性。

接下来，对于动量空间抽样中  $k$  点密度对于计算收敛的影响进行考察。

通过分别设定自洽计算程序中，倒空间求和抽样点  $k \times k \times k$  为  $3 \times 3 \times 3$ ,  $7 \times 7 \times 7$ ,  $11 \times 11 \times 11$ ,  $15 \times 15 \times 15$  并计算相应  $k$  点选取下，自洽计算的总能量变化，得到图像如图2.4 所示 (这里选取奇数个  $k$  点来保证  $\Gamma$  点总能被抽样到)：

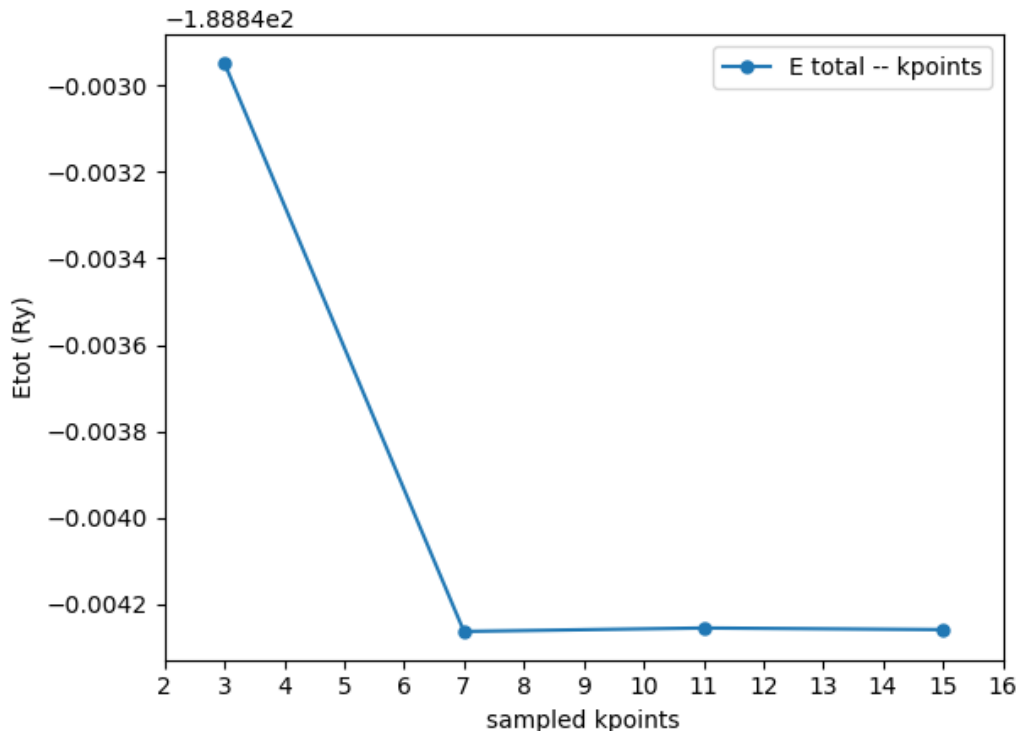


图 2.4:  $k$  点选取与计算收敛性关系

从图中可以看出，取  $7 \times 7 \times 7$  的倒空间抽样点就可以较好地保证计算的收敛性了，同时为了适当平衡计算准确度以及计算开销，在本作业中，合理地选取不少于  $7 \times 7 \times 7$  进行倒空间抽样。而 NaCl 晶体的面心立方结构则通过在输入程序中控制参数 **&system** 中通过设定 **ibrav=2** 来完成建模。

## 3 结果与讨论

### 3.1 NaCl 的能带结构

通过按照上文所述对于计算参数进行适当选取，首先通过弛豫计算得到晶格常数。通过在输入文件中将 `&control` 控制参数中的 `calculation` 设定为 `vc-relax`，来进行计算，并从输出文件中得到晶格常数为  $0.500794879 \times 10.63915 / 0.529177249 \approx 10.06852$  Bohr。

在后续计算中，都选取此晶格常数。

此后，先进行自洽计算：

- 设定 `&control` 控制参数中的 `calculation` 为 `scf`
- 取 k 点为  $7 \times 7 \times 7$
- 进行自洽计算

通过自洽计算，得到了体系的近似总能量和近似波函数。此后，在此基础上，进行非自洽计算（这里即 bands 计算），具体操作如下：

- 设定 `&control` 控制参数中的 `calculation` 为 `bands`
- 取更加密集的 k 点
- 进行非自洽计算

最后，再使用后处理手段 (pp) 处理上一步的输出文件，最终得到体系不同的价带结构，如图3.1所示：

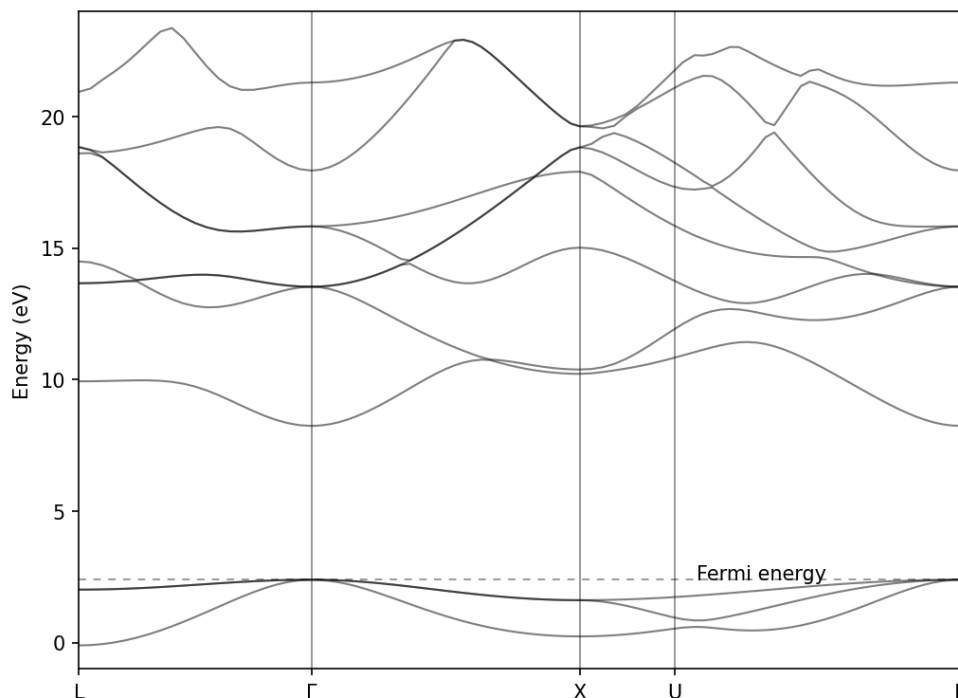


图 3.1: NaCl 的能带结构

从计算得到的能带结构中可以看到，在  $\Gamma$  点，费米面与能带相交，在费米面下有三条能带，而通过输出文件中的信息，则得到了 NaCl 晶体的带隙为  $8.2752-2.4146=5.8606\text{eV}$ 。

### 3.2 NaCl 的态密度

类似地，首先通过弛豫计算得到晶格常数。

此后，先进行自洽计算：

- 设定 `&control` 控制参数中的 `calculation` 为 `scf`
- 取  $k$  点为  $7 \times 7 \times 7$
- 进行自洽计算

通过自洽计算，得到了体系的近似总能量和近似波函数。此后，在此基础上，进行非自洽计算（这里即 `nscf` 计算），具体操作如下：

- 设定 `&control` 控制参数中的 `calculation` 为 `nscf`
- 取更加密集的  $k$  点
- 进行非自洽计算

此后，进行态密度计算：

- 设定 `&DOS` 控制参数
- 使用 `dos.x` 命令进行计算

最后可以得到 NaCl 晶体的态密度如图3.2所示：

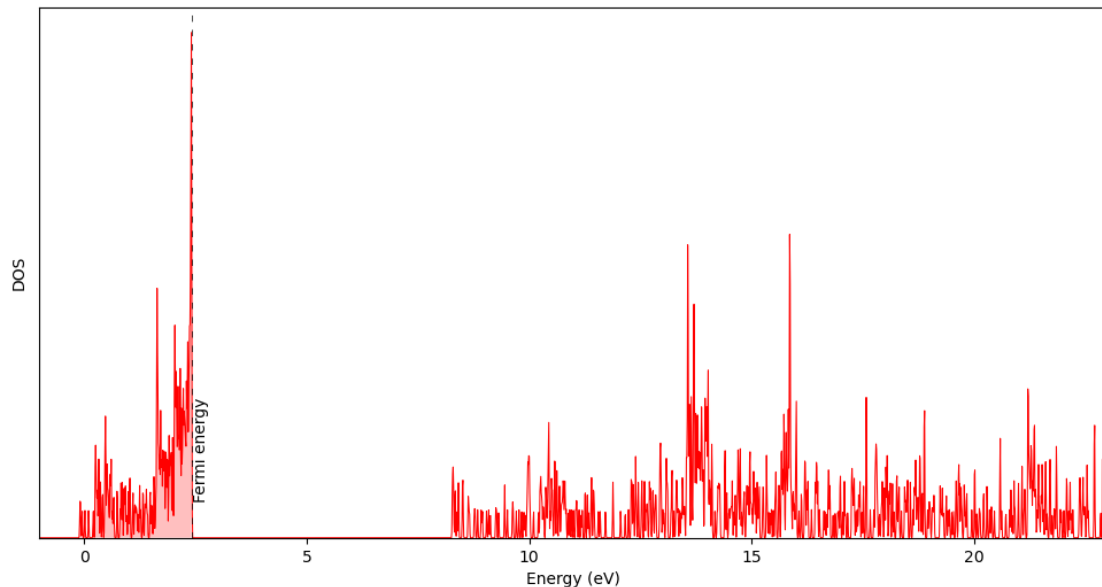


图 3.2: NaCl 的态密度

其中，从 dos 输出文件中得到费米能级为 2.415eV，从图中可以看到，在费米面下存在着连续的态密度分布，且费米面附近存在一个极大值，而远离费米面处更高的价带处，也存在着一定的连续态密度分布，但其最大值要小于费米能级附近的态密度最大值。

### 3.3 总结与讨论

通过使用开源计算软件 Quantum Espresso，本作业成功计算了 NaCl 晶体的能带结构和态密度，在计算过程中，首先针对参数的选取进行了收敛性计算，在得到最优参数选取后，通过适当选取赝势，并结合 NaCl 晶体的结构进行建模，通过弛豫计算、自洽计算、非自洽计算以及数据的后处理与画图，得到了 NaCl 晶体的能带结构以及态密度的 DFT 计算结果。而其中也要注意，根据倒空间对称性以及高对称点等因素进行考虑而选取 k 空间抽样点，以及各种计算参数。本作业的源代码存放在[https://github.com/Callo42/DFT\\_YanQiLake](https://github.com/Callo42/DFT_YanQiLake)。