

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

基于 DFT 的第一原理计算方法简介

姜 骏

北京市计算中心

E-mail: jiangjun@bcc.ac.cn

2018.10.31

清华大学 物理系

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础
- 2 Hartree-Fock 方法
- 3 密度泛函理论
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现
 - PAW 原子数据集

Outline (cont.)

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- PAW 方法与 US-PP 的关系

7 第一原理分子动力学的基本思想

- 电子态能量的最小化
- Fock 矩阵迭代对角化
- 电荷密度混合算法

8 \vec{k} 空间布点与积分

- 特殊点布点与积分方法
- 四面体布点与积分方法
- \vec{k} -空间积分举例: 带间跃迁

9 晶格振动与声子

- 绝热近似
- 晶格振动与简谐振动

10 LDA+U 与自相互作用的校正

- LDA 与精确交换-相关泛函

Outline (cont.)

- LDA+ U 与自能校正
- Rotationally invariant LDA+ U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

11 磁性与自旋波

12 电子相关与多体理论

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势
PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

1 量子力学基础

2 Hartree-Fock 方法

3 密度泛函理论

- Thomas-Fermi 模型

- 密度泛函理论

4 固体能带理论

- 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面

5 赝势理论

- 平面波与赝势

- 模守恒赝势与超软赝势

- PAW 方法概要

- 基态总能量表达式

6 VASP 软件中 PAW 计算的实现

- PAW 原子数据集

- PAW 方法与 US-PP 的关系

7 第一原理分子动力学的基本思想

- 电子态能量的最小化

- Fock 矩阵迭代对角化

量子力学的奠基人

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY
 CINQUIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE — BRUXELLES, 1927



A. PICCARD E. HENRIOT P. EHRENFEST ED. HERZEN TH. DE DONDER E. SCHRÖDINGER W. PAULI W. HEISENBERG R.H. FOWLER L. BRILLOUIN
 I. LANGMUIR M. PLANCK MARIE CURIE H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. DE BROGLIE M. BORN N. BOHR
 M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. LORENTZ P.A.M. DIRAC A. EINSTEIN P. LANGEVIN CH.E. GUYE C.T.R. WILSON O.W. RICHARDSON
 Absent : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES in E. VAN AUREL

Figure: The Fifth Solvay International Conference, Brussels, Belgium, Oct. 1927

前排左起: I.Langmuir(朗缪尔) M.Planck(普朗克) Marie Curie(居里夫人) H.Lorentz(洛伦兹) A.Einstein(爱因斯坦) P.Langevin(朗万) Ch.E.Guye(古伊) C.T.R.Wilson(威尔逊) O.W.Richardson(理查森)

中排左起: P.Debye(德拜) M.Knudsen(克努森) W.L.Bragg(布拉格) H.A.Kramers(克莱默) P.A.M.Dirac(狄拉克) A.H.Compton(康普顿) L.de Broglie(德布罗意) M.Born(玻恩) N.Bohr(玻尔)

后排左起: A.Piccard(皮卡尔德) E.Henriot(亨利厄特) P.Ehrenfest(埃伦费斯特) Ed.Herzen(赫尔岑) Th.de=Donder(德唐德) E.Schrödinger(薛定谔) E.Verschaffelt(费尔夏费尔特) W.Pauli(泡利) W.Heisenberg(海森堡) R.H.Fowler(富勒) L.Brillouin(布里渊)

黑体辐射与能量量子化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

1900 年，为了解释黑体辐射 (black-body radiation) 的能量密度与辐射频率的关系，M. Planck 引入**能量量子化**的假设，利用统计物理推导出与实验符合得非常好的黑体辐射 Planck 公式：

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) d\nu$$

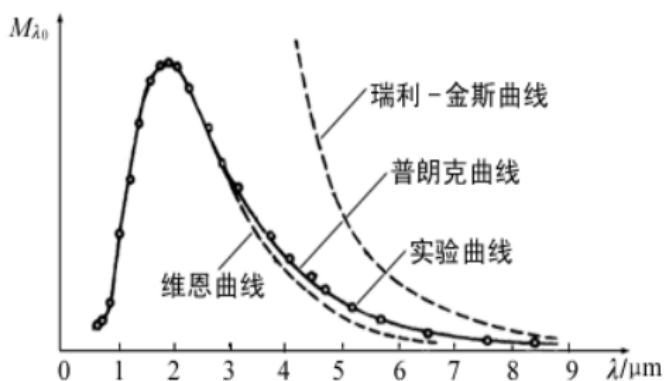
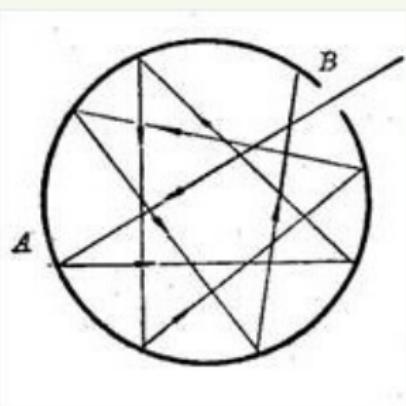


Figure: The black-body radiation and the curve

量子力学基本假设

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

■ 波函数假设

微观体系的运动状态可由波函数 Ψ 完全描述，波函数可以得
到体系的所有性质

波函数 Ψ 一般要求满足**连续、有限**和**单值**三个条件

■ 微观体系的运动状态**波函数随时间变化的规律：**

遵从 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle$$

■ 态叠加原理

如果 Ψ_1 是体系的一个本征态，对应的本征值为 A_1 ， Ψ_2 也是
体系的一个本征态，对应的本征值为 A_2 ，则

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$$

也是体系一个可能的存在状态

Schrödinger's cat

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

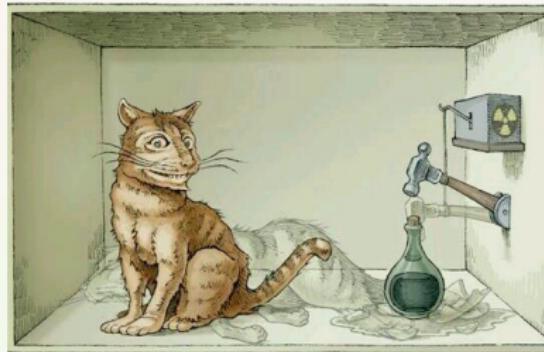
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法



Schroedinger's Cat

There's a cat in a box, that has like a 50/50 chance of living, because there's a vial of poison, that's also in the box. so regular physics would say that it's one or the other, the cat is either alive or dead. but the quantum physics says that both realities exist simultaneously. it's only when you open the box that they collapse into a single event.

量子力学基本假设

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

■ 力学量算符假设

力学量用线性 Hermite 算符表示

在经典力学中的力学量，在量子力学中用力学量的算符表示：
如动量算符

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

位置算符

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

力学量算符之间有确定的对易关系 (量子条件)

$$[\hat{\mathbf{F}}, \hat{\mathbf{G}}] = \hat{\mathbf{F}}\hat{\mathbf{G}} - \hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{F}}$$

Hermite 算符的本征函数构成完备空间

■ 全同性原理

全同粒子组成的体系中，两个全同粒子相互调换不改变体系
的状态

全同粒子是指内禀性质完全相同的一类微观粒子：
例如，所有的电子是全同粒子

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

Born-Oppenheimer 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 由于原子核的质量要比电子大很多 (一般要大 3-4 个数量级), 在同样的相互作用下, 原子核的运动比电子也慢得多
 - 电子在每一时刻仿佛运动在静止原子核构成的势场中, 而原子核运动时则感受不到电子的具体位置, 感受到的是运动电子的平均作用力
 - 可近似将原子核坐标与电子坐标变量分离, 使得求解整个体系的波函数的复杂过程分解为求解电子波函数和求解原子核波函数两个相对简单的过程
- 电子运动方程

$$\hat{\mathbf{H}}_e(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}}) = E_e(\vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{r}, \vec{\mathbf{R}})$$

原子核运动方程

$$[\hat{\mathbf{T}}_{\text{nul}} + E_e(\vec{\mathbf{R}})]\chi(\vec{\mathbf{R}}) = E\chi(\vec{\mathbf{R}})$$

独立粒子近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

n-粒子体系中的每个粒子的运动，完全忽略粒子间的瞬时相互作用，认为第 i 个粒子在其余 $n - 1$ 个粒子组成的平均势场中运动

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)\cdots\psi_n(\vec{r}_n)$$

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

粒子 i 的 Hartree 算符

$$\hat{\mathbf{h}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \sum_{j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

因此每个粒子的运动方程为：

$$\hat{\mathbf{h}}_i \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \sum_{j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon \psi_i(\vec{r})$$

Slater 行列式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

简单乘积的独立粒子波函数不满足全同粒子置换对称性要求，不能正确表示电子不可辨认的物理属性

Slater 建议用行列式形式表示具有反对称性的波函数

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \psi_1(\vec{r}_3) & \psi_2(\vec{r}_3) & \psi_3(\vec{r}_3) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_3) \\ \vdots & & & & \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \psi_3(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

粒子 i 的 Fock 算符

$$\hat{\mathbf{F}}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(r_i) + \hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i$$

$$\hat{\mathbf{J}}_i(\vec{r}_i) = \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}_j)|e^2|\psi_j(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

$$\hat{\mathbf{K}}_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) = \psi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\psi_j(\vec{r}_j)|e^2|\psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$$

Hartree-Fock-Roothan 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

实际求解非相对论的 Schrödinger 方程时，

$$\hat{\mathbf{F}}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$$

将波函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 用一套选定的基函数 $\phi_j(\vec{r})$ 展开

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N c_{ij} \phi_j(\vec{r})$$

通过变分原理

$$\bar{E} = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

改变展开系数 c_{ij} 直到体系的能量最小，确定展开系数

重复上述流程直至 Fock 算符 $\hat{\mathbf{F}}$ 、波函数 $\psi(\vec{r})$ 和能量 ε 自洽，这
就是 Hartree-Fock-Roothan 方法

RHF 与 UHF

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

■ RHF:

针对闭壳层 (closed shell) 体系，占据轨道的电子成对出现，
自旋相反，可用一个 Slater 行列式表示

对于闭壳层体系，Hartree-Fock 方法求解的能量本征值符合
Koopmans 定理

$$E_{ion}^1 = -\varepsilon_{\text{HOMO}}$$

■ UHF:

针对开壳层 (open shell) 体系，占据轨道有未成对电子，需要
用 Slater 行列式的线性组合表示

最低能态用一个 Slater 行列式，但不同自旋的轨道分别处理

$$E_{\text{UHF}} \leq E_{\text{RHF}}$$

由于 UHF 包含更多的变分函数，可以处理一些近解离极限的
分子体系

Slater 的 χ_α 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算
方法

由于 Hartree-Fock 的交换势计算复杂，Slater 建议用电子密度的加权平均来简化交换势的求解

$$V_x = -\frac{\sum_i \sum_j n_i n_j \int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') (2/|\vec{r} - \vec{r}'|) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r}}{\sum_k n_k \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r})}$$

自由电子气在动量空间用 Hartree-Fock 方法表示

$$V_x(k) = -8 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} F(\eta)$$

这里 $\eta = k/k_F$, 并有

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right|$$

$F(\eta)$ 在 $\eta = 1 (k = k_F)$ 出现奇点 (对应于自由电子气 Fermi 面上电
子密度为 0)。

Slater 的 χ_α 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

Slater 建议，对占据态 ($k \leq k_F$) 的电子作加权平均，可有

$$F(\eta) = \frac{\int_0^1 \eta^2 F(\eta) d\eta}{\int_0^1 \eta^2 d\eta} = \frac{3}{4}$$

因此，对于均匀电子气，交换势

$$V_x = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3}$$

Slater 指出，对于局域电子密度 $\rho(\vec{r})$ 体系，可有 Slater 交换势

$$V_{xs}(\vec{r}) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$$

在此基础上，Slater 建议对上述交换势引入可调参数 α ，有交换势

$$V_{\chi_\alpha}(\vec{r}) = \alpha V_{xs}(\vec{r})$$

交换与相关

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

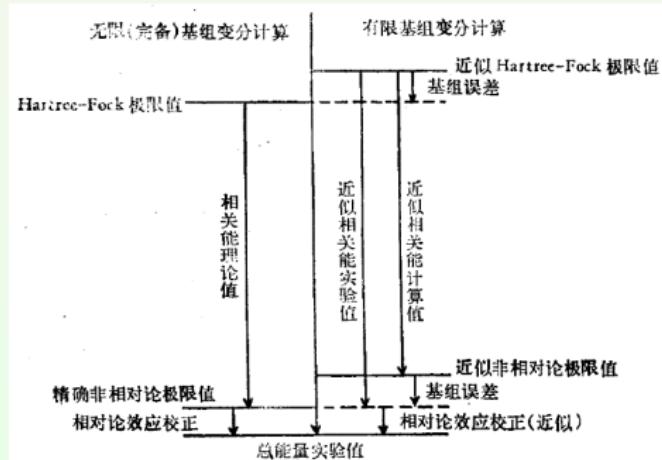
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

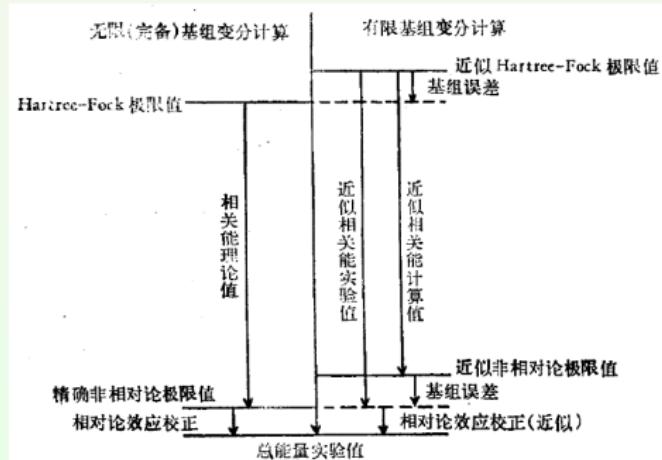
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- Fock 算符中的交换算符 $\hat{K}_i(\vec{r}_i)$ 是由 Slater 行列式引入的，属于量子效应

电子间瞬时相互作用 (关联) 

电子交换: 同自旋电子的关联作用
电子相关



Post-HF

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

Hartree-Fock 方法精确定义了交换作用，完全没考虑电子相关作用

- CI (Configuration Interaction)

$$\Psi = \sum_{I=0} C_I \Phi_I = C_0 \Phi_0 + C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + \dots$$

- CC (Couple Cluste)

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)} \Phi_0$$

- MP 微扰方法

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

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{F}_i \quad \Phi^{(0)} = \Psi_{HF}$$

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

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

Thomas-Fermi 模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

1927 年，Thomas 和 Fermi 基于均匀电子气模型上建立 Thomas-Fermi 模型，体系能量可用电子密度表示：

■ 动能表达式

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

■ 外势 $V_{ext}(\vec{r})$ 下电子体系的能量泛函表达式为

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = & \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

■ Thomas-Fermi 模型完全没有考虑电子的交换-相关作用

Thomas-Fermi-Dirac 模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

1930 年，Dirac 将 Thomas-Fermi 模型修正，用局域密度近似考虑电子交换作用

$$E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

■ 在总电子数守恒约束条件

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

下，能量泛函 $E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})]$ 对密度 $\rho(\vec{r})$ 的变分极小获得体系的基态密度和基态能量

Thomas-Fermi 模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- Thomas-Fermi 模型用电子密度代替波函数描述问题是极大的简化，但模型过于粗糙：不能正确描述相互作用电子体系的基本特征，如原子的壳层结构
- Thomas-Fermi 模型虽不够精确，但可以通过引入修正项校正：Dirac 交换泛函

$$E_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Wigner 相关泛函

$$E_C[\rho(\vec{r})] = -0.056 \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r})} d\vec{r}$$

Thomas-Fermi 模型为密度泛函理论 (DFT) 提供了重要的启示

密度泛函理论 (DFT)

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

与传统的量子力学方法不同，密度泛函理论的基本变量是体系的基态电子密度。

- 密度泛函理论的基石：Hohenberg-Kohn 定理^[2]

$$\blacksquare E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$$

其中 $F_{HK}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle$ 是普适的泛函表达式。第一定理表明多电子体系的性质完全由体系的基态密度决定

- 如果 $\tilde{\Psi} \neq \Psi$, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0]$
第二定理指出基态总能量泛函在体系基态电子密度处取极小值

- 密度泛函理论的优越性：用密度 (ρ) 代替波函数 (Ψ) 描述体系
- 密度泛函理论的困难：能量密度泛函的精确形式未知

密度泛函理论 (DFT)

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势
PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Kohn-Sham 方程^[3]: 无相互作用体系 + 交换-相关能

$$(T_S + V_{eff})|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N, \dots$$

其中 $V_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int w(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}$

Kohn-Sham 方程是形式上的单粒子方程

Kohn-Sham 方程的实质:

将动能泛函的主要部分分离出来，剩余部分放在交换-相关能中

交换-相关能密度泛函

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

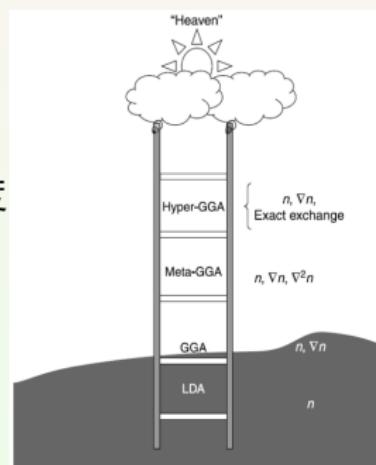
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- LDA: 泛函只与密度分布的局域值有关
- GGA: 泛函依赖: 局域密度及其梯度
- meta-GGA: 泛函依赖的变量还有动能密度
- 杂化 (hybrid) 泛函: 泛函与占据轨道有关
- 其他的交换-相关能泛函
- 完全非局域泛函: 理想泛函, 不现实



Jacob's ladder

近似能量泛函 $E_{XC}[\rho]$ 的主要问题

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

1 密度是整体变量: 电子自相互作用抵消不净

2 电子相关: 简并和近简并基态的表示不合理

3 渐近行为: 处理弱相互作用体系的误差大

Kohn-Sham 方程

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

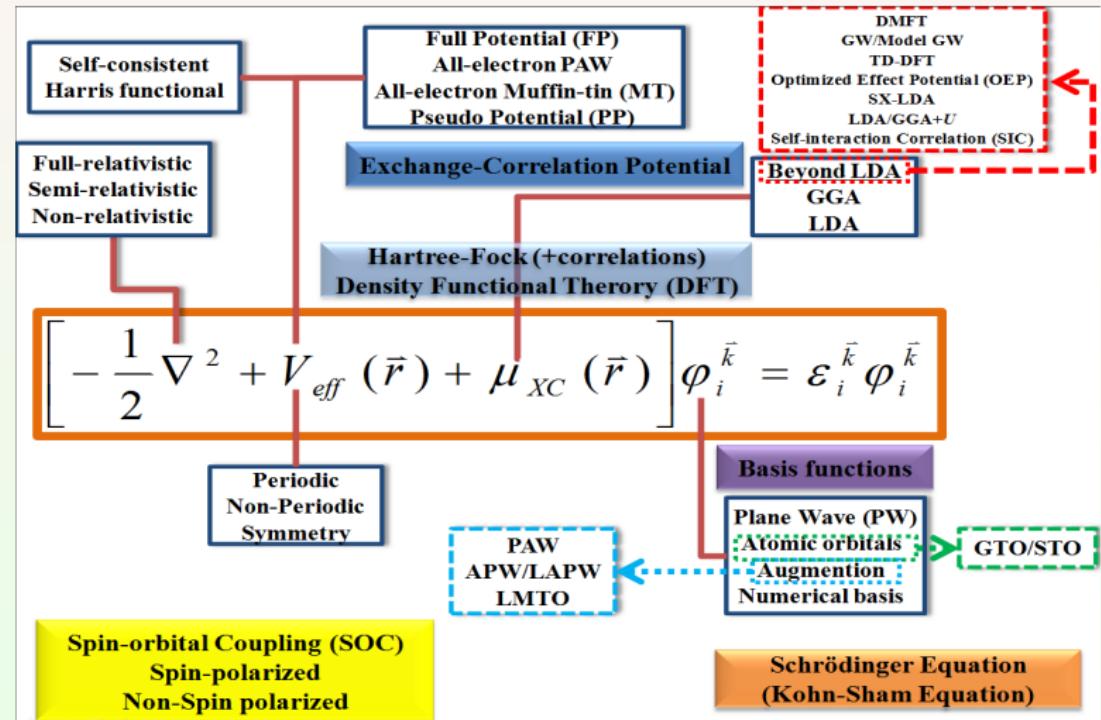


Figure: The Analysis of Kohn-Sham equation.

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

Bloch 定理

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 固体能带理论^[6] 是固体电子理论的基础，形式上是单电子理论：

$$\hat{H}|\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right]|\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \epsilon_i(\vec{k})|\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$$

- Bloch 定理：具有平移周期性的理想晶体，势能 $V(\vec{r})$ 满足

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

体系的波函数满足 Bloch 波函数形式：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

是平面波和周期函数的乘积。 $u(\vec{r})$ 与势能有相同的周期。即

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

- 能带理论相当于分子轨道理论

- Bloch 函数反映了波函数在周期性势场下的变化规律。

周期体系的波函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

物质的电子体系，可分为芯层分子和价层电子。芯电子能量低，受周围化学环境影响很小，基本保持原子属性；价层电子相互作用较强，对化学环境较为敏感。一般地，价电子波函数在原子间区域 (Interstitial 区) 的变化平缓，在临近原子核附近区域 (Muffin-tin 球内)，会出现剧烈振荡 (与芯层波函数正交)。

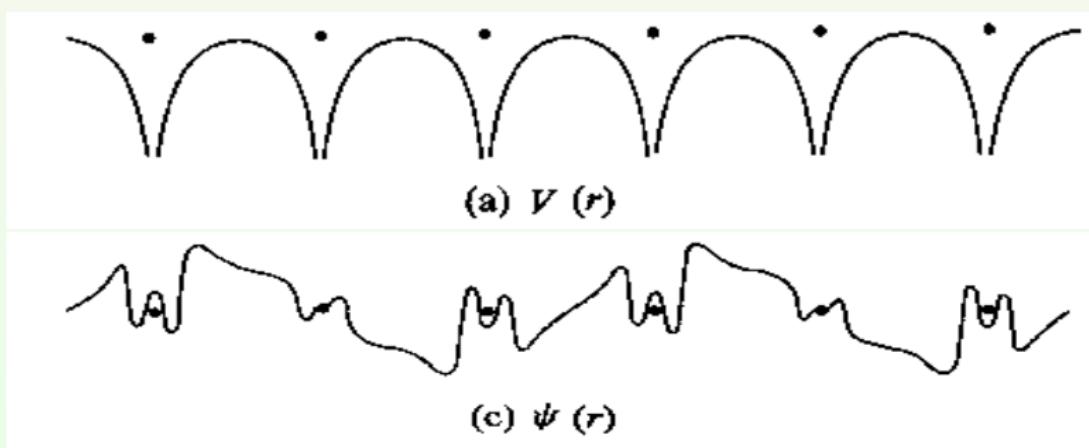
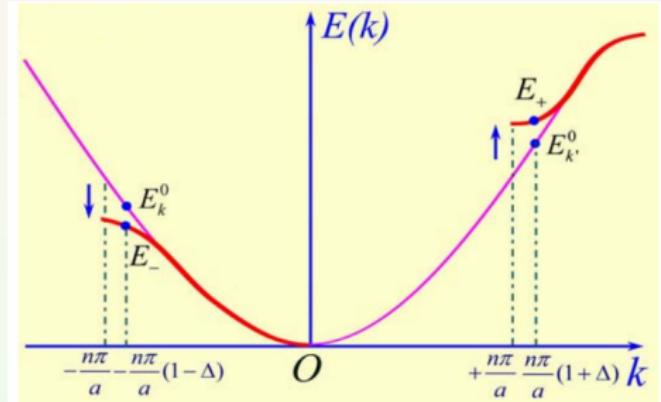


Figure: The periodic Potential and the wave functions in crystal.

一维自由电子近似微扰



$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \longrightarrow \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V + \underline{V(x) - V}$$

$$\Psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot x} \longrightarrow \Psi_k(x) = \Psi_k^0(x) + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k' | \hat{H}' | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \Psi_{k'}^0(x)$$

$$\hat{E}_k^0 = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \longrightarrow E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V + \sum_n' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + 2\pi \frac{n}{a})^2]}$$

一维自由电子简并微扰

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

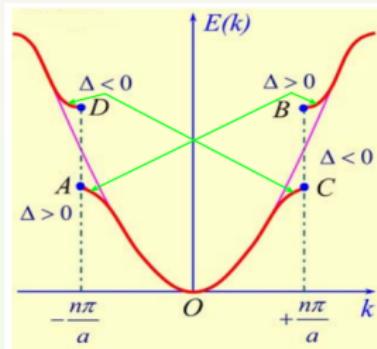
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

在波矢 $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ 位置，电子能量出现简并态，必须采用简并态微扰理论处理



$$E_{\pm} = \begin{cases} T_n + V + \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} + 1 \right) \\ T_n + V - \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \end{cases}$$

这里 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$

自由电子气模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

简并态微扰理论引起的能带裂分

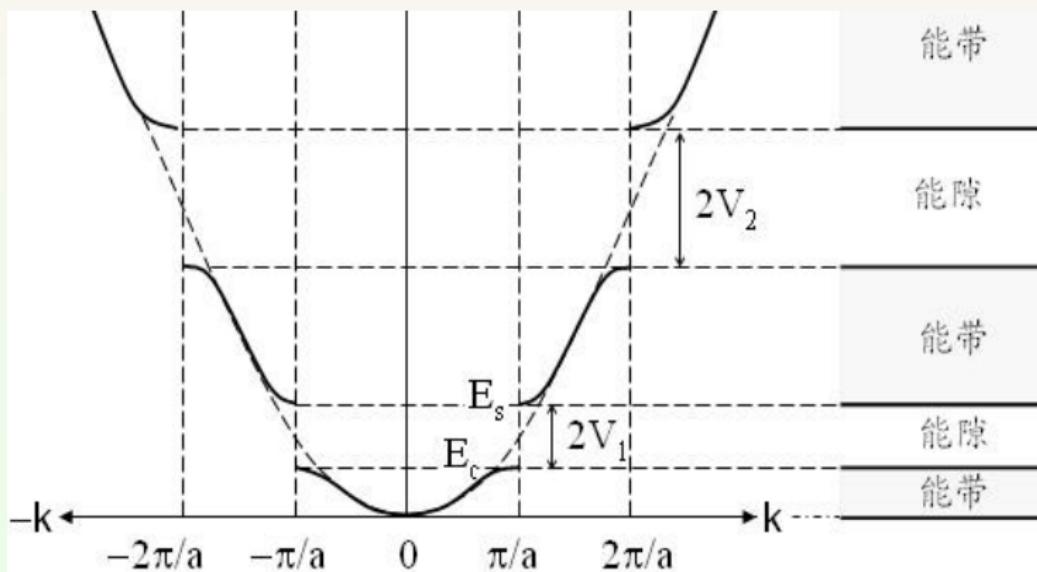


Figure: The Band-structure from free-electron gas.

紧束缚模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

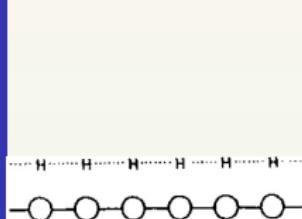
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

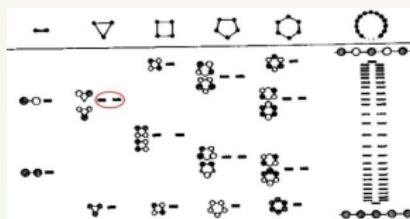
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

从分子轨道到能带



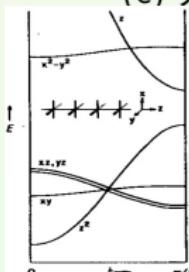
(a) 一维 H 原子链



(b) H_n 分子轨道

$$\begin{aligned} k=0: \quad \Psi_0 &= \sum_n e^{0n} X_n = \sum_n X_n \\ &= X_0 + X_1 + X_2 + X_3 + \dots \\ k=\frac{\pi}{a}: \quad \Psi_{\frac{\pi}{a}} &= \sum_n e^{\frac{\pi n}{a} i n} X_n = \sum_n (-1)^n X_n \\ &= X_0 - X_1 + X_2 - X_3 + \dots \end{aligned}$$

(c) 分子波函数



(d) 分子轨道与能带

(e) d 轨道

Figure: The Band-structure from Molecular-orbital.

能带、 \vec{k} 空间与 Fermi 面

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空
间与 Fermi 面

赝势理论

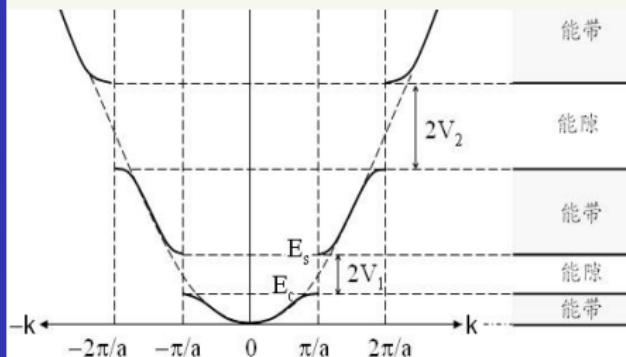
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

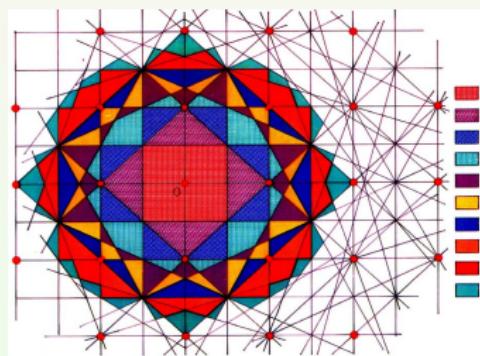
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算



(a) Band structure



(b) Brillouin Zone

简单立方体系的 Brillouin 区与能带

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

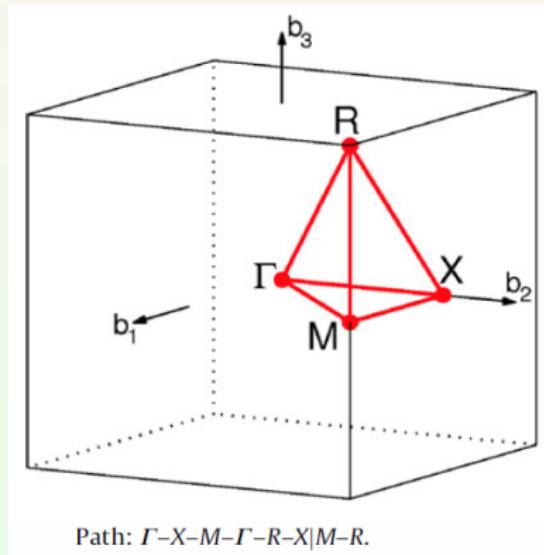
赝势理论

平面波与赝势

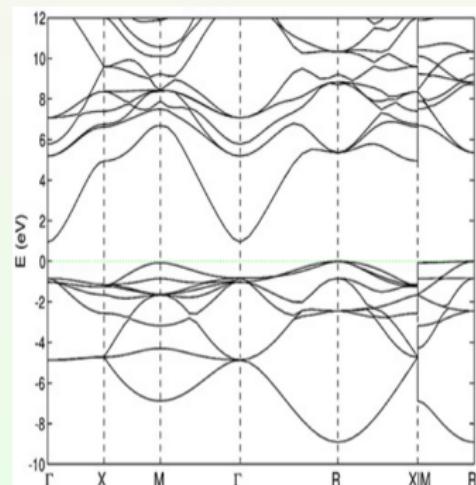
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法



(c) Brillouin Zone of Cubic lattice



(d) Band Structure of SrSnO₃

面心立方体系的 Brillouin 区与能带

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

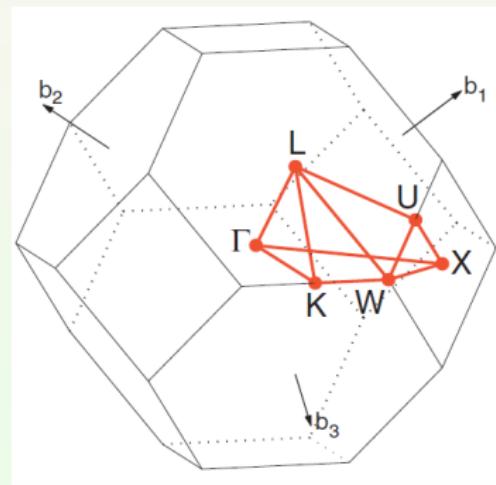
模守恒赝势与超软赝

势

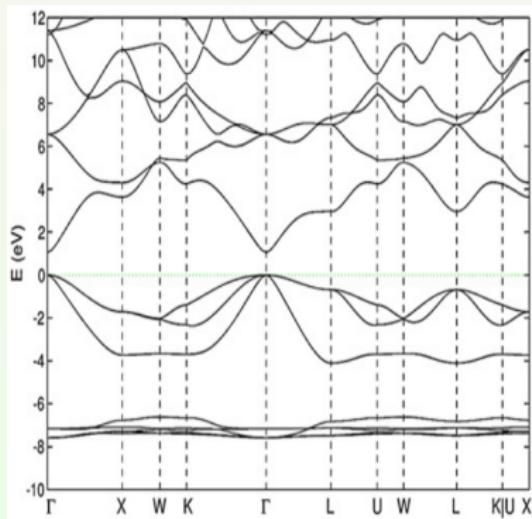
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算



(e) Brillouin Zone of FCC lattice



(f) Band structure of CdS

体心立方体系的 Brillouin 区与能带

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

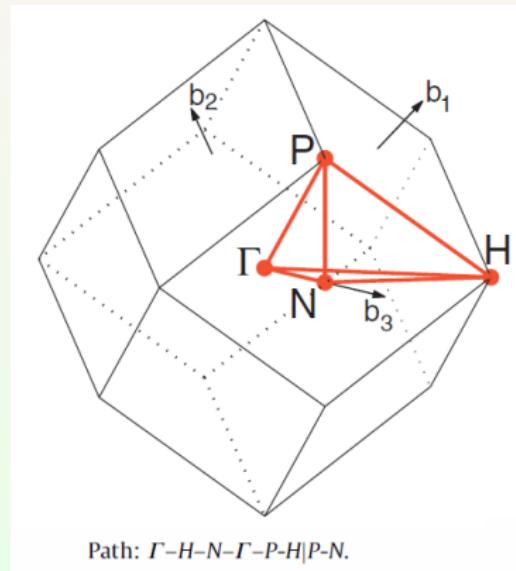
赝势理论

平面波与赝势

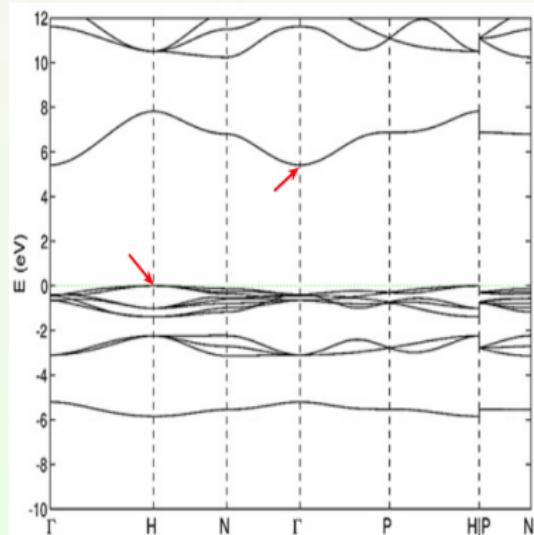
模守恒赝势与超软赝

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法



(g) Brillouin Zone of BCC lattice



(h) Band structure of GeF₄

固体能带计算方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

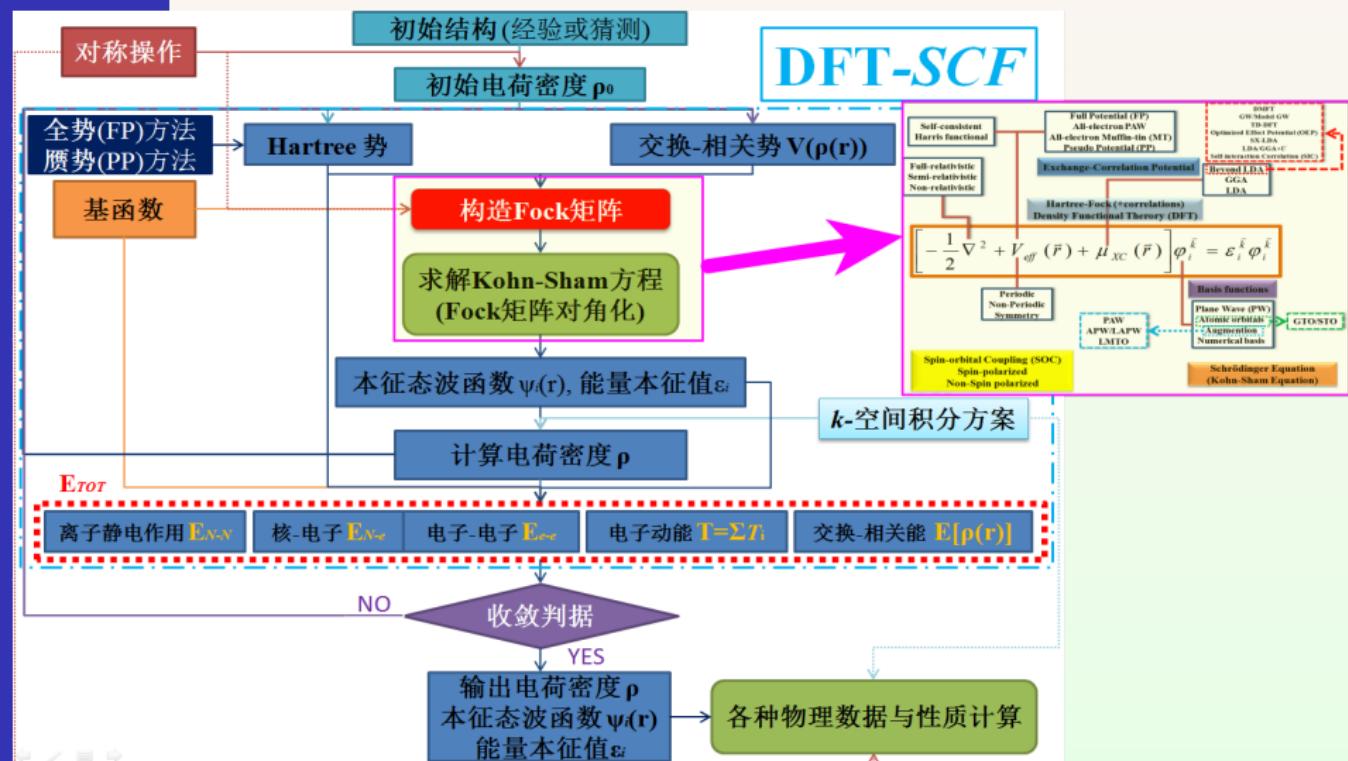
VASP 软件
中 PAW 计算

常用的计算方法

- 平面波方法
- 正交平面波 (The orthogonalized plane wave, OPW) 和赝势 (Pseudo-potential, PP) 方法^[12, 13, 14]
- 缀加平面波 (Augmented plane wave, APW) 方法
- MT 轨道 (Muffin-tin orbitals, MTO) 方法
- 投影子缀加波 (Projector Augmented Wave, PAW) 方法^[15, 16]

各种方法的主要区别: 势函数的处理与所选基函数类型不同

DFT-SCF

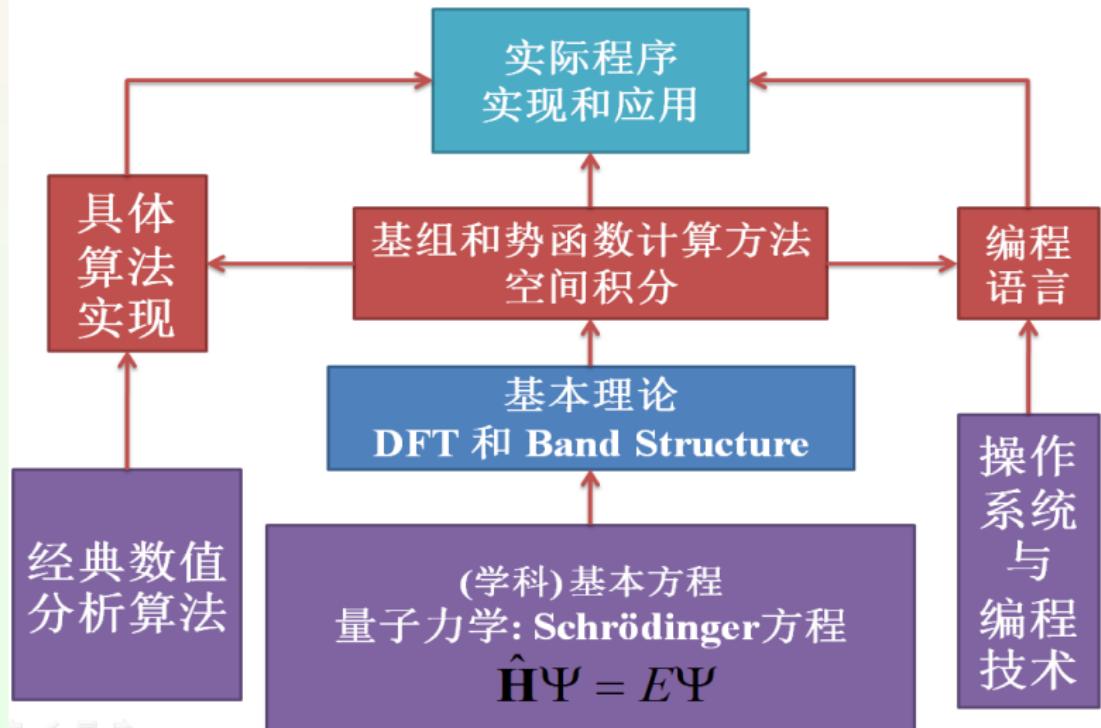


Jun Jiang

量子力学基础

固体能带理

臘勢理論



Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

球形势对平面波的散射与相移

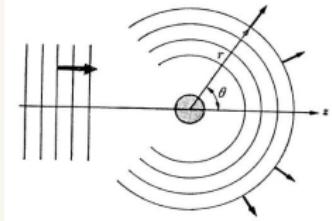


Figure: Schematic illustration of scattering of a plane wave by a spherical potential.

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(\vec{q} \cdot \vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{\vec{q}}) Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) = \sum_l (2l+1) i^l j_l(qr) P_l(\cos \theta)$$

$$\Psi_l^>(\varepsilon, r) = C_l \left[j_l(\kappa r) - \tan \eta_l(\varepsilon) n_l(\kappa r) \right] \quad \text{其中 } \kappa^2 = \varepsilon$$

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r \psi'_l(r) / \psi_l(r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(r)$$

$$\tan \eta_l(\varepsilon) = \frac{R \frac{d}{dr} j_l(\kappa r)|_R - D_l(\varepsilon) j_l(\kappa R)}{R \frac{d}{dr} n_l(\kappa r)|_R - D_l(\varepsilon) n_l(\kappa R)}$$

散射相移与赝势

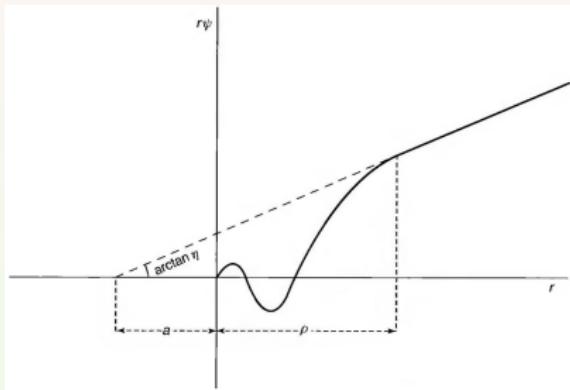


Figure: Radial wave-function $\phi = r\psi$ for low-energy scattering as illustrated in a figure from the 1934 and 1935 papers of Fermi and coworkers for low-energy electron scattering from atoms and neutron scattering from nuclei. The node in the wave-function near the origin show that the potential is attractive and strong enough to have bound states. The cross-section for scattering from the localized potential is determined by the phase shift and is the same for weaker pseudo-potential with the same phase shift modulo 2π .

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

由 OPW 到赝势

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 完全平面波基组: 少数平面波就可以很好地描述波函数在原子间的行为，近核波函数则需要大量平面波展开。
- 正交平面波 (Orthogonalized plane wave, OPW) 方法，价电子用与芯层波函数正交的平面波展开

$$\phi_{OPW}^{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) - \sum_c \langle \varphi_c | \phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}} \rangle \varphi_c(\vec{r})$$

代入 Schrödinger 方程

$$\hat{H} |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \sum_c \langle \varphi_c | \phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}} \rangle \hat{H} | \varphi_c \rangle = \varepsilon |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \varepsilon \sum_c \langle \varphi_c | \phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}} \rangle | \varphi_c \rangle$$

可有

$$\hat{H} |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle + V^R |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \varepsilon |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$$

由 OPW 到赝势

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Phillips-Kleinman 指出赝势 (V^{eff})-赝波函数 (可用 $\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}$ 展开) 满足 Schrödinger 方程^[10]

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff} \right) |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \varepsilon |\phi_{PW}^{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$$

其中 $V^{eff} = V(\vec{r}) + V^R$

- 蚍势-赝波函数的本征值 ε 与真实体系的能量本征值等价
- 蚍势 V^{eff} 比 $V(\vec{r})$ 平滑得多，并且 V^R 是非局域的排斥势

$$\begin{aligned} V^R f(\vec{r}) &= \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) \varphi_c(\vec{r}) \int \varphi_c^*(\vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= \int V^R(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned}$$

这里

$$V^R(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\varphi_c(\vec{r}')\rangle \langle \varphi_c(\vec{r})|$$

赝势方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝势

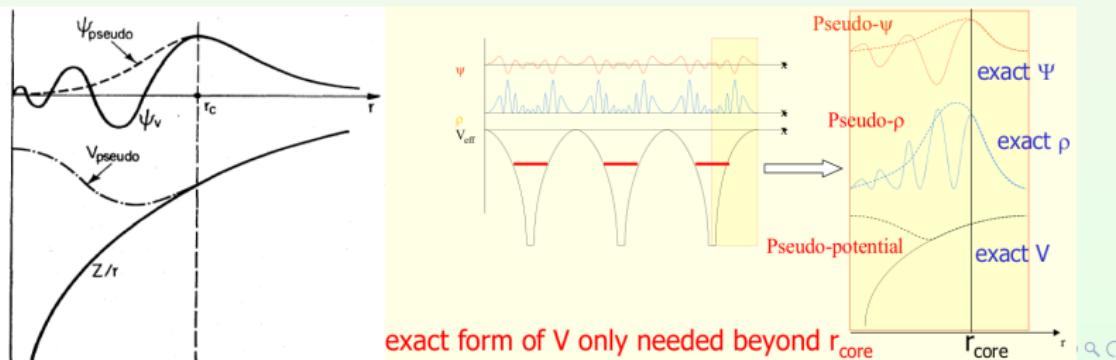
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

赝势 (Pseudo Potential, PP) 方法是在正交平面波的基础上发展起来的，构造出平缓的势函数代替核的强吸引作用和芯层电子的排斥作用，用平缓的函数取代波函数近核时的震荡。

- 蚕食-平面波方法，只需要少量平面波可展开赝波函数，大大提升了计算效率；但是赝波函数不能很好地反映与电子近核行为有关的性质。
- 蚕食的构造并不唯一，考核构造蚕食的两大指标：“柔软程度” (Soft) 与 “可移植性” (transferability)



传统赝势的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

直接由实验数据来确定(模型)赝势, 常用的实验数据包括离子对电子的散射角度、离子的光谱实验数据等

- 构造离子赝势: 可移植性好
- 构造总赝势(包括全部价电子相互作用): 常用于能带描述

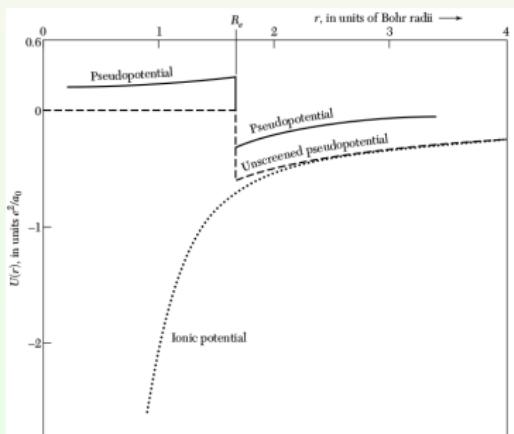


Figure: Pseudopotential for metallic sodium, based on the empty core model and screened by the Thomas-Fermi dielectric function.

传统赝势的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

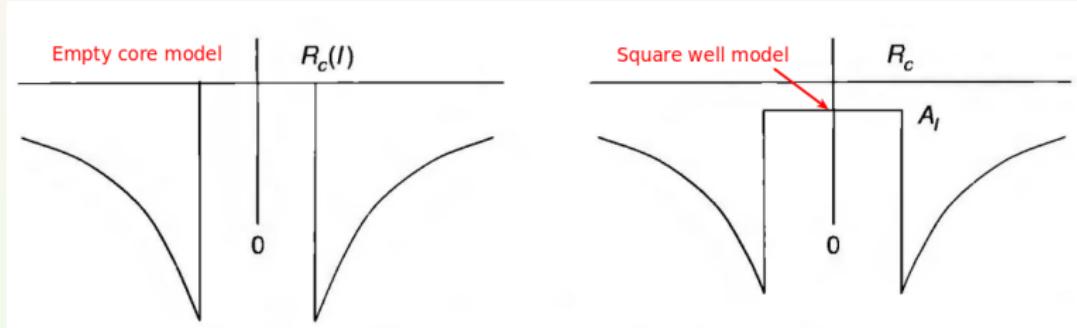


Figure: Left: “Empty core” model potential of Ashcroft in which the potential is zero inside radius $R_c(l)$ which is different for each l . Right: Square well model potential with value A_l inside a cut-off radius R_c , proposed by Abarenkov and Heine and fit to atomic data by Animalu and Heine. The fact that the potential are weak, zero, or even positive inside cut-off radius R_c is an illustration of the “cancellation theorem”.

第一原理赝势

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

由第一原理求解出全电子波函数 (径向部分) $P_{n,l}(r)$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right] P_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} P_{n,l}(r)$$

这里 $V(\rho, r)$ 是自洽单电子势

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_H(\rho, r) + V_{XC}^{\text{LDA}}(\rho(r))$$

$V_H(\rho, r)$ 是 Hartree 势, $V_{XC}^{\text{LDA}}(\rho(r))$ 是交换-相关势
由此构造赝波函数 $P_l^{\text{PP}}(r)$, 满足

$$P_l^{\text{PP}}(r) = P_l^{\text{AE}}(r), \quad r > r_{cl}$$

进而构造赝势 $V_{\text{src},l}^{\text{PP}}(r)$

$$V_{\text{src},l}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+2)}{2r^2} + \frac{1}{2P_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} P_l^{\text{AE}}(r), \quad r > r_{cl}$$

模守恒 (Norm-conserving) 条件

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 1** 价电子赝波函数的能量本征值与对应全电子波函数能量本征值相等: $\varepsilon_l^{\text{PP}} = \varepsilon_l^{\text{AE}}$
- 2** 价电子赝波函数与真实电子波函数的径向部分在截断半径 $r_{c,l}$ 外相同: $\psi_l^{\text{PP}}(r) = \psi_l^{\text{AE}}(r), \quad r > r_{cl}$
- 3** 价电子赝波函数与真实电子波函数的对数导数在截断半径 $r_{c,l}$ 处相等: $D_l^{\text{PP}}(r) = D_l^{\text{AE}}(r), \quad r \geq r_{cl}$
这里 $D_l(\varepsilon, r) = r \frac{\psi'_l(\varepsilon, r)}{\psi_l(\varepsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r)$
- 4** 价电子赝波函数与真实电子波函数在截断半径 $r_{c,l}$ 内的积分电荷相等 (**模守恒条件**)

$$Q_l = \int_0^{r_{cl}} dr r^2 |\psi_l^{\text{PP}}(r)|^2 = \int_0^{r_{cl}} dr r^2 |\psi_l^{\text{AE}}(r)|^2$$

- 5** 价电子赝波函数与真实电子波函数的对数导数一阶能量导数 $dD_l(\varepsilon, r)/d\varepsilon$ 在截断半径 $r_{c,l}$ 处及以外相等

模守恒 (Norm-conserving) 条件

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

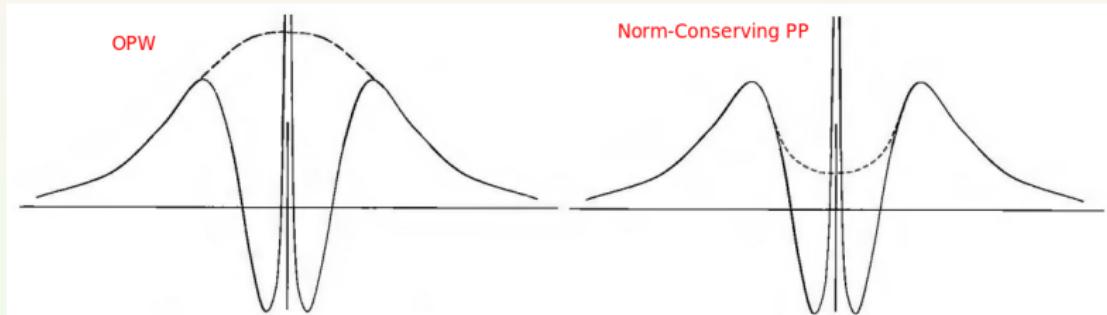


Figure: Schematic example of a valence function that has the character of a $3s$ orbital near the nucleus and two examples of smooth functions (dashed lines) that equal the full wave-function outside the core region. Left: the smooth part of the valence function defined by OPW-like equation; Right: a smooth pseudo-function that satisfies the norm-conservation condition.

赝势去屏蔽与非局域化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

第一原理赝势建立了赝波函数与对应赝势的一一对应关系，但该赝势包含了电子屏蔽（原子、离子环境）信息，去屏蔽后的赝势对环境依赖更低，“可移植性”更好

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{src},l}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{H},l}^{\text{PP}}(r) - V_{XC,l}^{\text{PP}}(r)$$

去屏蔽过程中，特别需要注意 $V_{XC,l}^{\text{PP}}(r)$ 的处理

$$V_{XC}(r) = V_{XC}([n^{\text{PP}}], r) + [V_{XC,l}^{\text{PP}}([n^{\text{PP}} + n^{\text{core}}], r) - V_{XC}([n^{\text{PP}}], r)]$$

如果定义函数

$$\chi_{lm}^{\text{PP}}(\vec{r}) = \left\{ \varepsilon_l - \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{local}^{\text{PP}}(\vec{r}) \right] \right\} \psi_{lm}^{\text{PP}}(\vec{r})$$

赝势可以分解为局域部分与非局域部分之和

$$V_{NL}^{\text{PP}}(r) = V_{local}^{\text{PP}}(r) + \frac{|\chi_{lm}^{\text{PP}}\rangle\langle\chi_{lm}^{\text{PP}}|}{\langle\chi_{lm}^{\text{PP}}|\psi_{lm}^{\text{PP}}\rangle} = V_{local}^{\text{PP}}(r) + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm}^{\text{PP}}\delta V_l\rangle\langle\delta V_l\psi_{lm}^{\text{PP}}|}{\langle\psi_{lm}^{\text{PP}}|\delta V_l|\psi_{lm}^{\text{PP}}\rangle}$$

模守恒赝势构造流程

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

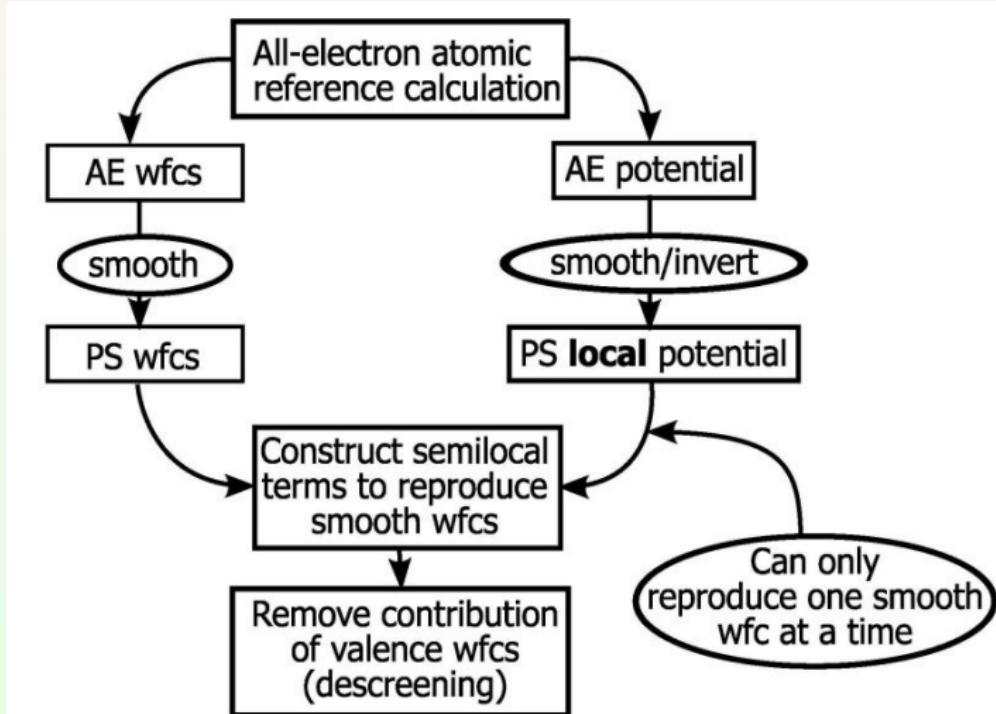
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法



超软赝势

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 蕴势构造的模守恒条件很好地解决了赝势可移植性问题，但对 $1s$ 、 $2p$ 、 $3d$ 等轨道，模守恒方案构造的赝势过于“硬”，所需平面波基组依然非常大
- 超软 (Ultra-soft) 蕴势，解除模守恒条件，实现对第一、第二周期元素的高效计算

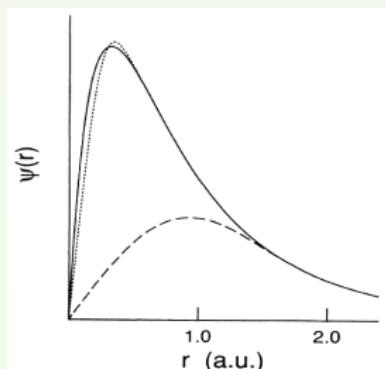


Figure: Oxygen $2\ p$ radical wave function (solid), NC-pseudo-wave (dotted) and US-pseudo-wave (dashed).

超软赝势的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

超软赝势在平缓的局域势函数 $V^L(\vec{r})$ 和赝波函数 $|\phi_{lmj}(\vec{r})\rangle$ 的基础
上，构造函数

$$|\chi_{lmj}(\vec{r})\rangle = \left[\varepsilon_{lj} - \frac{1}{2}\nabla^2 - V^L(\vec{r}) \right] |\phi_{lmj}(\vec{r})\rangle$$

在此基础上得到矩阵 $\mathbf{D}_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle$ 和局域函数

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (\mathbf{D}^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle$$

因此非局域赝势可以表示为

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

用平缓函数构造赝波函数与真实波函数的电荷密度差

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \varphi_n^*(\vec{r})\varphi_m(\vec{r}) - \tilde{\varphi}_n^*(\vec{r})\tilde{\varphi}_m(\vec{r})$$

超软赝势总能量计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

$$E_{\text{total}} = \sum_j^{\text{occ}} \langle \phi_{lmj} | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{local}}^{\text{ion}} + \sum_{s,s'} \mathbf{D}_{s,s'}^{\text{ion}} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \right] | \phi_{lmj} \rangle \\ + E_H[n_v] + E_{N-N} + E_{XC}[n_v]$$

其中 $n_v(\vec{r}) = \sum_j^{\text{occ}} \phi_{lmj}^*(\vec{r}) \phi_{lmj}(\vec{r}) + \sum_{s,s'} \sum_j^{\text{occ}} \langle \phi_{lmj} | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \phi_{lmj} \rangle Q_{s,s'}(\vec{r})$

$$V_{\text{local}}^{\text{ion}} = V_{\text{local}} - V_{\text{H}} - V_{XC}$$

$$\mathbf{D}_{s,s'}^{\text{ion}} = \mathbf{D}_{s,s'} - \int d\vec{r} [V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})] Q_{s,s'}(r)$$

由此可得广义本征值方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{local}} + V_{NL}^{\text{US}} - \varepsilon_i \left(1 + \sum_{s,s'} Q_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \right) \right] | \phi_{lmi} \rangle = 0$$

赝势方法发展概要

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Pseudo-Potential (PP)

$$\text{PAW } \Psi_i^{PAW}(\vec{r}) = \tilde{\Psi}_i(\vec{r}) + \sum_j [\phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_j(\vec{r})] \langle \tilde{p}_{i,j}(r) | \tilde{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle$$

Ultra-Soft PP

$$\Delta Q = \int_0^{R_{cl}} [\phi_{l,m}(r) \phi_{l,m}(r) - \phi_{l,m}^{PS}(r) \phi_{l,m}^{PS}(r)] r^2 dr$$

$$\chi_{l,m}^{PS}(\vec{r}) = \left\{ \mathcal{E}_l - \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{loc}(\vec{r}) \right] \right\} \phi_{l,m}^{PS}(\vec{r})$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j^{PS} \rangle \quad |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} | \chi_j^{PS} \rangle$$

Norm-Conserving PP

$$\int_0^{R_{cl}} \phi_{l,m}(r) \phi_{l,m}(r) r^2 dr = \int_0^{R_{cl}} \phi_{l,m}^{PS}(r) \phi_{l,m}^{PS}(r) r^2 dr$$

$$\chi_{l,m}^{PS}(\vec{r}) = \left\{ \mathcal{E}_l - \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{loc}(\vec{r}) \right] \right\} \phi_{l,m}^{PS}(\vec{r})$$

$$\delta V_{NL}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \frac{|\chi_{lm}^{PS}| \langle \chi_{lm}^{PS} |}{\langle \chi_{lm}^{PS} | \phi_{lm}^{PS} \rangle}$$

Model Pseudo-Potential

$$\text{OPW} \quad \Phi_{\vec{q}}^{OPW}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_c \langle \phi_c | \vec{q} \rangle \phi_c(\vec{r}) \right\}$$

$$\text{Plane-Wave} \quad \Phi_{\vec{q}}^{PW}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

PAW 方法概要

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 与芯层态正交的全部价电子构成的 Hilbert 空间
- 作**线性空间变换**，全电子波函数 $|\Psi\rangle$ 与赝波函数 $|\tilde{\Psi}\rangle$ 满足：

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle$$

- 在原子核附近的 r_c 范围内，波函数用原子分波函数展开：

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle$$

- 在 r_c 外 $|\tilde{\Psi}\rangle$ 与 $|\Psi\rangle$ 变换前后保持不变，因此线性变换 τ 可表示为：

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |$$

其中 $|\tilde{p}_i\rangle$ 是 MT 球内的投影函数

i 表示原子位置 \vec{R} 、原子轨道 (l, m) 和能级 ϵ_k 的指标。

PAW 方法的基本思想

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Wavefunction:

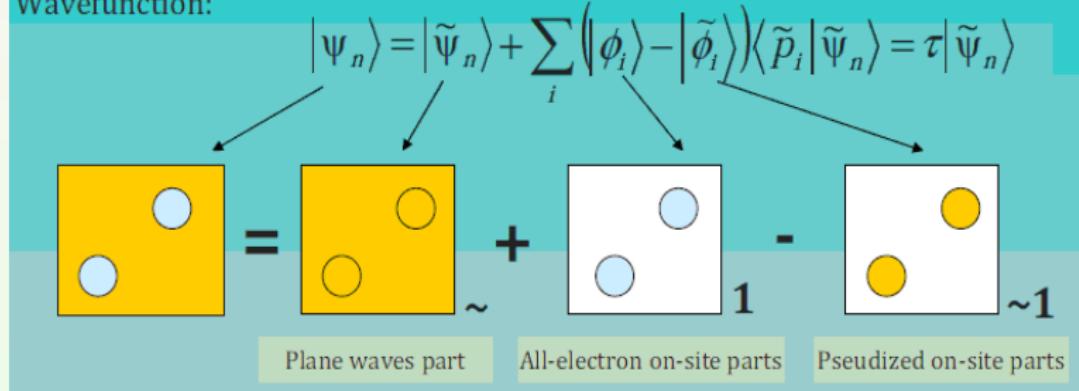


Figure: The analysis of PAW basic function.

PAW 方法的基本思想

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

在赝波函数 $|\tilde{\Psi}\rangle$ 表象下，算符期望值计算满足

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \mathbf{A} | \Psi \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tau^\dagger \mathbf{A} \tau | \tilde{\Psi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi} \rangle$$

■ 一般赝算符 \tilde{A} 表示为

$$\tilde{A} = \mathbf{A} + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i | \mathbf{A} | \phi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{A} | \tilde{\phi}_i \rangle) \langle \tilde{p}_i |$$

■ 蕴重叠算符 \tilde{O} 表示为

$$\tilde{O} = \mathbf{1} + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_i \rangle) \langle \tilde{p}_i |$$

PAW 方法密度计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

在 PAW 框架下，将密度算符 $|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|$ 代入，可知密度表达式为

$$n(\vec{r}) = \tilde{n}(\vec{r}) + n^1(\vec{r}) - \tilde{n}^1(\vec{r})$$

这里

$$\tilde{n}(\vec{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

$$n^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

$$\tilde{n}^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

PAW 方法总能量的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

总能量泛函 $E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$, 每一项分别表示为:

$$\begin{aligned}\tilde{E} = & \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \tilde{n} \bar{v} + \int d\vec{r} \tilde{n} \epsilon_{XC}(\tilde{n})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E^1 = & \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(n^1 + n^Z)(n^1 + n^Z)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} n^1 \epsilon_{XC}(n^1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{E}^1 = & \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}^1 + \hat{n})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \tilde{n}^1 \bar{v} + \int d\vec{r} \tilde{n}^1 \epsilon_{XC}(\tilde{n}^1)\end{aligned}$$

补偿电荷的表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

补偿电荷 \hat{n} 要求局域在缀加区 (Augmentation region)，可表示为

$$\hat{n} = \sum_R \hat{n}_R$$

其中 \hat{n}_R 是单个原子截断区间的补偿电荷，可以表示为广义的 Gaussian 函数的求和

$$\hat{n}_R(r) = \sum_{L=(l,m)} g_{RL}(r) Q_{RL}$$

其中 $g_{RL}(r)$ 表示为

$$g_{RL}(r) = C_l |r - R|^l Y_L(r - R) e^{-(|r - R|/r_c)^2}$$

系数 C_l 是归一化系数，由条件 $\int dr r^l Y_L(r) g_L(r) = 1$ 确定
 Q_{RL} 是补偿电荷要满足的多极矩

$$Q_{RL} = \int dr |r - R|^l [n_R^1(r) + n_R^Z(r) - \tilde{n}_R^1(r)] Y_L^*(r - R)$$

补偿电荷与能量 \tilde{E}

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

如果要求 Gaussian 函数在缀加区衰减，则需要用很高的 Fourier 截断，这意味着需要很高的平面波能量截断。引入补偿电荷 \hat{n}' ，要求满足条件

- \hat{n}' 与 \hat{n} 具有相同的多极矩
- \hat{n}' 对应的 Gaussian 函数的衰减半径 r'_c 比 r_c 大得多，可以用很少的平面波展开

因此能量 \tilde{E} 中的静电相互作用可以表示为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} \\ &= \underline{\frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n}')(\tilde{n} + \hat{n}')}{|r - r'|}} + \underline{\int dr \tilde{n}(r) \hat{v}(r)} + \underline{\sum_{R,R'} U_{R,R'}} \end{aligned}$$

能量 \tilde{E} 的静电相互作用分解

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

其中第一项是平滑函数，可以在 Fourier 空间计算

$$2\pi V \sum_G \frac{|\tilde{n}(G) + \hat{n}'(G)|^2}{G^2}$$

第二项的 $\hat{v}(r)$ 表示为

$$\hat{v}(r) = \int dr' \frac{\hat{n}(r') - \hat{n}'(r')}{|r - r'|}$$

虽然 $\hat{v}(r)$ 和 $n(r)$ 一样有高 Fourier 截断，但高阶部分不会对 $\int dr \tilde{n}(r) \hat{v}(r)$ 有贡献

最后一项中 $U_{R,R'}$ 是原子间的短程成对势

$$U_{R,R'} = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\hat{n}_R(r) \hat{n}_{R'}(r') - \hat{n}'_R(r) \hat{n}'_{R'}(r')}{|r - r'|}$$

这一项可以通过 Ewald 求和方法计算

重叠矩阵和 Hamiltonian 矩阵

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

重叠算符:

$$\tilde{O} = 1 + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j |$$

Hamiltonian 算符:

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \left[\langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^1 | \phi_j \rangle \right. \\ & \left. - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle \right] \langle \tilde{p}_j | \end{aligned}$$

完整的势函数 (full-potential) 算符:

$$v(\vec{r}) = \tilde{v}(\vec{r}) + v^1(\vec{r}) - \tilde{v}^1(\vec{r})$$

因此可以有

$$\left. \frac{\partial E[\tilde{\Psi}, R]}{\partial \langle \tilde{\Psi}_n |} \right|_R = \tilde{H} |\tilde{\Psi}_n \rangle f_n$$

PAW 原子数据集

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

PAW 原子数据集是在原子核附近 r_c 范围内将波函数用原子分波展开所需信息的统称，是 PAW 计算的基础。

PAW 原子数据集主要包括

- 分波信息：原子分波 ϕ_i 、赝分波 $\tilde{\phi}_i$ 和投影子波函数 p_i
- 密度信息： r_c 内的电荷密度 n^1 、赝电荷密度 \tilde{n}^1 和补充电荷 \hat{n}
- 蕴势信息：局域赝势 $\tilde{v}_{loc}(\vec{r})$

与赝势方法相似，一套原子数据集将用于各种化学环境下的 PAW 计算，即要求原子数据集有良好的可移植性；与赝势方法不同之处在于 PAW 原子集中除了赝原子的信息，还包含了真实原子的信息。

PAW 原子数据集

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

原子分波:

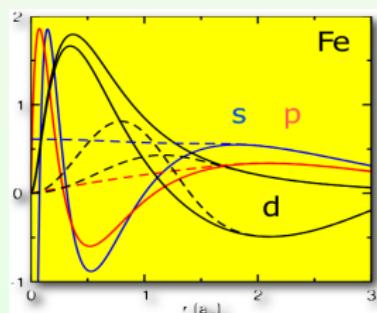
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{at} - \varepsilon_i^1 \right) |\phi_i\rangle = 0$$

赝原子分波:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + w_i(r) - \varepsilon_i^1 \right) |\tilde{\phi}_i\rangle = 0$$

局域赝势:

$$w_i(r) = \tilde{v}_{at}(0)e^{-(r/r_k)^\lambda} + [1 - e^{-(r/r_k)^\lambda}]v_{at}(r) + c_i e^{-(r/r_k)^\lambda}$$



PAW projector

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型
密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

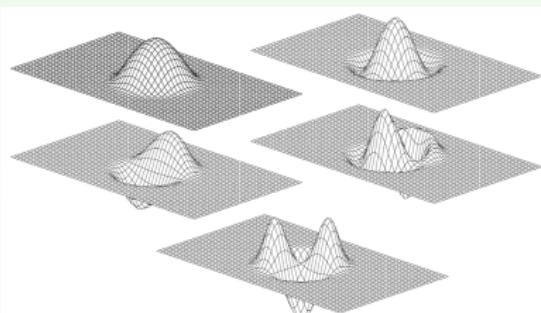
投影函数：

$$|\tilde{p}_i\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{at} - \varepsilon_i^1 \right) |\tilde{\phi}_i\rangle$$

Gram-Schmidt 正交化

$$|\tilde{p}_i\rangle = |\tilde{p}_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} |\tilde{p}_j\rangle \langle \tilde{\phi}_j | \tilde{p}_i \rangle$$

$$|\phi_i\rangle = |\phi_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} |\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad |\tilde{\phi}_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_i \rangle$$



局域势 \bar{v}

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

去屏蔽局域势：

$$\bar{v}(r) = \tilde{v}_{at}(r) - \int d\mathbf{r}' \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}') + \hat{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_{xc}[\tilde{n}(r)]$$

其中 $\tilde{v}_{at}(r)$ 的确定

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{at} - \varepsilon + \sum_{(i,j)} |\tilde{p}_i\rangle (dH_{ij} - \varepsilon dO_{ij}) \langle \tilde{p}_j| \right] |\tilde{\Psi}_j\rangle = 0$$

其中 dH_{ij} 和 dO_{ij} 分别是

$$dH_{ij} = \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{at} | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + \tilde{v}_{at} | \tilde{\phi}_j \rangle$$

$$dO_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$$

局域势 \bar{v}

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

如果解

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |u\rangle + \sum_i |w_i\rangle c_i$$

其中 $|u\rangle$ 和 $|w_i\rangle$ 的定义分别为

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v} - \varepsilon \right) |u\rangle = 0$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v} - \varepsilon \right) |w_i\rangle = |\tilde{p}_i\rangle$$

因此可以得到

$$c_i = - \sum_{j,l} \left[\delta_{ij} + \sum_k dH_{ik} - \varepsilon dO_{ik} \langle \tilde{p}_k | w_j \rangle \right]^{-1} (dH_{jl} - \varepsilon dO_{jl}) \langle p_l | u \rangle$$

晶体总能量的一般表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

采用赝势方法计算的晶体总能量 E_T 由晶格中的电子能量 E_{e-e} 与离子实排斥能 E_{N-N} 之和：

$$E_T = E_{e-e} + E_{N-N} = T[\rho] + E_{ext} + E_{Coul} + E_{XC} + E_{N-N}$$

根据 Kohn-Sham 方程，其中动能泛函用单电子能量表示为

$$T[\rho] = \sum_i n_i \langle \psi_i | \varepsilon_i - V_{KS} | \psi_i \rangle$$

n_i 是 ψ_i 上的电子占据数， ε_i 是其能量本征值，因此有

$$E_T = \sum_i n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\epsilon_{XC}(\vec{r}) - V_{XC}(\vec{r})] + E_{N-N}$$

晶体总能量倒空间的表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

周期体系的总能量表达式在动量空间 (\vec{K} 空间) 计算更方便

$$E_T = \sum_i n_i \varepsilon_i - \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} \rho^*(\vec{k}) V_{\text{Coul}}(\vec{k}) + \Omega \sum_{\vec{k}} \rho^*(\vec{k}) [\epsilon_{\text{XC}}(\vec{k}) - V_{\text{XC}}(\vec{k})] + E_{N-N}$$

其中 $V_{\text{Coul}}(\vec{k})$ 、 $\epsilon_{\text{XC}}(\vec{k})$ 与 $\rho^*(\vec{k})$ 分别是 Coulomb 相互作用、单个电子的交换-相关能、交换-相关势和电子密度的 Fourier 分量。
由 Poisson 方程

$$\nabla^2 V_{\text{Coul}}(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$$

的 Fourier 展开有

$$V_{\text{Coul}}(\vec{k}) = \frac{4\pi\rho^*(\vec{k})}{|\vec{k}|^2}$$

交换-相关势和交换-相关能的计算一般先在实空间计算 $\epsilon_{\text{XC}}(\vec{r})$ 和 $V_{\text{XC}}(\vec{r})$ 后，再通过 Fourier 变换到动量空间，得到 $\epsilon_{\text{XC}}(\vec{k})$ 和 $V_{\text{XC}}(\vec{k})$

晶体离子相互作用的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

离子间 Coulomb 相互作用能之和

$$E_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, s} \sum'_{\vec{R}', \vec{s}'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{R}' - \vec{r}'_{s'}|}$$

这里 Z_s 是离子实的电荷数， \vec{R} 表示晶格点的位矢， \vec{r}_s 代表元胞内原子的相对位矢。

注意： E_{N-N} 求和包含无穷多项，是发散的； $V_{\text{Coul}}(\vec{k} = 0)$ 是发散的。

V_{ext} 在不存在其他外场时，一般只考虑离子-电子的 Coulomb 相互作用，

$$\begin{aligned} V_{ext}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{R}, s} \frac{-Z_s}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_s|} \\ &\equiv \sum_{\vec{R}, s} v_{ext}^s(\vec{r} - \vec{R} - \vec{r}_s) \end{aligned}$$

晶体总能量计算的奇点排除

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

V_{ext} 的 Fourier 分量在 $\vec{k} = 0$ 也是发散的。这三项单独都是发散的，但因为整个体系出于电中性，所以这些发散项相互抵消，是一个常数。

因此求解 Kohn-Sham 方程时，先将 $V_{Coul}(\vec{k} = 0)$ 和 $V_{ext}(\vec{k} = 0)$ 同时置为零，这相当于将势能作一平移，或者说重新定义势能零点，而在总能量计算中补偿这一平移。

发散项之和为：

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Omega \left[\frac{1}{2} V_{Coul}(\vec{k}) + \sum_s v_{ext}^s(\vec{k}) \right] \rho^*(\vec{k}) &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, s} \sum'_{\vec{R}', \vec{s}'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{R}' - \vec{r}'_s|} \\ &= \sum_s \alpha_s \sum_s Z_s + E_{Ewald} \end{aligned}$$

发散项的处理

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

对于形如 Z_s/r 的外场，其 Fourier 分量在 $\vec{k} = 0$ 附近展开

$$v_{ext}^s(\vec{k}) = -\frac{4\pi Z_s}{\Omega |\vec{k}|^2} + \alpha_s + O(\vec{k})$$

展开 $\rho^*(\vec{k})$, 有

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \rho^*(\vec{k}) = \frac{\sum_s Z_s}{\Omega} + \beta |\vec{k}|^2 + O(\vec{k})$$

去掉高次项，有

$$\begin{aligned} & \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left[\frac{\Omega}{2} \frac{4\pi[\rho^*(\vec{k})]^2}{|\vec{k}|^2} + \left[\Omega \left(-\frac{4\pi \sum_s Z_s}{\Omega |\vec{k}|^2} + \sum_s \alpha_s \right) \rho^*(\vec{k}) + \frac{1}{2} \frac{4\pi (\sum_s Z_s)^2}{\Omega |\vec{k}|^2} \right] \right] \\ & + \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, s} \sum'_{\vec{R}', \vec{s}'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{R}' - \vec{r}_{s'}|} - \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \frac{1}{2} \frac{4\pi (\sum_s Z_s)^2}{\Omega |\vec{k}|^2} \right] \\ & = \sum_s \alpha_s \sum_s Z_s + E_{\text{Ewald}} \end{aligned}$$

离子间相互作用的 Ewald 求和

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Ewald}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, s} \sum'_{\vec{R}', \vec{s}'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{R}' - \vec{r}_{s'}|} - \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \frac{1}{2} \times \frac{4\pi(\sum_s Z_s)^2}{\Omega |\vec{k}|^2} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, s} \sum'_{\vec{R}', \vec{s}'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{R}' - \vec{r}_{s'}|} - \frac{1}{2\Omega} \sum_{s, s'} \int d\vec{r} \frac{Z_s Z_{s'}}{r} \\
 &= \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\vec{k} \neq 0} \cos[\vec{k} \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_{s'})] \frac{e^{-|\vec{k}|^2/4\eta^2}}{|\vec{k}|^2} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\pi}{2\eta^2 \Omega} + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erf}(\eta x)}{x} \Big|_{\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{r}_{s'} \neq 0} - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{s, s'} \right\}
 \end{aligned}$$

$\operatorname{erf}(x)$ 是误差函数， η 原则上是任意参数。 α_s 由 $v_{ext}^s(\vec{r})$ 确定：

$$\alpha_s = \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left[v_{ext}^s(\vec{k}) + \frac{4\pi Z_s}{\Omega |\vec{k}|^2} \right] = \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} \left[v_{ext}^s(\vec{r}) + \frac{Z_s}{r} \right]$$

总能量表达式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

由此得到的总能量表达式是

$$E_T = \sum_i \varepsilon_i - \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} \rho^*(\vec{k}) V_{\text{Coul}}(\vec{k})$$

$$+ \Omega \sum_{\vec{k}} \rho^*(\vec{k}) [\epsilon_{XC}(\vec{k}) - V_{XC}(\vec{k})]$$

$$+ \sum_s \alpha_s \sum_s Z_s + E_{\text{Ewald}}$$

```

eigenvalue-minimisations : 11724
total energy-change (2. 0.0001) : 0.2428919E-09 (-0.8754121E-10)
number of electron      4.0000011 magnetization
augmentation part       4.0000011 magnetization

Free energy of the ion-electron system (eV)
-----
alpha_Z      PSCENC =      2.26997291
Ewald energy  TELEN =     -135.42777035
Magnetiz. energ. DEIM =     -0.48461490
exchange      EXHF =      0.00000000
-V( $\vec{k}$ )<= $\langle \vec{k} \rangle$  XCENC =     -8.81817619
PAW double counting =   343.73792156 -326.15266404
entropy T $\times$ S  ENTRO =      0.00000000
eigenvalues    SBANDS =     16.94882055
atomic energy   EATOM =    103.06077658
Solvated Ediel_sol =      0.00000000
-----
free energy    TOTEN =     -4.86572388 eV
energy without entropy = -4.86572388 energy(sigma->0) = -4.86572388

-----
average (electrostatic) potential at core
the test charge radii are      0.9892
(the norm of the test charge is      1.0000)
1 -80.2445
-----
```

E-Efemi : 9.8917 XC(G=0): -11.8972 alpha+bet :: -16.1732

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法简介

- 1 量子力学基础**
 - 2 Hartree-Fock 方法
 - 3 密度泛函理论
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

PAW Augmentation

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

$$|\psi\rangle = \underbrace{|\tilde{\psi}\rangle}_{\text{all-electron}} + \underbrace{\sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle \tilde{p}_{\alpha}| \tilde{\psi}}_{\text{pseudo}} - \underbrace{\sum_{\alpha} |\tilde{\phi}_{\alpha}\rangle \langle \tilde{p}_{\alpha}| \tilde{\psi}}_{\text{1-center, pseudo}}$$

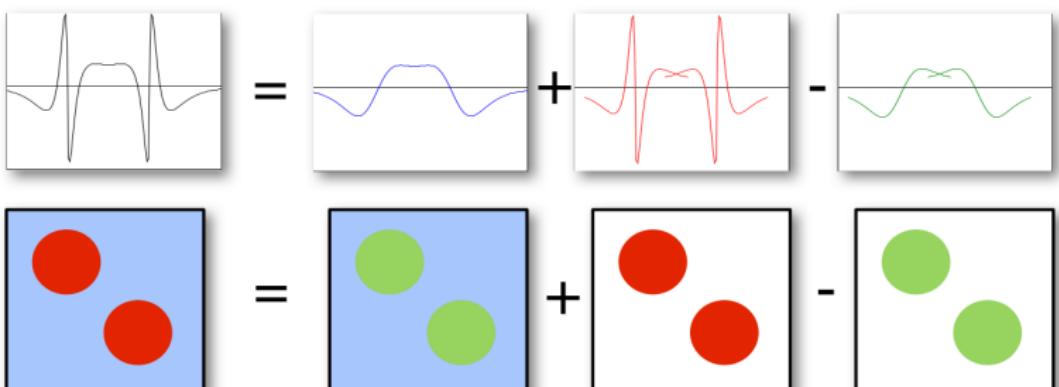


Figure: The Augmentation of PAW.

电荷密度的重新分解

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

PAW 方法提出后有很长一段时间没有能够得到广泛应用，直到 G. Kresse 等将 Blöchl 的原始方案中电荷密度计算方案重新组合后，明确了 PAW 方法与 USPP 方法的内在联系。

- 芯层电荷与核电荷构成离子实电荷: $n_{Zc} = n_Z + n_c$
- 质子实电荷的构造

$$\int_{\Omega_c} n_{Zc}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int_{\Omega_c} \tilde{n}_{Zc}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

在此基础上，Blöchl 方案中的电荷可以分解为：

$$n_T = n + n_{Zc} \equiv \underbrace{(\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc})}_{\tilde{n}_T} + \underbrace{(n^1 + \hat{n} + n_{Zc})}_{n_T^1} - \underbrace{(\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc})}_{\tilde{n}_T^1}$$

注意：G. Kresse 方案中补偿电荷 \hat{n} 局域在每个缀加球内。

Hartree 势的分解

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(n_T)(n_T) &= \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) + (n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(\tilde{n}_T) \\ &\quad + \frac{1}{2}(n_T^1 - \tilde{n}_T^1)(n_T^1 - \tilde{n}_T) \end{aligned}$$

这里

$$(a)(b) = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{a(\vec{r})b(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

近似： \tilde{n}_T 用 n_T^1 替换：

$$\frac{1}{2}(n_T)(n_T) = \frac{1}{2}(\tilde{n}_T)(\tilde{n}_T) - \frac{1}{2}\overline{(n_T^1)(\tilde{n}_T^1)} + \frac{1}{2}\overline{(n_T^1)(n_T^1)}$$

交换-相关能泛函的处理

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

由于交换-相关能泛函是非线性的，G. Kresse 方案中电荷密度分解为

$$n_c + n = (\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c) + (n^1 + n_c) - (\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c)$$

原始的 Blöchl 方案中电荷分解为

$$n_c + n = (\tilde{n}) + (n^1 + n_c) - (\tilde{n}^1)$$

两种不同的电荷密度分解方案根源：

G. Kresse 方案中赝离子实电荷 \tilde{n}_{Zc} 与 Blöchl 方案中 \tilde{n}_c 的约束条件不同！

$$E_{XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + \overline{E_{XC}[n^1 + n_c]} - \overline{E_{XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]}$$

总能量表达式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据总能量表达式

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$$

其中

$$\tilde{E} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle + E_{XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n} + \hat{n}]$$

$$+ \int v_H[\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] d\vec{r} + U(\vec{R}, Z_{ion})$$

$$\tilde{E}^1 = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j \rangle + \overline{E_{XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]} + \overline{E_H[\tilde{n}^1 + \hat{n}]}$$

$$+ \int_{\Omega_r} v_H[\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}^1(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] d\vec{r}$$

总能量表达式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介
Jun_Jiang

量子力学基础
Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模
型
密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论
平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势
PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

$$E^1 = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle + \overline{E_{XC}[n^1 + n_c]} + \overline{E_H[n^1]}$$
$$+ \int_{\Omega_r} v_H[n_{Zc}] n^1(\vec{r}) d\vec{r}$$

v_H 是电荷密度 n 产生的静电势

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

$E_H[n]$ 是对应的静电能

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

$U(\vec{R}, Z_{ion})$ 由 Ewald 求和计算

补充电荷的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据约束条件

$$\int_{\Omega_c} (n^1 - \tilde{n}^1 - \hat{n}) |\vec{r} - \vec{R}|^l Y_{lm}^*(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) d\vec{r} = 0$$

定义电荷密度差

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\vec{r}) \tilde{\phi}_j(\vec{r})$$

电荷密度差的多极矩为

$$q_{ij}^L(\vec{r}) = \int_{\Omega_r} Q_{ij}(\vec{r}) |\vec{r} - \vec{R}|^l Y_{lm}^*(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) d\vec{r}$$

因此，补充电荷的计算为：

$$\hat{n} = \sum_{(i,j), L} \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \Psi_n \rangle \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r})$$

$$\hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) = q_{ij}^L g_l(|\vec{r} - \vec{R}|) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}})$$

重叠矩阵和 Hamiltonian 的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

重叠矩阵

$$\langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{S} | \tilde{\Psi}_m \rangle = \delta_{nm}$$

其中重叠矩阵

$$S[\{\mathbf{R}\}] = 1 + \sum_i |\tilde{p}_i\rangle q_{ij} \langle \tilde{p}_j|$$

而

$$q_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$$

Hamiltonian 的计算

$$H[\rho, \{\mathbf{R}\}] = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff} + \sum_{(i,j)} |\tilde{p}_i\rangle (\hat{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1) \langle \tilde{p}_j|$$

$$\tilde{v}_{eff} = v_H[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + v_{XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}]$$

重叠矩阵和 Hamiltonian 的构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介
Jun_Jiang

量子力学基础
Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论
固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论
平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势
PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

$$\hat{D}_{ij} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{ij}} = \int \frac{\delta \tilde{E}}{\delta \hat{n}(\vec{r})} \frac{\partial \hat{n}(\vec{r})}{\partial \rho_{ij}} d\vec{r} = \sum_L \int \tilde{v}_{eff} \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$D_{ij}^1 = \frac{\partial E^1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^1 | \phi_j \rangle$$

其中

$$v_{eff}^1[n^1] = v_H[n^1 + n_{Zc}] + v_{XC}[n^1 + n_c]$$

$$\tilde{D}_{ij}^1 = \frac{\partial \tilde{E}^1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^1 | \tilde{\phi}_j \rangle + \sum_L \int_{\Omega_r} d\vec{r} \tilde{v}_{eff}^1(\vec{r}) \hat{Q}_{ij}^L$$

其中

$$\tilde{v}_{eff}^1[\tilde{n}^1] = v_H[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + v_{XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]$$

Double counting correlations

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

能带计算中，总能量可通过 Kohn-Sham 本征值求和扣除 Double counting 计算更方便，其中修正项

$$\tilde{E}_{dc} = -E_H[\tilde{n} + \hat{n}] + E_{XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] \\ - \int v_{XC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c](\tilde{n} + \hat{n}) d\vec{r}$$

$$E_{dc}^1 = -\overline{E_H[n^1]} + \overline{E_{XC}[n^1 + n_c]} - \int_{\Omega_r} v_{XC}[n^1 + n_c] n^1 d\vec{r}$$

$$\tilde{E}_{dc}^1 = -\overline{E_H[\tilde{n}^1 + \hat{n}]} + \overline{E_{XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]} \\ - \int v_{XC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c](\tilde{n}^1 + \hat{n}) d\vec{r}$$

因此总能量的计算表达式是

$$E = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | H | \tilde{\Psi}_n \rangle + \tilde{E}_{dc} + E_{dc}^1 - \tilde{E}_{dc}^1 + U(\vec{R}, Z_{ion})$$

PAW 原子数据集

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

平滑赝原子分波函数

$$\tilde{\phi}_{i=Lk}(\vec{r}) = \widehat{Y_L(\vec{r} - \vec{R})} \tilde{\phi}_{lk}(|\vec{r} - \vec{R}|)$$

根据 RRKJ 蕴势构造，赝分波函数由球 Bessel 函数线性组合

$$\tilde{\phi}_{lk}(r) = \begin{cases} \sum_{i=1}^2 \alpha_i j_l(q_i r) & r < r_c^l \\ \phi_{lk}(r) & r > r_c^l \end{cases}$$

调节系数 α_i 和 q_i 蕴分波函数 $\phi_{lk}(r)$ 在截断半径 r_c^l 处两阶连续可微投影子波函数 \tilde{p}_i 由 Gram-Schmidt 正交条件 $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ 确定

PAW 原子数据集

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

构造原子局域赝势 \tilde{v}_{eff}^a (为防止 ghost band):

在截断半径 r_{loc} 内的定义为

$$\tilde{v}_{eff}^a = A \frac{\sin(q_{loc}r)}{r} \quad r < r_{loc}$$

其中 q_{loc} 和 A 要求局域赝势在截断半径 r_{loc} 处连续到一阶导数

构造赝芯电荷密度 \tilde{n}_c : 在截断半径 r_{pc} 内的定义为

$$\sum_{i=1,2} B_i \frac{\sin(q_i r)}{r} \quad r < r_{pc}$$

调节系数 q_i 和 B_i 使得赝芯电荷密度 $\tilde{n}_c(r)$ 在截断半径 r_{pc} 处的两
阶导数连续

局域离子赝势 $v_H[\tilde{n}_{Zc}]$ 可由原子局域赝势去屏蔽得到

$$v_H[\tilde{n}_{Zc}] = \tilde{v}_{eff}^a - v_H[\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a] - v_{XC}[\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a + \tilde{n}_c]$$

在 VASP 的 POTCAR 生成过程中，各截断半径的确定条件

$$r_{rad} = \max(r_c^l), r_{pc} \approx r_{rad}/1.2, r_{loc} < r_{rad}/1.2$$

PAW 原子数据集

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

在每个原子球内用球 Bessel 函数构造补偿电荷 $g_l(r)$

$$g_l(r) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i^l j_l(q_i^l r)$$

调节系数 q_i^l 和 α_i^l 使得补偿电荷 $g_l(r)$ 在截断半径 r_{comp} 处的数值和前两阶导数值都是 0，因此可以选择 q_i^l 使得多极矩

$$\int_0^{r_{comp}} g_l(r) r^{l+2} dr = 1$$

并且有

$$\left. \frac{d}{dr} j_l(q_i^l r) \right|_{r_{comp}} = 0$$

设置 α_i^l ，因此 $g_l(r_{comp}) = 0$, $r_{comp} = r_{rad}/1.3 \sim r_{rad}/1.2$

双网格技术

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

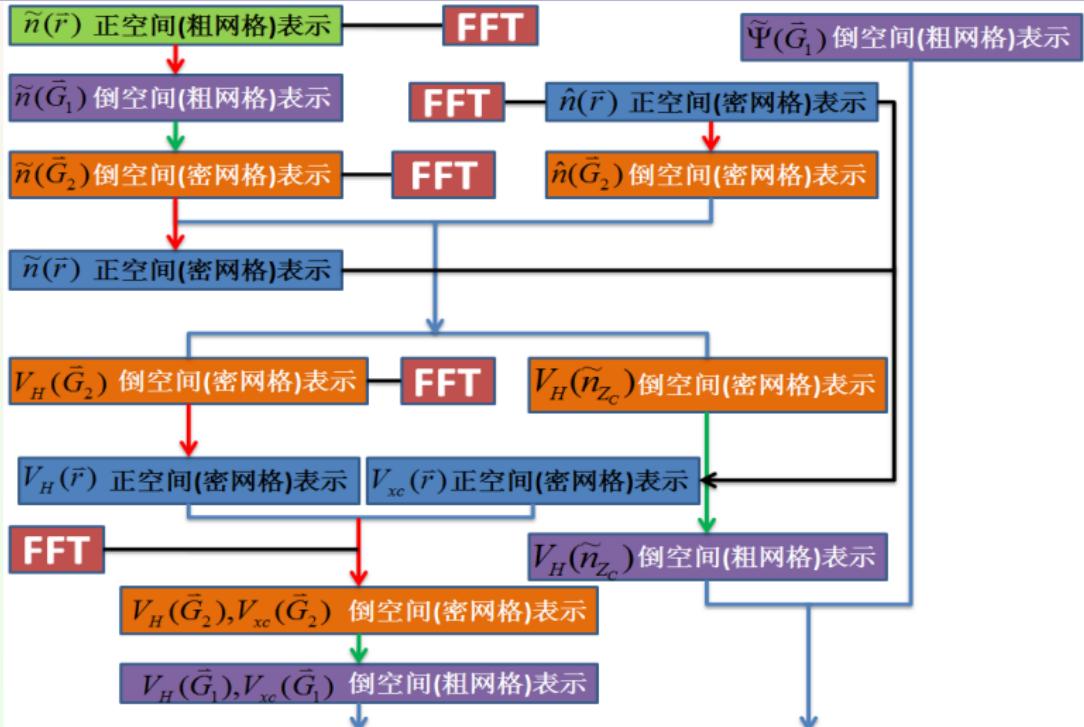


Figure: The Schematic description of the dual grid technique.

US-PP 的总能量表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据 D. Vanderbilt 的超软赝势 (US-PP) 方案原子波函数满足

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_n)|\psi_n\rangle = 0$$

据此构造原子赝波函数 ϕ_n , 在截断半径 r_c^l 处, ϕ_n 与 ψ_n 平滑衔接
(不需要模守恒条件)

类似地, 构造局域平滑势 $V_{loc}(r)$, 在截断半径 r_c^{loc} 处, $V_{loc}(r)$ 与
 $V_{AE}(r)$ 平滑衔接

构造辅助轨道

$$|\chi_n\rangle = (\varepsilon_n - T - V_{loc})|\phi_n\rangle$$

由此构造内积矩阵, 矩阵元

$$B_{nm} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle$$

并有

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle$$

这里 β_n 是局域函数, 并与 ϕ_n 垂直

US-PP 的总能量表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

定义缀加函数

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r}) - \phi_n^*(\vec{r})\phi_m(\vec{r})$$

可赝化的补偿电荷

$$q_{nm} = \langle \psi_n | \psi_m \rangle_R - \langle \phi_n | \phi_m \rangle_R$$

由此可以导出 ϕ_n 满足久期方程

$$\begin{aligned} & \left(T + V_{loc} + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \right) |\phi_n\rangle \\ &= \varepsilon_n \left(1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \right) |\phi_n\rangle \end{aligned}$$

其中

$$D_{nm} = B_{nm} + \varepsilon q_{nm}$$

US-PP 的总能量表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

在超软赝势方法中，包含 N_v 个价电子体系的总能量^[20]

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}, \{\vec{R}_I\}] = & \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{NL}} | \phi_i \rangle \\ & + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ & + \int d\vec{r} V_{loc}^{\text{ion}}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{\text{XC}}[n] \\ & + U(\{\vec{R}_I\}) \end{aligned}$$

这里 ϕ 是体系波函数， $n(\vec{r})$ 是电子密度， E_{XC} 是交换-相关能，
 $U(\{\vec{R}_I\})$ 是离子-离子相互作用能

US-PP 的总能量表示

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

电荷密度

$$n(\vec{r}) = \sum_i [|\phi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(\vec{r}) \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle]$$

局域势

$$V_{loc}^{\text{ion}}(\vec{r}) = \sum_I V_{loc}^{\text{ion}}(\vec{r} - \vec{R}_I)$$

V_{loc}^{ion} 由 V_{loc} 去屏蔽后得到

$$V_{loc}^{\text{ion}}(r) = V_{loc}(r) - \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu_{XC}(r)$$

非局域部分

$$V_{NL} = \sum_{nm,I} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|$$

这里

$$D_{nm}^{(0)} = D_{nm} - \int d\vec{r}' V_{loc}(\vec{r}') n(\vec{r}')$$

PAW 与 US-PP 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

G. Kresse 指出只要总能量表达式中 E^1 和 \tilde{E}^1 在原子构象附近作线性化即可得到 US-PP 的表达式。

如果原子构象由占据数 ρ_{ij}^a 、电荷密度分布 n_a^1 、 \tilde{n}_a^1 和 \hat{n}_a 确定， E^1 中的Hartree 能和交换-相关能项在 n_a^1 附近线性化得

$$E_{XC}(n_a^1 + n_c) + E_H(n_a^1) + \int (v_{XC}[n_a^1 + n_c] + v_H[n_a^1]) [n^1(\vec{r}) - n_a^1(\vec{r})] d\vec{r}$$

在 PAW 方法中，电子密度 $n^1(\vec{r})$ 的表达式

$$n^1(\vec{r}) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle$$

因此，Hartree 能和交换-相关能项为

$$C + \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | v_{XC}[n_a^1 + n_c] + v_H[n_a^1] | \phi_j \rangle$$

这里 C 是常数

PAW 与 US-PP 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

因此 E^1 用占据数 ρ_{ij} 近似到一阶可有

$$E^1 \approx \textcolor{blue}{C} + \sum_{(i,j)} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^a | \phi_j \rangle$$

其中

$$v_{eff}^a = v_H [n_a^1 + n_{Zc}] + v_{XC} [n_a^1 + n_c]$$

这里 v_{eff}^a 是原子构象下的全电子有效势

类似地可有

$$\tilde{E}^1 \approx \tilde{\textcolor{blue}{C}} + \sum_{(i,j)} \left[\langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle + \underbrace{\int \tilde{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) d\vec{r}} \right]$$

其中

$$\tilde{v}_{eff}^a = v_H [\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a + \tilde{n}_{Zc}] + v_{XC} [\tilde{n}_a^1 + \hat{n}_a + \tilde{n}_c]$$

这里 \tilde{v}_{eff}^a 是原子构象下的局域原子赝势

PAW 与 US-PP 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

在此近似下，包含 \tilde{E} 可得体系总能量 E :

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{(ij)} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j| G_{ij}^{\text{US}} | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
 & + E_{\text{XC}} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H [\tilde{n} + \hat{n}] \\
 & + \int v_H [\tilde{n}_{Zc}] [\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})] d\vec{r} + U(\vec{R}, Z_{\text{ion}})
 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^{\text{US}} = & \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^a | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle \\
 & - \int \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

当补偿电荷 \hat{n} 用 US-PP 方案的赝化补偿电荷表示时， $E \rightarrow E_{\text{tot}}$

PAW 与 US-PP 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

在 G_{ij}^{US} 中,

$$\langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^a | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{v}_{eff}^a | \tilde{\phi}_j \rangle \\ \rightarrow D_{nm} = B_{nm} + \varepsilon_m q_{nm}$$

$$\int \hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) \tilde{v}_{eff}^a(\vec{r}) d\vec{r} \rightarrow D_{nm}^{(0)} = D_{nm} - \int d\vec{r}' V_{loc}(\vec{r}') n(\vec{r}')$$

在 PAW 方法能量泛函中, 如果缀加区补偿电荷 \hat{n} 满足

$$\hat{n} = n^1 - \tilde{n}^1$$

并且如果满足 $\tilde{n}_{Zc} = n_{Zc}$ 和 $\tilde{n}_c = n_c$, 则 “在位” (on-site) 动能对总能的贡献

$$E^1 - \tilde{E}^1 = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \left(\langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j \rangle \right)$$

PAW 与 US-PP 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

在这种极限情况下 PAW 与 US-PP 完全等价
在 US-PP 中，缀加函数满足条件

$$\hat{Q}_{ij}^L(\vec{r}) = Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^*(\vec{r})\tilde{\phi}_j(\vec{r})$$

上述推导表明：在 US-PP 方案中，可以通过提高赝化缀加函数的精度，系统提升总能量的计算精度

计算流程

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

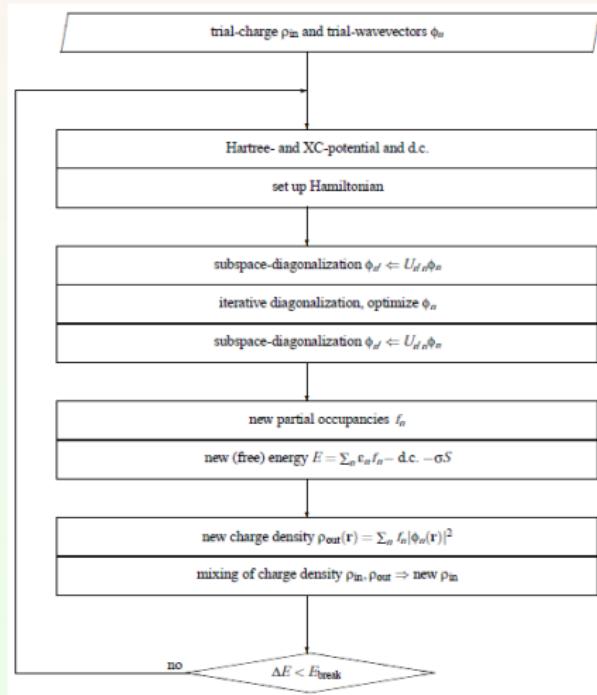


Figure: The Flow of calculation for the KS ground states.

VASP 的主程序

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

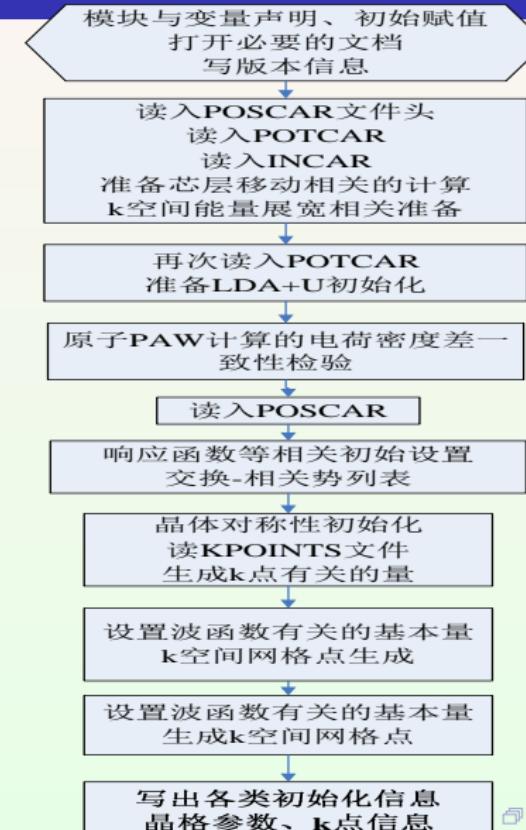
赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算



基于 DFT 的 第一原理计算 方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

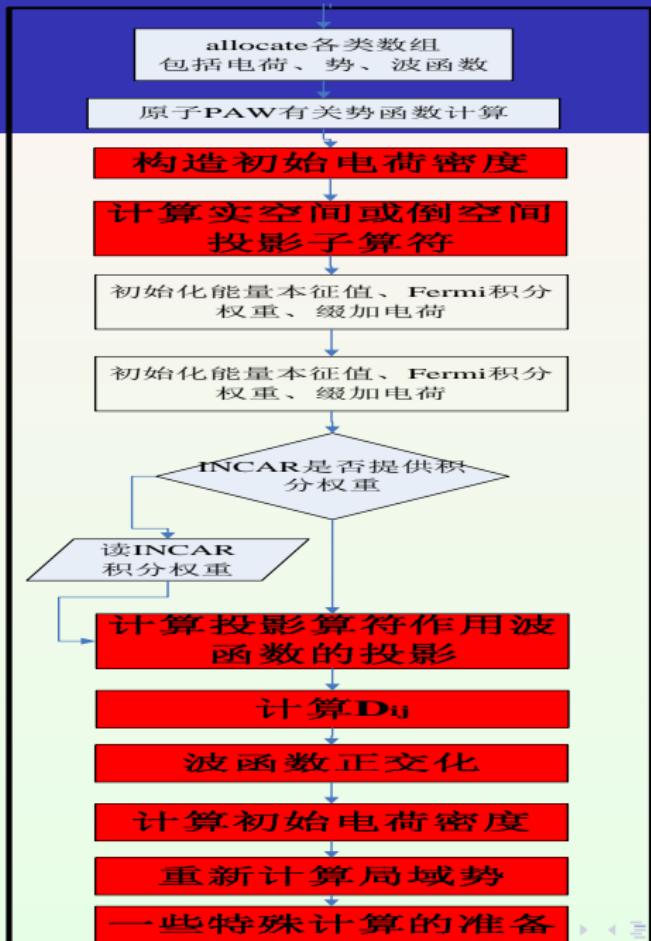
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算



基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

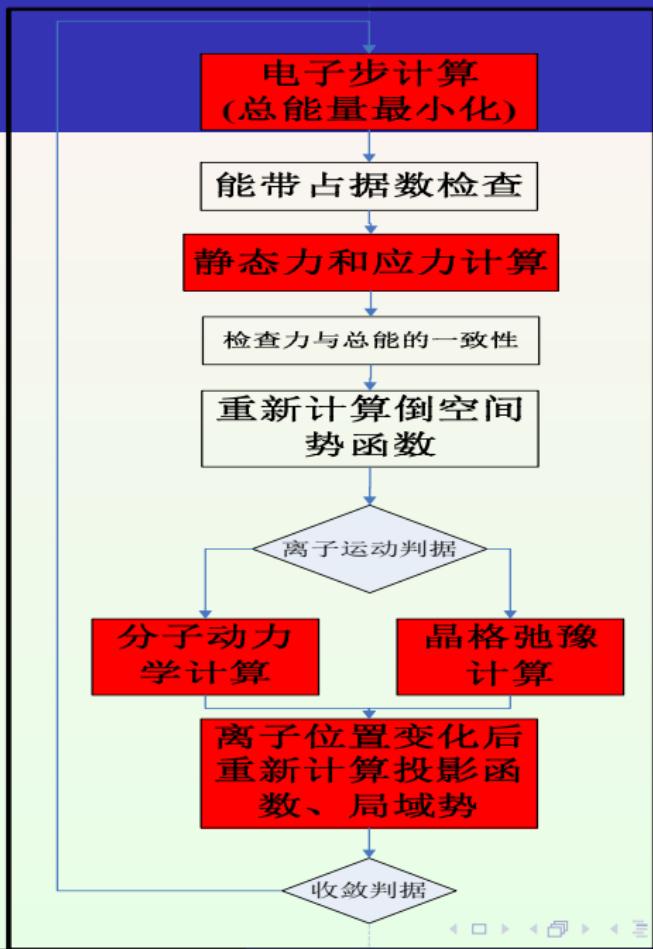
固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算





基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

能量泛函的直接优化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝

势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据 Car-Parrinello 定义的经典 Lagrangian 量

$$L(\{\psi_k\}, \{\vec{R}_n\}) = \frac{\mu}{2} \sum_k \dot{\psi}_k^2 + \sum_n \frac{M_n}{2} \dot{\vec{R}}_n^2 - E_{\text{tot}}(\{\psi_k\}, \{\vec{R}_n\}) + \sum_{kl} \Lambda_{kl} \langle \psi_k | \psi_l \rangle$$

多粒子体系的 Euler-Lagrange 运动方程可以表示为

$$\mu \ddot{\psi}_k = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \psi_k} + 2 \sum_i \Lambda_{ki} \psi_i(\vec{r})$$

$$M_n \ddot{\vec{R}}_n = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_n} + \sum_{kl} \Lambda_{kl} \frac{\partial \langle \psi_k | \psi_l \rangle}{\partial \vec{R}_n}$$

**电子基态可以通过求解 Verlet 运动方程得到
在 DFT 框架下，有**

$$\psi_k(t+h) = 2\psi_k(t) - \psi_k(t-h) - \frac{2h^2}{\mu} (H\psi_k - \sum_l \Lambda_{kl} \psi_l)$$

每个时间步 t , Car-Parrinello 采用 SHAKE 算法迭代确定 $\psi_k(t)$

波函数正交与 SHAKE 迭代算法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

为确保电子轨道波函数正交，

$$|\tilde{\psi}_k(t+h)\rangle = 2|\psi_k(t)\rangle - |\psi_k(t-h)\rangle - \frac{2h^2}{\mu} H |\psi_k(t)\rangle$$

为计算 Langrange 乘子，可有

$$|\psi_k(t+h)\rangle = |\tilde{\psi}_k(t+h)\rangle + \sum_l X_{kl} |\psi_l(t)\rangle$$

其中， $X_{kl} = \frac{2h^2}{\mu} \Lambda_{kl}$ ，由此 $|\psi_k(t+h)\rangle$ 正交

X_{ij} 要求关于 \mathbf{X} 的矩阵方程

$$\mathbf{X}\mathbf{X}^\dagger + \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{B}^\dagger\mathbf{X}^\dagger = \mathbf{I} - \mathbf{A}$$

能通过以下迭代快速收敛，这里 $A_{kl} = \langle \tilde{\psi}_k(t+h) | \tilde{\psi}_l(t+h) \rangle$ ，
 $B_{kl} = \langle \psi_k(t) | \tilde{\psi}_l(t+h) \rangle$

$$\mathbf{X}^{(n+1)} = \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{A} + \mathbf{X}^{(n)}(\mathbf{I} - \mathbf{B}) + \mathbf{X}^{(n)}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^\dagger) - \mathbf{X}^n \mathbf{X}^{(n)\dagger}]$$

取初始 $\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{A})$

电子态能量最小化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Car-Parinello 方法基本思想

- 只对原子核位置考虑受力 $-\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_n}$ 作用
- 电子结构是通过某种最小化方法确定能量泛函 $E_{\text{tot}}[\rho(\vec{r})]$ 的极值得到, 而非 Born-Oppenheimer 近似下的自洽迭代
- Verlet 算法确定核位移过程中, 并不要求在每一步核位移时, 电子步充分弛豫到当前结构的基态

在 Car-Parinello 方法中, 电子结构的计算变成经典的优化问题: 电子密度迭代过程中, 约束条件下最小化问题

- 电子本征态波函数彼此正交约束下迭代对角化 (内循环):
子空间旋转: 不同的正交化方法对迭代计算的影响
- 电荷密度混合过程中电荷数守恒约束 (外循环)

$$\sum_{j=0}^i a_j = 1$$

矩阵的迭代对角化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据迭代求本征值的基本思想，有

$$\varepsilon^n = \frac{\langle \psi^n | \mathbf{H} | \psi^n \rangle}{\langle \psi^n | \psi^n \rangle}$$

$$\delta\psi^{n+1} = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{H} - \varepsilon^n)\psi^n$$

$$\psi^{n+1} = \psi^n + \delta\psi^{n+1}$$

因此可有

$$\mathbf{D}\delta\psi^{n+1} = \mathbf{R}^n \quad \text{or} \quad \psi^{n+1} = \mathbf{D}^{-1}\mathbf{R}^n \equiv \mathbf{K}\mathbf{R}^n$$

这里 \mathbf{R}^n 是 n 次迭代后的残矢量， $\mathbf{K} \equiv \mathbf{D}^{-1}$

- 矩阵 \mathbf{D} 求逆应该比原始矩阵 $(\mathbf{H} - \varepsilon)$ 求逆更容易
- 矩阵 \mathbf{D} 能使 ψ^{n+1} 比 ψ^n 更逼近真实的本征态

由微扰的角度：如果 \mathbf{H} 已接近对角元， \mathbf{D} 可以选成 \mathbf{H} 的对角元

Preconditioning

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

迭代对角化中引入的矩阵 D , 应该使 **函数(泛函)对变量的依赖趋于“同质”(isotropic)**, 即函数曲线与不同变量的依赖关系趋同
具体到电子结构求解:

■ 平面波基

基函数 $e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}}$ 对波函数 $\psi_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n(\vec{r})$ 的贡献为 $c_{i,m}^n(\vec{k})$, 在能量泛函表达式中, 高频(大的 \vec{G}_m)部分比低频(小的 \vec{G}_m)贡献大得多, preconditioning 要使不同频率对能量泛函贡献趋同: 不同本征矢的修正项趋同, 而与相应的能量本征值无关。取

$$K(x) = \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4}$$

这里定义

$$x_i^n(\vec{G}_m) = \frac{1}{2} \frac{|\vec{k} + \vec{G}_m|^2}{E^{\text{kin}}(\mathbf{R}^n)}$$

$x_i^n(\vec{G}_m)$ 表示对 n 次迭代后本征态 i 中平面波组分 $|\vec{k}_i + \vec{G}_m|$
动能贡献的调整比例

Preconditioning

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

■ 实空间基 与平面波基类似，可以定义

$$x_i^n(\vec{r}) = A \frac{1}{2} \frac{\lambda_i^m - V(\vec{r})}{E^{\text{kin}}(\mathbf{R}^n)}$$

$x_i^n(\vec{r})$ 表示对 n 次迭代后本征态 i 中局部动能 $|\lambda_i - V(\vec{r})|$ 对总动能贡献的调整比例

完成 preconditioning 得到矩阵 $\mathbf{K}(x_i^n)$ 后，由

$$\psi^{n+1} \equiv \mathbf{K} \mathbf{R}^n$$

可根据残矢量 \mathbf{R}^n 选择方式的不同，将 SD、CG、RMM-DIIS 等多
种算法应用于矩阵迭代对角化计算

电荷密度混合收敛算法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- Kerker 混合方法: 倒空间中取 Preconditioning 函数选为

$$G_q^1 = A \frac{q^2}{q^2 + q_0^2} \quad \text{一般取 } A = 0.8, q_0 \text{ 根据体系优化}$$

- Pulay/Broyden 混合方法
电荷密度迭代收敛过程中, 取

$$a_i = \sum_j \frac{\sum_j A_{j,i}^{-1}}{\sum_{j,k} a_j a_k A_{j,k}^{-1}} \quad A_{j,k} = \langle R[\mathbf{x}_j] | R[\mathbf{x}_k] \rangle$$

该迭代过程本质上等效于 Jacobian 矩阵的迭代

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

\vec{k} 空间布点与 Fermi 面的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空
间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

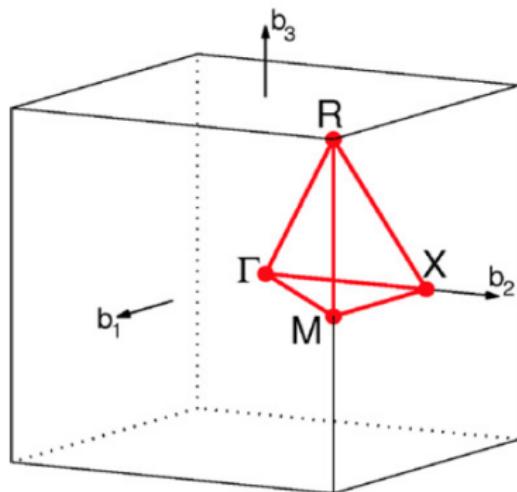
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

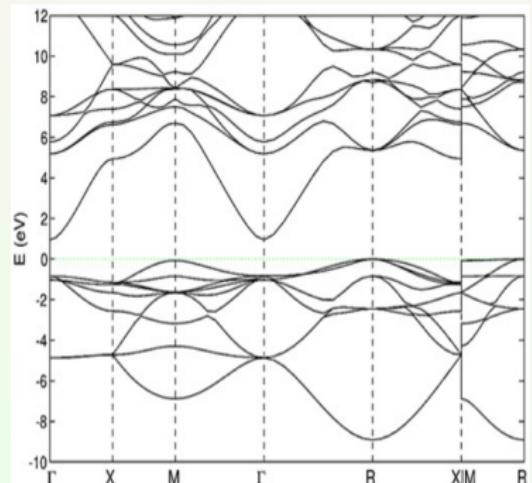
基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算



(a) Brillouin Zone of Cubic lattice



(b) Band Structure of SrSnO_3

在固体能带理论中，能量色散关系 $\varepsilon(\vec{k})$ 表示能量在倒空间中分布，其中量子数 \vec{k} (晶体动量) 描述平移对称性

\vec{k} 空间布点与 Fermi 面的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

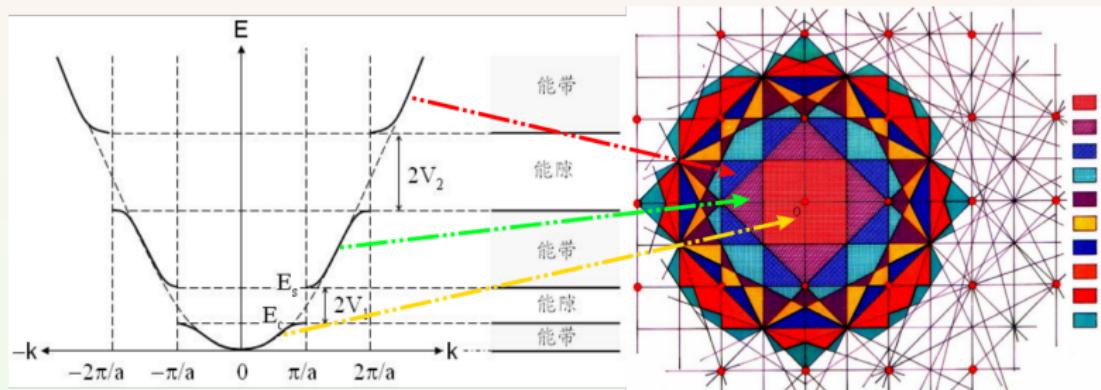


Figure: The relation between unfolded-Band and the Brillouin-zone.

周期体系的 Fermi 能级和 Fermi 面的确定:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{导体:} \\ \text{半导体-绝缘体:} \end{array} \right.$	价电子在 Brillouin-zone 部分填充 价电子在 Brillouin-zone 完全填充
--	--

\vec{k} 空间布点与 Fermi 面的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

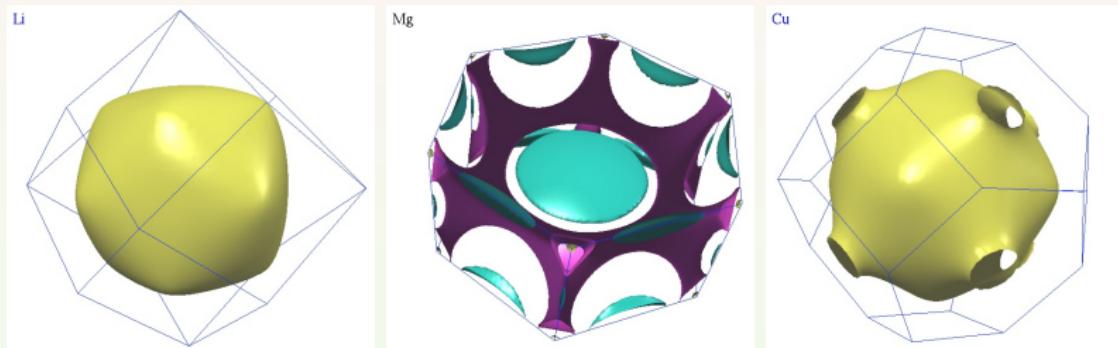


Figure: The Fermi-surface of Li, Mg, Cu in the first Brillouin-zone.

Fermi 面的形状:

最高占据能带折叠到第一 Brillouin-zone 围成的区域

要确定 Fermi 面的精细结构, 特别是对于金属和导体体系, 必须在整个 Brillouin-zone 取足够多的采样点

\vec{k} 空间积分与物理量计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空
间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

与 Fermi 面的确定类似，周期体系中所有单粒子期望值可表示为整个 Brillouin-zone 内占据态的矩阵元的积分

一般地，如果已知 Brillouin-zone 某点 \vec{k} 的能带指标为 n 的波函数本征态 $\Psi_n(\vec{k})$ 和本征值 $\epsilon_n(\vec{k})$ ，算符 \mathbf{X} 的期望值 $\langle X \rangle$ 是矩阵元

$$X_n(\vec{k}) = \langle \Psi_n(\vec{k}) | \mathbf{X} | \Psi_n(\vec{k}) \rangle$$

在倒空间全部占据能带的求和

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\sqrt{V_G}} \sum_n \int_{V_G} d^3k X_n(\vec{k}) f(\epsilon_n(\vec{k}))$$

其中 V_G 是第一 Brillouin-zone 体积， $f(\epsilon)$ 是占据分布函数
实际计算中，Brillouin-zone 的 \vec{k} 点数是有限的

$$\langle X \rangle = \sum_{j,n} X_n(\vec{k}_j) w_n^{\vec{k}_j}$$

\vec{k} 点数目决定了电子结构和物理量的精度与计算量

\vec{k} 空间布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

1 简单分布函数

■ Fermi-Dirac 分布函数

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

其中 μ 是化学势, k 是 Boltzmann 常数, T 是温度参数

■ Gaussian 分布函数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$

其中 μ 是化学势, σ 是展宽参数

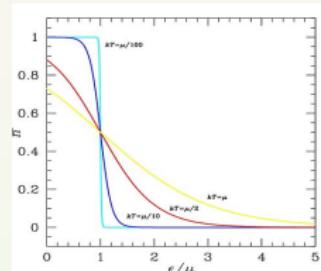


Figure: The Fermi-Dirac Distribution.

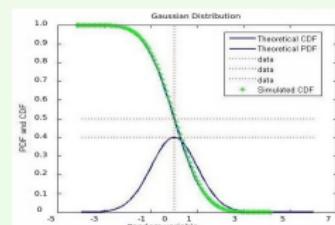


Figure: The Gaussian Distribution.

\vec{k} 空间布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

2 特殊点方法 (Special-point scheme)

这是一种相对高效的积分方法，通过选取少量有代表性的 \vec{k} 点，即可获得较高的计算精度，这些 \vec{k} 点被称为“平均值点”或“特殊点”

特殊点方法对导体的收敛性较差

3 四面体方法 (Tetrahedron scheme)

这是一种线性插值方法，将 Brillouin-zone 用体积相等的四面体填充，在每个四面体内部，被积函数 $X_n(\vec{k}_j)$ 和能量 $\varepsilon_n^{\vec{k}_j}$ 都随 \vec{k} 点线性变化

一般来说，四面体方法对金属和导体的 Fermi 面确定更可靠

如何方便地确定每个 \vec{k} 点的积分权重 $w_n^{\vec{k}_i}$ ，精确、高效地完成 Brillouin-zone 积分是 \vec{k} 空间布点方案的主要研究内容

特殊点布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

特殊点方法通过少量 \vec{k} 点计算取得较高的精度，这些 \vec{k} 点称为“平均值点” [31] 或“特殊点” [32]。

Chadi 和 Cohen 最早提出特殊点方法的数学基础：

考虑任意平滑函数 $g(\vec{k})$ ，可以展开为 Fourier 级数之和

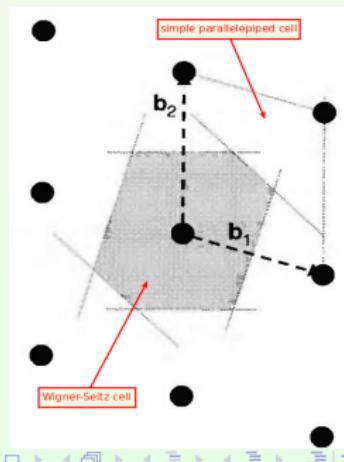
$$g(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

与 $g(\vec{k})$ 对应的具有体系全部对称性的
函数 $f(\vec{k})$ ，满足

$$f(T\vec{k}) = f(\vec{k}) \quad \forall T \in \{G\}$$

因此可将 $f(\vec{k})$ 用 $g(\vec{k})$ 展开

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k})$$



特殊点布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

$f(\vec{k})$ 可以写成

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k})$$

其中

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=C_m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

求和遍历所有对称操作群 $\{T\}$ 关联的等价矢量 \vec{R} ，因此 $A_m(\vec{k})$ 是实函数，满足

$$\frac{V_G}{(2\pi)^3} \int_{BZ} A_m(\vec{k}) d\vec{k} = 0 \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

$$\frac{V_G}{(2\pi)^3} \int_{BZ} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d\vec{k} = N_n \delta_{nm} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k})$$

特殊点布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

令 $A_0(\vec{k}) = 1$, 对函数 $f(\vec{k})$ 在整个 Brillouin-zone 求平均有

$$\bar{f} = \frac{V_G}{(2\pi)^3} \int_{BZ} f(\vec{k}) d\vec{k} = f_0$$

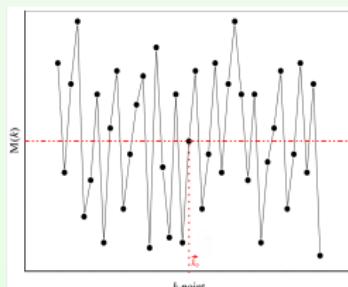
同样地, 函数 $g(\vec{k})$ 在 Brillouin-zone 的积分也是 f_0

结论: 可通过选取优化的少量 \vec{k} 点求和计算平均值

如果存在一个 \vec{k}_0 点满足

$$A_m(\vec{k}_0) = 0 \quad m = 1, 2, 3, \dots, N$$

如果 $N \rightarrow \infty$, 则有 $\bar{f} = f_0 = f(\vec{k}_0)$ 精确成立, 实际上这样的 \vec{k}_0
并不存在



特殊点布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

当 \vec{k} -点数目 N 很大时，一般找到单个 \vec{k}_0 点不容易，而选择满足一定条件的 \vec{k} 点集合 $\{\vec{k}\}$ ，利用这些 \vec{k} 点加权平均计算 f_0 ：
假设有如下 \vec{k}_i ，权重为 α_i ，并满足

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad m = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$$

函数 $f(\vec{k})$ 在 Brillouin-zone 的积分值 f_0 可以表示为

$$f_0 \approx \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{k}_i)$$

对 \vec{k} 点的选择，要求满足

1 集合 $\{\vec{k}_i\}$ 中的 \vec{k} 点数目尽可能少

2 \vec{k}_i 在 N 尽可能大的条件下满足式(1)

Chadi-Cohen 布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Chadi 和 Cohen 提出一套可以得到特殊 \vec{k} 点的方法：

- 确定两个特殊 \vec{k} 点 \vec{k}_1 和 \vec{k}_2
 $\{N_1\}$ (对应于 \vec{k}_1) 和 $\{N_2\}$ (对应于 \vec{k}_2) 的情况下满足

$$A_m(\vec{k}) = 0$$

- 由 \vec{k}_1 和 \vec{k}_2 确定一套新的 \vec{k} 点集合

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + \mathbf{T}_i \vec{k}_2$$

\vec{k}_i 在条件 $\vec{k}_i \in \{N_1\} \cup \{N_2\}$ 下仍然满足式(1)

- 确定 \vec{k}_i 的权重 α_i

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i}{\sum_j n_j}$$

重复上述过程，可以到一些列的特殊 \vec{k} 点

考虑体系对称性，集合 $\{\vec{k}\}$ 中的 \vec{k} 点数目可以减少

Monkhorst-Pack 布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

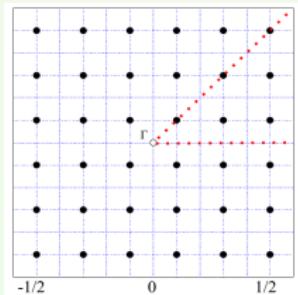
VASP 软件

中 PAW 计算
方法

- Chadi-Cohen 方案非常巧妙，但具体应用必须首先确定 2 ~ 3 个性能较好的 \vec{k} 点，由此构建 \vec{k} 点集合拥有比较高的效率和精度，所以每个具体体系，计算前必须经过相当的对称性分析。从程序编写角度来说，非常麻烦
- Monkhorst-Pack 针对 Chadi-Cohen 方案提出一套简易的 \vec{k} 点网格，并要求 \vec{k} 点满足式(1):

Monkhorst-Pack 简易按如下方案
划分 Brillouin-zone:

$$u_r = \frac{(2r - q - 1)}{2q} \quad (r = 1, 2, 3, \dots, q)$$



q 是确定特殊点数目的某个整数

$$A_m(\vec{k}) = N_m^{-1/2} \sum_{|\vec{R}|=C_m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

Figure: The generation of special \vec{k} -points in Monkhorst-Pack method.

Monkhorst-Pack 布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

对完全对称化函数 $f(\vec{k})$, 用 $A_m(\vec{k})$ 展开

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k})$$

因为 $A_m(\vec{k})$ 在 Brillouin-zone 正交, 可得

$$f_m = \frac{V_G}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} A_m^*(\vec{k}) f(\vec{k})$$

由此可得函数 $f(\vec{k})$ 在 Brillouin-zone 积分

$$\int_{BZ} d\vec{k} f(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^2}{V_G} f_0$$

可见 Monkhorst-Pack 方案与 Chadi-Cohen 方案是一致的

Monkhorst-Pack 布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

考虑晶格点群对称性，如果 $P(q)$ 是一套 \vec{k} 点 ($\{\vec{k}_{prs}\}$) 中不可约 Brillouin-zone 的 \vec{k}_j 的对称性关联的等价点数，对 f_m 用一套离散的 \vec{k}_j 点近似求和可以表示为

$$\bar{f}_m = \frac{1}{q^3} \sum_{j=1}^{P(q)} w_j(q) f(\vec{k}_j) A_m(\vec{k}_j)$$

由此得到 $f(\vec{k})$ 的近似表达 $\bar{f}(\vec{k})$ 表示为

$$\bar{f}(\vec{k}) = \sum_m \bar{f}_m A_m(\vec{k})$$

对 m 的求和满足**布点约束条件**

$$|R_j^a| < q/2, |R_j^b| < q/2 \quad (j = 1, 2, 3)$$

其中 q, R_j^a, R_j^b 是整数

Monkhorst-Pack 布点的误差

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Monkhorst-Pack 布点积分的误差定义

$$\epsilon_{\text{BZ}} \equiv \int_{\text{BZ}} d\vec{k} [f(\vec{k}) - \bar{f}(\vec{k})] = \sum_{m>1} f_m N_m^{1/2} S_{m1}(q)$$

这里

$$S_{m1}(q) = \begin{cases} (-1)^{(q+1)(R_1+R_2+R_3)/q} & \text{if } R_1 - R_3 \text{ are multiples of } q \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

实际计算中，很多体系的积分与占据数有关，这样只有 Fermi 面包围的区域对积分有贡献

$$\int_{<\text{FS}} d\vec{k} f(\vec{k}) \approx \sum_m \bar{f}_m I_m(\vec{k})$$

其中

$$I_m = \int_{<\text{FS}} d\vec{k} A_m(\vec{k})$$

Monkhorst-Pack 布点的误差

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

因此，对 Fermi 面的积分误差是

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{FS}} &\equiv \int_{\text{FS}} d\vec{k} [f(\vec{k}) - \bar{f}(\vec{k})] \\ &= \sum_m (f_m - \bar{f}_m) I_m + \sum_{m'} f_{m'} I_{m'}\end{aligned}$$

其中对 m' 的求和表示求和部分不满足布点约束条件

- 当 \vec{k}_j 求和遍历 Brillouin-zone 全部不可约区域，
Monkhorst-Pack 方法积分是精确和高效的
- 对于立方晶系， q 值尽量取为偶数
目的：避免选择类似 Γ 点这样的高对称性点，得到更合理的统计平均值

导体的 Fermi 面与展宽

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

- 由于导体的 Fermi 面穿过某些能带，因此被积函数在 Fermi 面上是不连续的，积分随 \vec{k} 点收敛很慢
- 引入含有展宽 (smearing) 参数 W 的分布函数 (如 Gaussian、Lorentz 等函数) 可以有效地提升导体在 Fermi 面附近的 \vec{k} 点收敛性

计算积分

$$I = \int_{BZ} S(E(\vec{k}) - E_F) f(\vec{k}) d\vec{k} = \int_{-\infty}^{\infty} S(\varepsilon - E_F) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

这里

$$F(\varepsilon) = \int_{BZ} f(\vec{k}) \delta(\varepsilon - E(\vec{k})) d\vec{k}$$

$E(\vec{k})$ 是能带的色散关系， E_F 是 Fermi 能级， $f(\vec{k})$ 是被积函数

$$S(x) = 1 - \theta(x) = \begin{cases} 1 & x \leq 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

导体的 Fermi 面与展宽

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

当 step 函数 $S(x)$ 用 Fermi-Dirac 分布函数代替，可以很好地提升 \vec{k} 点收敛性，但因此引入了误差

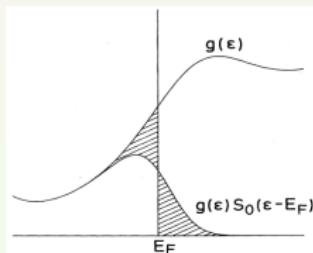


Figure: A schematic density of states $g(\varepsilon)$ and function multiplied by a smooth distribution function.

Methfessel-Paxton 提出用更复杂的多项式函数 $S_N^{[34]}$ ，引入变量 $x = (\varepsilon - E_F)/W$ ，为了用函数 $S_N(x)$ 逼近 Step 函数 $S(x)$ ，先用 Hermite 多项式展开 $\delta(x)$

$$\delta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n H_{2n}(x) e^{-x^2}$$

导体的 Fermi 面与展宽

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

利用 Hermite 多项式的正交性和 Gaussian 权重

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} dx = n! 2^n \sqrt{\pi} \delta_{nm}$$

可得系数 A_n

$$A_n = \frac{H_{2n}(0)}{(2n)! 4^n \sqrt{\pi}} = \frac{(-1)^n}{n! 4^n \sqrt{\pi}}$$

因此有 δ 函数的逼近函数

$$D_N(x) = \sum_{n=0}^N A_n H_{2n}(x) e^{-x^2}$$

由此得到 Step 函数的逼近函数

$$S_N(x) = 1 - \int_{-\infty}^x D_N(t) dt$$

逼近函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

利用等式

$$\frac{d}{dx} [H_n(x)e^{-x^2}] = -H_{n+1}(x)e^{-x^2}$$

可得 Methfessel-Paxton 积分

$$S_0(x) = \frac{1}{2} [1 - \text{erf}(x)]$$

$$S_N(x) = S_0(x) + \sum_{n=1}^N A_n H_{2n-1}(x)e^{-x^2}$$

S_0 对应于 Gaussian 分布函数(类似
Fermi-Dirac 分布函数)

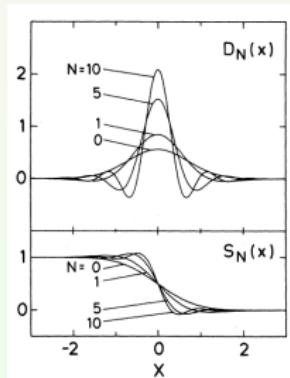


Figure: Successive approximants to the δ function, D_N and to the step function S_N .

逼近函数的属性

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

如果有不多于 $2N+1$ 项的多项式 $P(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_N(x) P(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) P(x) dx = P(0)$$

因此 $P(x)$ 可以用 Hermite 多项式展开



$$0 = \int_{-\infty}^{\infty} [D_N(x) - \delta(x)] P(x) dx$$



$$0 = \int_{-\infty}^{\infty} [S_N(x) - S(x)] P(x) \frac{d}{dx} dx$$

可见 $S_N(x)$ 是对 Step 函数 $S(x)$ 的很好逼近，当 $F(x)$ 可用不多于 $2N+1$ 项多项式表示，则积分误差

$$\int [S_N(x) - S(x)] F(x) dx \sim e^{-x^2}$$

四面体布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

四面体方法是更普适的一般方法，除了可用于绝缘体、半导体、金属的期望值计算，还可以计算体系的谱函数，即体系的动态响应性质。^[35]

四面体积分基本思想

- 1 为了计算 \vec{k} 空间积分，四面体方法先将第一 Brillouin-zone 分割成若干等体积的小四面体
- 2 计算每个四面体对积分权重的贡献
- 3 对所有四面体贡献权重求和

$$\langle X_n \rangle = \frac{1}{V_G} \int_{V_G} d\vec{k} X_n(\vec{k}) f(\vec{k}) = \frac{1}{V_G} \sum_{j=1}^{N_{\text{Tet}}} \int_{V_T} d\vec{k} X_n(\vec{k}) f(\varepsilon_n^{\vec{k}})$$

相应地每个 Brillouin-zone 不可约 \vec{k} 点积分权重 w_{nj}

$$w_{nj} = \frac{1}{V_G} \int_{V_G} d\vec{k} w_j(\vec{k}) f(\varepsilon_n^{\vec{k}})$$

四面体布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

对于完全占据的四面体区域， $X_n(\vec{k})$ 在每个四面体上的积分为

$$\frac{1}{V_G} \int_{V_T} d\vec{k} X_n(\vec{k}) = \frac{V_T}{V_G} \sum_{j=1}^4 \frac{1}{4} X_n(\vec{k}_j)$$

这里积分权重 $w_j = \frac{1}{4}$ 来自线性插值积分

$$w_j = \int_{V_T} d\vec{k} \quad j = 1, 2, 3$$

而 $w_4 = 1 - \sum_{j=1}^3 w_j$

当 Fermi 面部分穿越四面体的时候，只有四面体中能级 $\varepsilon < \varepsilon_F$ 的体积对积分有贡献，因此

$$\frac{1}{V_G} \int_{V_T} d\vec{k} X_n(\vec{k}) = \frac{V_T}{V_G} \sum_{j=1}^4 X_n(\vec{k}_j) \color{red}{w_j}$$

四面体布点方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算
方法

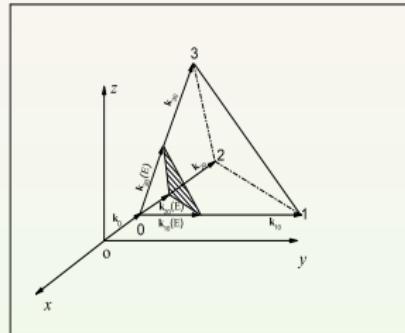


Figure: Arrangement of the
secant plane of constant energy
in the method of tetrahedrons
when $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_1$.

在每个四面体内，等能面 ε 的线性插值表示

$$\vec{k}_{10}(\varepsilon) = \vec{k}_{10} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}$$

$$\vec{k}_{20}(\varepsilon) = \vec{k}_{20} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_2 - \varepsilon_0}$$

$$\vec{k}_{30}(\varepsilon) = \vec{k}_{30} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_3 - \varepsilon_0}$$

$$\vec{k}_0(\varepsilon) = \vec{k}_0 + a_1 \vec{k}_{10}(\varepsilon) + a_2 \vec{k}_{20}(\varepsilon) + a_3 \vec{k}_{30}(\varepsilon)$$

引入矢量 g_{i0} , 满足 $\vec{g}_{i0} \vec{k}_{j0} = \delta_{ij}$

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + \sum_i^3 (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \vec{g}_{i0} (\vec{k} - \vec{k}_0) = \varepsilon_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0)(a_1 + a_2 + a_3)$$

四面体积分权重的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

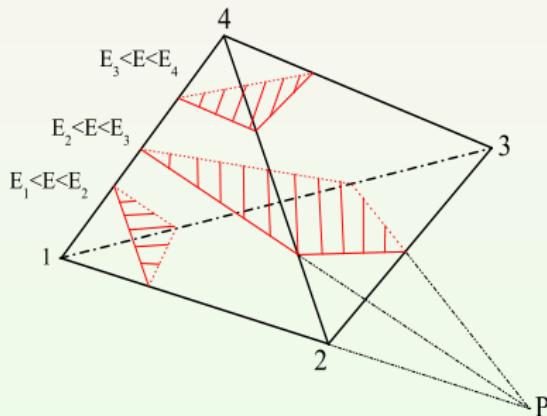
平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝势

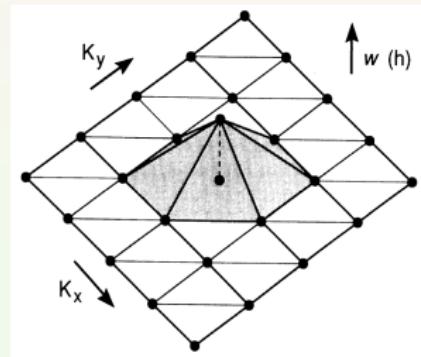
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算



(a) Arrangement of the different selected planes of constant energy in illustration of the method of tetrahedrons



(b) Two-dimensional schematic illustration of the function $w_j(\vec{k})$.

根据能量范围的不同，可以推导出不能能量区域内的积分权重的表达式，详见文献 [35] 的附录

四面体的生成

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

为了减少统计四面体的数目，可以先找出第一 Brillouin-zone 的不可约部分。但这一策略有副作用，由于不可约部分的不规则性，其中的四面体划分几乎不可避免地要人工干预，不利于编程求解 Blöchl 提出一个解决方法：

- 1 利用 Monkhorst-Pack 方案^[33] 首先在第一 Brillouin-zone 内生成等体积的平行六面体网格。
- 2 依次给每个点编号：

$$N = 1 + \frac{i - i_0}{2} + (n_1 + 1) \left[\frac{j - j_0}{2} + (n_2 + 1) \frac{k - k_0}{2} \right]$$

其中 i, j, k 分别是该 \vec{k} 点沿倒格矢 $\mathbf{b}_i (i = 1, 2, 3)$ 的序数的二倍， i_0, j_0, k_0 是 Monkhorst-Pack 方法中点的偏移量，有偏移则为 1，否则为 0。

四面体的生成

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 3 编号之后建立标识数组，其位置与该位置储存的元素值相同，例如，第一个位置存储“1”，第二个位置存储“2”，依次类推
- 4 然后从第一个位置开始，利用对称群的操作矩阵对每个点坐标作用，并与数组中其他点的坐标进行比较，如果彼此相同且后者的编号大于前者，即将后者的元素值改为前者
对全部数组操作完毕，可以挑出所有不可约 \vec{k} 点：
只有当 \vec{k}_i 为不可约 \vec{k} 点时，其编号才与其存储位置相同。
- 5 为了计算方便，可以对所有这些不可约 \vec{k} 点按存储位置的顺序重新编号，即从“1”到“ $\vec{k}_{\text{irr}}(\text{max})$ ”。数组中的各个元素也相应的改为新的编号。这样整个第一 Brillouin-zone 中的点都可用不可约点标记。

四面体的生成

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

下一步讨论四面体的自动划分过程

以下八组坐标代表的点构成平行六面体：

$$(l, m, n) \rightarrow 1, \quad (l + 1, m, n) \rightarrow 2$$

$$(l, m + 1, n) \rightarrow 3, \quad (l + 1, m + 1, n) \rightarrow 4$$

$$(l, m, n + 1) \rightarrow 5, \quad (l + 1, m, n + 1) \rightarrow 6$$

$$(l, m + 1, n + 1) \rightarrow 7, \quad (l + 1, m + 1, n + 1) \rightarrow 8$$

为了尽量减小插值引起的误差，可以取此平行六面体中最短的体对角线作为等体积的六个四面体的公共对角线，设为 3 – 6，则可以采用下面 6 组途径确定这六个四面体的各个顶点：

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 6 \quad 1 \rightarrow 3 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \quad 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 6$$

$$3 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \quad 3 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 8 \quad 3 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$$

四面体的生成

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

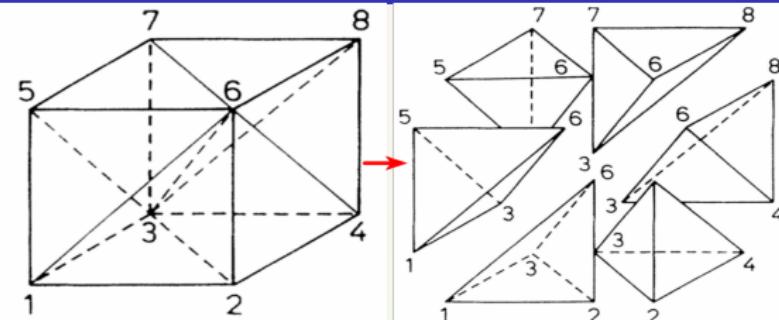


Figure: Breakup of a submesh cell into six tetrahedra.

对每个平行六面体重复上述过程，将第一 Brillouin-zone 划分为体积相等的若干四面体，每个四面体的顶点可用标识数组中的不可约点标记。将这四个顶点的标号按升序排列，可以方便地确定等价四面体（简并度）

这个过程保证了只用不可约点上的信息进行整个第一 Brillouin 区的积分，无须考虑如何划定其不可约部分

上述过程可以避免计算误差，而且整个过程可以通过程序自动实现而无须人工干预

四面体积分的误差

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算
方法

四面体积分的误差有两个来源

- 四面体内的线性插值引入的误差
- 四面体内等能面线性插值逼近真实 Fermi 面引入的误差

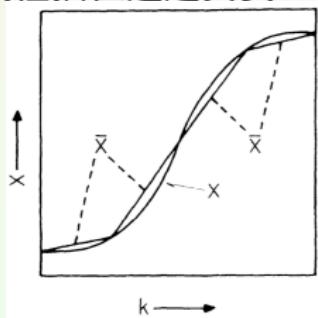


Figure: Schematic representation of the interpolation error due to line interpolation.

对半导体和绝缘体，由于价带被完全填充，用 Monkhorst-Pack 布点产生四面体积分方案，可以保证积分误差完全抵消

四面体积分的误差估计

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

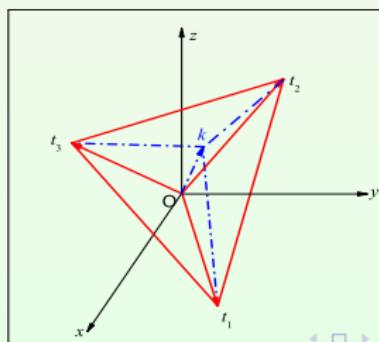
对导体材料，每个四面体内的线性插值积分误差

$$\delta \langle X \rangle_T = \int_T d^3k [X(\vec{k}) - \bar{X}(\vec{k})]$$

为估计积分误差，假设有被积函数

$$X(\vec{k}) = a + \sum_i b_i k_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} k_i c_{ij} k_j$$

四面体的一个顶点置于原点，其余三个点位于 $\vec{t}_i = (t_{1i}, t_{2i}, t_{3i})$ ，
其中 $i = 1, 2, 3$



四面体积分的误差估计

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

变换坐标系 s_i

$$k_i = \sum_j t_{ij} s_j$$

因此被积函数变换为

$$X(\vec{s}) = \bar{a} + \sum_i \bar{b}_i s_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} s_i \bar{c}_{ij} s_j$$

这里系数 $\bar{a} = a$, $\bar{b}_i = \sum_j b_j t_{ji}$, $\bar{c}_{ij} = \sum_{kl} t_{kl} c_{kl} t_{lj}$

并且 $s_i > 0$ $i = 1, 2, 3$, $\sum_{i=1}^3 s_i \leqslant 1$

因此可有被积函数的线性插值为

$$\bar{X}(\vec{s}) = \bar{a} + \sum_i (\bar{b}_i + \frac{1}{2} \bar{c}_{ii}) s_i$$

四面体积分的误差估计

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

因此积分误差可以解析表示为

$$\begin{aligned}\delta \langle X \rangle_T &= \det|t_{ij}| \int_T d^3 s \frac{1}{2} \left[\sum_{ij} s_i \bar{c}_{ij} s_j - \sum_i \bar{c}_{ii} s_i \right] \\ &= \frac{1}{6} \det|t_{ij}| \frac{1}{40} \left[\sum_{i \neq j} \bar{c}_{ij} - 3 \sum_i \bar{c}_{ii} \right]\end{aligned}$$

将 c_{ij} 用被积函数的二阶导数表示, $\frac{1}{6} \det|t_{ij}|$ 是四面体体积 V_T , 因此可有

$$\delta \langle X \rangle_T = V_T \sum_{ij} \left\langle \frac{\partial^2 X}{\partial k_i \partial k_j} \right\rangle_T C_{ii} \Delta^2$$

这里 $\Delta = \sqrt{3 \det|t|}$

$$C_{ij} = \frac{1}{40 \Delta^2} \left[\sum_{l \neq m} t_{il} t_{jm} - 3 \sum_l t_{ij} t_{jl} \right]$$

四面体积分的误差估计

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

对全部占据四面体误差 $\delta\langle X \rangle_T$ 求和，得到插值误差

$$\delta\langle X \rangle = \left\langle \sum_{ij} \frac{\partial^2 X}{\partial k_i \partial k_j} C_{ii} \right\rangle \Delta^2$$

因此四面体积分误差随 Δ^2 收敛

根据 Green's 积分公式，可将体相积分变成 Fermi 面的表面积分

$$\begin{aligned} \delta\langle X \rangle &= \frac{1}{V_G} \sum_{ij} \langle C_{ij} \rangle \int_{V_G} d^3k \frac{\partial^2 X}{\partial k_i \partial k_j} \Delta^2 \\ &= \frac{1}{V_G} \sum_{ij} \langle C_{ij} \rangle \oint_{\varepsilon=\varepsilon_F} d^2A_i \frac{\partial X}{\partial k_j} \Delta^2 \end{aligned}$$

因此可有

$$\delta\langle X \rangle = \frac{1}{V_G} \sum_{ij} \oint_{\varepsilon=\varepsilon_F} d^2A_i C_{ij} \frac{\partial X}{\partial k_j} \Delta^2$$

四面体积分的误差

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

将如下关系

$$\int d^2 A_i = \int d^2 |A| \frac{1}{\nabla_k \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i}$$

$$\sum_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i} t_{ij} = \varepsilon_{j+1} - \varepsilon_1$$

$$\sum_i \frac{\partial X}{\partial k_i} t_{ij} = X_{j+1} - X_1$$

这里 ε_i 和 X_i 是四面体顶点的能量和被积函数值，

$$\delta \langle X \rangle = \sum_T D_T(\varepsilon_F) \frac{1}{40} \left[\sum_{i \neq j} (X_{i+1} - X_1)(\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_1) \right.$$

$$\left. - 3 \sum_i (X_{i+1} - X_1)(\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_1) \right]$$

$$= \sum_T D_T(\varepsilon_F) \frac{1}{40} \sum_{i=1}^4 X_i \sum_{j=1}^4 (\varepsilon_j - \varepsilon_i)$$

四面体积分权重校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

四面体积分权重校正为

$$dw_i = \frac{\delta \langle X \rangle}{\delta X_i} = \sum_T \frac{1}{40} D_T(\varepsilon_F) \sum_{j=1}^4 (\varepsilon_j - \varepsilon_i)$$

类似地，考虑等能面线性插值对 Fermi 面逼近引起的误差，可得
每个四面体的电子数校正

$$\delta N_{el,T} = \frac{A_T}{V_G} \sum_{ij} \frac{\partial^2 k_F}{\partial k_i \partial k_j} C_{ij} \Delta^2$$

这里 A_T 是三角形面积

$$C_{ij} = \frac{1}{24\Delta^2} \left[\sum_{l \neq m} t_{il} t_{jm} - 2 \sum_l t_{ij} t_{jl} \right]$$

其中 t_{ij} 是与四面体类似的三角形顶点适量
对均匀电子，四面体积分误差随 Δ^3 收敛

四面体积分的积分权重与展宽

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

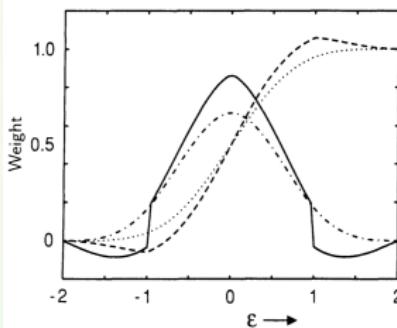
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

四面体 $W = \frac{dw_i}{d\varepsilon}$ 对能量导数对应于“展宽”



- 四面体方法展宽参数可随能带分布和形状
传统展宽方法的展宽系数对所有能带都相同
- 四面体方法不推荐引入展宽参数

- 1 展宽计算的总能不满足变分原理，Hellmann-Feynman 定理不再满足，不能正确计算导体的受力
- 2 四面体能保证态密度计算在 van Hove 奇点附近出现振荡，引入展宽会破坏这一特征

四面体布点积分方案

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

	1	1	1	22	0.0	-7.0	1.5	1500 k, div: (-11 -11 -11)	R ₀	651	1.25219334836E-84	101	12
	1	1	1	3	22	24.0			1	1	3	2	18
2	1	1	1	5	22	24.0			2	2	2	12	1
3	1	1	1	7	22	24.0			2	7	24	1	1
4	1	1	1	9	22	24.0			2	2	2	2	2
5	1	1	1	11	22	12.0			2	24	1	2	7
6	1	1	3	3	22	24.0			1	2	7	22	12
7	1	3	5	5	22	40.0			2	2	3	12	2
8	1	3	7	7	22	40.0			2	7	12	2	3
9	1	3	9	9	22	40.0			3	12	2	2	7
10	1	3	11	11	22	24.0			12	2	2	3	8
11	1	5	5	5	22	24.0			2	2	7	7	10
12	1	5	7	7	22	40.0			2	2	3	12	2
13	1	5	9	9	22	40.0			3	3	12	2	3
14	1	5	11	11	22	24.0			7	2	3	3	8
15	1	5	13	13	22	24.0			7	12	2	3	8
16	1	7	7	7	22	24.0			12	2	3	7	12
17	1	7	9	9	22	40.0			2	3	7	8	12
18	1	7	11	11	22	24.0			3	7	22	12	2
19	1	9	9	9	22	24.0			8	8	12	2	8
20	1	9	11	11	22	24.0			23	24	2	7	7
21	1	11	11	11	22	6.0			12	2	7	7	12
22	3	3	3	3	22	8.0			2	7	8	8	12
23	3	3	5	5	22	24.0			7	8	23	12	2
24	3	3	7	7	22	24.0			22	23	12	3	3
25	3	3	9	9	22	24.0			4	12	3	4	4
26	3	3	11	11	22	12.0			12	3	4	8	12
27	3	5	5	5	22	24.0			3	4	9	12	3
28	3	5	7	7	22	24.0			3	7	8	12	3
29	3	5	9	9	22	40.0			8	9	12	3	4
30	3	5	11	11	22	24.0			4	12	3	4	8
31	3	7	7	7	22	24.0			12	3	4	4	8
32	3	7	9	9	22	40.0			12	3	4	9	12
33	3	7	11	11	22	24.0			3	4	8	8	12
34	3	9	9	9	22	24.0			4	8	9	12	3
35	3	9	11	11	22	24.0			8	23	12	3	4
36	3	11	11	11	22	6.0			9	12	3	4	9
37	5	5	5	5	22	8.0			12	3	7	7	8
38	5	5	7	7	22	24.0			3	7	8	8	12
39	5	5	9	9	22	24.0			7	8	22	24	3

Figure: case.klist

Figure: case.kgen

各种 \vec{k} 空间积分方法的比较

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型
密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

积分方案	布点方案: Monkhorst-Pack 方法			
	Fermi-Dirac 方法	Methfessel-Paxton 方法	Tetrahedron 方法	
	Gaussian	$N > 0$		
半导体、 绝缘体	✗	$\delta \leq 0.05$ ✓	✗	DOS & total-Energy ✓
导体、 金属	✓	Phonon & relaxation	✓	DOS & total-Energy ✓
supercell	✓		✓	✗

带间跃迁的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法简介

- 用半经典方法处理周期性体系的光学性质，用量子力学处理介质，对电磁波仍然采用经典电动力学描写
- 以半导体中的带间垂直跃迁（价带 $|v, \vec{k}\rangle$ ，导带 $|c, \vec{k}\rangle$ ）为例讨论固体的能带间跃迁

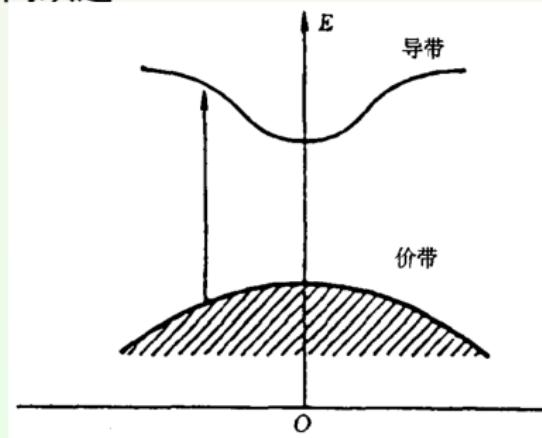


Figure: Schematic representation of directly inter-band transition,

带间跃迁的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

晶体中动量为 \vec{p} 的电子在电磁场 (电磁场矢量势为 \vec{A}) 存在情况下，应用含时微扰理论，

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\vec{r}, t)]^2 + V(\vec{r}) = \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2$$

其中电磁波

$$\mathbf{A}(\vec{r}, t) = A_0 \mathbf{e} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad \mathbf{e} \perp \vec{q}$$

准确到 \vec{A} 的线性项 (忽略 \vec{A} 的平方项) Hamiltonian 为：

$$H = \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] + \frac{eA_0}{mc} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \mathbf{e} \cdot \vec{p} + \frac{eA_0}{mc} e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \mathbf{e} \cdot \vec{p}$$

频率为 ω 的平面偏振光，电场和磁场的强度为

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

带间跃迁的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

在含时微扰 Hamiltonian 作用下，带间垂直跃迁为

$$W(\vec{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_e c} \right)^2 2 \sum_{i,j} |\langle c, \vec{k} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2 \\ \times \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \omega] [f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k}))]$$

δ 因子表示跃迁过程的能量守恒关系。对垂直跃迁，忽略磁场贡献，只有满足能量守恒和动量守恒条件的跃迁才对积分有贡献。

电磁波在介质中产生的电场

$$\mathbf{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = E_0 \mathbf{e} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t} + \text{c.c} \quad \text{其中 } E_0 = i\omega \frac{A_0}{c}$$

介质中的传导电流

$$\mathbf{J}(\vec{r}, t) = \sigma(\vec{q}, \omega) E_0 \mathbf{e} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c} \quad (\mathbf{e} \perp \vec{q})$$

由此计算得到吸收功率

$$\int_V \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} d\vec{r} = 2\sigma_1(\vec{q}, \omega) |E_0|^2 V = 2\sigma_1(\vec{q}, \omega) \frac{1}{c^2} \omega^2 A_0^2 V = \hbar \omega W(\vec{q}, \omega)$$

带间跃迁的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

长波极限下 ($\vec{q} \rightarrow 0$), 根据光学性质的基本关系, 可有介电函数的介电函数虚部表达式

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(\omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{8\pi^2 e^2}{m_e^2 \omega^2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} & |\langle c, \vec{k} | \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2 \\ & \times \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) [f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k}))]\end{aligned}$$

$\varepsilon_2(\omega)$ 是晶体的光学吸收和能带结构之间的基本关系
对应的 ε_1 可以根据 Kramers-Krönig 关系得到

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

因此介电函数表示为

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m_e^2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{|\langle c, \vec{k} | \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2}{(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))/\hbar^2} \frac{(-i)[f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k}))]}{E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta}$$

带间跃迁和带内跃迁的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

电导率函数可表示为

$$\sigma(\omega) = \frac{2e^2}{m_e^2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{|\langle c, \vec{k} | \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2}{(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))/\hbar} \frac{(-i)[f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k}))]}{E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta}$$

推广到长波极限下的带内跃迁

$$f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k})) \approx \frac{\partial f}{\partial E}(f(E_c(\vec{k})) - f(E_v(\vec{k})))$$

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{4\pi^3} \int d\vec{k} \langle c, \vec{k} | \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2 \frac{-i}{E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)$$

引入等式 $\eta = \hbar/\tau$, 并作展开

$$E_{\vec{k}+\vec{q}} - E_{\vec{k}} \approx \vec{q} \cdot (\partial E / \partial \vec{k}) = \frac{\hbar}{m_e} \langle c, \vec{k} | \mathbf{q} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle$$

由此可得

$$\sigma(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\tau |\langle c, \vec{k} | \mathbf{e} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle|^2}{1 - i\tau(\omega - \langle c, \vec{k} | \mathbf{q} \cdot \vec{p} | v, \vec{k} \rangle)} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right)$$

联合态密度 (Joint DOS, JDOS)

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

定义联合态密度 (Joint Density of States, JDOS)

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \sum_{v,c} \int \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \omega] \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

令 $E_{cv}(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$, 因 $d\vec{k} = \frac{dE_{cv}(\vec{k})}{\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})} dS$, 故有

$$J_{cv}(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{v,c} \int_{E_{cv}(\vec{k})=\omega} \frac{dS}{\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})}$$

类似态密度的定义, 而 $E_{cv}(\vec{k})$ 同时联系着价带和导带, 因此称为联合态密度。当矩阵元 $M_{cv}(\vec{k})$ 随波矢 \vec{k} 变化比较小的时候, 可以近似地认为 $\varepsilon_2(\omega) \propto J_{cv}(\omega)$ 。满足 $|\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})| = 0$ 的 \vec{k} 点, 是联合态密度 $J_{cv}(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 的奇点 (Van Hove 奇点或临界点), 在这些点, $J_{cv}(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 对能量的微商呈现典型的不连续。

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

绝热近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

绝热近似 (Born-Oppenheimer 近似) 下, 忽略原子核动能的运动,
电子的本征态 (本征值 $E_i\{\mathbf{R}\}$, 波函数 $\Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\})$) 中原子核坐
标是 $\{\mathbf{R}\}$ 参数

如果考虑核与电子体系, Hamiltonian 算符可以写成

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{U}$$

U 是全部相互作用, 可由电子坐标 $\{\mathbf{r}\}$ 和原子核坐标 $\{\mathbf{R}\}$ 表示
核与电子耦合体系的完全解是

$$\hat{H}\Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E_s\Psi_s(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$$

这里 $s = 1, 2, 3, \dots$

如果对于原子核位于 $\{\mathbf{R}\}$ 的电子态是 $\Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\})$

$$\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\})$$

绝热近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

包含电子-原子核耦合的 $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$ 运动方程

$$[T_N + E_i(\{\mathbf{R}\}) - E_s]\chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) = - \sum_{ii'} C_{ii'} \chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$$

这里 $T_n = -\frac{1}{2}(\sum_J \nabla_J^2/M_J)$, 矩阵元 $C_{ii'} = A_{ii'} + B_{ii'}$

$$A_{ii'}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_J \frac{1}{M_J} \langle \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J | \Psi_{i'}(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \rangle \nabla_J$$

$$B_{ii'}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_J \frac{1}{2M_J} \langle \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J^2 | \Psi_{i'}(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \rangle$$

这里 $\langle \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) | \hat{O} | \Psi_{i'}(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \rangle$ 表示对电子变量 $\{\mathbf{r}\}$ 的积
分

绝热近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝

势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

绝热近似下，将忽略矩阵 $C_{ii'}$ 的全部非对角元，可有

- 电子能及时响应原子核的运动
- 电子由态 $i \rightarrow i'$ 的激发，不会影响原子核位置变量 $\{\mathbf{R}\}$
- $A_{ii'} = 0$ (波函数归一化要求)
- 核运动的势函数 $U_i(\{\mathbf{R}\}) = E_i(\{\mathbf{R}\}) + B_{ii}(\{\mathbf{R}\})$

核运动方程运动方程

$$\left[-\sum_J \frac{1}{2M_J} \nabla_J^2 + U_i(\{\mathbf{R}\}) - E_{ni} \right] \chi_{ni}(\{\mathbf{R}\}) = 0$$

这里 $n = 1, 2, 3, \dots$

如果忽略 B_{ii} 的贡献，即冻声子近似 (frozen phonon) 或微扰方法

电-声耦合

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

电子-声子的来源: $C_{ii'}$ 的非对角元部分

- $C_{ii'}$ 的非对角元部分描述了原子核运动(振动)引起电子在不同态间跃迁
- $C_{ii'}$ 的非对角元部分主要来自 $A_{ii'}$
 - 1 电子波函数 $\Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\})$ 对原子核位置 $\{\mathbf{R}_j\}$ 的梯度
 - 2 梯度算符对声子波函数 $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$ 的贡献
- 电子在态 $i \rightarrow i'$ 跃迁将会激发或吸收一个声子

线性近似下有

$$\langle \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J | \Psi'_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \rangle = \frac{\langle \Psi_i(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) | \frac{\nabla_V}{\nabla_{\mathbf{R}_J}} | \Psi_{i'}(\{\mathbf{r}\} : \{\mathbf{R}\}) \rangle}{E_{i'}(\{\mathbf{R}\}) - E_i(\{\mathbf{R}\})}$$

简谐近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算
方法

- 晶体中的格点表示原子的平衡位置，晶格振动是原子在格点附近的振动
- 红外、Raman 光谱、中子衍射谱，热容、热导，电阻、超导和电-声耦合等都与晶格振动有关
- 绝热近似 (Born-Oppenheimer 近似) 下，原子核是在电子总能量 $E(\mathbf{R})$ 形成的势能面上运动

含有 N 个原子，平衡位置是 \mathbf{R}_i^0 ，偏移位置矢量 $\mu_i(t)$ ，体系的势能函数在平衡位置作 Taylor 级数展开

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j}_{\text{高阶项}} + \text{高阶项}$$

平衡位置 $\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0$ ，简谐近似保留到 μ_i 的二次项

简正坐标与简谐振动

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

N 原子体系的动能函数

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2$$

引入简正坐标，与原子位移坐标 μ_i 正交变换

$$\sqrt{m_i} \mu_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j$$

目的：系统的势能函数与动能函数有简单形式 (只有平方项)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

由此可得谐振方程

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N$$

简谐振动与振动模式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

任意简正坐标解

$$Q_i = A \sin(\omega_i t + \delta)$$

由此得到原子位移坐标

$$\mu_i = \frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}} A \sin(\omega_i t + \delta)$$

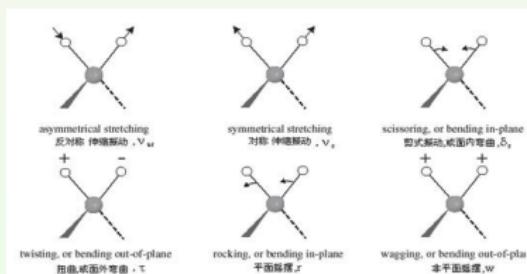


Figure: Schematic example of vibration model of dimethyl.

简谐振动不表示某个原子的振动，表示整个体系所有原子参与的振动。这种体系中所有原子一起参加的共同振动常称为振动模

一维单原子链

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

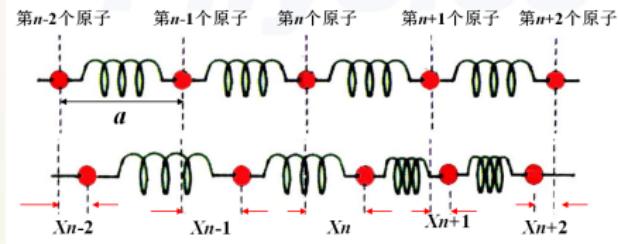


Figure: Schematic example of vibration of 1D-atomic chain.

单原子链可以视为最简单的晶格，平衡时相邻原子距离为 a ，原子限制在沿链方向运动，偏离格点位置用 $\dots, \mathbf{X}_{n-1}, \mathbf{X}_n, \mathbf{X}_{n+1}, \dots$ ，原子的振动可以表示为

$$\mu_{nq} = A e^{i(\omega t - qx)}$$

其中振幅 A 是常数， ω 是圆频率， $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ 是波数， λ 是波长。根据量子理论，每种简谐振动的能量是量子化的，可以用声子表示。

$$\varepsilon_{nq} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_q$$

双原子链与光学支和声学支

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

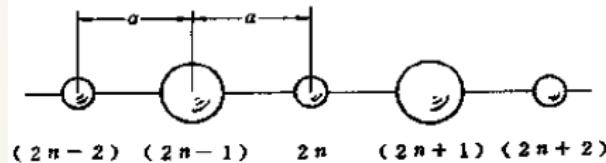


Figure: Schematic example of vibration of 1D-diatomic chain.

一维双原子链是最简单的复式晶格，平衡时相邻原子间距为 a ，每个原胞含有两个不同原子 P 和 Q 质量分别是 m 和 M ，原子现在在沿链方向运动，偏离位移用 $\cdots, \mu_{2n}, \mu_{2n+1}, \cdots$
原子的运动方程

$$\text{P 原子: } m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$$

$$\text{Q 原子: } M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$$

可得关于振动频率 ω 的两组解

$$\omega^2 \begin{cases} \nearrow \omega_+^2 \\ \searrow \omega_-^2 \end{cases} = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{1/2} \right\}$$

光学支和声学支的长波极限

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

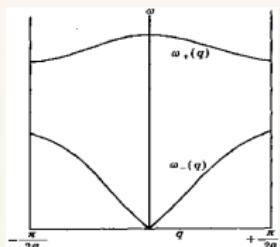
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算
方法



- 光学支: 属于频率 ω_+ 的晶格简谐振动
- 声学支: 属于频率 ω_- 的晶格简谐振动

Figure: The acoustic branch and optical branch.

声学支的长波极限 ($q \rightarrow 0$):

$$\omega_- \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} q \quad \text{一维链看成连续介质的弹性波}$$

光学支的长波极限 ($q \rightarrow 0$):

$$\omega_+ \approx a \sqrt{\frac{2\beta}{\left(\frac{mM}{m+M}\right)}} \quad \text{两种原子具有相反的相位, 质心保持不动}$$

经典三维振动模式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

位于 $\mathbf{R}_I(t)$ 的原子核运动的经典力学描述

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \vec{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R})$$

晶格平衡位置 $\{\mathbf{R}_I^0\} = \mathbf{R}^0$ 由原子核受力平衡确定

$$\vec{F}_I(\mathbf{R}^0) = 0$$

对平衡位置偏移的受力方程为

$$C_{I,\alpha;J,\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta}}$$

其中 $\alpha, \beta \dots$ 是 cartesian 坐标

谐振子近似下，频率为 ω 的谐振模式下，晶格对平移位置的偏移为

$$\mathbf{u}_I(t) = \mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I^0 \equiv \mathbf{u}_I e^{i\omega t}$$

对位于 I 的原子核（质量为 M_I ），有

$$-\omega^2 M_I u_{I\alpha} = -\sum C_{I,\alpha;J\beta} u_{J\beta}$$

晶格振动模式 (冻声子方法)

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

对于周期性的晶格振动，根据 Blöch 定理，振动引起的位置偏移

$$\mathbf{u}_s(\vec{T}_n) \equiv \mathbf{R}_s(\vec{T}_n) - \mathbf{R}_s^0(\vec{T}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \mathbf{u}_s(\vec{k})$$

由此得谐振方程

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} C_{s,\alpha; s'\alpha'} - \omega_{i\vec{k}}^2 \right| = 0$$

这里原子标记 $s = 1, S$, 对应的谐振模式 $i = 1, 3S$
每个 \vec{k} 的约化力常数矩阵可表示为

$$\begin{aligned} C_{s,\alpha; s'\alpha'}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{T}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s,\alpha}(0) \partial \mathbf{R}_{s',\alpha'}(\vec{T}_n)} \\ &= \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}(\vec{k}) \partial \mathbf{u}_{s',\alpha'}(\vec{k})} \end{aligned}$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 耽势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

L(S)DA 方法的不足

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

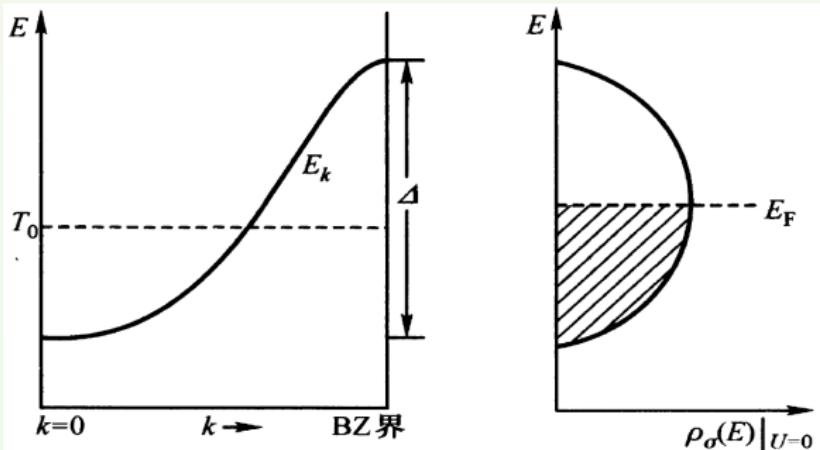
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 一般对只含 s 、 p 价电子体系，基于 DFT(L(S)DA/GGA) 的结构、能带计算都能给出令人满意的结果
- 但是对价电子包含 d 和 f 局域电子体系，特别是过渡金属氧化物或氮化物（如 Mott 绝缘体），在“金属/绝缘体”的定性判断上，L(S)DA/GGA 计算结果常常出错



(a) 能带曲线

(b) 态密度

L(S)DA 方法的不足

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 精确密度泛函具有当电子数在整数值前后改变的时候，体系能量的改变是不连续的属性，单电子能量的不连续对能带的带隙有很大贡献
- LD(S)A 近似中体系能量是电子数的连续函数，不具备体系能量随电子数变化不连续的特征。LDA/GGA 方法在描述含有 d/f 电子的过渡金属和稀土元素化合物体系时常常失效。
- LDA/GGA 得到的体系总能量和实验结果符合较好，但轨道能量（即 $\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i$ ），不符合 Koopmans 定理，与实验或者严格计算得到的轨道能量差别很大

精确交换-相关泛函的特征

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Perdew 指出^[4]，尽管交换-相关泛函的精确形式不知，但总能量泛函对电子数的依赖 $E(N)$ 应该具有折线形式

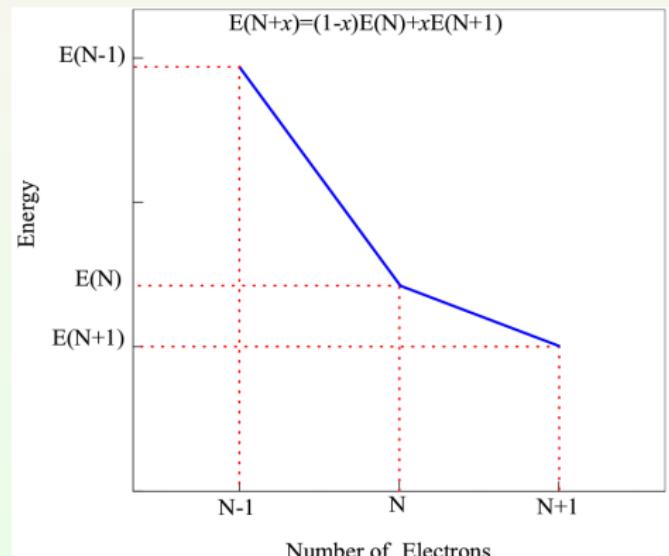


Figure: The dependence of the total energy on the number of electron is a series of straight-line segments.

L(S)DA 与精确交换-相关泛函

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- $E(N)$ 曲线本身连续

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \begin{cases} E(M) - E(M-1) & M-1 < N < M \\ E(M+1) - E(M) & M < N < M+1 \end{cases}$$

- 导数 $\partial E / \partial N$ 在跨越整数电子时不连续

类似地，精确的单电子势 $V(\vec{r}) = \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})}$

在电子数出现整数变化时同样存在不连续的跳跃

- L(S)DA 近似下，能量 E 对电子数 N 曲线及其导数都是连续的

L(S)DA 近似对 Mott 绝缘体计算的失效：

单电子势函数不满足电子数整数变化时跳跃的不连续要求

平均场模型: L(S)DA 与 HF 的关系

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- DFT 以密度 $\rho(\vec{r})$ 作为基本变量
LDA 的势函数仅是电荷密度的函数
包含了电子自相互作用
- HF 的基本变量是波函数 $\Psi(\vec{r})$
存在交换作用 J
扣除了自旋同向电子的自相互作用
- LDA 与 HF 的相似性:
对于含有 d 价电子体系, 如果 d 轨道电子占据数为 $n_{m,\sigma}$
当电子对轨道平均占据

$$n_0 = \frac{\sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}}{10}$$

HF 计算与基于 LDA 的 DFT 计算将给出一致的结果

U 值的物理含义

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Hubbard 模型 (Anderson 晶格模型):

含有 n 个 d 、 f 电子的强关联体系中，关联电子间最重要的相互作用是原子内在位 (on-site) 相互作用 U

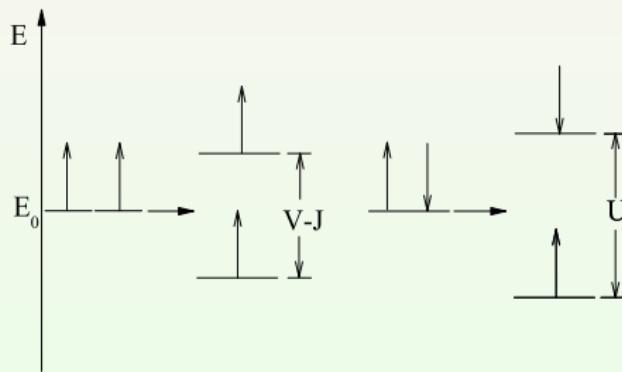
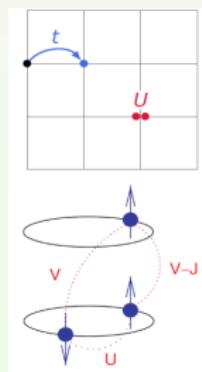


Figure: The meaning of U , when the Coulomb-interaction of each electron is taken into account.

U 值的物理含义

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

根据 Hubbard 模型, U 值定义为两个原子间转移一个 d 电子的能量, 即^[38]

$$2(d^n) \rightarrow d^{n+1} + d^{n-1}$$

因此有

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$$

L(S)DA 是弱耦合的平均场 (mean-field, MF) 理论, 对 d 、 f 能带含有自旋和轨道简并体系, 引入 Hubbard 参数 U

$$H_I = \frac{1}{2}U \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ (\nu \neq \nu')}} n_{i\nu} n_{i\nu'}$$

其中 $\nu = (m, \sigma)$, 因此 LDA 基础上考虑自旋和轨道极化能量校正

$$E = E_{\text{LDA}} + \frac{1}{2} \sum_{m, m', \sigma} U(n_{m, \sigma} - n_0)(n_{m', -\sigma} - n_0)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} (U - J)(n_{m, \sigma} - n_0)(n_{m', \sigma} - n_0)$$

U 值的物理含义

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

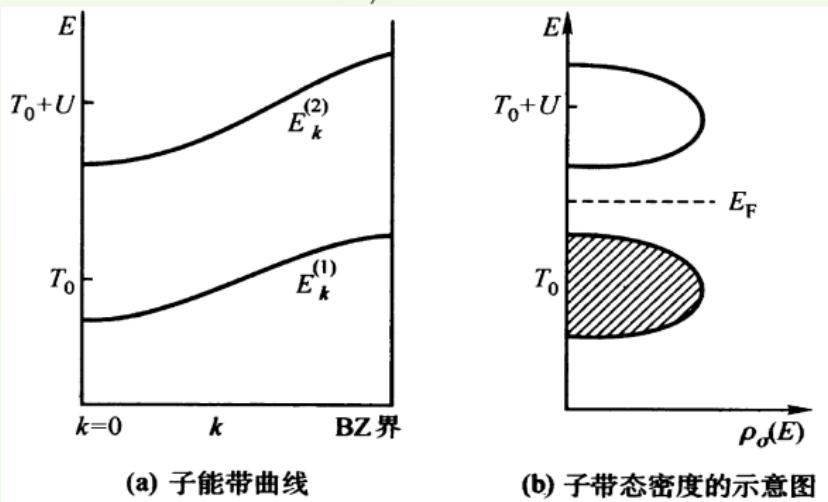
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

单电子势也因此与轨道相关

$$V_{m,\sigma} = V_{\text{LDA}} + \sum_{m'} U(n_{m',-\sigma} - n_0) + \sum_{m \neq m'} (U - J)(n_{m',\sigma} - n_0)$$



自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

上述 $+U$ 校正方案是平均场近似下局域电子均匀占据模型得到的，根据 Anderson 杂质模型，可有自能校正方案

- 价电子中离域电子 s 、 p 电子只用轨道无关的 L(S)DA 单粒子势函数描述
- 在 LDA 近似下，当体系中含有 d 电子离子， $d-d$ 电子相互作用对 Coulomb 能的贡献由 d 电子数 N 确定 $UN(N-1)/2$
- 将价电子中的局域电子 d 、 f 电子划分为子体系，这些电子间的 Coulomb 相互作用用轨道相关的模型 Hamiltonian 描述

$$\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

考虑 Hubbard 校正后，总能量泛函可表示为^[39]

$$E = E_{\text{LDA}} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 在自相互作用模型下，轨道能量

$$\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i = \varepsilon_{\text{LDA}} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right)$$

考虑轨道极化后

- 对于占据轨道($n_i = 1$)，局域轨道能量被移动 $-\frac{U}{2}$
- 对于未占据轨道($n_i = 0$)，局域轨道能量被移动 $\frac{U}{2}$
- 轨道相关的单电子势函数

$$V_i(\vec{r}) = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right)$$

这样构造的单电子势满足精确密度泛函的跳跃不连续要求

自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

以上讨论中忽略了电子交换作用和 d - d 电子 Coulomb 相互作用的非球形部分贡献

■ 考虑电子交换的贡献后

$$E = \frac{1}{2}U \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{1}{2}(U - J) \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} n_{m,\sigma} n_{m',\sigma}$$

在 LDA 中，考虑电子交换时要求满足
($N_\uparrow = N_\downarrow$, $N = N_\uparrow + N_\downarrow$)，因此 d - d 电子 Coulomb 相互作用可以表示为

$$UN(N-1)/2 - JN(N-2)/4$$

自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

■ 考虑非球形部分对 Coulomb 和交换作用的影响

$$U_{mm'} = \sum_k a_k F^k$$

$$J_{mm'} = \sum_k b_k F^k$$

$$a_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm \rangle \langle lm | Y_{kq}^* | lm' \rangle$$

$$b_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |\langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle|^2$$

这里 F^k 是 Slater 积分， $\langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle$ 是三个球谐函数积分

注意：以上讨论忽略了形如 $\langle mm' | \frac{1}{r_{12}} | m'' m''' \rangle$ 的 Coulomb 和交换矩阵的非对角元部分 (原子多组态理论) 贡献

自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

最后得到自相互作用校正的总能量泛函

$$E = E_{\text{LDA}} + [UN(N-1)/2 - JN(N-2)/4] \\ + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m',\sigma \\ (m \neq m')}} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m,\sigma} n_{m',\sigma}$$

单电子势

$$V_{m,\sigma}(\vec{r}) = V_{\text{LDA}}(\vec{r}) + \sum_{m'} (U_{mm'} - U + \frac{1}{2}J) n_{m,-\sigma} \\ + \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'} - U + \frac{1}{2}J) n_{m,\sigma} \\ + (U - \frac{1}{2}J)(\frac{1}{2} - n_{m,\sigma}) - \frac{1}{4}J$$

自相互作用校正

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据 Clebsch-Gordan (CG) 系数的性质，可以确定参数 U 和 J 与 Slater 积分 F^k (对 d 电子需要计算 F^0 、 F^2 、 F^4) 的关系

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} U_{mm'} = F^0$$

$$\begin{aligned} U - J &= \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{mm'} (U_{mm'} - J_{mm'}) \\ &= F^0 - (F^2 + F^4) \\ J &= (F^2 + F^4)/14 \end{aligned}$$

由参数 U 和 J 确定 Slater 积分，只需要确定 F^4/F^2 的比值，一般地， F^4/F^2 的比值在 $0.62 \sim 0.63$ ，如果将 F^4/F^2 确定为 0.625 ，因此有

$$F^2 = \frac{14}{1.625} J$$

$$F^4 = 0.625 F^2$$

Rotationally invariant LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

上述 LDA+U 计算对基函数的选择依赖很显著，只适用于简单体系，更一般的做法是用密度矩阵 $n_{mm'}^\sigma$ 代替电荷占据数 $n_{m\sigma}$ ，这称为 Rotationally invariant LDA+U^[40]
局域电子的密度矩阵定义为

$$n_{mm'}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} \Im G_{ilm,ilm'}^\sigma(E) dE$$

其中 $G_{ilm,ilm'}^\sigma = \langle ilm\sigma | (E - H)^{-1} | ilm'\sigma \rangle$ ，是局域表示中的 Green's function 的矩阵元， H 是有效单电子 Hamiltonian
用密度矩阵 $\{n\}$ 表示的一般 LDA+U 的总能量泛函表示为

$$E^{\text{LDA+U}}[\rho^\sigma(\vec{r}), \{n^\sigma\}] = E^{\text{LSDA}}[\rho^\sigma(\vec{r})] + E^U[\{n^\sigma\}] - E_{\text{dc}}[\{n^\sigma\}]$$

其中 $\rho^\sigma(\vec{r})$ 是自旋为 σ 电子密度， $E^{\text{LDA}}[\rho^\sigma(\vec{r})]$ 是 LSDA 的泛函表达式

Rotationally invariant LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

根据平均场理论

$$E^U[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\ + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \}$$

这里 V_{ee} 是 nl 电子间的屏蔽 Coulomb 相互作用

$$E_{dc}[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2} U n(n-1) - \frac{1}{2} [n^\uparrow(n^\uparrow-1) + n^\downarrow(n^\downarrow-1)]$$

其中 $n^\sigma = \text{Tr}(n_{mm'}^\sigma)$ 并且 $n = n^\uparrow + n^\downarrow$, U 和 J 是屏蔽 Coulomb 和交换参数

注意: 当密度矩阵退化为对角阵 ($n_{mm'}^\sigma = n_m^\sigma \delta_{mm'}$), Rotationally invariant 就变成原始的 LDA+U 方案

Rotationally invariant LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝

势 PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

有效单电子势

$$\begin{aligned}
 V_{mm'}^{\sigma} = & \sum_{m''m'''} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} \\
 & + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle \\
 & - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{m''m'''}^{\sigma} \} \\
 & - U(n - \frac{1}{2}) + J(n^{\sigma} - \frac{1}{2})
 \end{aligned}$$

- V_{ee} 的确定: 只考虑 LSDA 近似下原子的有效电子-电子相互作用球形部分的贡献

类似地, 上述矩阵元可以用有效 Slater 积分表示

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k$$

这里 $0 \leq k \leq 2l$

基于 DFT 的 第一原理计算 方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \\ \times \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle$$

当 $|lm'\rangle$ 的基函数是球谐函数，可有

$$a_k(m, m', m'', m''') = \sum_{q=-k}^k (2l+1)^2 (-1)^{m+q+m'} \\ \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m'' & -q & m''' \end{pmatrix}$$

类似地，对 d 电子只需要 F^0 、 F^2 、 F^4

一般仍取 $U = F^0$, $J = (F^2 + F^4)/14$, $F^4/F^2 \sim 0.625$

Simplified Rotationally invariant LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

L(S)DA+U 建立了 DFT-LSDA 和非约束 Hartree-Fock(UHF) 的
关联^[41], 采用模型 Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma}$$

这里 \hat{n}_σ 是在位占据粒子数算符, 其期望值为 n_σ , \bar{U} 和 \bar{J} 是屏蔽 Coulomb 和电子交换相互作用矩阵元的球形平均, 因此能量泛函可表示为

$$\begin{aligned} E_{\text{LSDA+U}} &= E_{\text{LSDA}} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} [\text{Tr} \rho^{\sigma} - \text{Tr}(\rho^{\sigma} \rho^{\sigma})] \\ &= E_{\text{LSDA}} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_j \rho_{jj}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{j,l} \rho_{jl}^{\sigma} \rho_{lj}^{\sigma} \right) \right] \end{aligned}$$

其中 ρ_{jl}^{σ} 是 d 电子密度矩阵, 对每个离子密度矩阵是对角化, 其本征值为 $n_{m,\sigma}$

Simplified Rotationally invariant LDA+ U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

类似地，单电子势矩阵元可定义为

$$V_{jl}^{\sigma} \equiv \frac{\delta E_{\text{LDA}+U}}{\rho_{lj}^{\sigma}} = \frac{\delta E_{\text{LDA}}}{\delta \rho_{lj}^{\sigma}} + (\bar{U} - \bar{J}) \left[\frac{1}{2} \delta_{jl} - \rho_{jl}^{\sigma} \right]$$

当总能量用 Kohn-Sham 本征值 $\{\varepsilon_j\}$ 表示

$$E_{\text{LSDA}+U} = E_{\text{LSDA}}[\{\varepsilon_j\}] + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{lj}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma}$$

这里最后一项是 double-counting 校正

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

自旋极化与磁振子

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝

势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 凝聚态物质中，体系的磁性态表现为长程的自旋磁矩有序状态

1 由于电子-电子相互作用引起的原子局域磁矩 (自旋极化)

考虑自旋极化，单电子 Hamiltonian 可写成二维矩阵

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{jn} V_C(|\vec{r} - \vec{t}_n - \vec{a}_j|)\mathbf{I} + \sum_{jn} U^{jn} \hat{V}_{\text{ex}}(|\vec{r} - \vec{t}_n - \vec{a}_j|)(U^{jn})^{-1}$$

矩阵 \mathbf{I} 是二维的单位矩阵， $V_C\mathbf{I}$ 表示 Coulomb 势

矩阵 \mathbf{U} 表示空间坐标与局域坐标的变换关系，选定 z -轴平行于磁场方向，用 Euler 角表示为

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{1}{2}\beta)\exp[-i(\alpha + \gamma)/2] & -\sin(\frac{1}{2}\beta)\exp[-i(\alpha - \gamma)/2] \\ \sin(\frac{1}{2}\beta)\exp[i(\alpha - \gamma)/2] & \cos(\frac{1}{2}\beta)\exp[i(\alpha + \gamma)/2] \end{pmatrix}$$

自旋极化与磁振子

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

局域坐标下，交换势可以表示为

$$\hat{V}_{\text{ex}}(r) = \begin{pmatrix} V_{\text{ex}}^+(r) & 0 \\ 0 & V_{\text{ex}}^-(r) \end{pmatrix}$$

- 局域磁矩间交换作用引起长程磁有序 (Heisenberg 交换)
- 除了局域磁矩交换引起的磁有序结构，还有由于能带中巡游电子引起的磁性，称为能带磁性 (或巡游电子磁性)

在能带理论中，磁有序态通过考虑自旋极化，引起 Hamiltonian 的改变 (Zeeman 场强 H_{Zeeman}) 引入：

自旋极化磁矩 $m = n^\uparrow - n^\downarrow$ ，引起的势能改变 $V_m = \mu H_{\text{Zeeman}}$

$$E = E(V_m) \equiv E_{\text{total}}(V_m)$$

$$m(\vec{r}) = - \frac{dE}{dV_m(\vec{r})}$$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{dm(\vec{r})}{dV_m(\vec{r}')} = \frac{d^2E}{dV_m(\vec{r})dV_m(\vec{r}')}$$

磁振子与自旋响应函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 如果不考虑电子间相互作用, $E - \chi$ 曲线在尽磁矩为 0 时有极小值, 对应于自旋成对 (抗磁态)
- 考虑电子交换作用, 自旋有序 (磁性态) 能量更有利, 因此 $V_m(\vec{r})$ 将依赖于 $m(\vec{r}')$:
 - 1 如果基态对应 $\bar{m} > 0$, 则为铁磁态
 - 2 如果基态对应 $\bar{m} = 0$, 则为反铁磁态
- 平均场理论下, 磁化率 χ 即外加磁场的响应函数, Stoner 首先导出磁化率与电子态密度的关系

$$\chi = \frac{N(0)}{1 - IN(0)}$$

其中 $N(0)$ 是 Fermi 能级的态密度, 磁化有关的有效外势

$$V_m = V_m^{ext} + Im$$

Stoner 模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- Stoner 将金属的磁性考虑为晶格中巡游的 $3d$ 、 $4s$ 电子贡献，其相互作用为 I ，Fermi 面附近的 DOS 为 $N(E_F)$

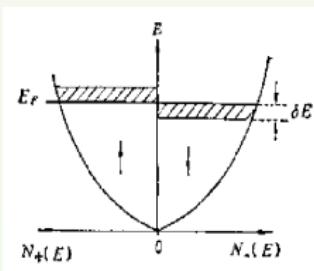


Figure: The Stoner model.

- 体系的磁性由转变由 Fermi 面附近能量变化确定

$$\Delta E = N(E_F)[1 - IN(E_F)](\delta E)^2$$

Stoner 模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件

中 PAW 计算

- Stoner 模型中参数 I 主要反映 $3d$ 电子的紧束缚特征，与晶体结构关系不大
- Stoner 用于孤立原子体系，参数 I 描述自旋电子的裂分，要求：
 - 1 对 LSDA 描述的单行列式态，参数 I 可以精确描述原子态的裂分
 - 2 LSDA 中应用 Stoner 模型，参数 I 与 Hund 规则的交换参数 J 一致
- 参数 U (或 I)、 J 的大小
 - 1 Hund 规则的交换参数 J 的数量级：1eV
 - 2 Hubbard 参数 U 的数量级：10eV

自旋波模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 作为平均场近似，分子场理论成功描述了强磁性物质的自发磁化行为，但在低温和 Curie 温度附近，理论与实验存在明显偏差
- 自旋波理论是从体系**整体激发**的角度出发，解释自发磁化的低温行为

1 0K 下电子自旋有序排列 (系统基态)

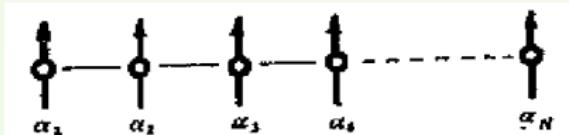
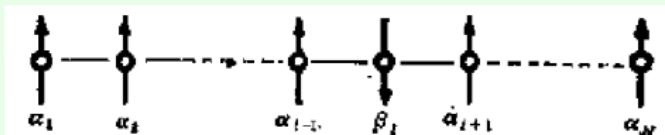


Figure: The ground state $|0\rangle$.

2 温度略有升高时，电子自旋有一个发生翻转



自旋波模型

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空
间与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

某个格点上出现自旋翻转，由于相邻格点间存在交换作用，使自旋趋于同向排列

- 翻转的自旋将牵动临近格点自旋，使自趋于翻转
- 近邻格点自旋力图驱使翻转的自旋重新翻转过来

自旋的翻转不会停留在一个格点，而是以波的形式向周围传播：
这种自旋翻转在晶体中的传播称为自旋波 (又称磁激子)

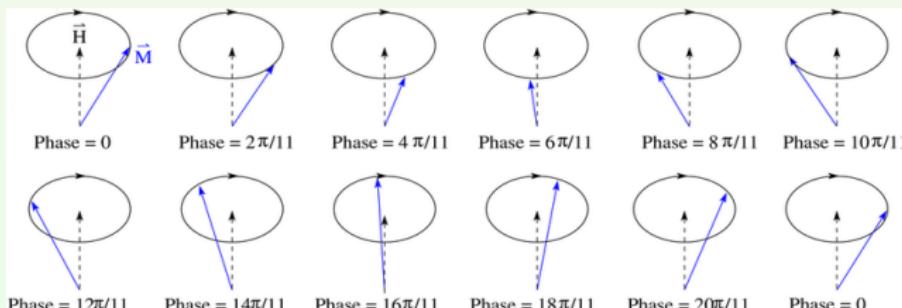


Figure: The schematic spin-wave.

非共线磁矩

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

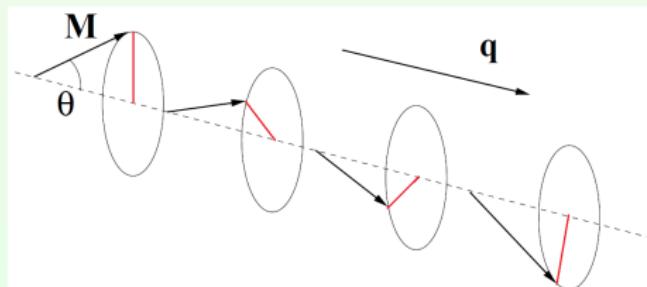
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 真实的物理体系中总会出现非共线的磁结构:
特别是在铁磁/非磁金属界面上，铁磁性原子磁矩有可能形成
非共线排列
- 非共线体系中出现的新现象:电流诱导的自旋转矩
非共线的原子磁矩与电子的自旋之间能够通过交换作用，进
而引起电子在输运过程中发生自旋翻转，使得自旋向上和自
旋向下的输运通道发生了混合
- 由于非共线磁结构的引入使得问题变得复杂，目前的实验和
理论还并不完备



spin-spirals

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

如果自旋方向随晶格周期也有周期性变化，这种自旋进动 (spin-spiral) 引起体系具有额外的**自旋进动周期性**，因此自旋磁矩可以表示为

$$\vec{m}(\vec{r} + \vec{R}) = \begin{pmatrix} m_x(\vec{r}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}) - m_y(\vec{r}) \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}) \\ m_x(\vec{r}) \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}) + m_y(\vec{r}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}) \\ m_z(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

这里 \vec{q} 是倒空间中自旋进动的单位平移量，因此广义 Blöch 定理，波函数和 Hamiltonian 满足

$$\begin{pmatrix} \Psi_{\vec{k}}^{\uparrow}(\vec{r}) \\ \Psi_{\vec{k}}^{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\vec{q} \cdot \vec{R}/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{\vec{k}}^{\uparrow}(\vec{r} - \vec{R}) \\ \Psi_{\vec{k}}^{\downarrow}(\vec{r} - \vec{R}) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} H^{\alpha\alpha}(\vec{q}) & V_{xc}^{\alpha\beta} \\ V_{xc}^{\beta\beta} & H^{\beta\beta}(\vec{q}) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} H^{\alpha\alpha}(\vec{q}) & V_{xc}^{\alpha\beta} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ V_{xc}^{\beta\alpha} e^{+i\vec{q} \cdot \vec{r}} & H^{\beta\beta}(\vec{q}) \end{pmatrix}$$

DFT 框架下处理非共线磁矩

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

一般地，磁性体系下的 DFT 的 Hamiltonian:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}} + \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}}$$

这里 $\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}}$ 表示自旋与有效磁场的相互作用
有效势、有效磁场是外场 和交换-相关势、交换-相关场 之和

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc}$$

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_{\text{ext}} + \vec{B}_{xc}$$

在 LDA 下， $E_{xc}(n, \vec{m}) = \int n \epsilon_{xc}(n, m) d^3r$ ，因此交换-相互势和交
换-相关场的表示

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(n, \vec{m})}{\partial n} = \epsilon_{xc}(n, m) + n \frac{\partial \epsilon_{xc}(n, m)}{\partial n}$$

$$\vec{B}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(n, \vec{m})}{\partial \vec{m}} = \frac{\partial \epsilon_{xc}(n, m)}{\partial m} \vec{m}$$

DFT 框架下处理非共线磁矩

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 对共线磁性，取外磁场方向与 z 轴方向一致

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = \sigma_z B_{\text{eff}}$$

因为

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

由此可得

$$\hat{V} = V_{\text{eff}} \mathbf{I} + B_{\text{eff}} \sigma_z = \begin{pmatrix} V_{\text{eff}} + \mu_B B_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & V_{\text{eff}} - \mu_B B_{\text{eff}} \end{pmatrix}$$

这种情况下，忽略旋-轨耦合 (SOC)，spin-up 和 spin-dn 解耦

DFT 框架下处理非共线磁矩

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 对非共线磁性，标量点积 $\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}}$ 必须考虑三个分量的贡
献，注意到

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

由此可得

$$\hat{V} = V_{\text{eff}} \mathbf{I} + \mu_B B_{\text{eff}} \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} V_{\text{eff}} + \mu_B B_z & \mu_B (B_x - iB_y) \\ \mu_B (B_x + iB_y) & V_{\text{eff}} - \mu_B B_z \end{pmatrix}$$

这种情况下，非对角元项将 spin-up 和 spin-dn 耦合在一起

VASP 中一般非共线磁性态的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础
Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

J. Kübler 等指出^[42]，根据密度泛函理论，当外势是矩阵元为 $w^{\alpha\beta}(\vec{r})$ 的 2×2 矩阵时，令体系的密度矩阵为 $\rho^{\alpha\beta}(\vec{r})$ ，则体系的电荷密度可以表示为

$$Tr[\rho^{\alpha\beta}(r)] \equiv n_{\text{Tr}}(r) = \sum_{\alpha} n^{\alpha\alpha}(\vec{r})$$

因此总能量可以表示为

$$\begin{aligned} E[\rho^{\alpha\beta}] = & T_0 + \sum_{\alpha\beta} \int w^{\alpha\beta}(\vec{r}) \rho^{\alpha\beta}(\vec{r}) d^3r \\ & + \iint \frac{n_{\text{Tr}}(\vec{r}') n_{\text{Tr}}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{XC}}[\rho^{\alpha\beta}] \end{aligned}$$

VASP 中一般非共线磁性态的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

D. Hobbs 等^[45]考虑磁化密度的贡献后，将总电荷密度矩阵表示为

$$\rho^{\alpha\beta}(\vec{r}) = [n_{\text{Tr}}(\vec{r})\delta_{\alpha\beta} + \vec{m}(\vec{r})\vec{\sigma}^{\alpha\beta}] / 2$$

磁化密度的表示为

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\alpha\beta} \rho^{\alpha\beta}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}^{\alpha\beta}$$

其中 Pauli 自旋矩阵 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ 定义为

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

因此在 DFT 框架下能量密度泛函可以表示为

$$E = \sum_{\alpha} \sum_n f_n \langle \Psi_n^{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_n^{\alpha} \rangle + E_{\text{H}}[n_{\text{Tr}} + n_Z] + E_{\text{XC}}[\rho^{\alpha\beta}]$$

VASP 中一般非共线磁性态的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

上述表达式中 f_n 是轨道占据数

$E_H[n_{Tr} + n_Z]$ 是静电相互作用

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

这里 $\rho = n_{Tr} + n_Z$

在 LSDA 下，交换-相关能泛函表示为

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho^{\alpha\beta}] &= \int n_{Tr}(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho^{\alpha\beta}] d\vec{r} \\ &= \int n_{Tr}(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n_{Tr}(\vec{r}), |\vec{m}(\vec{r})|] d\vec{r} \end{aligned}$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

- 1 量子力学基础**
- 2 Hartree-Fock 方法**
- 3 密度泛函理论**
 - Thomas-Fermi 模型
 - 密度泛函理论
- 4 固体能带理论**
 - 能带、 \vec{k} -空间与 Fermi 面
- 5 蕴势理论**
 - 平面波与赝势
 - 模守恒赝势与超软赝势
 - PAW 方法概要
 - 基态总能量表达式
- 6 VASP 软件中 PAW 计算的实现**
 - PAW 原子数据集
 - PAW 方法与 US-PP 的关系
- 7 第一原理分子动力学的基本思想**
 - 电子态能量的最小化
 - Fock 矩阵迭代对角化

Green function

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

- 时间序列的 Green's function 定义为

$$G(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = -i\langle \Theta_0^N | \hat{T}[\hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2)] | \Theta_0^N \rangle$$

- Green function 的 Lehmann 表象为

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) = \sum_i \frac{\Psi_i(\vec{r}_1)\Psi_i^\dagger(\vec{r}_2)}{\omega - \varepsilon_i + i\eta \text{sign}(\varepsilon_i - \mu)} \quad \eta \rightarrow 0^+$$

由于频率域中时间序列的 Green's function 包含 $(N - 1)$ 个粒子和 $(N + 1)$ 个粒子体系的全部激发谱，它们与 Green's function 在复平面的极值对应

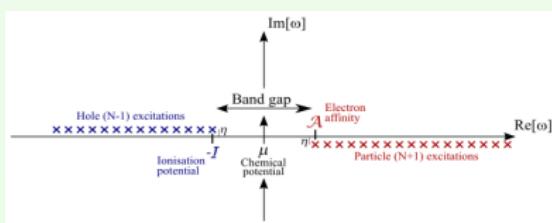


Figure: The poles of the time-ordered Green's function.

多重散射与 Green's function

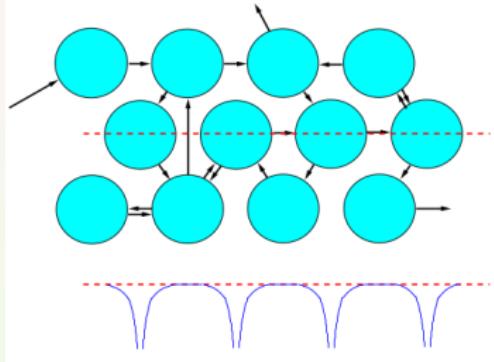


Figure: Central idea of multiple scattering theory: decomposition of electronic motion into scattering at atomic sites and free-electron like propagation in between. The bottom of the figure gives a sketch for the potential along the dashed line.

多重散射: 入射波是所有来自其他散射中心的出射波叠加

$$\tilde{G} = \tilde{G}_0 + G_0 t \tilde{G}_0 + G_0 t \tilde{G}_0 t \tilde{G}_0 + \dots$$

$$= \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 t \tilde{G} \implies \tilde{G} = (\tilde{G}_0^{-1} - t)^{-1}$$

Green function 与自能

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础
Hartree-
Fock 方法

密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论

固体能带理论
能带、 k -空间
与 Fermi 面
赝势理论

平面波与赝势
模守恒赝势与超软赝势
PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

Dyson 方程

$$G(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = G_0(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2)$$

$$+ \int G_0(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_3, t_3) \Sigma(\vec{r}_3, t_3; \vec{r}_4, t_4) G(\vec{r}_4, t_4; \vec{r}_2, t_2) dt_3 d\vec{r}_3 dt_4 d\vec{r}_4$$

- Dyson 方程描述了相互作用体系 G 通过自能 Σ 与近独立体系 (传播子) G_0 关联, 自能 Σ 是非局域, 非 Hermitian, 并与时间相关
- 通过求解含有自能 Σ 的准粒子方程, 可以求解得到多体体系中重整化电子的量子态 (Hedin 方程)

$$\left[\hat{h}_0(\vec{r}_1) + v_H(\vec{r}_1) \right] \Psi(\vec{r}_1) + \int \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega^{\text{QP}}) \Psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \varepsilon^{\text{QP}} \Psi(\vec{r}_1)$$

Hedin 方程的求解

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

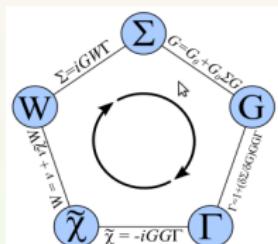
模守恒赝势与超软赝势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

Hedin 方程是积分-微分，可以通过迭代求解



- 定义不可约极化率 $\tilde{\chi}$,

$$\tilde{\chi}(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) \equiv \frac{\delta n(\vec{r}_1, t_1)}{\delta U_{eff}(\vec{r}_2, t_2)} = -i \frac{\delta G(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_1, t_1 + \eta)_{\eta \rightarrow 0}}{\delta U_{eff}(\vec{r}_2, t_2)}$$

- 定义动态屏蔽相互作用

$$W(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) \equiv \int \epsilon^{-1}(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_3, t_3) v(\vec{r}_3, r_3; \vec{r}_2, t_2) dt_3 d\vec{r}_3$$

- 介电矩阵与不可约极化率满足关系:

$$\epsilon(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2)$$

$$= \delta(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) - \int v(\vec{r}, t_1, \vec{r}_3, t_3) \tilde{\chi}(\vec{r}_3, t_3; \vec{r}_2, t_2) dt_3 d\vec{r}_3$$

GW 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

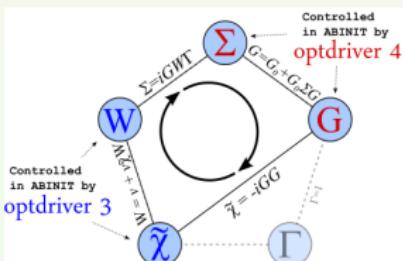
PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

直接求解 Hedin 方程是非常复杂的，有必要采取近似（把 vertex 函数用局域瞬时函数替代），这就是 GW 近似

$$\Gamma(\vec{r}_{12}, t_{12}; \vec{r}_3 t_3) \approx \delta(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) \delta(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_3, t_3) \equiv \Gamma^{GW}(\vec{r}_{12}, t_{12}; \vec{r}_3, r_3)$$



频率空间内，GW 近似的自能表示为

$$\Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int e^{i\omega' \delta^+} G(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega + \omega') W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \omega') d\omega'$$

由 GW 到 G_0W_0 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 k -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算

自洽迭代的 GW 方程求解仍然非常复杂，通常选择足够好的近似的 G 和 W ，作单次计算（即 G_0W_0 近似）得到自能

$$\Sigma(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = iG_0^{\text{KS}} W_0(\vec{r}_1, t_1 + \eta; \vec{r}_2, t_2)_{\eta \rightarrow 0}$$

这里 G_0^{KS} 由独立粒子的 Kohn-Sham(KS) Hamiltonian 屏蔽相互作用由 KS 本征态能量和波函数的 RPA 计算的到

$$\chi^0(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) = -iG_0^{\text{KS}}(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) G_0^{\text{KS}}(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2)$$

当准粒子波函数用 KS 轨道近似，本征态 ε^{KS} 附近的准粒子能量 ε^{QP} 用自能展开

$$\varepsilon^{\text{QP}} = \varepsilon^{\text{KS}} + Z \langle \Psi^{\text{KS}} | \Sigma(\varepsilon^{\text{KS}} - v_{\text{XC}}) | \Psi^{\text{KS}} \rangle$$

这里重整化因子 Z 定义为

$$Z \equiv \left[1 - \langle \Psi^{\text{KS}} \left| \frac{\partial \Sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{\text{KS}}} \right| \Psi^{\text{KS}} \rangle \right]^{-1}$$

GWA 与 LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论
能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

$$V_{m\sigma}^{GWA} = \sum_{m'\sigma'} U_{mm'}^0 n_{m'\sigma'} - U_{mm}^0 n_{m\sigma} - \sum_{m' \neq m} J_{mm'} n_{m'\sigma} \\ + \left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma} \right) \sum_{m'} W_{mm'}$$

其中 $U_{mm'}^0$ 是未屏蔽 Coulomb 相互作用矩阵， $J_{mm'}$ 是交换矩阵
 $W_{mm'}$ 是电子相关作用的矩阵 $W_c(\vec{r}, \vec{r}'; 0)$ 的矩阵元
 定义屏蔽相互作用参数 W

$$W = - \sum_{m'} W_{mm'}$$

因此，GWA 近似的矩阵元表示为

$$V_{m\sigma}^{GWA} = \sum_{m'\sigma'} U_{mm'}^0 n_{m'\sigma'} - (U_{mm}^0 - W) n_{m\sigma} - \sum_{m' \neq m} J_{mm'} n_{m'\sigma} - \frac{1}{2} W$$

GWA 与 LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要

基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

对应于 LSDA，势能的修正

$$\delta V_{m\sigma} = V_{m\sigma}^{GWA} - V_{m\sigma}^{\text{LSDA}}$$

$$= \sum_{m'\sigma'} U_{mm'}^0 n_{m'\sigma'} - (U_{mm'}^0 - W) n_{m\sigma} - \sum_{m' \neq m} J_{mm'} n_{m'\sigma} - \frac{1}{2} W$$

$$- F^0 \sum_{m'\sigma'} n_{m'\sigma'} + J \sum_m n_{m\sigma} + \frac{1}{2} (F^0 - J)$$

$$= \sum_{m'\sigma'} (U_{mm'}^0 - F^0) n_{m'\sigma'} - (U_{mm'}^0 - W) n_{m\sigma} - \sum_{m' \neq m} J_{mm'} n_{m'\sigma}$$

$$- \frac{1}{2} W + J \sum_m n_{m\sigma} + \frac{1}{2} (F^0 - J)$$

GWA 与 LDA+U

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

量子力学基础

Hartree-
Fock 方
法

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模
型

密度泛函理论

固体能带理论

能带、 \vec{k} -空间
与 Fermi 面

赝势理论

平面波与赝势

模守恒赝势与超软赝
势

PAW 方法概要
基态总能量表达式

VASP 软件
中 PAW 计算
方法

注意: $U_{mm'}^0 - F^0$ 只与 Slater 函数 $F^k (k \neq 0)$ 有关, 与 F^0 无关,
并且

$$U_{mm'}^0 - F^0 = U_{mm'} - U$$

这里 $U = F^0 - W$ 是屏蔽 Coulomb 参数, $U_{mm'}$ 是屏蔽
Coulomb 矩阵

$$\begin{aligned} \delta V_{m\sigma} &= V_{m\sigma}^{GWA} - V_{m\sigma}^{\text{LSDA}} \\ &= \sum_{m'\sigma'} U_{mm'} n_{m'-\sigma} + \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m'\sigma} \\ &\quad - U(N - \frac{1}{2}) + J(N_\sigma + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

两种方法的区别: 屏蔽 Coulomb 参数 U 的计算

- LDA+U: 直接估计 LSDA 晶胞间相互作用
- GWA: 通过复杂的响应函数计算

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

徐光宪、黎乐民、王德民, 量子化学——基本原理和从头计算
法 (上、中) 科学出版社, 北京, 1980

P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev.* **136** (1964), B864

W. Kohn and L.J. Sham *Phys. Rev.* **140** (1965), A1133

P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 1691

R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, U.S.A., 1989)

黄昆 原著、韩汝琦 改编, 固体物理学 高等教育出版社, 北京, 1988

谢希德、陆栋 主编, 固体能带理论 复旦大学出版社, 上海, 1998

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化



Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)



C. Herring. *Phys. Rev.*, **57** (1940), 1169

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化



J. C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev.* (1959), 116

附录 3: 质势
Data set 的
生成



D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979), 1494

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式



D. J. Singh. *Plane Wave, PseudoPotential and the LAPW method* (Kluwer Academic, Boston, USA, 1994)

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法



D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 7892

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法



G. Kresse and J. Hafner. *J. Phys: Condens. Matter*, **6** (1994), 8245

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介



P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 17953

Jun_Jiang



G. Kresse and D. Joubert *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 1758

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化



G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller. *VASP the GUIDE*. Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Austria (2012)

<http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成



V. V. Nemoshkalenko and V. N. Antonov. *Computational Methods in Solid State Physics* (Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 1998)

附录
4: 四面
体积分方案的
各类权重公式



P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. *User's Guide of WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Vienna, Austria (2012)

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 10142
- O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **12** (1971), 3060
- M. Weiner. *J. Math. Phys.*, **22** (1981), 2433
- M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 4571
- E. Sjöstedt, L. Nordström and D. J. Singh. *Solid State Commun.*, **114** (2000), 15
- W. Kohn and N. Rostocker. *Phys. Rev.* **94** (1954), 1111
- O. K. Andersen. *Computational Methods in Band Theory* (Plenum, New York, USA, 1971)

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介



H. Skriver. *The LMTO method* (Springer, New York, USA, 1984)

Jun_Jiang



C. G. Jacobi, Über ein leichtes Verfahren die in der Theorie
der Säculärstörungen vorkommenden Gleichungen
numerisch aufzulösen, *Crelle's J.* **30** (1846), 51-94

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化



G. Kresse and J. Furthmüller *Comput. Mat. Sci.*, **6** (1996), 15

附录 3: 质势
Data set 的
生成



G. Kresse and J. Furthmüller *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 11169

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式



A. Baldereschi *Phys. Rev. B*, **7** (1973), 5212

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法



D. J. Chadi and M. L. Cohen *Phys. Rev. B*, **8** (1973), 5747



H. J. Monkhorst and J. D. Pack *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188



APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介



M. Methfessel and A. T. Paxton *Phys. Rev. B*, **40** (1989), 3616

Jun_Jiang



P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **49** (1994), 16233

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化



J. Korringa. *Physica*, **13** (1947), 392

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化



N. Papanikolaou, R. Zeller and P. H. Dederichs. *J. Phys.: Condens. Matter*. **14** (2002), 2799

附录 3: 质量
Data set 的
生成



V. I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **44** (1991), 943

附录
4: 四面
体积分方案的
各类权重公式



V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 16929

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

主要参考文献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen., *Phys. Rev. B*, **52** (1995), R5467

S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys
and A. P. Sutton., *Phys. Rev. B*, **57** (1998), 1505

J. Kübler, K. H. Höck and J. Sticht. *J. Appl. Phys.*, **63** (1988),
3482

戴道生, 钱昆明, 铁磁学 (上册), 科学出版社, 北京, 1998

A. H. MacDonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13** (1980), 2675

D. Hobbs, G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **62** (2000),
11556

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的生
成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

13 附录 1: 方程迭代求解与函数优化

14 附录 2: 矩阵直接对角化与迭代对角化

15 附录 3: 质量 Data set 的生成

16 附录 4: 四面体积分方案的各类权重公式

17 附录 5: APW 方法与 MTO 方法

- APW 与 LAPW 方法
- MTO 与 LMTO 方法

非线性方程的 Newton 法求根

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

迭代优化基本思想

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录
4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

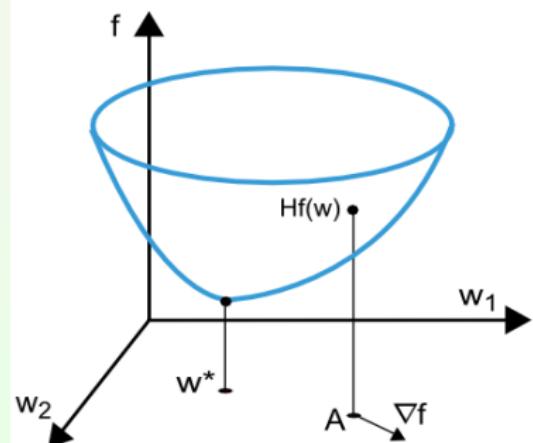
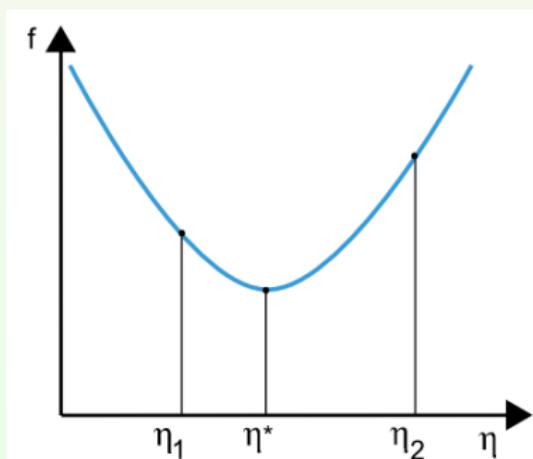
附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

对于给定函数 f , 在极值点, 函数的梯度满足

$$\nabla f = 0$$

可将函数极值问题转化成方程求根问题



Method of steepest descent

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

对于函数 $f(\mathbf{x}_0)$ 当前位置 \mathbf{x}_0 的负梯度方向 \mathbf{g}_0 满足

$$\mathbf{g}_0 = -\nabla f(\mathbf{x}_0)$$

用 \mathbf{g}_0 方向作为搜索方向,

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{g}_0, \quad \lambda > 0$$

因为负的梯度方向为当前位置的最快下降方向, 所以被称为“最陡
下降法”

对函数 f 最小化参数 λ , 可确定下一步 \mathbf{x}_1 , 可有

$$\frac{d}{d\lambda} f(\mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{g}_0) = \mathbf{g}_0 \cdot \nabla f(\mathbf{x}_1) = \mathbf{g}_0 \cdot \mathbf{g}_1 = 0$$

因此**最速下降法最近邻两步的梯度彼此相互垂直**
最陡下降法的收敛:

靠近极小值时收敛速度减慢, 越接近目标, 步长越小, 前进越慢

Conjugate gradient

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

假设函数在接近极值附件，近似有二次函数的形式

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{Hx} + \dots$$

其中 \mathbf{H} 是 Hessian 矩阵，定义为

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 f(\mathbf{x})}{\partial x_i \partial x_j}$$

当 f 的偏导连续，则 \mathbf{H} 是对称矩阵，并且一般要求 \mathbf{H} 是正定的

设从点 \mathbf{x}_i 出发沿方向 \mathbf{h}_i (不再限于梯度 \mathbf{g}_i 方向)，前进到点 \mathbf{x}_{i+1} ，
由根据最小化要求

$$\mathbf{h}_i \cdot \nabla f(\mathbf{x}_{i+1}) = 0$$

为确定 \mathbf{x}_{i+1} 点的继续前进方向 \mathbf{h}_{i+1} ，设 \mathbf{x}_{i+1} 可由 $\mathbf{x}_i + \lambda \mathbf{h}_{i+1}$ 得到，因此 \mathbf{x}_{i+1} 的梯度

$$\mathbf{g}_{i+1} = \nabla f(\mathbf{x}_{i+1}) = -\mathbf{Hx}_{i+1} = -\mathbf{H}(\mathbf{x}_i + \lambda \mathbf{h}_{i+1})$$

Conjugate gradient

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

与方向 \mathbf{h}_i 相比, 梯度的改变为

$$\Delta \mathbf{g} = -\lambda \mathbf{H} \mathbf{h}_{i+1}$$

根据最小化要求, 梯度的改变与 \mathbf{h}_i 方向正交

$$\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_{i+1} = 0$$

共轭梯度法算法: 对于给定函数

- 已知初值 \mathbf{x}_0 和梯度 \mathbf{g}_0 , 取初始方向 $\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0$ (最陡下降)
- 根据递推关系确定

$$\mathbf{g}_{i+1} = \mathbf{g}_i - \lambda_i \mathbf{H} \mathbf{h}_i \quad \lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i}$$

$$\mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i \quad \gamma_i = -\frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i}$$

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \lambda_i \mathbf{h}_i$$

共轭梯度法: 步收敛性, 稳定性高, 不需要任何外来参数

最陡下降与共轭梯度

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

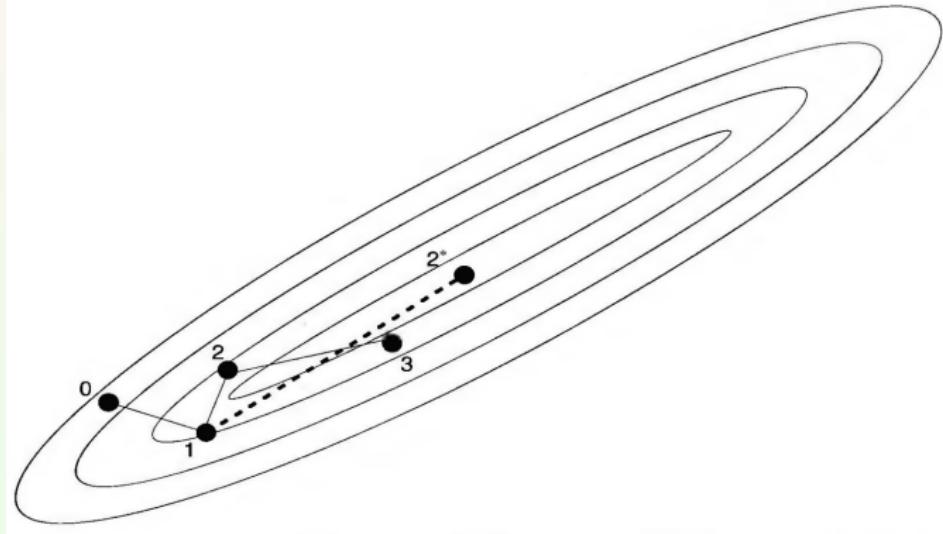


Figure: Schematic illustration of minimization of a function in two dimensions. The steps $1, 2, 3, \dots$ denote the steepest descent steps and the point 2^* denote the conjugate gradient path that reaches the exact solution after two steps if the functional is quadratic.

Quasi-Newton Methods

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

求解方程

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$$

\mathbf{x} 是函数 $f(\mathbf{x})$ 的不动点

对这类问题的求解，可以利用迭代关系

$$\mathbf{x}_{i+1} = f(\mathbf{x}_i) \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

这称为不动点迭代法

另一种求解策略是定义残量

$$R[\mathbf{x}] = f(\mathbf{x}) - \mathbf{0}$$

最小化残量的模 $|R[\mathbf{x}]|$ ，特别是当残量 $R[\mathbf{x}]$ 近似是 \mathbf{x} 的线性函数，
可有 Jacobian 矩阵

$$\mathbf{J} = \frac{\delta R[\mathbf{x}]}{\delta \mathbf{x}}$$

可通过迭代关系求解原方程的解

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - \mathbf{J}^{-1} R[\mathbf{x}_i]$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的生
成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

13 附录 1: 方程迭代求解与函数优化

14 附录 2: 矩阵直接对角化与迭代对角化

15 附录 3: 质量 Data set 的生成

16 附录 4: 四面体积分方案的各类权重公式

17 附录 5: APW 方法与 MTO 方法

- APW 与 LAPW 方法
- MTO 与 LMTO 方法

相似矩阵

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

相似矩阵: 设 A, B 都是 n 阶矩阵, 若有可逆矩阵 P , 使得

$$P^{-1}AP = B$$

则称 B 是 A 的相似矩阵, 或说 A 和 B 相似

- 相似矩阵具有**相同的本征向量和本征值**
- 若 A 相似于**对角矩阵 Λ** , 则 Λ 主对线上元素是 A 的 n 个本征值
- n 阶方阵 A 能与对角矩阵 Λ 相似的充分必要条件: A 有 n 个**线性无关**的本征向量
- 实对称矩阵的特征值为实数
- **实对称矩阵不同的本征值所对应的本征向量线性无关**

QR 分解与矩阵的对角化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

QR 方法本质上是一种变换方法，是计算一般矩阵（中小型矩阵）的全部本征值的最有效方法之一

所谓 QR 分解，就是将一个矩阵（以实对称方针为例）分解成一个正交矩阵和一个上三角矩阵。即

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}\mathbf{R}$$

其中 \mathbf{Q} 是正交矩阵，即 \mathbf{Q} 中的列向量互相正交，即

$$\mathbf{Q}^{-1}\mathbf{Q} = \mathbf{I}$$

\mathbf{R} 是上三角矩阵，可得到新矩阵 \mathbf{B}

$$\mathbf{B} = \mathbf{R}\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{Q}$$

\mathbf{B} 与 \mathbf{A} 是相似矩阵，可以再对 \mathbf{B} 进行 QR 分解

当 \mathbf{A} 为非奇异矩阵时，这个分解是唯一的

- 实现 QR 分解的算法有多种，包括 Gram-Schmidt 正交化，Householder 变换，以及 Givens 旋转等

矩阵的迭代对角化

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 矩阵的直接对角化计算量 $O(N^3)$
- 矩阵的迭代对角化 $O(N_0^2 \times N \ln N)$ $N_0 \ll N$

迭代求本征值的思想是 Jacobian 于 1846 年提出的^[28]
其基本思想是

$$(H - \varepsilon^n)|\psi^n\rangle = |R[\psi^n]\rangle$$

这里 n 是迭代步数, $|\psi^n\rangle$ 和 ε^n 分别是本征态和本征值, $|R[\psi^n]\rangle$ 是残矢量

在电子态计算过程中, 选择适当的基函数, 可以使 Schrödinger 方程的矩阵接近对角阵, 因此可有

$$|\psi\rangle = \mathbf{D}^{-1}(\mathbf{H} - \varepsilon)|\psi\rangle + |\psi\rangle$$

这里 \mathbf{D} 是非奇异矩阵, 与 \mathbf{H} 矩阵有关, 可根据需要选取多种形式

稀疏矩阵的 Lanczos 算法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

对于稀疏矩阵 \mathbf{A} , 取任意矢量 ψ_0 (要求归一), 构造矢量 ψ_1 (同样要
求归一, 并与 ψ_0 正交), 满足

$$\mathbf{A}\psi_0 = a_0\psi_0 + b_0\psi_1$$

由此确定 a_0 、 b_0 、 ψ_1

$$a_0 = \langle \psi_0 | \mathbf{A} | \psi_0 \rangle$$

$$b_0\psi_1 = \mathbf{A}\psi_0 - a_0\psi_0$$

$$\|\psi_1\| = 1$$

进而可构造 ψ_2 :

$$\mathbf{A}\psi_1 = c_1\psi_0 + a_1\psi_1 + b_1\psi_2$$

要求 ψ_2 与 ψ_0 、 ψ_1 正交归一条件, 确定 ψ_2 , a_1 , b_1 , c_1

稀疏矩阵的 Lanczos 算法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

根据递推关系有

$$\mathbf{A}\psi_p = \sum_{q=0}^{p-1} c_p^{(q)} \psi_q + a_q \psi_p + b_p \psi_{p+1}$$

这里 ψ_{p+1} 将与所有之前的 ψ_q (processors) 正交
利用矩阵 A 的 Hermitian, 因此可有等式

$$c_p^{(q)} = \langle \psi_q | \mathbf{A} \psi_p \rangle = \langle \mathbf{A} \psi_q | \psi_p \rangle = 0$$

即矢量 ψ_p 垂直于矢量 $\mathbf{A}\psi_q$, 由此可得

$$c_p^{(p-1)} = \langle \psi_{p-1} | \mathbf{A} \psi_p \rangle = \langle \mathbf{A} \psi_{p-1} | \psi_p \rangle = b_{p-1}$$

经过 p 步迭代后

$$\mathbf{A}\psi_p = b_{p-1} \psi_{p-1} + a_p \psi_p + b_p \psi_{p+1}$$

这里 ψ_{p+1} 要求与 ψ_p 和 ψ_{p-1} 满足正交归一条件

Broyden Jacobian update Method

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

Broyden 方法: 设计迭代方案求 Jacobian 矩阵的逆

- 给定初始的 Jacobian 矩阵逆 \mathbf{J}_0^{-1} (如 $\mathbf{J}_0^{-1} = \alpha \mathbf{I}$)
- 根据线性近似

$$\delta \mathbf{x}_i = -\mathbf{J}_i^{-1} \delta R[\mathbf{x}_i]$$

得到 Jacobian 矩阵逆的递推关系

$$\mathbf{J}_i^{-1} = \mathbf{J}_{i-1}^{-1} \frac{(\delta \mathbf{x}_i - \mathbf{J}_{i-1}^{-1} \delta R[\mathbf{x}_i]) \delta R[\mathbf{x}_i]}{\langle \delta R[\mathbf{x}_i] | \delta R[\mathbf{x}_i] \rangle}$$

- 在电荷数守恒约束下, 最小化模量 $Q = \|\mathbf{J}_i^{-1} - \mathbf{J}_{i-1}^{-1}\|$

Broyde 方案最小化只考虑了最近两次迭代间的 Jacobian 矩阵
一个全面考虑迭代过程的改进 Broyde 方案, 将最小化模量定义为

$$Q^{\text{modified}} = \sum_{j=1}^i w_j |\delta \mathbf{x}_j - \mathbf{J}_i^{-1} \delta \mathbf{R}_j|^2 + w_0 \|\mathbf{J}_i^{-1} - \mathbf{J}_0^{-1}\|$$

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

DIIS(Direct inversion in the iterative subspace) 的基本思想:
迭代中, 将此前每一步迭代得到的 \mathbf{x}_i 组合, 实现当前残量最小化

$$\mathbf{x}_{i+1} = \sum_{j=0}^i a_j \mathbf{x}_j = c_0 \mathbf{x}_0 + \sum_{j=1}^i c_j \delta \mathbf{x}_j$$

假设残量可以线性化表示

$$R[\mathbf{x}_{i+1}] = R\left[\sum_{j=0}^i a_j \mathbf{x}_j\right] = \sum_{j=0}^i a_j R[\mathbf{x}_j]$$

最小化残量模的平方

$$\langle R[\mathbf{x}_{i+1}] | R[\mathbf{x}_{i+1}] \rangle = \sum_{j,k} a_j a_k \langle R[\mathbf{x}_j] | R[\mathbf{x}_k] \rangle$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的生
成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

13 附录 1: 方程迭代求解与函数优化

14 附录 2: 矩阵直接对角化与迭代对角化

15 附录 3: 质量 Data set 的生成

16 附录 4: 四面体积分方案的各类权重公式

17 附录 5: APW 方法与 MTO 方法

- APW 与 LAPW 方法
- MTO 与 LMTO 方法

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int d^3r' \frac{n_{core}(r') + n(r')}{|r - r'|} + \mu_{XC}[n_{core}(r) + n(r)] \right) |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle$

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

有效赝势的构造方案

- Troullier-Martin NC 方案
首先构造赝波函数满足

$$\tilde{\phi}(r) = \begin{cases} r^{L_v+1} e^{p(r)} & \text{for } r \leq r_c \\ \phi(r) & \text{for } r > r_c \end{cases}$$

这里

$$p(r) = \sum_{m=0}^6 C_m r^{2m}$$

可得赝势

$$V_{eff}^{PS}(r) = \epsilon_l + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 p}{dr^2} + \left(\frac{dp}{dr} \right)^2 + \frac{2(L_v + 1)}{r} \frac{dp}{dr} \right)$$

于是赝 Hamiltonian 是 $\tilde{H}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^{PS}(r)$

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

有效赝势的构造方案

- Ultra-soft 方案
构造赝波函数满足

$$\tilde{\phi}(r) = \begin{cases} r^{L_v+1} \sum_{m=0}^3 C_m r^{2m} & \text{for } r \leq r_c \\ \phi(r) & \text{for } r > r_c \end{cases}$$

与 Troullier-Martin NC 方案类似，逆向求解本征方程得到有
效赝势

- Bessel 方案

直接构造有效赝势 $V_{eff}^{PS}(r) = \alpha \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{r}$

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

赝分波函数与投影子函数构造

■ Blöchl 方法

构造截断函数 $k(r)$

$$k(r) = \begin{cases} \left[\frac{\sin(\pi r/r_c)}{(\pi r/r_c)} \right]^2 & \text{for } r < r_c \\ 0 & \text{for } r \geq r_c \end{cases}$$

迭代求解方程

$$(\tilde{H}(\vec{r}) - \epsilon_i)|\tilde{\phi}_i^0(\vec{r})\rangle = C_i k(r) |\phi_i^0(\vec{r})\rangle$$

得到初始赝分波 $\phi_i^0(\vec{r})$

初始投影子函数 $|\tilde{p}_i^0(\vec{r})\rangle = \frac{k(r)|\tilde{\phi}_i^0(\vec{r})\rangle}{\langle\phi_i^0|k|\phi_i^0\rangle}$ 采用 Gram-Schmidt

正交化方法正交

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

赝分波函数与投影子函数构造

- Vanderbilt 方法
用多项式构造赝分波函数

$$\tilde{\phi}_i(r) = \begin{cases} r^{l+1} \sum_{m=0}^4 C_m r^{2m} & \text{for } r < r_c \\ \phi_i(r) & \text{for } r \geq r_c \end{cases}$$

构造辅助函数

$$\chi_l(r) = \left(\epsilon_l + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - V_{eff}^{PS}(r) \right) \tilde{\phi}_l(r)$$

和变换矩阵 \mathbf{B} , 矩阵元 $B_{ij} = \int_0^{r_c} dr \tilde{\phi}_i(r) \chi_j(r)$ 由此得到投影
子函数 $\tilde{p}_i(\vec{r}) = \sum_j \chi_j(r) (\mathbf{B}^{-1})_{ji}$

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

赝分波函数与投影子函数构造

- RRKJ 方法
构造赝分波函数

$$\tilde{\phi}_i = \begin{cases} r \cdot \left(\alpha_1^l \cdot j_l(q_1^l r) + \alpha_2^l \cdot j_l(q_2^l r) \right) & \text{for } r < r_c \\ \phi_l(r) & \text{for } r \geq r_c \end{cases}$$

投影子函数的构造与 Vanderbilt 方法类似

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

■ 蕴分波电荷密度的计算

$$\tilde{n}(r) = \sum_{n,l} c_{n,l} \frac{|\tilde{\phi}_{n,l}(r)|^2}{4\pi r^2}$$

■ 蕴芯波电荷密度的计算

$$4\pi r^2 \tilde{n}_{core}(r) = \begin{cases} r^2(U_0 + U_2 r^2 + U_4 r^4) & \text{for } r \leq r_c \\ 4\pi r^2 n_{core}(r) & \text{for } r > r_c \end{cases}$$

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 轶势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

■ 补充电荷的构造

$$\hat{n}(r) = \left(-Z + \int d^3r [n_{core}(r) + n(r) - \tilde{n}_{core}(r) - \tilde{n}(r)] \right) g_{00}(r)$$

形状函数 g_{LM} 的定义为

$$g_{LM}(r) = N_L r^L k(r) Y_{LM}(\hat{r})$$

根据 $k(r)$ 的不同可以取 sinc、Gaussian 或 Bessel 型等几种

■ 局域势函数 (可移植的“赝势”)

$$\tilde{v}_{loc}(r) = V_{eff}^{PS}(r) - e^2 \int d^3r' \frac{\tilde{n}_{core}(r') + \tilde{n}(r') + \hat{n}(r')}{|r - r'|} + \mu_{XC} [\tilde{n}_{core}(r) + \tilde{n}(r)]$$

AtomPAW 程序的赝势构造

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 蕴势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

■ 相关矩阵元的计算

AtomPAW 完成了与原子分波、赝分波有关的矩阵元 D_{ij}^α 、
 O_{ij}^α 的
计算，此外还计算了

$$W_{ij}^\alpha = \sum_{nl} c_{n\vec{k}} |\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}| \langle \tilde{p}_i^\alpha | \langle \tilde{p}_j^\alpha | \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \rangle \rangle$$

实际计算中， $\tilde{\Psi}_{n\vec{k}}$ 用平面波展开，于是

$$\langle \tilde{p}_i^\alpha | \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \rangle = \sqrt{\frac{1}{V}} \sum_{\vec{G}} (4\pi i)^l Y_{l_i m_i}^*(\vec{k} + \hat{\vec{G}}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}^\alpha} \tilde{p}_{n_i l_i}(|\vec{k} + \vec{G}|) A_{n\vec{k}}(\vec{G})$$

这里

$$\tilde{p}_{n_i l_i}(\vec{q}) = \int_0^{r_c^\alpha} dr r \tilde{p}_{n_i l_i}(r) j_{l_i}(\vec{q} \cdot \vec{r})$$

适应 Abinit 的输出

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- Abinit 程序的 PAW 计算部分主要基于 Kresse 和 Joubert 方案
- Kresse 方案与 Blöchl 方案最大的区别在于电荷密度的处理不同
- 为了适应 Abinit 程序包的计算需要, AtomPAW 提供了专供 Abinit 计算的接口模块 Abinitinterface, 对有关电荷密度与势函数作了相应的变换

$$n_{Z_c}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|) = -Z^{\alpha}\delta(\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}) + n_{core}^{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|)$$

$$\tilde{n}_{Z_c}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|) = \tilde{n}_{core}(|\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|) + (-Z^{\alpha} + Q_{core} - \tilde{Q}_{core})g_{00}(\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|)$$

$$\hat{\tilde{n}}^{\alpha}(|\vec{r} - \vec{R}^{\alpha}|) = \sum_{ij, LM} W_{ij}^{\alpha} G_{l_i m_i l_j m_j}^{LM} n_{n_i l_i n_j l_j}^{\alpha L} g_{LM}(\vec{r} - \vec{R}^{\alpha})$$

$$\tilde{v}_{Z_c}^{\alpha}(r) = V_{\alpha}^{PS}(r) - e^2 \int d^3 r' \frac{\tilde{n}^{\alpha}(r') + \hat{\tilde{n}}^{\alpha}(r')}{|r - r'|} + \mu_{XC} [\tilde{n}_{core}^{\alpha}(r) + \hat{\tilde{n}}^{\alpha}(r) + \tilde{n}^{\alpha}(r)]$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的生
成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

13 附录 1: 方程迭代求解与函数优化

14 附录 2: 矩阵直接对角化与迭代对角化

15 附录 3: 质量 Data set 的生成

16 附录 4: 四面体积分方案的各类权重公式

17 附录 5: APW 方法与 MTO 方法

- APW 与 LAPW 方法
- MTO 与 LMTO 方法

四面体积分中 Fermi 面的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

已知每个四面体对积分态密度 (态数目) $n_T(\varepsilon)$ 的贡献^[35]

- $\varepsilon < \varepsilon_1 \quad n_T(\varepsilon) = 0$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^3}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}}$

- $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3$

$$n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{1}{\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}} \left[\varepsilon_{21}^2 + 3\varepsilon_{21}(\varepsilon - \varepsilon_2) + 3(\varepsilon - \varepsilon_2)^2 - \frac{\varepsilon_{31} + \varepsilon_{42}}{\varepsilon_{32}\varepsilon_{42}} (\varepsilon - \varepsilon_2)^3 \right]$$

- $\varepsilon_3 < \varepsilon < \varepsilon_4 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \left[1 - \frac{(\varepsilon_4 - \varepsilon)^3}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{42}\varepsilon_{43}} \right]$

- $\varepsilon > \varepsilon_4 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G}$

利用等能面的插值，由约束条件确定 Fermi 能级 ε_F

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F} \sum_{T=1}^{N_{Tet}} n_T(\varepsilon) d\varepsilon = N_e$$

四面体积分权重的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

不能能量区域内的积分权重的表达式^[35]

- $\varepsilon_F < \varepsilon_1$

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = 0$$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon_F < \varepsilon_2$

$$\omega_1 = C \left[4 - (\varepsilon_F - \varepsilon_1) \left(\frac{1}{\varepsilon_{21}} + \frac{1}{\varepsilon_{31}} + \frac{1}{\varepsilon_{41}} \right) \right]$$

$$\omega_2 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{21}}$$

$$\omega_3 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}}$$

$$\omega_4 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}}$$

$$\text{这里 } C = \frac{V_T}{4V_G} \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_1)^3}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}}$$

四面体积分权重的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- $\varepsilon_2 < \varepsilon_F < \varepsilon_3$

$$\omega_1 = C_1 + (C_1 + C_2) \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{31}} + (C_1 + C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{41}}$$

$$\omega_2 = C_1 + C_2 + C_3 + (C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{32}} + C_3 \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{42}}$$

$$\omega_3 = (C_1 + C_2) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}} + (C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_2}{\varepsilon_{32}}$$

$$\omega_4 = (C_1 + C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} + C_3 \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_2}{\varepsilon_{42}}$$

这里

$$C_1 = \frac{V_T}{4V_G} \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_1)^2}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{31}}$$

$$C_2 = \frac{V_T}{4V_G} \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_1)(\varepsilon_F - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 - \varepsilon_F)}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{32}\varepsilon_{31}}$$

$$C_3 = \frac{V_T}{4V_G} \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_2)^2(\varepsilon_4 - \varepsilon_F)}{\varepsilon_{42}\varepsilon_{32}\varepsilon_{41}}$$

四面体积分权重的确定

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- $\varepsilon_3 < \varepsilon_F < \varepsilon_4$

$$\omega_1 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{41}}$$

$$\omega_2 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{42}}$$

$$\omega_3 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{43}}$$

$$\omega_4 = \frac{V_T}{4V_G} - C \left[4 - (\varepsilon_4 - \varepsilon_F) \left(\frac{1}{\varepsilon_{41}} + \frac{1}{\varepsilon_{42}} \frac{1}{\varepsilon_{43}} \right) \right]$$

这里

$$C = \frac{V_T}{4V_G} \frac{(\varepsilon_4 - \varepsilon_F)^3}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{42}\varepsilon_{43}}$$

- $\varepsilon_F > \varepsilon_1$

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = \frac{V_T}{4V_G}$$

四面体对 DOS 的贡献

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

类似地，可以确定每个四面体对态密度 (DOS) $D_T(\varepsilon)$ 的贡献，计算方案如下^[35]

- $\varepsilon < \varepsilon_1$

$$D_T(\varepsilon) = 0$$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{3(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}}$$

- $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{1}{\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}} \left[3\varepsilon_{21} + 6(\varepsilon - \varepsilon_2) - 3 \frac{(\varepsilon_{31} + \varepsilon_{42})(\varepsilon - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_{32}\varepsilon_{42}} \right]$$

- $\varepsilon_3 < \varepsilon < \varepsilon_4$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{3(\varepsilon_4 - \varepsilon)^2}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{42}\varepsilon_{43}}$$

- $\varepsilon > \varepsilon_4$

$$D_T(\varepsilon) = 0$$

Outline

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的生
成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

13 附录 1: 方程迭代求解与函数优化

14 附录 2: 矩阵直接对角化与迭代对角化

15 附录 3: 质量 Data set 的生成

16 附录 4: 四面体积分方案的各类权重公式

17 附录 5: APW 方法与 MTO 方法

- APW 与 LAPW 方法
- MTO 与 LMTO 方法

Muffin-tin 近似

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

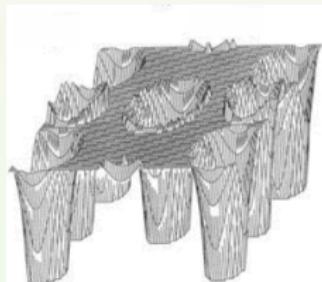
附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

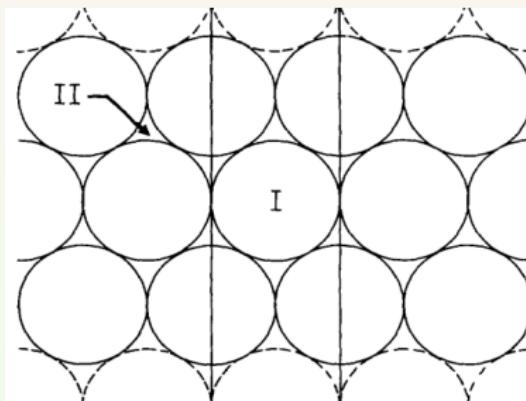
APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法



Muffin tin
approximation



(a) Muffin-tin Potential



(b) Division of the unit cell into
spheres(I) and into interstitial re-
gion(II)

Muffin-tin 近似是 Johnson 采用 χ_α 方法计算分子体系的交换-相
关时，引入多重散射 (Multiple scattering) 理论时提出的
MT 球近似与多重散射理论有密切的关联

APW 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

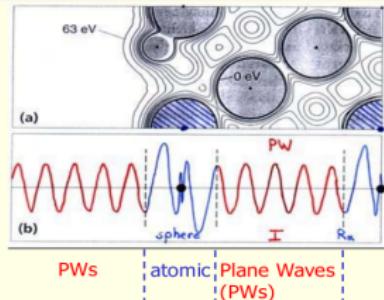
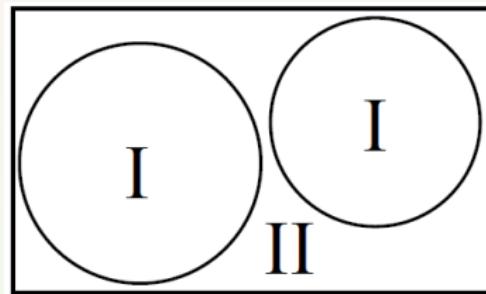


Figure: Partitioning of the unit cell into atomic spheres(I) and an interstitial region(II)

$$\varphi(\vec{k}_j, \vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp[i\vec{k}_j \cdot \vec{r}], & |\vec{r} - \vec{r}_s| > R_{\text{MT}}^s \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_s}), & |\vec{r} - \vec{r}_s| \leq R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

空间两部分函数在球面上的衔接

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

根据 Huygens 原理: 平面波可以在各个原子球中心用球面波展开:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(|\vec{k}|r) Y_{lm}^*(\hat{\vec{k}}) Y_{lm}(\hat{\vec{r}})$$

其中 $j_l(|\vec{k}|r)$ 是 l -阶球 Bessel 函数, $\hat{\vec{k}}$ 和 $\hat{\vec{r}}$ 分别是矢量 \vec{k} 和 \vec{r} 与直角坐标 z -轴的夹角 θ 和 φ

要求空间中不同区域函数在球面上连续, 可调参数 $A_{lm}^{\vec{k}}$ 可为下式确定

$$A_{lm}^{\vec{k}} = 4\pi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_s} i^l Y_{lm}^*(\hat{\vec{k}}) j_l(|\vec{k}|R_{MT}^s) / u_l(R_{MT}^s, E)$$

APW 的问题: 球面参数 $A_{lm}^{\vec{k}}$ 对能量 E 依赖, 由此构造的久期方程是非线性的

LAPW 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

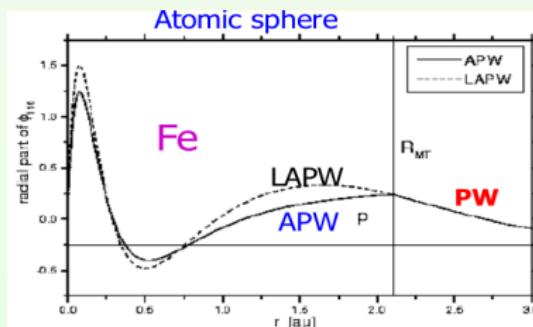
APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

O. K. Andersen 提出 LAPW 方法^[12]: 将 $u_l(r, E)$ 在某一合适的 E_l 值附近对 E 的一阶微商 $\frac{du_l(r, E)}{dE} \Big|_{E_l} \equiv \dot{u}_l(r, E_l)$

代入 APW 基函数中可得 LAPW 方法的基函数:

$$\varphi(\vec{k}_j, \vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp[i\vec{k}_j \cdot \vec{r}], & |\vec{r} - \vec{r}_s| > R_{MT}^s \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}_j} u_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E_l) + B_{lm}^{\vec{k}_j} \dot{u}_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E_l)] Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_s}), & |\vec{r} - \vec{r}_s| \leq R_{MT}^s \end{cases}$$

根据基函数在 MT 球面上连续到一阶, 确定系数 $A_{lm}^{\vec{k}}$, $B_{lm}^{\vec{k}}$ 的值。



semi-core 与 Ghost-band

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

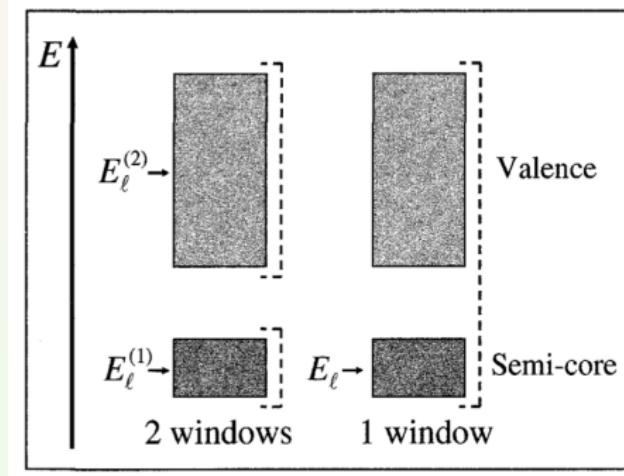
附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

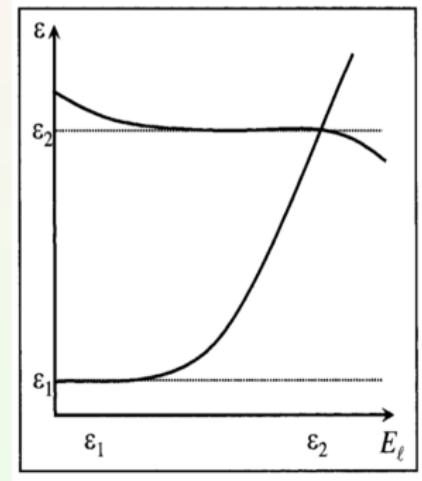
附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法



(a) Windows with a semi-core state



(b) Variation of a semi-core
and a valence band with E_ℓ

LO 基函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

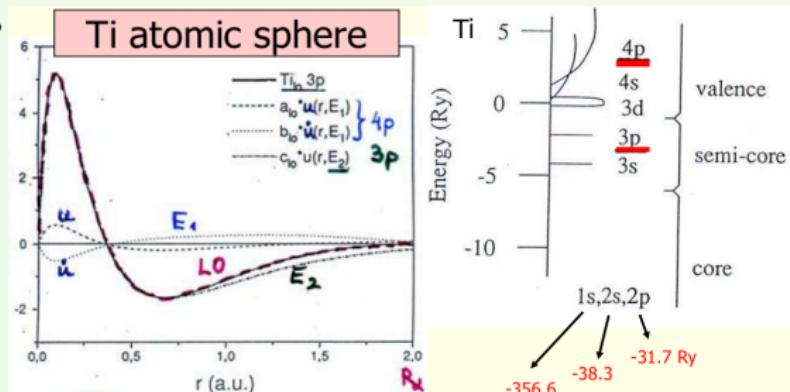
附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

为提高 LAPW 方法的变分自由度，在同一能量范围处理半芯态（接近价态的能量较高的芯态）和价态，可添加与 \vec{k} 无关的基函数，称为局域轨道 (local orbitals, LO) 或 LO 基函数：

$$\phi_{lm}^{\text{LO}}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{r}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ 0 & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

类似地，根据 $\phi_{lm}^{\text{LO}}(\vec{r})$ 在 MT 球面上的数值为零、一阶导数为零，并且 $\phi_{lm}^{\text{LO}}(\vec{r})$ 在 MT 球内归一化的要求，可以确定系数 A_{lm} , B_{lm} , C_{lm} 的值。



APW+lo 基函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

Sjöstedt 等发现上述 LAPW 方法并非是 APW 方法线性化的最有效方法。采用指定能量参数 E_l 的 APW 形式的径向波函数，外加 APW 型局域轨道 (local orbit, lo) 基函数，是更有效的方案，称为 APW+lo 方法^[24]。

$$\varphi(\vec{k}_j, \vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}_j} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ \Omega^{-1/2} \exp(i \vec{k}_j \cdot \vec{r}) & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

$$\phi_{lm}^{\text{lo}}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ 0 & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

APW+lo 基函数式形式上与标准 LAPW 基函数式形式非常相似，但 APW+lo 基函数是平滑且一阶可微的，在 MT 球面上有动能对 Hamiltonian 的贡献需要计算。计算表明，采用 APW+lo 基组比标准 LAPW 基组计算效率高。

全势的基本思想

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

全势 (Full Potential, FP) 是相对于赝势的概念，即**电子运动过程中感受到其它粒子作用的真实效果**。实际计算中，构造 LAPW 基组的 MT 势换成晶体势函数。一般地，在每个 MT 球内，势函数用球谐函数 (或者是满足晶体对称性) 展开，MT 球外的势函数用 Fourier 级数展开：

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{a,L} V_L^a(r) Y_L(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^a \\ \sum_{\vec{G}_n} V_I(\vec{G}_n) e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in \text{II} \end{cases}$$

这里 $L \equiv l, m$, \vec{G}_n 为倒格矢, $Y_L(\hat{\vec{r}})$ 是球谐函数, II 为原子间区
域。

- 在 MT 球内靠近原子核，势能具有原子型势能特征
- 在 MT 球外，要满足 Bloch 函数边界条件特征。
- 在 MT 球内外的势能表象不同，同样要求势能在 MT 球表面
连续。

全势的基本思想



Figure: From Muffin-tin Potential to Full Potential

Jun_Jiang

基于 DFT 的第一原理计算方法简介

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

全势的基本思想

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

由此得到晶体的势函数为^[18]

$$V(\vec{r}) = V_{MT}(\vec{r}) + V_{WMT}(\vec{r}) + V_{NS}(\vec{r})$$

- $V_{MT}(\vec{r})$ 是简单的 MT 势 (包括 MT 球内球对称部分和 MT 球外常数势)
- $V_{WMT}(\vec{r})$ 表示 MT 球外势能 Fourier 展开对 MT 常数势的偏
离, 仅在 MT 球外非零, 球内为零
- $V_{NS}(\vec{r})$ 是势能在 MT 球内对球对称性的偏离, 只在 MT 球内
有非零值

为求得交换-相关势 V_{XC} , 将电荷密度也采用类似的形式展开。

全势方法在 \vec{k} 空间中的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

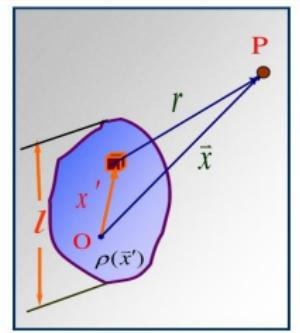
附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

根据电动力学定理:

如果球 S 内的电荷密度分布 $\rho(\vec{r})$, 在球外某点 \vec{r} 产生的势是由电
荷密度的多极矩确定:



$$V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{\vec{r}})}{r^{l+1}}$$

其中多极矩 q_{lm} 由下式计算

$$q_{lm} = \int_S Y_{lm}^*(\hat{\vec{r}}) r^l \rho(\vec{r}) d^3r$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

Weiner 提出全势计算的实现方法^[22]:

- 将 MT 球外的电荷密度 $\rho_I(\vec{r})$ 扩展到球内

$$\rho_I(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \rho_I(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_s} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)}$$

这部分电荷在每个球内的多极矩展开 $q_{lm}^{s,PW}$

$$q_{lm}^{s,PW} = \frac{\sqrt{4\pi}}{3} R_{MT}^s {}_3\rho_I^{(\vec{K}=0)} \delta_{l0} + \sum_{\vec{K} \neq 0} 4\pi i^l \rho_I(\vec{K}) R_{MT}^s {}^{l+3} \\ \times \frac{j_{l+1}(|\vec{K}| R_{MT}^s)}{\vec{K} \cdot \vec{R}_{MT}^s} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_s} Y_{lm}^*(\hat{\vec{K}})$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 根据 MT 球内的电荷密度分布, 电子密度 $\rho_s(\vec{r})$ 在正空间分
布的多极矩 $q_{lm}^{s,MT}$

$$q_{lm}^{s,MT} = \int_0^{R_{MT}^s} Y_{lm}^*(\hat{\vec{r}}) r^l \rho_s(\vec{r}) d^3r$$

由此得到在 MT 球内, 真实电荷密度多极展开多极矩与延伸
到球内的平面波电荷多极矩之差

$$\delta q_{lm}^{s,MT} = q_{lm}^{s,MT} - q_{lm}^{s,PW}$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 构造赝电荷密度 $\tilde{\rho}(\vec{r})$, 要求 $\tilde{\rho}(\vec{r})$ 在空间分布平缓, 其多级矩 $\tilde{q}_{lm}^{s,MT}$ 即为 δq_{MT}^s , 由此得到赝电荷密度的 Fourier 变换为

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_s(\vec{K}) = & \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{lm,s} (-i)^l \left\{ \frac{(-1)^n \tilde{q}_{lm}^{s,MT}}{2^n n! a_n R_{MT}^{s,2l+2n+3}} \frac{(2l+2n+3)!!}{(2l+1)!!} \right\} \\ & \times \left\{ (-1)^n 2^n n! a_n R_{MT}^{s,l+2n+3} \frac{j_{l+n+1}(|\vec{K}| R_{MT}^s)}{(\vec{K} \cdot \vec{R}_{MT}^s)^{n+1}} \right\} \\ & \times e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_s} Y_{lm}^*(\hat{\vec{K}})\end{aligned}$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 在 \vec{k} 空间内, 用平面波电荷密度 $\rho_I(\vec{K})$ 叠加 MT 球内赝电荷密度 $\tilde{\rho}_s(\vec{K})$:

$$\tilde{\rho}(\vec{K}) = \tilde{\rho}_s(\vec{K}) + \rho_I(\vec{K})$$

这样构造的赝电荷密度, 在 MT 球外产生的势与真实电荷密度分布产生的势相等: 根据 Coulomb 定理计算得到 Coulomb 势在间隙区的表达式 $V_I(\vec{K})$ (Poisson 方程)

$$V_I(\vec{K}) = \frac{4\pi\tilde{\rho}(\vec{K})}{|\vec{K}|^2}$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录
4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 在 MT 球面内, 根据真实的电荷密度分布 $\rho_s(\vec{r})$ 和球面上的电势值 (球形 Dirichlet 边值条件), 计算 MT 球内电子的 Coulomb 势 $V_s(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
 V_s(\vec{r}) = & \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) \left[\frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^l + 1} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_{lm}(\vec{r}') \right. \right. \\
 & + r^l \int_r^{R_{MT}^s} dr' (r')^{1-l} \rho_{lm}(\vec{r}') \Big\} \\
 & + \left(\frac{r}{R_{MT}^s} \right)^l 4\pi i^l \\
 & \times \sum_{K \neq 0} \frac{4\pi}{|K|^2} \tilde{\rho}_I(K) Y_{lm}^*(K) \frac{\vec{K} \cdot \vec{R}_{MT}^s j_{l-1}(|K|R_{MT}^s)}{2l+1} \Big]
 \end{aligned}$$

总能量的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

Weinert 等利用核 Coulomb 势的发散项与电子动能-势能项发散项
解析抵消属性, 提出新的总能量计算方法^[23]: 根据 DFT, 体系总
能量分解为

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

其中 $U[\rho]$ 包含全部(经典)电荷相互作用:

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \left[\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - 2 \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r})d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right]$$

这里 Z_{α} 是位于 R_{α} 的核电荷

总能量的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

记经典 Coulomb 势

$$V_c(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|}$$

定义广义的 Madelung 势

$$V_M(\gamma_{\nu}) = \int \frac{\rho(\vec{r}) d\vec{r}}{|\vec{r} - \vec{\gamma}_{\nu}|} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - \gamma_{\nu}|}$$

注意: 位于 γ_{ν} 的 Madelung 势是晶体中除该点核电荷 Z_{ν} 之外，所
有其他电荷在该点产生电势之和

如果体积为 Ω 的晶体包含 N 个原胞，则 U 表示为

$$U = \frac{N}{2} \left[\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_{\nu} Z_{\nu} V_M(\vec{\gamma}_{\nu}) \right]$$

其中对 ν 的求和遍历原胞中所有的核位置 γ_{ν}

总能量的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

假设已知晶体中全部电荷产生 Coulomb 势，并设原点 γ_ν 半径为 R_ν 的球面上的球平均势是 $S_0(R_\nu)$ ，则除了球面上除核电荷 Z_ν 外的平均势为

$$S(R_\nu) = S_0(R_\nu) + Z_\nu/R_\nu$$

根据球形 Dirichlet 边值条件， γ_ν 处的 Coulomb 势，可由球内电荷密度分布 $\rho(\vec{r})$ 和 $S(R_\nu)$ 确定。

球内的电荷密度用球谐函数展开

$$\rho(\vec{r}_\nu) = \sum_{lm} \rho_{lm}(r_\nu) Y_{lm}(\hat{\vec{r}}_\nu)$$

并记球内电子电荷为 Q_ν ，由此可得

$$\begin{aligned} V_M(\gamma_\nu) &= \frac{1}{R_\nu} [R_\nu S_0(R_\nu) + Z_\nu - Q_\nu] + \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\nu} dr r \rho_{00}(r_\nu) \\ &= \frac{1}{R_\nu} [R_\nu S_0(R_\nu) + Z_\nu - Q_\nu] + \left\langle \frac{1}{r} \rho(\vec{r}) \right\rangle_\nu \end{aligned}$$

总能量的计算

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

原胞内的电子动能为

$$T_s[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_i \varepsilon_i - \int_{\Omega} V_c(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int_{\Omega} \mu_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

由此可得 WS 原胞内的总能量的表达式

$$\begin{aligned} E_T &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \underline{\rho(\vec{r})} [\underline{V_c(\vec{r})} + 2\mu_{XC}(\vec{r})] d\vec{r} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \underline{Z_{\nu} V_M(\vec{r}_{\nu})} + E_{XC}[\rho] \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \left(\underline{\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r}} + \underline{\sum_{\nu} Z_{\nu} \left\langle \frac{1}{r} \rho(\vec{r}) \right\rangle_{\nu}} \right) - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \mu_{XC}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \underline{\frac{Z_{\nu}}{R_{\nu}} [R_{\nu} S_0(R_{\nu}) + Z_{\nu} - Q_{\nu}]} + E_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

这里 $V_c(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|}$, μ_{XC} 为交换-相关势。

原子核位置能量奇点排除

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

核吸引势和 Coulomb 势在原子核位置都存在奇点，单独求和，总能量是发散的。

为排除奇点，将 Coulomb 势能和电荷密度在各原子核附近用球谐函数展开，在原子核附近，有

$$\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r} + Z_\nu \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\nu} dr r^2 \frac{\rho_{00}(r)}{r}$$

$$= \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\nu} dr r^2 \rho_{00}(\vec{r}) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} V_{00}(r) + \frac{Z_\nu}{r} \right) + \sum_{lm>0} \int_0^{R_{nu}} dr r^2 \rho_{lm}(r) V_{lm}(r)$$

Coulomb 势的奇点只出现在 $V_{00}(r)$ 中，将 $V_{00}(r)$ 写成核的点电荷势与源于电子的平缓的势 $\hat{V}_{00}(r)$ 两部分之和：

$$V_{00}(r) = -\sqrt{4\pi} \frac{Z_\nu}{r} + \hat{V}_{00}(r)$$

可以看出 Coulomb 势的奇点被消去了。

有必要指出的是，这种方式可以将总能量中的奇点排除，但是**单独每一项在原子核位置仍然是发散的**。

LDA 近似下的总能量表达式

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

- 间隙区的电荷密度用平面波展开: $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$
- 在 MT 球内, 电荷密度用球谐函数展开, 在动量空间中的展
开形式为: $\bar{\rho}_{lm}(r_\nu) = 4\pi i^l \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_\nu} j_l(\vec{G} \cdot \vec{r}_\nu) Y_{lm}^*(\vec{G})$

LDA 近似下,

$$E_{XC}[\rho] \approx \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\vec{r}) d\vec{r}$$

因此 WS 原胞内的晶体总能量可以写成:

$$\begin{aligned} E = & \sum_i \varepsilon_i - \Omega \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \tilde{V}^*(\vec{G}) - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \frac{Z_\nu}{R_\nu} [Z_\nu - Q_\nu + R_\nu S_0(R_\nu)] \\ & - \sum_{\nu} \sum_{lm} \int_0^{R_\nu} dr r^2 \left[\rho_{lm}(r_\nu) \left(\tilde{V}_{lm}^*(r_\nu) + \frac{\sqrt{4\pi}}{2r_\nu} Z_\nu \delta_{l0} \right) - \bar{\rho}_{lm}(\vec{r}_\nu) \bar{V}_{lm}^*(\vec{r}_\nu) \right] \end{aligned}$$

这里 $\tilde{V}(\vec{r})$ 和 $\bar{V}_{lm}(\vec{r})$ 根据都按下式计算:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \frac{1}{2} V_c(\vec{r}) - \varepsilon_{XC}(\vec{r}) + \mu_{XC}(\vec{r})$$

MTO 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

MTO (Muffin-tin Orbital) 方法是 Andersen 于 1971 年提出的局域
缀加基函数方案^[26]。目的: 用最小基组方法解析电子结构
MTO 的特点

- 物理图像: 和 APW 方法类似, 要求基函数在 MT 球内、外分
区域表示, 并且在球面上连续
- 数学形式: 基函数是最小优化基组

1 MT 球内基函数是 MT 球的散射分波

$$\psi_l(\varepsilon, \vec{r}) = i^l r^{-1} \phi_l(\varepsilon, \vec{r}) Y_L(\hat{\vec{r}})$$

- 2 根据散射理论, MT 球外波函数渐近行为近似是平面波
叠加球面波, 球面波用 Neumann 函数展开, 渐近波函数
表示为 $\psi_l(\varepsilon, \vec{r}) \propto j_l(q_0 r) - \tan(\eta_l(\varepsilon)) n_l(q_0 r)$
- 3 鉴于 Bessel 函数会发散, 当 $\varepsilon < 0$, Neumann 函数 n_l
用 Hankel 函数 $h_l = j_l + i n_l$ 替换, 确保正确的渐近行为
只有 ε 对应体系本征值时, 函数在 MT 球面上连续

MTO 方法的基函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方
法
MTO 与
LMTO 方
法

上述单重散射模型给出的 MTO 函数不适宜作为 MTO 基函数，
Andersen 根据多重散射理论重构了基函数

$$X_L^{\text{MTO}}(\varepsilon, q_0, \vec{r}) = i^l Y_L(\hat{\vec{r}}) \begin{cases} \psi_l(\varepsilon, r) + q_0 \cot(\eta_l(\varepsilon)) j_l(q_0 r) & r \leq S \\ q_0 n_l(q_0 r) & r > S \end{cases}$$

Andersen 构造的 MTO 基函数的特点

- MT 球外部分函数形式简单
- MTO 内的函数包含来自其他散射函数的贡献 (j_l 部分)

根据多重散射理论，球面波函数延伸到 MT 球外部分，可用球 Bessel 函数展开表示

$$n_L(q_0, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{L'L''}^L n_{L''}^*(q_0, \vec{R} - \vec{R}') j_{L'}(q_0, \vec{r} - \vec{R}')$$

其中 $C_{L'L''}^L$ 是 Gaunt 系数

这里参数 (衰减常数) q_0 由 $q_0^2 = \varepsilon - V_0$ 确定

MTO 方法的基函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

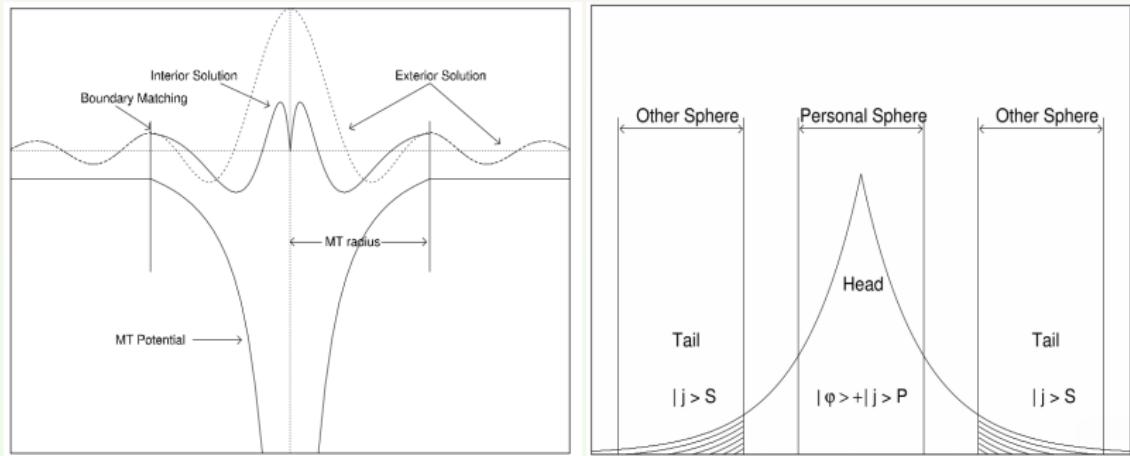


Figure: The radial function of MTO expressed in different region.

MTO-ASA

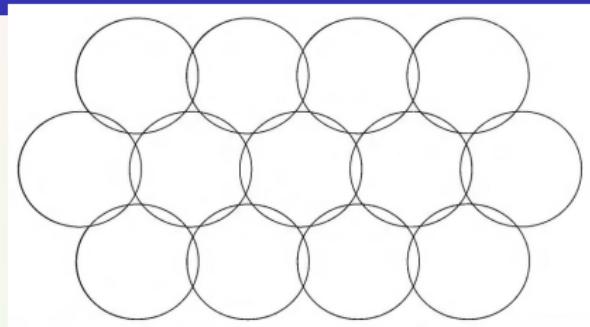


Figure: Atomic sphere approximation (ASA) in which the MT spheres are chosen to have the same volume as the Wigner-Seitz cell, which leads to overlapping spheres.

当 $q_0 = 0$ 时，构成最简单的 MTO 基函数

$$\chi_L^{\text{MTO}}(\varepsilon, 0, \vec{r}) = i^l Y_l(\hat{\vec{r}}) \psi_l(\varepsilon, S) \begin{cases} \frac{\psi_l(\varepsilon, r)}{\psi_l(\varepsilon, S)} - \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{2l + l} \left(\frac{r}{S}\right)^l & r \leq S \\ + \frac{l - D_l(\varepsilon)}{2l + 1} \left(\frac{S}{r}\right)^{l+1} & r > S \end{cases}$$

正则能带基函数

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

$D_l(\varepsilon)$ 是径向分波 $\psi_l(\varepsilon, r)$ 在球面 $r = S$ 位置的对数导数
考虑平移周期性,

$$\chi_{L,\vec{k}}^{\text{MTO}}(\varepsilon, 0, \vec{r}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \chi_L^{\text{MTO}}(\varepsilon, 0, \vec{r})$$

MT 球内的 MTO-ASA 的基函数为

$$\begin{aligned} \chi_{L,\vec{k}}^{\text{MTO}}(\varepsilon, 0, \vec{r}) &= \underline{\psi_l(\varepsilon, r) i^l Y_L(\hat{r})} - \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{2l + l} \psi_l(\varepsilon, S) \left(\frac{r}{S}\right)^l i^l Y_L(\hat{r}) \\ &\quad + \frac{l - D_l(\varepsilon)}{2l + 1} \psi_l(\varepsilon, S) \sum_{L'} \left(\frac{r}{S}\right)^{l'} \frac{1}{2(2l' + 1)} i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) S_{LL'}(\vec{k}) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} S_{LL'}(\vec{k}) &= 2(2l + 1) \frac{[D_l(\varepsilon) + l + 1]}{[D_l(\varepsilon) - l]} \\ &= g_{l'm',lm} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[\frac{S}{|\vec{T}|} \right]^{l''+1} [\sqrt{4\pi} i^{l''} Y_{L''}(\hat{\vec{T}})]^* \end{aligned}$$

正则能带

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

$\psi_l(\varepsilon, r) i^l Y_L(\hat{r})$ 是 MT 球内满足原子分波函数的形式

- 在 MT 球内来自其他原子尾部贡献部分

$$\frac{l - D_l(\varepsilon)}{2l + 1} \psi_l(\varepsilon, S) \sum_{L'} \left(\frac{r}{S}\right)^{l'} \frac{1}{2(2l' + 1)} i^{l'} Y_{L'}(\hat{r}) S_{LL'}(\vec{k})$$

- 在 MT 球内非物理贡献部分

$$\frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{2l + l} \psi_l(\varepsilon, S) \left(\frac{r}{S}\right)^l i^l Y_L(\hat{r})$$

这两部分相互抵消，由此得到 MTO 中的 KKR-型方程

$$\det[S_{LL'}(\vec{k}) - P_l(\varepsilon) \delta_{LL'}] = 0$$

这里 $P_l(\varepsilon)$ 是“势函数”

$$P_l(\varepsilon) = 2(2l + 1) \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{D_\varepsilon - l}$$

作变换 $S_{LL'}(\vec{k}) \xrightarrow{T_u} S_{lm, lm'}(\vec{k})$ ，由此确定的 $\varepsilon_l(\vec{k})$ 即正则能带

MTO 轨道的“尾部抵消”

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 厚势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

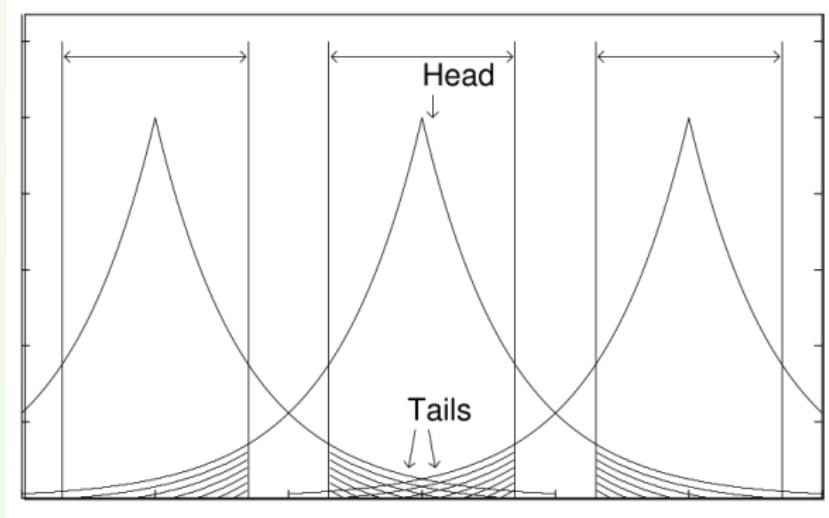


Figure: The wavefunction in the sphere at the origin is the sum of the “head function” in that sphere plus the tails from neighboring spheres. The schematic illustration of the “tail cancellation” of the MTO.

LMTO 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

与 LAPW 方法类似，在给定能量 ε_v 和衰减常数 q_0 附近，LMTO 的基函数球内部分用函数 $\psi(\varepsilon_v, r)$ 及其对能量导数 $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$ 表示
LMTO 与 MTO 基函数的区别

- 球内部分的 $\psi(\varepsilon, r)$ 是主要部分：由 $\psi(\varepsilon_v, r)$ 和 $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$ 线性组合
- 球内来自其它 MT 球的函数尾部贡献被 $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$ 的线性组合替代

由此根据物理直觉，可以把 LMTO 基函数的形式表示成

$$\chi_L^{\text{LMTO}}(\varepsilon, q_0, \vec{r}) = i^l Y_l(\hat{\vec{r}}) \begin{cases} \psi_l(\varepsilon, r) - q_0 \cot(\eta_l(\varepsilon)) J_l(q_0 r) & r \leq S \\ q_0 N_l(q_0 r) & r > S \end{cases}$$

实际应用中，选定函数 J_l 和 N_l 与球 Bessel 函数 j_l 和 Neumann 函数 n_l 相似

LMTO 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质势
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

根据物理边界要求，在 MT 球内，基函数 χ_L^{LMTO} 对能量 ε 的导数在 $\varepsilon = \varepsilon_v$ 为 0 可确定 J_l

$$J_l(q_0 r) = -\frac{\dot{\psi}_l(\varepsilon_v, r)}{q_0 \frac{d}{d\varepsilon} \cot(\eta_l(\varepsilon_v))}, \quad r \leq S$$

N_L 的定义与 Neumann 函数相似，在极限条件 $n_l \rightarrow N_l$, $j_l \rightarrow J_l$, 其它 MT 球的函数尾巴满足多重散射展开方式

$$N_L(q_0, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L', L''} C_{L' L''}^L n_{L''}^*(q_0, \vec{R} - \vec{R}') J_{L'}(q_0, \vec{r} - \vec{R}'), \quad r > S$$

由此得到的能量无关的 LMTO 基函数满足

- 在 MT 球内函数由 ψ 和 $\dot{\psi}$ 的线性组合
- MT 球内函数光滑延伸到 MT 外，并能与其余 MT 球函数能
量导数 $\dot{\psi}$ 光滑连续

LMTO 方法

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

对于周期体系, 取 $q_0 = 0$, LMTO 方法的基函数可以表示为

$$\chi_{L,\vec{k}}^{\text{LMTO}}(\vec{r}) = \frac{\psi_{l-}(\vec{r})}{\psi_{l-}(S)} - \frac{1}{\psi_{l+}(S)} \sum_{L'} \psi_{L'+}(\vec{r}) \frac{1}{2(2l'+1)} S_{LL'}(\vec{k})$$

这里 $\psi_{l-}(r) \equiv \psi_l(D = -l - 1, r)$, $(r/S)^l \rightarrow \psi_{l+}(r) \equiv \psi_l(D = l, \varepsilon)$

$$\psi(D, r) = \psi(r) + \omega(D)\dot{\psi}(r)$$

这里

$$\omega(D) = -\frac{\psi(S)D - D(\psi)}{\dot{\psi}(S)D - D(\dot{\psi})}$$

这里 $D(\psi)$ 和 $D(\dot{\psi})$ 分别是 ψ 和 $\dot{\psi}$ 的对数导数
由此定义的 LMTO 基函数

- 对能量 ε_v 依赖到一阶
- 径向函数在 MT 球外的尾巴抵消保持到计算所需要的最低阶

固体计算方法总结

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

Pseudo-Potential (PP)

$$\text{PAW} \quad \Psi_i^{PAW}(\vec{r}) = \tilde{\Psi}_i(\vec{r}) + \sum_j [\phi_j(\vec{r}) - \tilde{\phi}_j(\vec{r})] \langle \tilde{p}_{i,j}(r) | \tilde{\Psi}_i(\vec{r}) \rangle$$

Ultra-Soft PP

$$\Delta Q = \int_0^{R_{el}} [\phi_{l,m}(r) \phi_{l,m}(r) - \phi_{l,m}^{PS}(r) \phi_{l,m}^{PS}(r)] r^2 dr$$

$$\chi_{l,m}^{PS}(\vec{r}) = \left[\epsilon_l - \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{loc}(\vec{r}) \right) \right] \phi_{l,m}^{PS}(\vec{r})$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j^{PS} \rangle \quad |\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{jj} | \chi_j^{PS} \rangle$$

Norm-Conserving PP

$$\int_0^{R_{el}} \phi_{l,m}(r) \phi_{l,m}(r) r^2 dr = \int_0^{R_{el}} \phi_{l,m}^{PS}(r) \phi_{l,m}^{PS}(r) r^2 dr$$

$$\chi_{l,m}^{PS}(\vec{r}) = \left[\epsilon_l - \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{loc}(\vec{r}) \right) \right] \phi_{l,m}^{PS}(\vec{r})$$

$$\delta V_{NL}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \frac{|\chi_{lm}^{PS}\rangle \langle \chi_{lm}^{PS}|}{\langle \chi_{lm}^{PS} | \phi_{lm}^{PS} \rangle}$$

Model Pseudo-Potential

$$\text{OPW} \quad \Phi_{\vec{q}}^{OPW}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_c \langle \phi_c | \vec{q} \rangle \phi_c(\vec{r}) \right\}$$

Plane-Wave

$$\Phi_{\vec{q}}^{PW}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Full-Potential (FP)

$$\text{LAPW} \quad \Phi_q^{LAPW}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\alpha,l,m} [A_{\alpha,lm}^q u_l^\alpha(\epsilon_l^0, r) + B_{\alpha,lm}^q \dot{u}_l^\alpha(\epsilon_l^0, r)] Y_{l,m}(\hat{r}) & r \leq R_{MT}^\alpha \\ e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} & r > R_{MT}^\alpha \end{cases}$$

$$\text{APW} \quad \Phi_{\vec{q}}^{APW}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\alpha,l,m} A_{\alpha,lm}^{\vec{q}} u_l^\alpha(\epsilon_l, r) Y_{l,m}(\hat{r}) & r \leq R_{MT}^\alpha \\ e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} & r > R_{MT}^\alpha \end{cases}$$

基于 DFT 的
第一原理计算
方法简介

Jun_Jiang

附录 1: 方程
迭代求解与函
数优化

附录 2: 矩阵
直接对角化与
迭代对角化

附录 3: 质量
Data set 的
生成

附录 4: 四面
体积分方案的
各类权重公式

附录
5: APW 方法
与 MTO 方
法

APW 与
LAPW 方法
MTO 与
LMTO 方法

谢谢大家！