

## 5.6 能带结构的计算方法:

显然，NFE和TBA用于计算可以与实验结果比较的实际能带是太粗糙了。已经发展了许多计算实际晶体能带的模型和方法，这些方法既需要比较深的量子力学基础，又需要大量繁琐的数学运算。近代的能带计算多使用大型计算机，采用**建立在密度泛函理论基础上的局域密度近似**，但早期的几个模型均可用来做密度泛函计算，所以这里我们简要的定性地介绍一些曾获得一定成功的模型和方法。

参见：阎守胜《固体物理基础》3.4节；

李正中《固体理论》7章；

Ashcroft《Solid State Physics》11章

冯端《凝聚态物理学》上册12章

Kittel 8版 9.3节p163-169

- 一. 原胞法 ( **Cellular Method**) **Wigner-Seitz 1933**
- 二. 綴加 (増广) 平面波法 ( **Augmented Plane Wave Method** ) **Slater 1937**
- 三. 格林函数法 (**Korring1947,Kohn Rostoker 1954**)
- 四. 正交平面波法 ( **Orthogonalized Plane Wave Method** ) **Herring 1940**
- 五. 赝势法 ( **Pseudopotentials**) **Harrison 1966**
- 六. 密度泛函理论 ( **The density-function theory**)  
**Wolter kohn 1960**

## 一. 原胞法 ( Cellular Method )

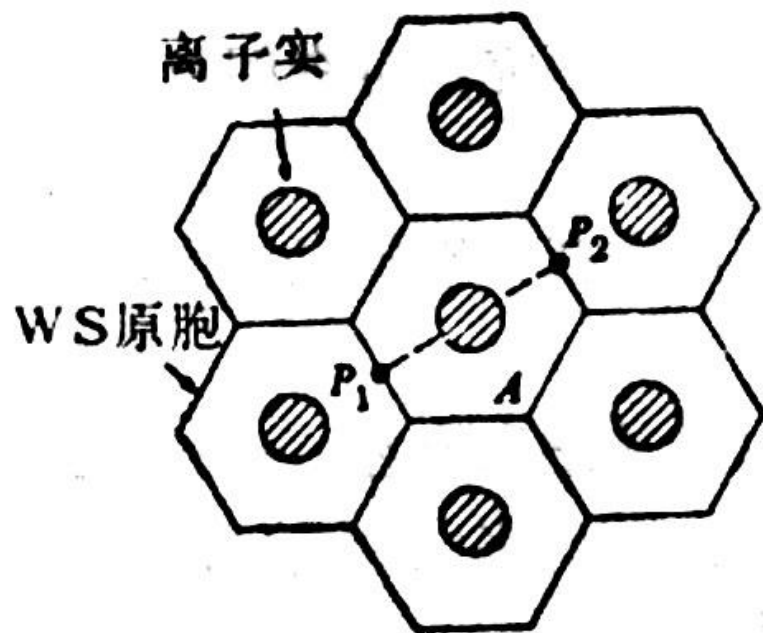
这是能带计算最早使用的方法，**1933** 年由**Wigner**和**Seitz**引入。它曾成功地用于碱金属，特别是**Na**和**K**。第一章中使用的维格纳-赛兹原胞就是此时提出的。例如金属 **Na** 具有 **bcc** 结构，它的 **W-S** 原胞是一个截角八面体，离子在其中心位置。晶体 (110) 晶面示意图如下页。

现在假定电子处在 **A** 原胞中，**求解运动方程时，可以认为它只受到此原胞中离子势场的影响，其它原胞中离子势场对A原胞中电子的影响可以忽略不计。**

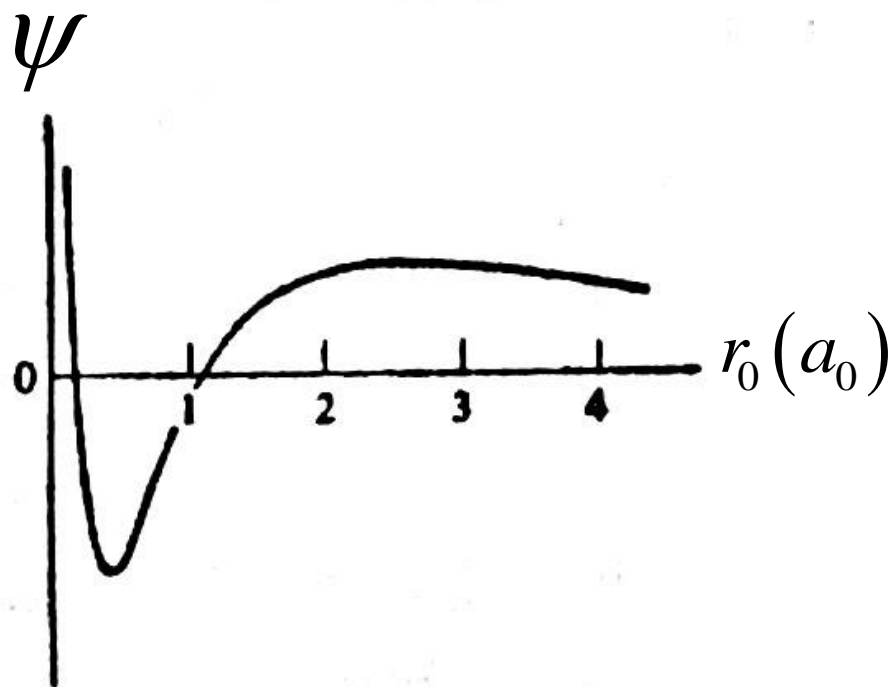
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi_k(r) = E(k) \psi_k(r)$$

**只要求出一个原胞中的波函数就可以把整个晶体的问题解决了**（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，从而强烈地消弱了离子势场。）

这是一个近似图，并不准确。



(a)



(b)

原胞法示意图 (a) WS原胞; (b) 在Na中 3s 能带底的波函数 $\psi$ 。作为径向距离的函数,以玻尔半径为单位。

根据Bloch定理，方程的解为： $\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$

其中表征周期部分的函数  $u(r)$  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。为了方便地处理周期性的要求，

Wigner和Seitz用相同体积的**WS球代替实际原胞**，**原胞内的势场也看成球对称的**，因而可以数值求解，在  $k=0$  点得到的波函数  $\psi_0(r)$  划在图中。在带底附近， $k$  的另外一些点，波函数近似表示为：

$$\psi_k \approx \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} \psi_0$$

同样也可求出  $E_0$  , 和

$$E(k) = \left\langle \psi_k \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right| \psi_k \right\rangle$$

Wigner和Seitz 用这种方法得到的能量去计算简单金属的结合能，其结果令人满意地与实验一致。

这是原胞法求出的  $\psi_0$  曲线（实线），可以看出波函数在离子实内是振荡的，而一旦离开离子实部分，就基本是常数。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。电子在晶体中的运动基本是自由的，所以Na的导电电子是自由电子。 $\psi_0$  和原子波函数（虚线）相比，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。

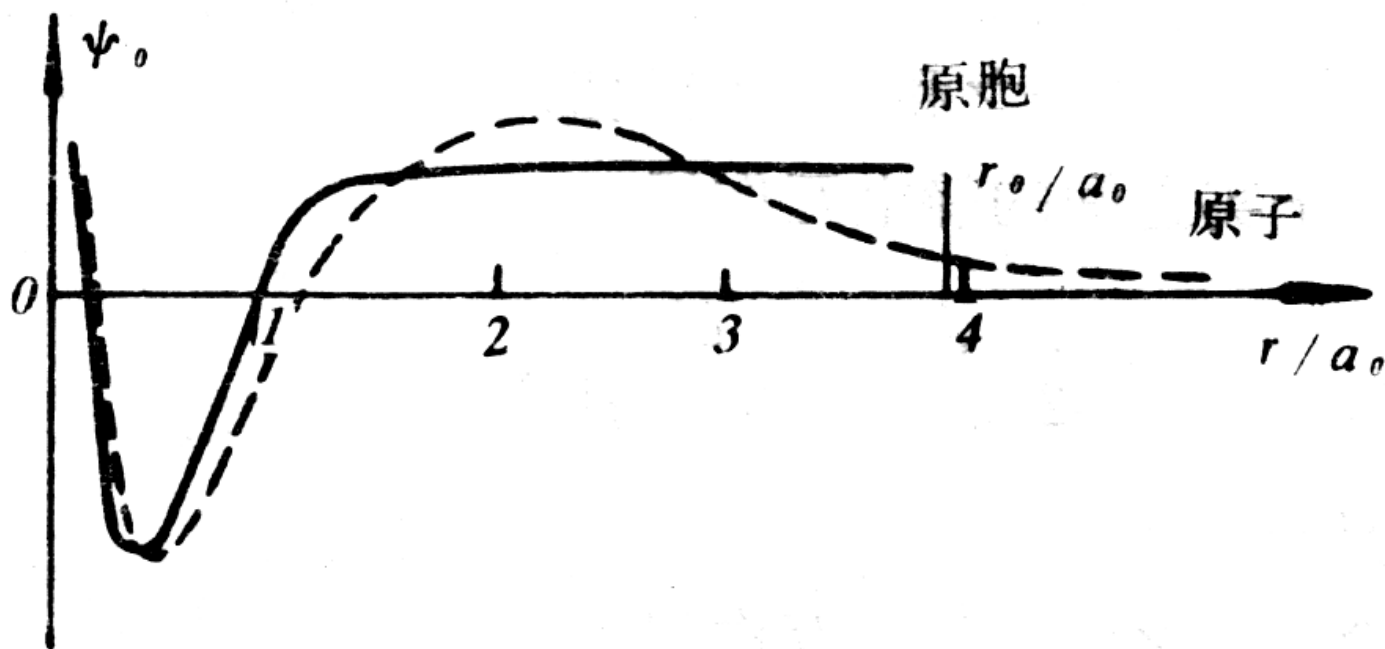
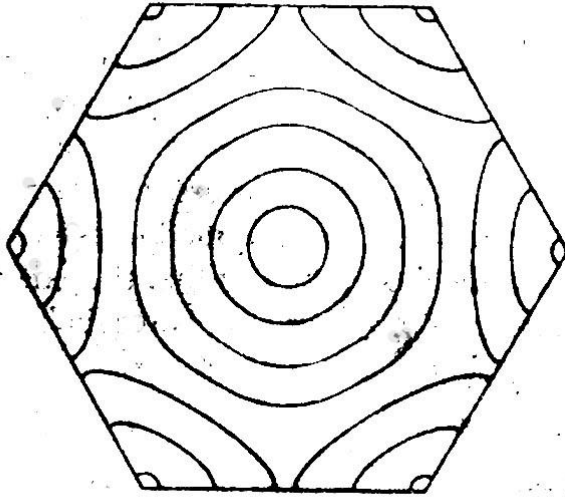


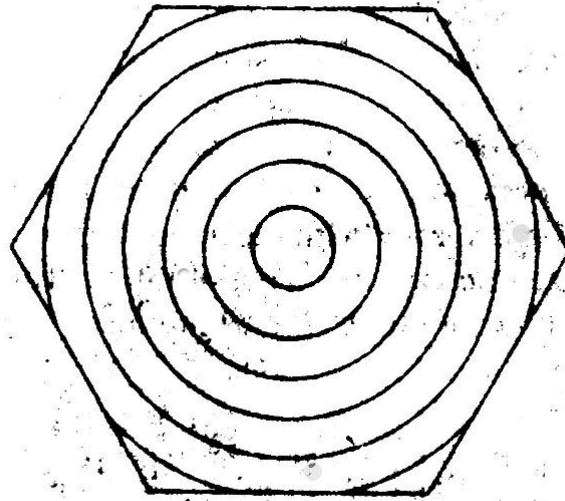
图7-21 Na的3s原胞波函数(实线)和原子波函数(虚线)的比较

实际势函数



Actual potential  $U(r)$

近似势的等能面



Approximate potential  $V(r)$

这是 Ashcroft 书对原胞方法的图示p196

原胞法的球形近似，所得结果仅与原子体积有关，完全忽略了实际晶体结构的影响，实在过于简单。而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。

## 二. 缀加（增广）平面波法

### （Augmented Plane Wave Method）

1937年Slater 从原胞法结果中发现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）在离子实处就是自由离子势，在离子实外面严格是一个常数（见下页图）。因此波函数为在  $r > r_0$  时是平面波：



$$\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r},$$

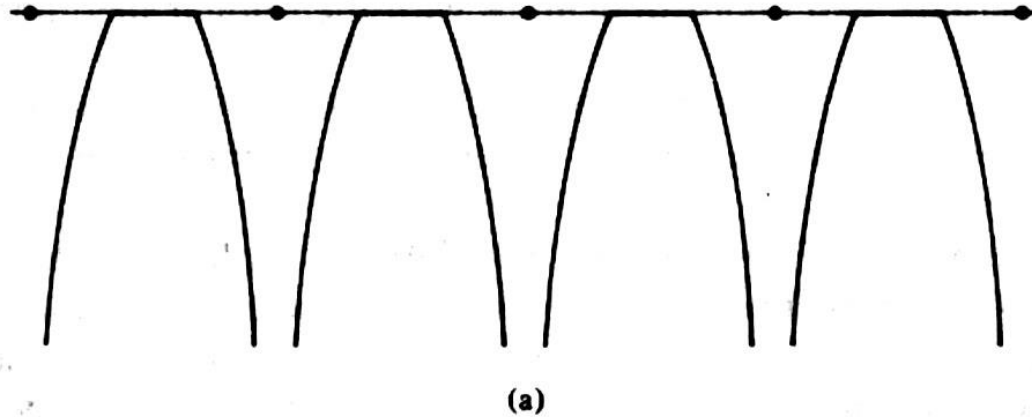
而在  $r < r_0$  时，为原子波函数。 $r_0$  是离子实半径。后者可以通过求解自由原子的薛定谔方程得到，边界条件是在离子实的表面  $r_0$  处和平面波连续衔接。

上面给出的函数，可能不满足Bloch定理，但可以通过线性组合来弥补：

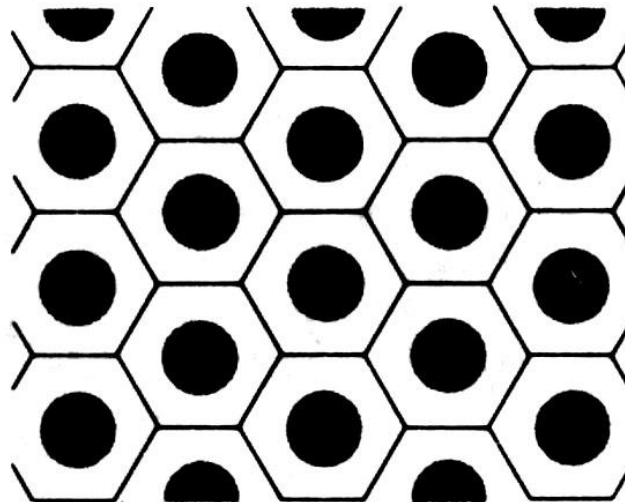
$$\psi_k = \sum_G a_{k+G} \varphi_{k,G}$$



Ashcroft 书 p200对 “The muffin-tin” 势的描述:



■ Core region  
□ Interstitial region



(b)

这里的求和遍及所有倒格矢，由于收敛很快，求和只要四、五项或者更少即能满足要求的精度。系数  $a_{k+G}$  由能量最小值所要求的  $\psi_k$  来确定。

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。因为它采取的势简洁而自然，**完全体现出晶体势的本质特征。**

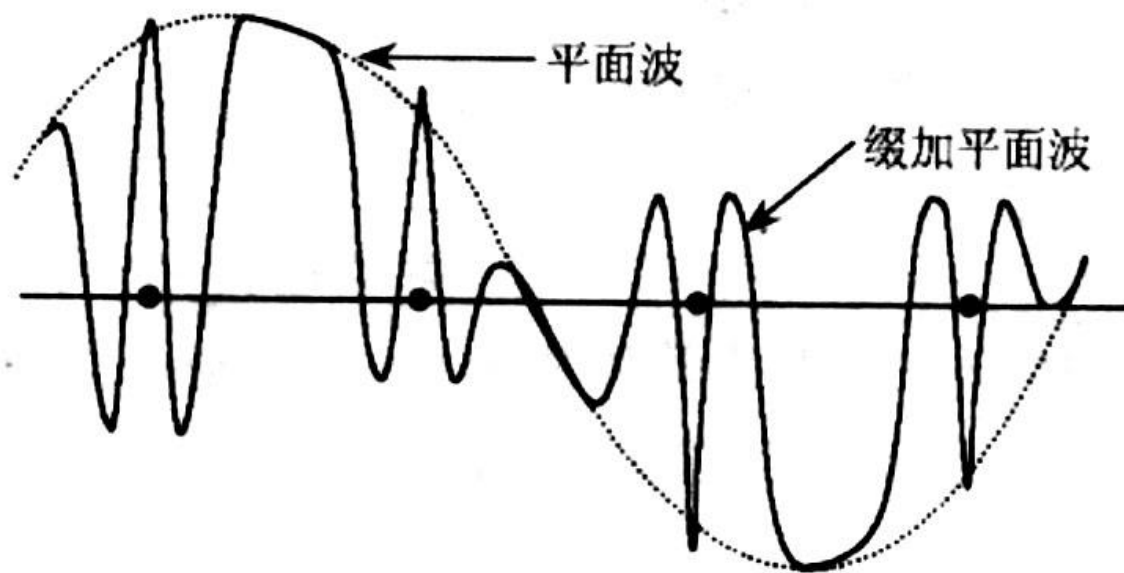


图 3.6 缀加平面波函数示意

## 缀加平面波法 的结果

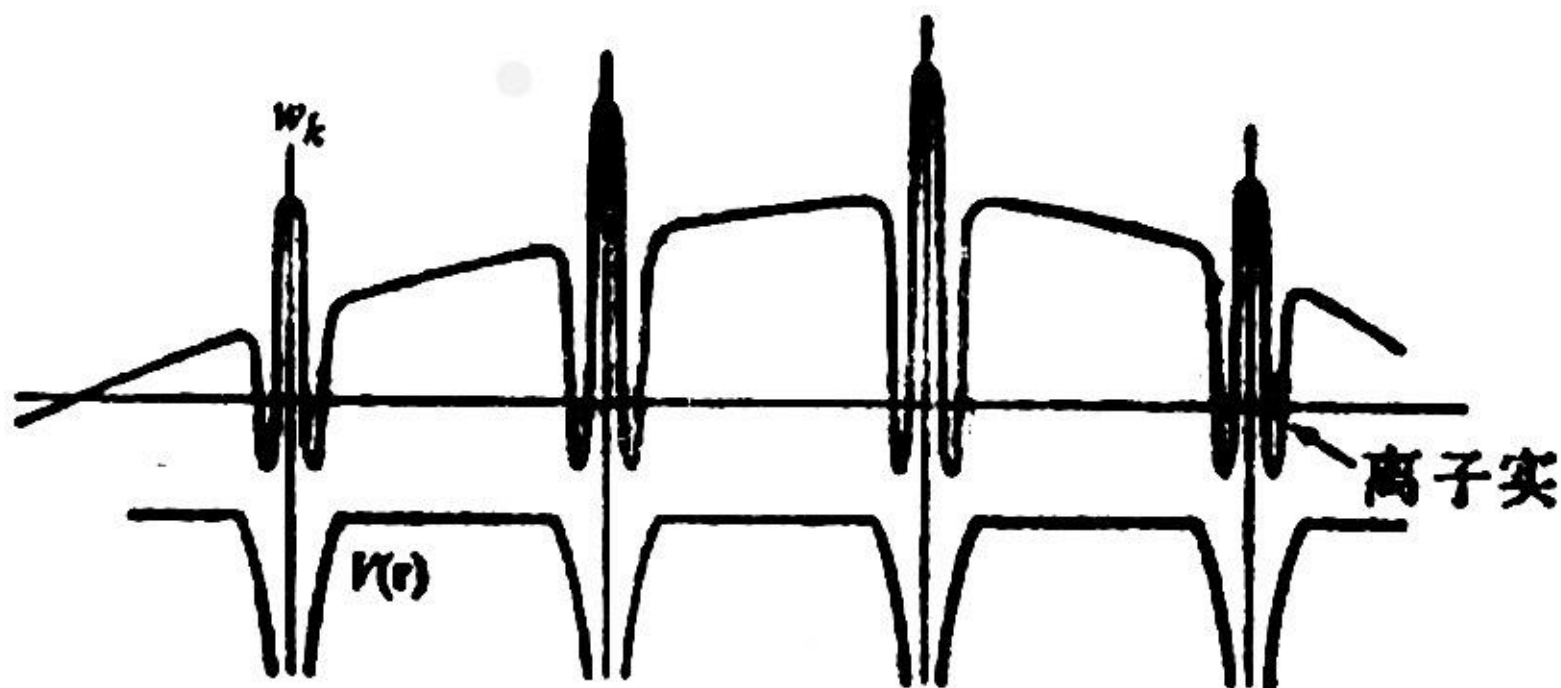
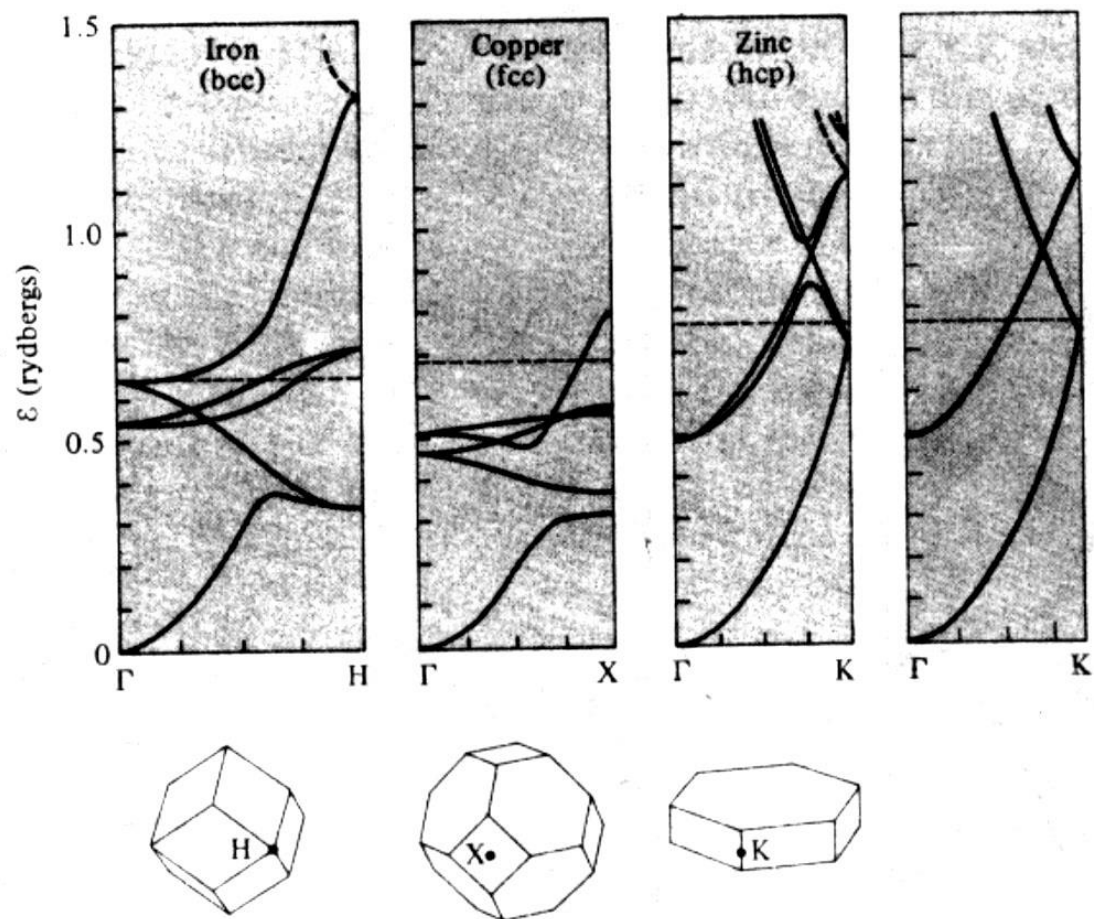


图5·19 APW法中的势和波函数。

APW方法计算出的  
铁、铜、锌能带图

见Ashcroft 书p203



**Figure 11.7**

APW energy bands for iron, copper, and zinc, calculated by L. F. Mattheis, *Phys. Rev.* **134**, A970 (1964). The bands are plotted from the origin of  $\mathbf{k}$ -space to the points indicated on the zone surfaces. Note the striking resemblance between the calculated bands of zinc and the free electron bands (pictured to the right). Zinc has two  $s$ -electrons outside of a closed-shell configuration. The horizontal dashed lines mark the Fermi energy.

### 三. 格林函数法

**(Korring1947,Kohn Rostoker 1954)**

简称KKR方法，和APW方法类似，同样采用“muffin-tin”势，但计算方法不同，它不是根据物理情况选择基函数，而是先把单电子运动方程化为积分方程，再用散射方法求解能态，并在计算中采取了格林函数方法。

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。

在APW方法基础上发展起来计算方法的除去 KKR 以外还有：

糕模轨道方法（MTO）；

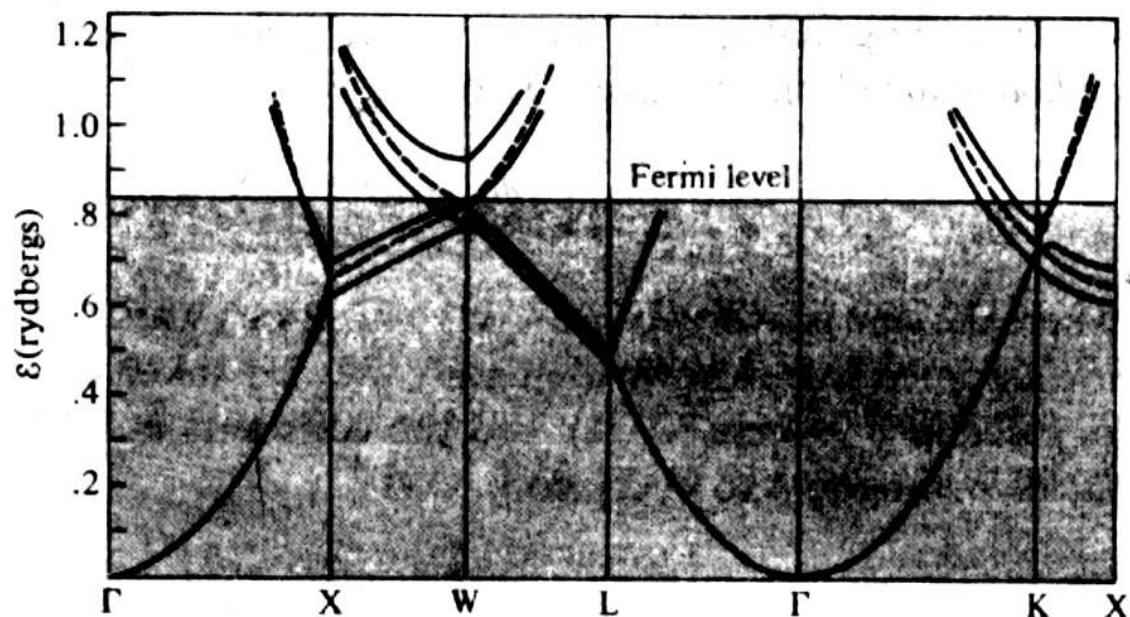
线性APW方法；（LAPW）

线性MTO方法；（LMTO）

## KKR计算出的金属 Al 能带（价带）

**Figure 11.9**

Calculated valence bands for aluminum (three electrons outside of a closed-shell neon configuration) compared with free electron bands (dashed lines). The bands are computed by the KKR method. (B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1797 (1961).)



见Ashcroft 书p205

## 四. 正交平面波法:

### (Orthogonalized Plane Wave Method)

在弱周期场近似中，波函数由平面波叠加而成，要使波函数在离子实附近有振荡的特点，平面波的展开式中要有较多的频率成分，因而收敛很慢，所以平面波方法计算固体能带实际计算难以进行。1940年 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。

$$w_k = \varphi_k + \sum_i a_i v_i$$

其中： $\varphi_k$  是一个平面波， $v_i$  是一个原子波函数，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，系数  $a_i$  的选择要使代表 3s 的  $w_k$  与芯函数  $v_i$  正交。

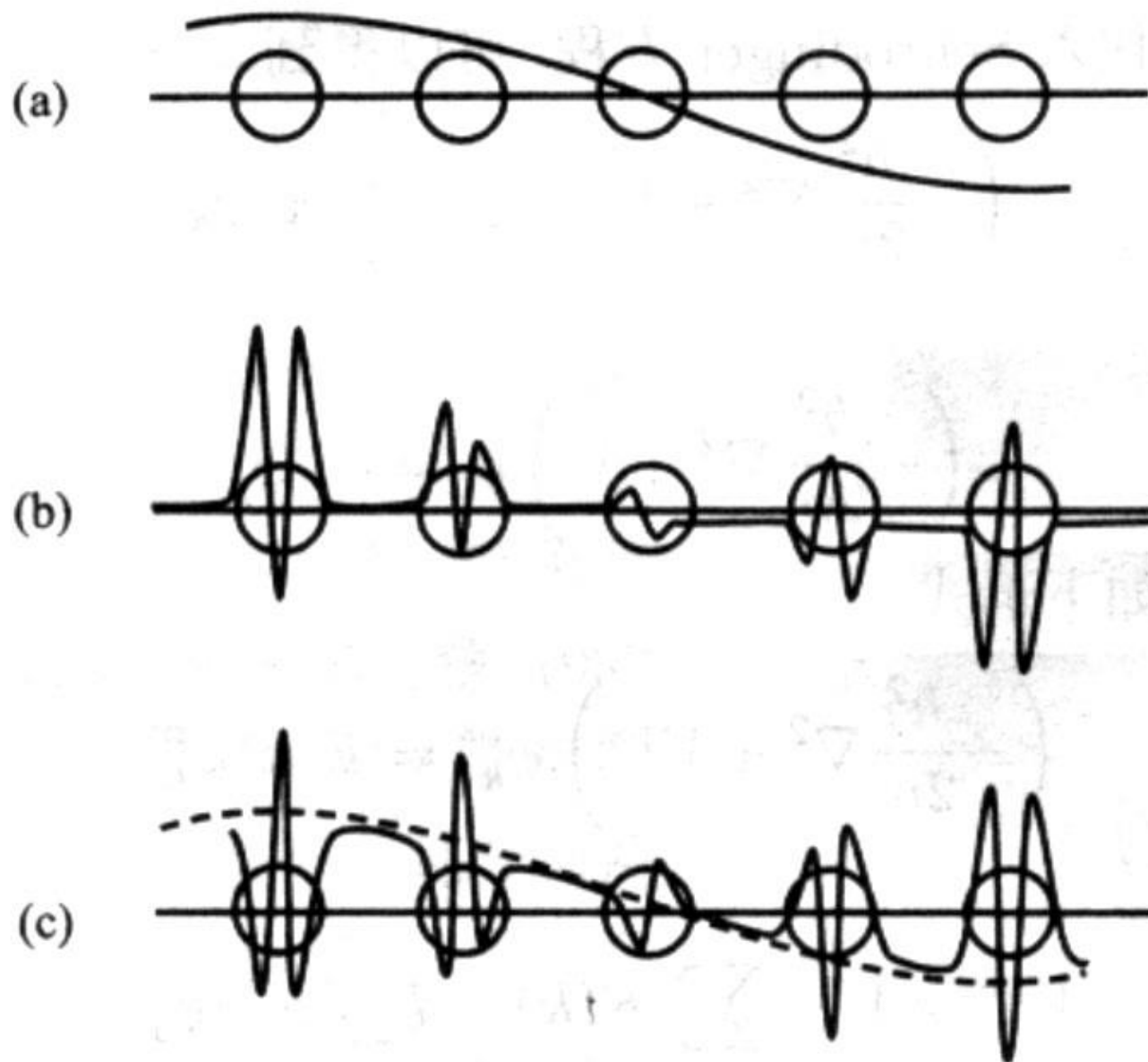


图 12.1.1 (a) 平面波; (b) 芯态; (c) 正交平面波



使用OPW方法很方便的求出了 Li 的价带，求出了半导体 Si 和 Ge 的能带，从上图可以看出；

(a) 是平面波，(b) 是离子实波，(c) 是正交化平面波。后者本身包括了电子在离子实区的多次振荡特征，已经十分接近真实波函数了。因此正交平面波法是描述价带和导带电子波函数（即外层电子）的好表象，是定量计算能带的重要方法。

## 五. 赝势法 (Pseudopotentials)

OPW 方法中, 函数  $w_k$  具有我们所要求的特点, 在远离离子实时,  $v_i$  可以忽略不计,  $w_k \simeq \phi_k$  是一个平面波。在离子实处, 原子波函数是显著的, 引起快速振荡的作用。如下图 a 所示。

如果将  $w_k$  代入薛定谔方程并整理各项, 则有:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right] w_k = E(k) w_k$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U' \right] \phi_k = E(k) \phi_k$$

式中: 
$$U' = U - \sum_i b_i \langle v_i | U | v_i \rangle$$

正交化项起着抵消势能的作用, 给出一个弱得多的有效势。

上述结果很有趣，有效势场不是  $U$ ，而是  $U'$ ，通常  $U' < U$ ，起作用的是一个很弱的势  $U'$ ，被称作赝（假的、伪造的）势给出的波函数叫赝波函数。

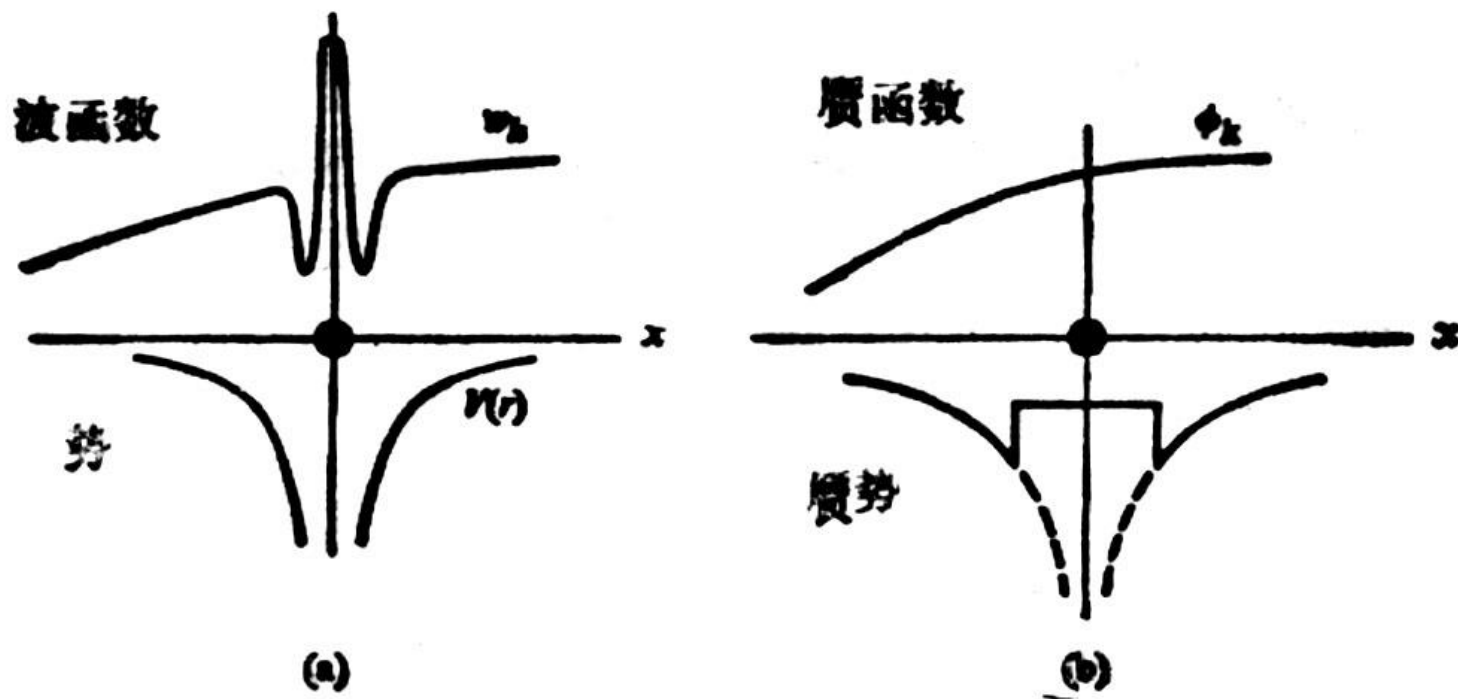


图5·20 赝势概念。(a) 电子“感受”到的实际势和相应的波函数；(b) 相应的赝势和赝函数。

综上所述，我们可以找出一个赝波动方程，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  $E_k$  值。这就是建立在OPW基础上的赝势方法。

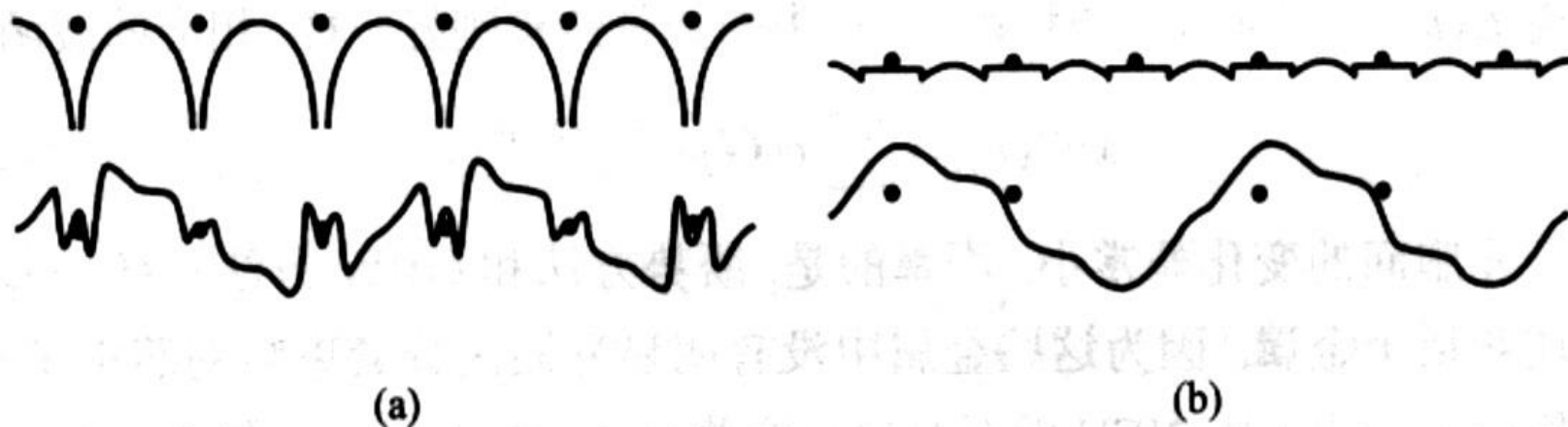


图 12.1.2 赝势的概念. (a) 实际的势和相应的波函数; (b) 赝势和相应的赝波函数

赝势法是1966年由Harrison提出的，实际是 OPW 法的一种推广，这种由原子波函数造成的对晶体势场的消弱是很大的，导致晶体中的电子感受到的势场可以等价于一种弱的平滑势（赝势），电子的波函数就几乎是平面波（赝波函数）。所以赝势法的基本精神是适当地选取一种平滑势，波函数用少数平面波展开，就可以使计算出的能带结构与实际晶体接近，赝势方法除去在能带计算上（Be,Na,K,Ge,Si 等金属和半导体的能带）取得很大成功外，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。

现在我们可以理解，为什么像 **Na** 等简单金属中的价电子在具有非常强的离子实势场中运动，仍能够像自由电子那样，以前这只是经验事实，现在则有了理论依据：恰当地考虑了泡利不相容原理后，晶体中的有效势场确实非常弱，上面量子力学的计算结果证实了这点，晶体中的电子具有自由电子的行为是不奇怪的。

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**

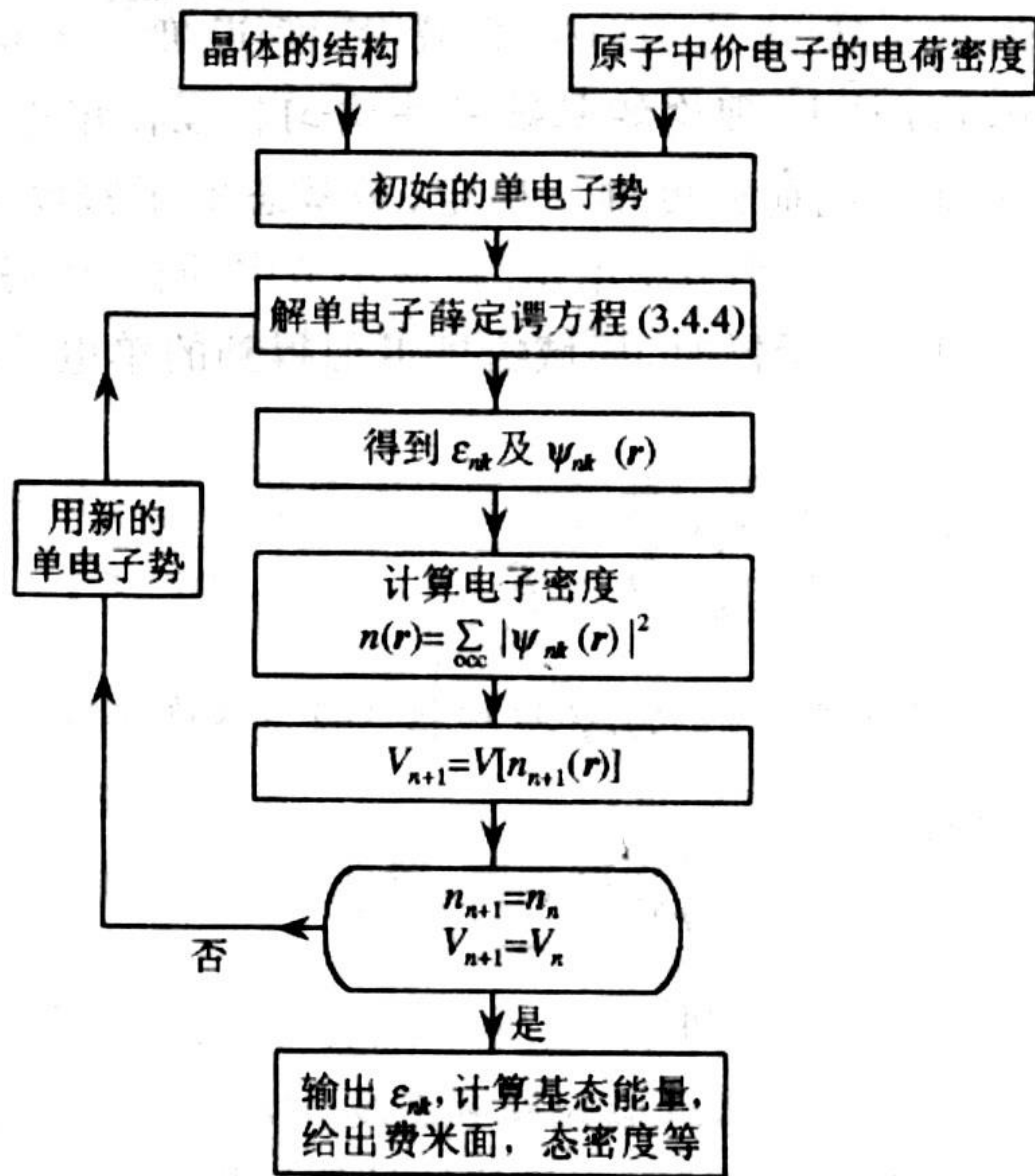
## 六. 密度泛函理论 (The density-function theory)

早在1964-1965年沃尔特·科恩 (**Walter Kohn**) 就提出：  
一个量子力学体系的能量仅由其电子密度所决定，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。他同时还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。方法上的简化使大分子系统的研究成为可能，酶反应机制的理论计算就是其中典型的实例，如今，密度泛函方法已经成为量子化学中应用最广泛的计算方法，因此沃尔特·科恩获得了1998年诺贝尔化学奖。

近代的能带计算也采用建立在密度泛函理论基础上的局域密度近似（**Local density approximation**）方法，理论基础是非均匀相互作用电子系统的基态能量唯一的由基态电子密度确定，是基态电子密度  $n(r)$  的泛函。（证明见闫守胜书p451）

其计算流程见下表，上面提到的几种模型都可以用来进行密度泛函计算。





见阎书p100

图 3.5 能带结构计算自洽迭代过程示意,

其中  $\sum_{occ}$  表示对所有的占据态(occupied states)求和

小结：凝聚态物理的核心问题之一是关于多粒子系统的电子性质，**基于单电子近似的能带理论为解释固体中电子的绝大部分性质提供了一个概念框架**：按电学性质把晶体分为金属、半导体和绝缘体；不但可以解释晶体的导电性质，也可以解释晶体的光学、磁学和热学性质。因此发展了许多近似方法来计算晶体的能带，**这些方法的差别主要在两个方面：一是选择一组合理的函数来表示电子波函数；另一个是采用有效势来近似地代表晶体中的实际势场。**

近来在大型计算机的帮助下，采用电子密度泛函代替波函数来计算电子结构取得了许多重大进展，

能带论的中心任务是求解晶体周期势场中的单电子薛定谔方程：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = E \psi_k(\mathbf{r})$$

$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r})$$

其解应具有Bloch 函数形式：

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad \text{—— Bloch函数}$$

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

所以求解时首先应找出合理的近似方案去表示  $u_k(\mathbf{r})$   
或者给出周期势场的可解的近似表达式，求解方程。

## 能带计算的两种途径：

用自由原子的轨道波函数作为传导电子波函数基础的方法有：

紧束缚法

原胞法

APW  
法

用自由电子平面波波函数作为传导电子波函数基础的方法有：

赝势法

OPW  
法

近自由电子

