

## 5.7 能带计算方法

平面波法

原胞法

缀加（增广）平面波法

格林函数法（KKR）

正交平面波法

赝势法

密度泛函理论

NFE 和 TBA 用于计算可以与实验结果比较的实际能带过于粗糙。经过几十年，人们发展了许多计算实际晶体能带的模型和方法。这里我们简要、定性地介绍一些曾获得一定成功的模型和方法。这些方法目前仍然被广泛应用于常用的能带计算软件中。

## 平面波法 (Plane Wave)

和近自由电子一样，我们以平面波为正交完备基，把 Bloch 波函数展开  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ ，本征方程变为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0(\mathbf{k}) & U_{\mathbf{G}_1} & U_{\mathbf{G}_2} & \cdots \\ U_{\mathbf{G}_1}^* & \varepsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1) & U_{\mathbf{G}_1} & \cdots \\ U_{\mathbf{G}_2}^* & U_{\mathbf{G}_1}^* & \varepsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_1} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_2} \\ \vdots \end{pmatrix} = \varepsilon(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_1} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_2} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$U_{\mathbf{G}}$  是晶格周期势场的 Fourier 展开系数。把这个方程求出来，就把一个  $\mathbf{k}$  下的本征能量和本征波函数。

由于这个方程是无穷阶的，需要做截断，只求有限个  $\mathbf{G}$  耦合在一起的本征方程。对于真实的周期势场， $U_{\mathbf{G}}$  随  $|\mathbf{G}|$  变大而缓慢减小，因此需要非常多的  $\mathbf{G}$  计算结果才能收敛，在真正能带计算中一般要设计几百甚至上千个  $\mathbf{G}$ 。这对计算资源需求非常大。

## 平面波法 (Plane Wave)

平面波法收敛速度慢的主要原因是：在离子实附近，电子波函数随空间强烈地振荡。要描述这种剧烈振荡行为，需要非常多的高频波矢。

## 原胞法 (Cellular Method)

原胞法是第一个计算真正物质的能带结构的方法。1933 年由 Wigner 和 Seitz 引入。它曾成功地用于碱金属，特别是 Na 和 K。

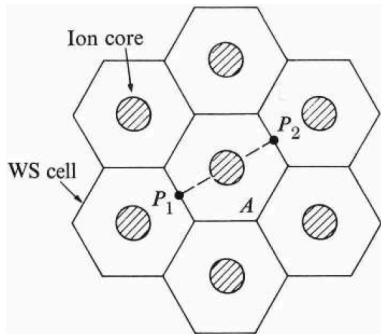
按照 Bloch 定理，本征态波函数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ ，因此只要求解出一个原胞里的 Schödinger 方程，整个晶体的问题就解决了。

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

为了求解 Schödinger 方程，就得先确定势能  $U(\mathbf{r})$ 。Wigner 和 Seitz 假设在某个原胞里， $U(\mathbf{r})$  只有这个原胞里的离子决定。其它原胞里的离子对这个原胞的影响可以忽略不计。（平均地说，每个原胞都被一个传导电子所占据，这些电子往往有屏蔽离子的作用，从而强烈地消弱了远处的离子势场。）

## 原胞法 (Cellular Method)

为了确定每个离子的影响范围，WS 定义每个原胞由离这个离子比离其它离子都近的空间点集合。这就是我们在第一章里定义的 WS 原胞。例如金属 Na 具有 bcc 结构，它的 WS 原胞是一个截角八面体，离子在其中心位置。晶体 (111) 晶面示意图如右。



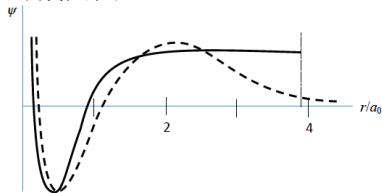
由 Bloch 定理,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 其中表征周期部分的函数  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  应该在原胞的两个对称点上例如  $P_1$  和  $P_2$  点上取值相同。因此在原胞边界上, 波函数满足边界条件

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

$\mathbf{n}(\mathbf{r})$  是  $\mathbf{r}$  处 WS 原胞边界的法向量。

Na 的 WS 原胞在 (111) 晶面的截面图。



Na 的导带电子基态波函数 ( $k = 0$ )。

## 原胞法 (Cellular Method)

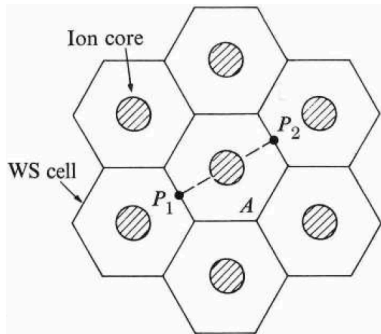
在有计算机之前，这个计算是没有办法处理的。因此 Wigner 和 Seitz 把离子实的势场看成是球对称的，并且用相同体积的 WS 球代替实际原胞。这样子波函数就可以用球谐函数展开。

$$\psi_{lm,\varepsilon}(\mathbf{r}) = \chi_{l\varepsilon}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

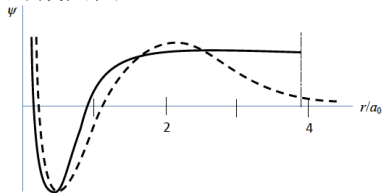
$$[\mathbf{p}^2/(2m) + V(r)]\psi_{lm,\varepsilon} = \varepsilon\psi_{lm,\varepsilon}$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm}(\mathbf{k})\psi_{lm,\varepsilon}$$

求出单个离子的能量为  $\varepsilon$  的本征波函数 (上面的头两个方程) 之后。再用这些波函数组合起来，利用边界条件确定晶体里的色散关系  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$  和本征波函数。



Na 的 WS 原胞在 (111) 晶面的截面图。

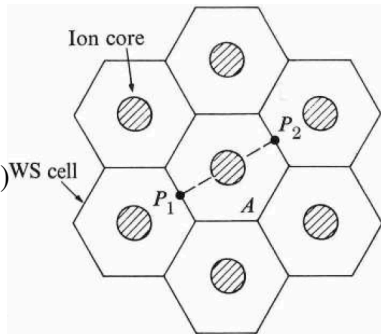


Na 的导带电子基态波函数 ( $k = 0$ )。

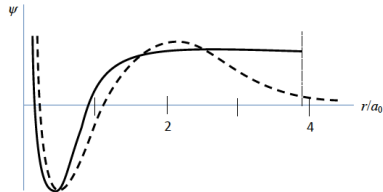
## 原胞法 (Cellular Method)

在  $\mathbf{k} = 0$  时，波函数是球对称的， $l$  和  $m$  只能是零。因此特别简单。

右下图是原胞法求出电子基态波函数  $\psi_{\mathbf{k}=0}(\mathbf{r})^{\text{WS cell}}$  曲线 (实线)，可以看出波函数在离子实内是振荡的，和原子波函数 (虚线) 基本重合。而一旦离开离子实部分，就趋于一个非零的常数。相比原子波函数则是随距离指数衰减到零。波函数的这个常数部分几乎占原胞体积的 90%，因此在晶体中波函数基本是一个平面波。可以认为 Na 晶体里价电子的运动基本是自由的，其导电电子是自由电子。晶体里波函数变平是由于加上边界条件产生的，而不是离子势场有什么特殊的性质，这个结果对以后的能带计算有启示。



Na 的 WS 原胞在 (111) 晶面的截面图。



Na 的导带电子基态波函数 ( $k = 0$ )。

## 原胞法 (Cellular Method)

WS 进一步假设  $\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}=0}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , 从而得到了  $\mathbf{k} \neq 0$  时的能量  $\varepsilon(\mathbf{k})$ 。由此他们得到 Na 的晶格常数  $a = 4.75 \text{ \AA}$  和晶体结合能  $23.2 \text{ kg.cal}$ 。这非常接近与实验上观察到的  $a = 4.23 \text{ \AA}$  和升华热  $26.9 \text{ kg.cal}$

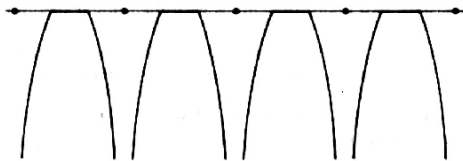
原胞法计算复杂, 很难进一步提高进度。而且采用的离子实势场是球形对称的, 造成了在原胞边界上势场不光滑。这个假设完全忽略了实际晶体结构的影响, 实在过于简单。但是如果使用实际的复杂的原胞形状, 又给计算带来难以克服的困难, 所以近来已经很少使用, 改用下面几种方法。



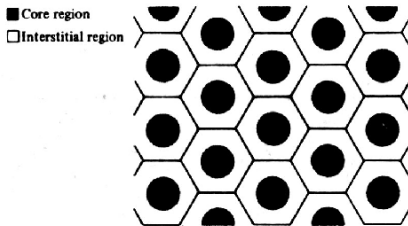
## 缀加（增广）平面波法 Augmented Plane Wave

1937 年 Slater 提出晶体离子之间的广大区域里，晶体势几乎没有变化，因此采用了一种特殊的势重新求解。

“muffin-tin”（糕模势）在离子实处就是具有球对称的自由离子势，在离子实外面则是一个常数。



(a)



(b)

Ashcroft 书 p200 对 muffin-tin 势的描述

## 缀加（增广）平面波法 Augmented Plane Wave

由于 muffin-tin 势场的特殊性，在离子实内部可以用利用球对称解出波函数  $\psi_c(\mathbf{r})$ 。在离子实外部的波函数是平面波的组合

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}。$$

边界条件是在离子实的表面，这两个波函数  $\psi_c$  和  $\psi_{\mathbf{k}}$  连续衔接。

和原胞法相比，APW 方法得到的波函数在原胞边界自动满足连续性，只要在离子实表面实现波函数连续就可以了。因此避免了复杂的 WS 边界问题。另外，波函数  $\psi_c$  在离子实表面上变化比较缓慢，我们可以只用少数几个  $\mathbf{G}$  就可以比较精确的结果。

用 APW 法计算金属能带结构是完善的，曾被大量使用并取得丰富成果。目前还有不少软件还在利用 DFT+APW 方法进行能带计算。

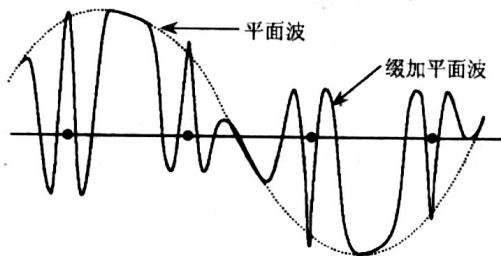


图 3.6 缀加平面波函数示意

## 格林函数法 (KKR)

这是 Korring 在 1947 年以及 Kohn 和 Rostoker 在 1954 年独立提出的，因而简称为 KKR 方法。它同样采用 muffin-tin 势，但是通过格林函数计算平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  受到离子实的散射幅度来得到能谱关系的。在金属里，它的计算结果和 APW 相同。

KKR 方法不仅成功用于金属能带计算，并已推广为处理无序体系的一个有效方法。

## 正交平面波法 (Orthogonalized Plane Wave)

前面说过在平面波法中，要描述波函数在离子实附近有强烈振荡的特点，平面波的展开式中要有较多的频率成分，因而收敛很慢。1940 年 Slater 的学生 Herring 提出了 OPW 方法，取波函数为平面波和紧束缚波函数的线性组合，并要求与离子实不同壳层紧束缚波函数正交，从而自然地兼顾了波函数在离子实附近以及在离子之间应有的特征，求解时，往往只需要取几个正交平面波，结果就很好了。和原子轨道正交化的 OPW 波函数为，

$$|OPW_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{i,l} |\phi_{i\mathbf{R}_l}\rangle \langle \phi_{i\mathbf{R}_l} | \mathbf{k} \rangle = \left[ 1 - \sum_{i,l} |\phi_{i\mathbf{R}_l}\rangle \langle \phi_{i\mathbf{R}_l}| \right] |\mathbf{k}\rangle$$

其中  $|\phi_{i\mathbf{R}_l}\rangle$  是位于格点  $\mathbf{R}_l$  上的第  $i$  个原子轨道。对  $i$  求和要遍及所有被电子占据的原子壳层，例如 Na 要对 1s, 2s, 2p 壳层求和。Bloch 波函数则是不同的 OPW 波函数的组合  $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} |OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle$ 。

## 赝势法 (Pseudopotential)

1959 年 Phillips 和 Antoncik 独立地提出可以用一个有效势能取代 OPW 方法里的正交化操作。

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} |OPW_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \left[ 1 - \sum_{il} |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}| \right] |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \\ &= \left[ 1 - \sum_{il} |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}| \right] \left( \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \right) \quad \text{赝波函数} \end{aligned}$$

$$[\hat{T} + V] \left[ 1 - \sum_{il} |\phi_{i\mathbf{R}_l}\rangle \langle \phi_{i\mathbf{R}_l}| \right] |\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) \left[ 1 - \sum_{il} |\phi_{i\mathbf{R}_l}\rangle \langle \phi_{i\mathbf{R}_l}| \right] |\phi_{\mathbf{k}}\rangle$$

$$\left[ \hat{T} + V + \sum_{il} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_i) |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}| \right] |\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) |\phi_{\mathbf{k}}\rangle$$

$$V_{ps} = V + \sum_{il} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_i) |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}| \quad \text{赝势}$$

$$[\hat{T} + V_{ps}] |\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k}) |\phi_{\mathbf{k}}\rangle$$

## 赝势法 (Pseudopotential)

$$[\hat{T} + V_{ps}]|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon(\mathbf{k})|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$$

$$V_{ps} = V + \sum_{il} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_i) |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}|$$

在离子实里  $V < 0$ ，而  $\varepsilon(\mathbf{k}) > \varepsilon_i$ ，正交化给出的势能修正可以抵消离子实的势场，给出一个弱得多的有效势场。

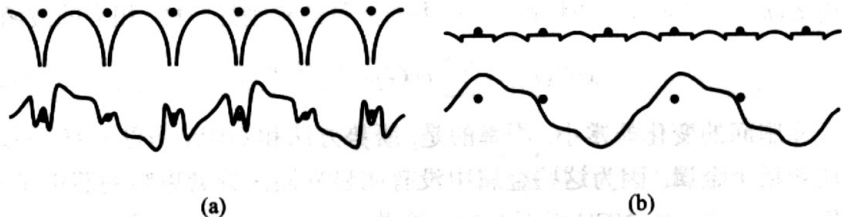


图 12.1.2 赝势的概念. (a) 实际的势和相应的波函数; (b) 赝势和相应的赝波函数

## 赝势法 (Pseudopotential)

$$\begin{aligned} [\hat{T} + V_{ps}]|\phi_{\mathbf{k}}\rangle &= \varepsilon(\mathbf{k})|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \\ V_{ps} &= V + \sum_{il} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_i) |\phi_{il}\rangle \langle \phi_{il}| \end{aligned}$$

在离子实里  $V < 0$ ，而  $\varepsilon(\mathbf{k}) > \varepsilon_i$ ，正交化给出的势能修正可以抵消离子实的势场，给出一个弱得多的有效势场。

由此，我们找到一个赝波动方程，它与严格的 Bloch 函数的能量本征值相同，因此计算能带时可以不必先求 Bloch 函数，而是先求解赝势，然后用赝波动方程求解出平滑函数所对应的能量  $\varepsilon(\mathbf{k})$  值。这就是建立在 OPW 基础上的赝势方法。

由于赝势是一种弱的平滑势，赝波函数几乎就是平面波，对应的能量和自由电子能量很接近。赝势方法也从理论上回答了尽管在晶体中电子和离子的相互作用很强，近自由电子模型在很多情形下仍十分成功的原因。

## 赝势法 (Pseudopotential)

赝势理论告诉我们：尽管和离子实具有非常强的相互作用，电子波函数和自由的平面波非常不同，但是金属中的价电子色散关系仍然非常接近于自由电子的色散关系。

在研究输运等物理问题时，我们只涉及到能量  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  以及速度（能量的导数） $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$ 。这时金属中的价电子表现出来的性质将和自由电子没有太大区别。以前这只是经验事实，现在则有了理论依据。上面量子力学的计算结果证实了这个看似反直觉的结论。

在考察诸如光学等其它性质的时候，就需要用到真正的电子波函数。这是金属中的电子性质就会偏离自由电子性质。

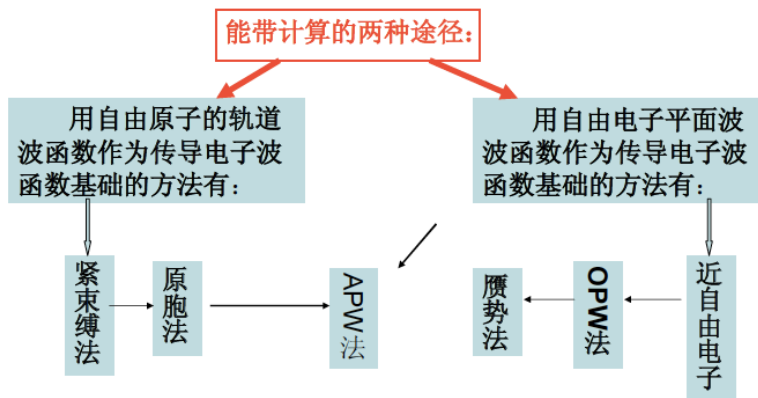


## 赝势法 (Pseudopotential)

赝势法目前还在第一性原理计算中也扮演重要角色，很多商业软件里都采用了赝势法，例如 VASP。

由于赝势是一个很弱且变化缓慢的势场，因此其 Fourier 变换只有少数几项较大，多数都很小。1960 年代初，Cohen 等人提出可以反过来从有限的实验数据（有效质量、带隙宽度、光学系数等）来反推赝势，再利用这个赝势求出全 Brillouin zone 的能谱，或者用于新的复合物的能带结构计算。这个方法被称为经验式赝势法（empirical pseudopotential method）。EPM 方法计算量非常小，可以轻易地在个人计算机上实现。

# 不同计算方法的大体关系



以上几种计算模型和方法可参考李正中《固体理论》一书第七章 p238-291。

# 密度泛函理论 (Density Functional Theory)

在能带计算中，除了收到晶格场  $U$  的作用外，电子之间的相互作用和关联对电子能谱可能会有很大的影响，如何把这个因素考虑进来一直是一个很重要的问题。

1964 年 Hohenberg 和 Kohn 给出了一个重要的结论：一个粒子数确定的电子体系的系统基态能量和系统波函数仅由其电子数密度  $n(\mathbf{r})$  所决定。这个量比薛定谔方程中复杂的波函数要容易处理得多，也就是说知道了分布在空间任意一点上的平均电子数就已经足够了，没有必要再去考虑每一个单电子的运动行为。不久后 Kohn 和 Sham 提供了一种方法来建立方程，从其解可以得到体系的电子密度和能量，这一思想带来了一种十分简便的计算方法——密度泛函理论。

实际使用的密度泛函理论部分考虑了电子之间的关联和相互作用，并且大大地降低了计算复杂度。如今，密度泛函方法已经成为凝聚态物理和量子化学中应用最广泛的计算方法。

# 自洽的 Kohn-Sham 方程流程

1. 猜测一个基态电子密度  $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$
2. 计算出有效的周期势  $U_{eff}(\mathbf{r}) = U_{en}(\mathbf{r}) + U_{HF}[n(\mathbf{r})] + U_{ex}[n(\mathbf{r})]$
3. 【用前面介绍的几种方法】求解 Kohn-Sham 方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

4. 更新基态对应的电子密度  $n(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{k} \in OCC} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$$

5. 判断是否收敛？

- 收敛：大功告成，输出各种物理量，如能谱等
- 不收敛：再接再厉，回到第 2 步