



WIEN2k 软件的基础理论与实现

WIEN2k 软件的基础理论与实现

格致斯创 (北京) 科技有限公司

北京化工大学

2017. 08. 04-06

Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

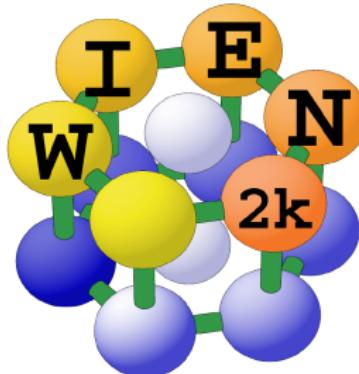
3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

WIEN2k 软件简介



WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

WIEN2k 是由奥地利维也纳技术大学 (Vienna University of Technology) 开发的高精度第一原理材料计算软件包^[1]。

<http://susy.theochem.tuwien.ac.at>

- 采用普适的全势 (Full-Potential, FP) 方法
对计算对象的化学环境依赖小
- LAPW 基组
兼备描述波函数邻近原子核和位于原子核间行为的能力
- 计算精度高，结果常作为理论计算的 Benchmark

Outline

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

量子力学的奠基人

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算



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 Mme CURIE H.A. LORENTZ P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. DE BROGLIE M. BORN N. BOHR
 M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A. EINSTEIN P. LANGEVIN C.H. GUYE C.T.R. WILSON O.W. RICHARDSON
 Absent : Sir W.H. BRAGG, H. DESLANDRES in E. VAN AERTEL

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)

中国的量子力学先驱: 王守竟



王守竟

Figure: 王守竟先生 (1902-1984)

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

中国的量子力学先驱: 王守竟

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

王守竟先生的工作

- 计算氢分子的电子结构

王守竟的博士论文 《新量子力学下的常态氢分子问题》

$$\Psi = C \{ \exp[Z(r_1 + p_2)/a] + \exp[Z(r_2 + p_1)/a] \}$$

其中 r_1, p_1 是第一个电子到两个原子核的距离, r_2, p_2 是第二个电子到两个原子核的距离, a 是 Bohr 半径

得到的数值结果 $Z = 1.666$, $E_0 = 86.6 \text{ kcal}$, $R_0 = 0.78 \text{ \AA}$

- 不对称陀螺 (不对称转动) 的能谱

不对称陀螺的能级公式 (“王氏公式”)

$$E = (hc8\pi)[A_j(j+1) + W]$$

Born-Oppenheimer 近似

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校正

物理性质的计
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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

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

粒子 i 的 Fock 算符

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

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

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

Thomas-Fermi 模型

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

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

- Thomas-Fermi 模型完全没有考虑电子的交换-相关作用

Thomas-Fermi-Dirac 模型

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{r} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

$$E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

■ 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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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)

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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]

- $E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r}$

其中 $F_{HK}[\rho] = \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{Min}} \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle$ 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)

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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 $V_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int w(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}$

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

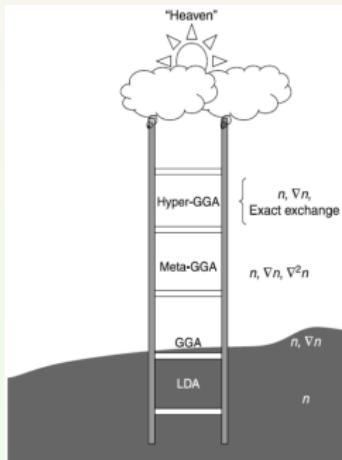
FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 密度是整体变量：电子自相互作用抵消不净

2 电子相关：简并和近简并基态能量的表示不合理

3 渐近行为：处理弱相互作用体系的误差大

Kohn-Sham 方程

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

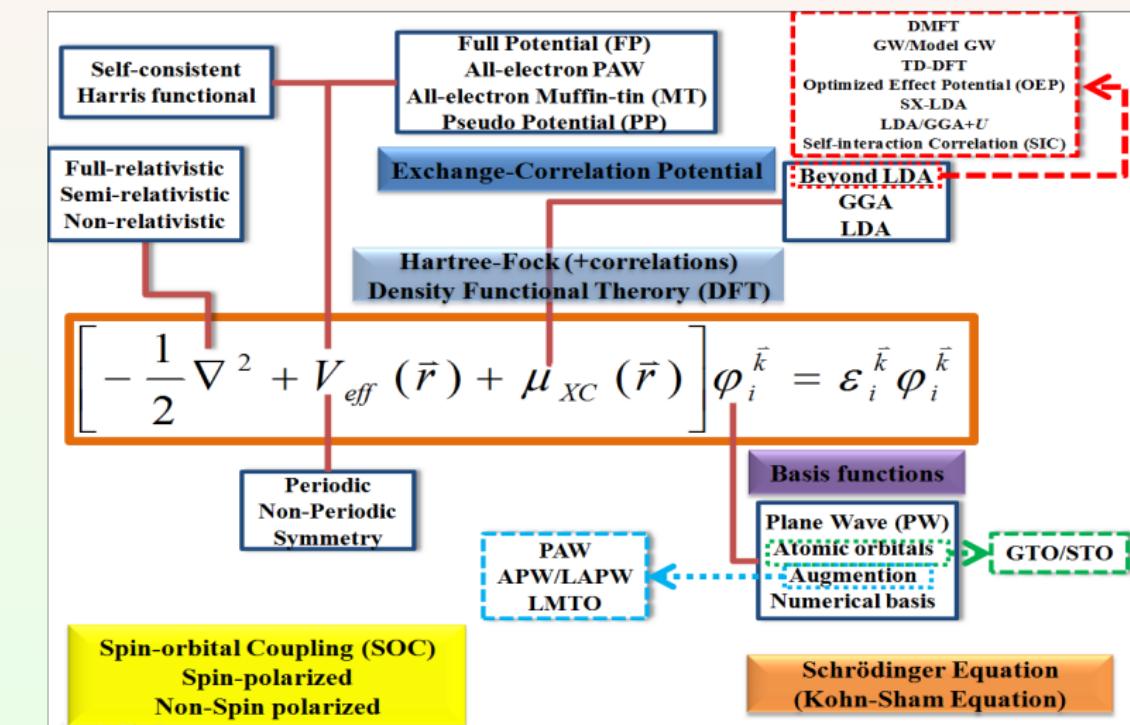


Figure: The Analysis of Kohn-Sham equation.

Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

固体能带理论

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 固体能带理论^[4] 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。

一维自由电子近似微扰

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

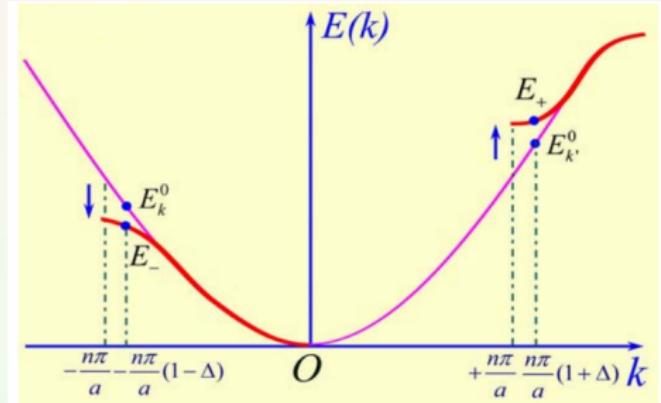
固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算



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

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

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

一维自由电子简并微扰

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

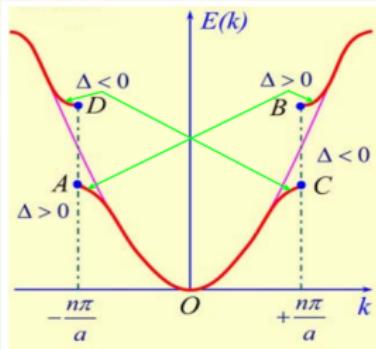
FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

固体能带理论



固体能带与赝势

LDA+U 与自
相互作用的校
正

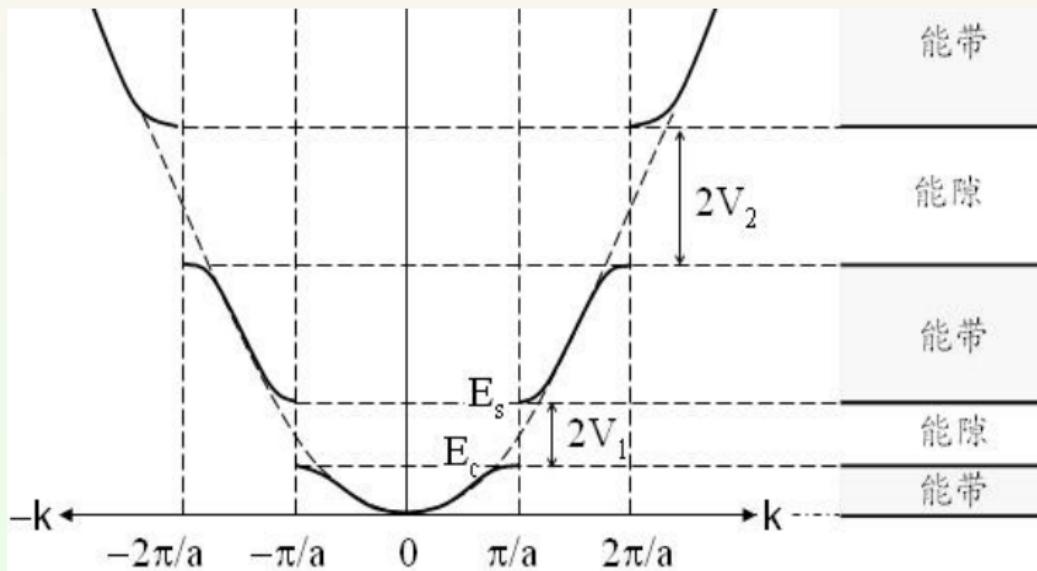


Figure: The Band-structure from free-electron gas.

固体能带理论

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

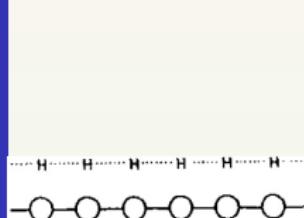
FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

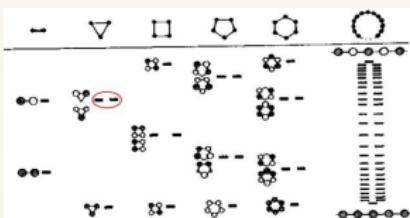
LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

从分子轨道到能带



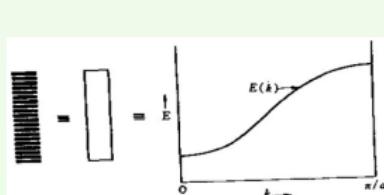
(a) 一维 H 原子链



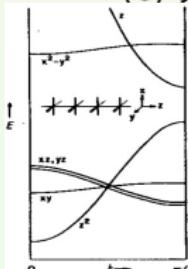
(b) H_n 分子轨道

$$\begin{aligned} k=0: \quad \psi_0 &= \sum_n e^{i k n} X_n = \sum_n X_n \\ &= X_0 + X_1 + X_2 + X_3 + \dots \\ k=\frac{\pi}{a}: \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} &= \sum_n e^{i k n} X_n = X_n = \sum_n (-1)^n X_n \\ &= X_0 - X_1 + X_2 - X_3 + \dots \end{aligned}$$

(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.

周期体系的波函数

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

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)。

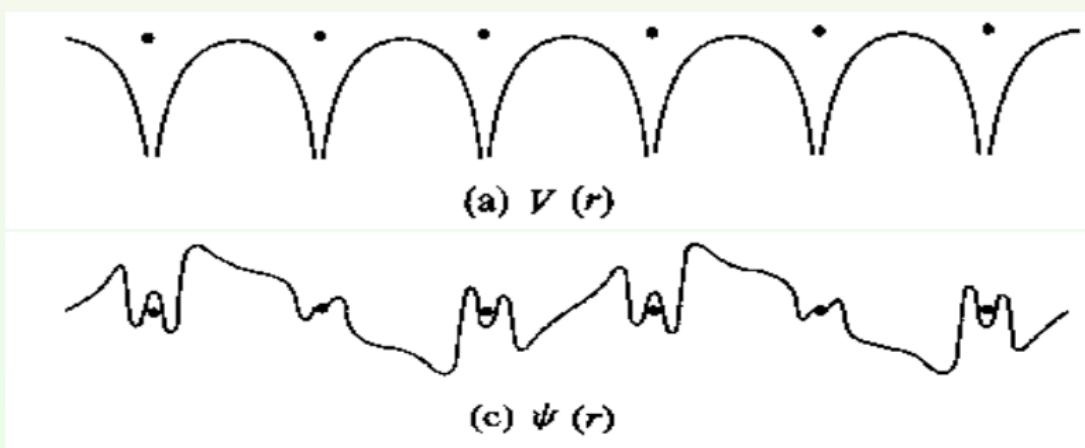


Figure: The periodic Potential and the wave functions in crystal.

固体能带计算方法

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

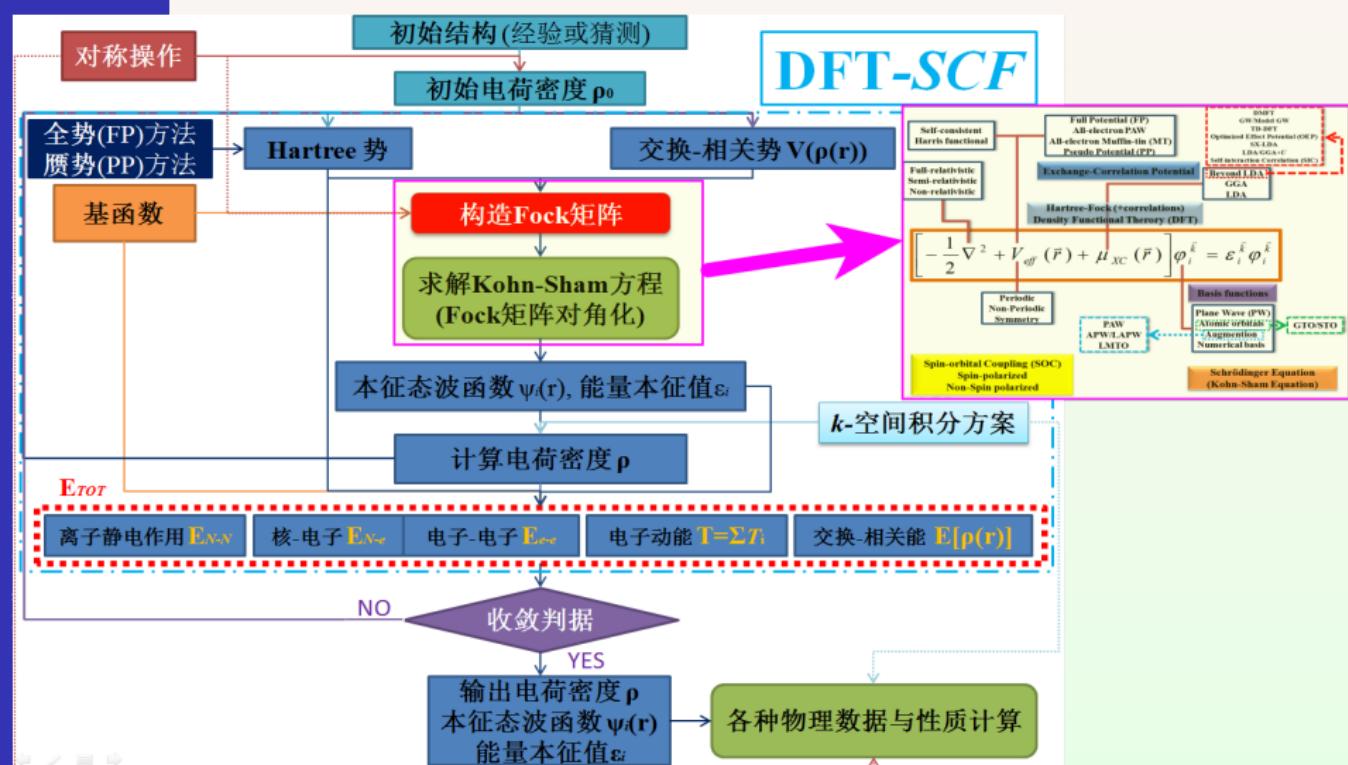
物理性质的计
算

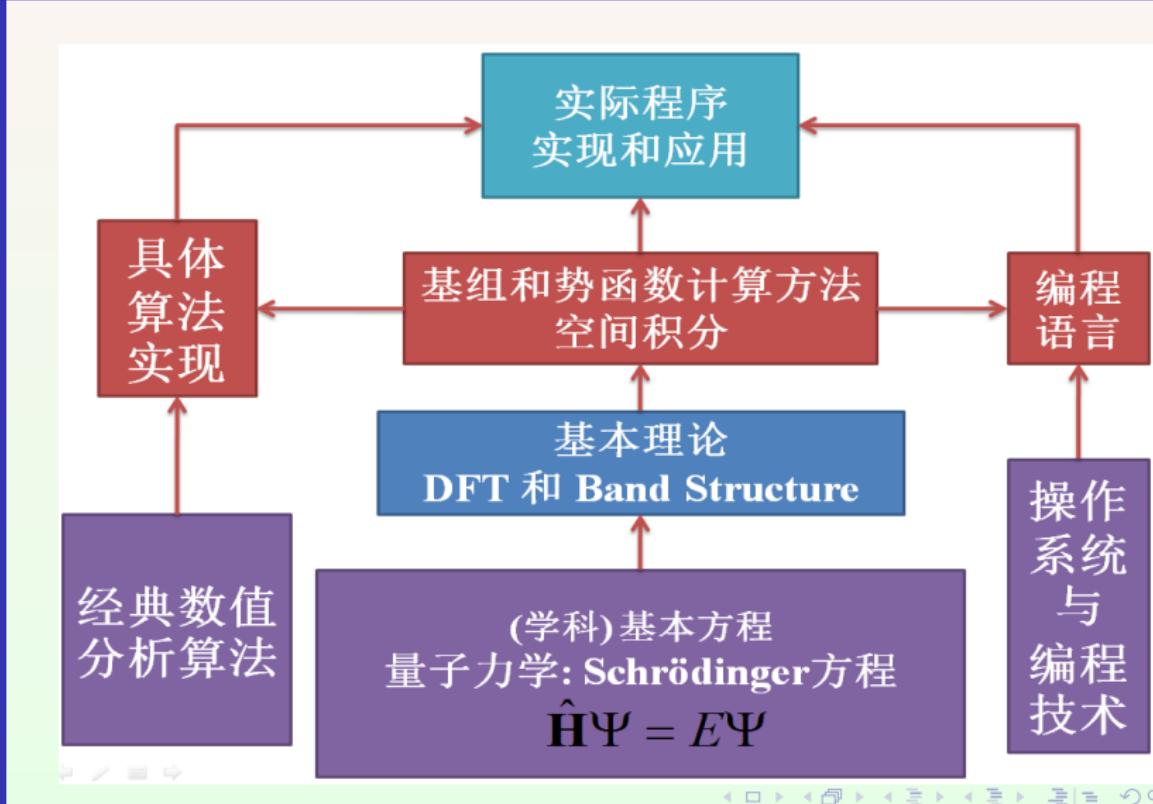
常用的计算方法

- 平面波方法
- 正交平面波 (The orthogonalized plane wave, OPW) 和赝势 (Pseudo-potential, PP) 方法^[5, 6, ?]
- 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^[8, 9]

各种方法的主要区别：所选的基函数类型不同

DFT-SCF





由 OPW 到赝势

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 完全平面波基组，只要少数的平面波基组就可以很好地描述波函数在原子间的行为，近核的电子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，可以减少平面波数目

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

并且势可以表示为 $V^{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V^R(\vec{r})$ ，其中排斥部分是

$$V^R(\vec{r}) = \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|$$

赝势方法

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW
方法

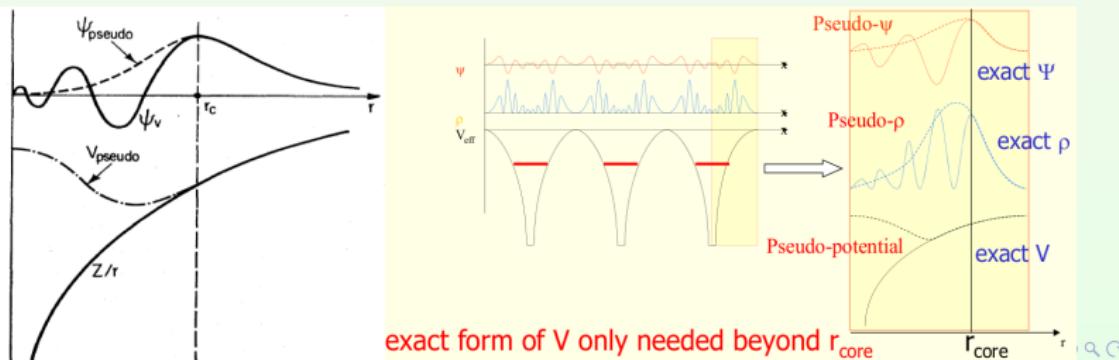
\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校正

物理性质的计算

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。

- 蕴势-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。
- 蕴势的构造并不唯一，考核构造赝势的两大指标：“柔软程度” (Soft) 与 “可移植性” (transferability)



Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

Muffin-tin 近似

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

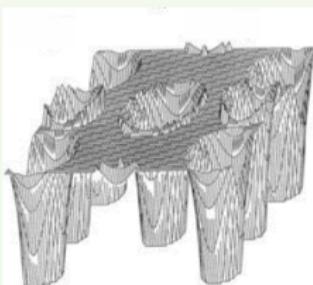
FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

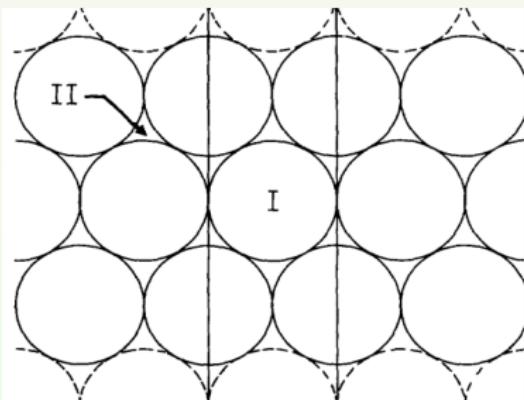
Muffin-tin 近似是 Johnson 采用 χ_α 方法计算分子体系的交换-相关时，引入多重散射 (Multiple scattering) 理论时提出的



Muffin tin approximation



(a) Muffin-tin Potential



(b) Division of the unit cell into spheres(I) and into interstitial region(II)

APW 方法和 LAPW 方法

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

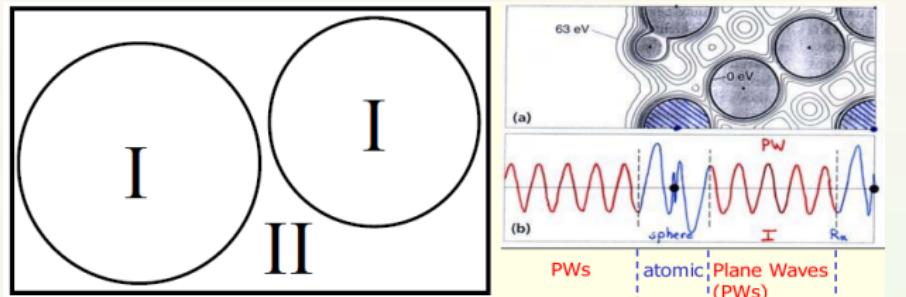


Figure: Partitioning of the unit cell into atomic spheres(I) and an interstitial region(II)

$$\varphi(\vec{k}_j, \vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp[i\vec{k}_j \cdot \vec{r}], & |\vec{r} - \vec{r}_s| > R_{\text{MT}}^s \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_s}), & |\vec{r} - \vec{r}_s| \leq R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

空间两部分函数在球面上的衔接

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

APW 方法和 LAPW 方法

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势 $\varphi(\vec{k}_j, \vec{r})$

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

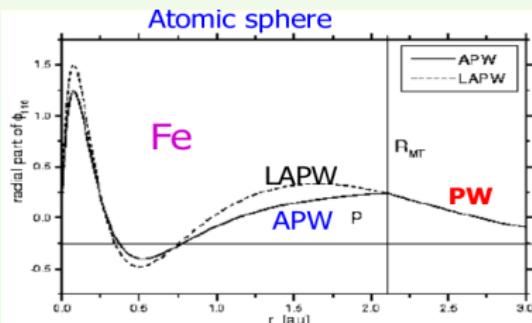
LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

O. K. Andersen 提出 LAPW 方法^[5]: 将 $u_l(r, E)$ 在某一合适的 E_l 值附近对 E 的一阶微商 $\left(\frac{du_l(r, E)}{dE} \right)_{E_l} \equiv \dot{u}_l(r, E_l)$ 代入 APW 基函数中可得 LAPW 方法的基函数:

$$= \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp[i\vec{k}_j \cdot \vec{r}], & |\vec{r} - \vec{r}_s| > R_{MT}^s \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}_j} u_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E_l) + B_{lm}^{\vec{k}_j} \dot{u}_l(|\vec{r} - \vec{r}_s|, E_l)] Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_s}), & |\vec{r} - \vec{r}_s| \leq R_{MT}^s \end{cases}$$

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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与 DFT

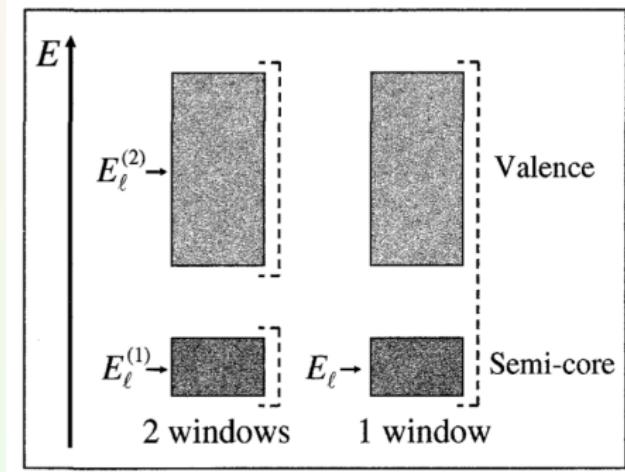
固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

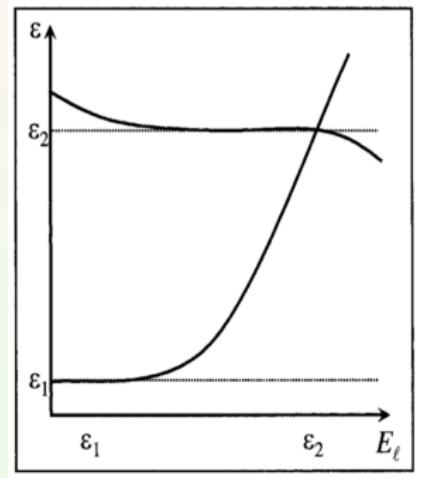
\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算



(a) Windows with a semi-core state



(b) Variation of a semi-core
and a valence band with E_ℓ

LO 基函数

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT 与 LO

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

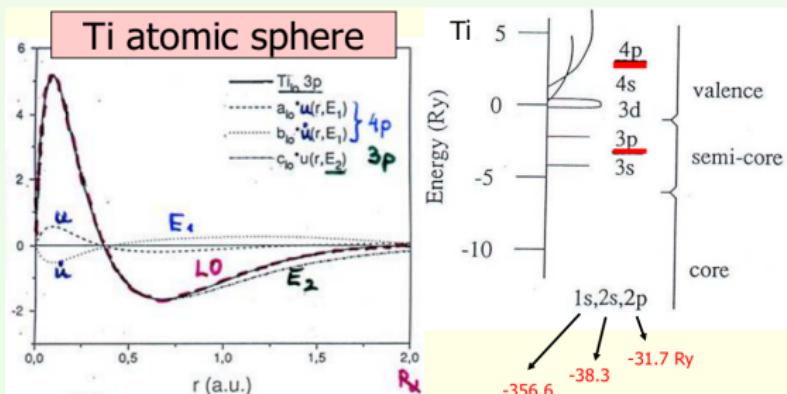
LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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：

$$\phi_{lm}^{\text{LO}}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ 0 & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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^[10]。

$$\varphi(\vec{k}_j, \vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}_j} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ \Omega^{-1/2} \exp(i \vec{k}_j \cdot \vec{r}) & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

$$\phi_{lm}^{\text{lo}}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{\vec{r}}) & r \leq R_{\text{MT}}^s \\ 0 & r > R_{\text{MT}}^s \end{cases}$$

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。

WIEN2k 程序中基函数的选择

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 对 s 态、 p 态价电子轨道用 LAPW 基组展开
- 对一般平面波基函数展开收敛缓慢的轨道 (如过渡金属的 $3d$ 态波函数) 或 MT 球半径特别小的体系用 APW+lo 基组展开
- 对半芯层轨道用 LAPW-LO 基组展开

这样搭配选择基组，可以同时较好地处理价态和半芯态。

WIEN2k 程序中基函数的选择

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

```

1 WFFIL EF=.4942307621 (WFFIL, WFPRI, ENFIL, SUPWF)
2 7.00 16 4 (R-MT*K-MAX, MAX_L_IN_WF, V-NMT
3 0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER) WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW
4 0 0.30 0.000 CONT 1 Es
5 0 -3.16 0.001 STOP 1 Es-LO with search
6 1 -1.75 0.002 CONT 1 Ep
7 1 0.30 0.000 CONT 1 Ep-LO
8 0.30 2 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
9 0 0.30 0.000 CONT 1
10 1 0.30 0.000 CONT 1
11 K-VECTORS FROM UNIT 4 -9.5 1.5 30 emin / de (emax=Ef+de) / nband

```

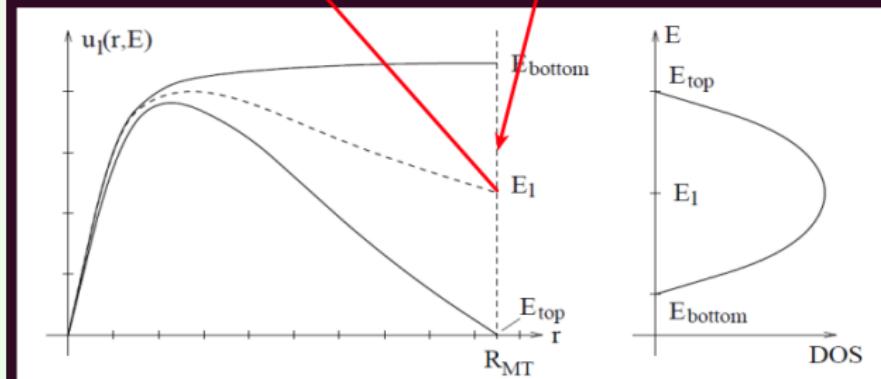


Figure: The parameter E_l in case.in1 for WIEN2k.

全势的基本思想

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

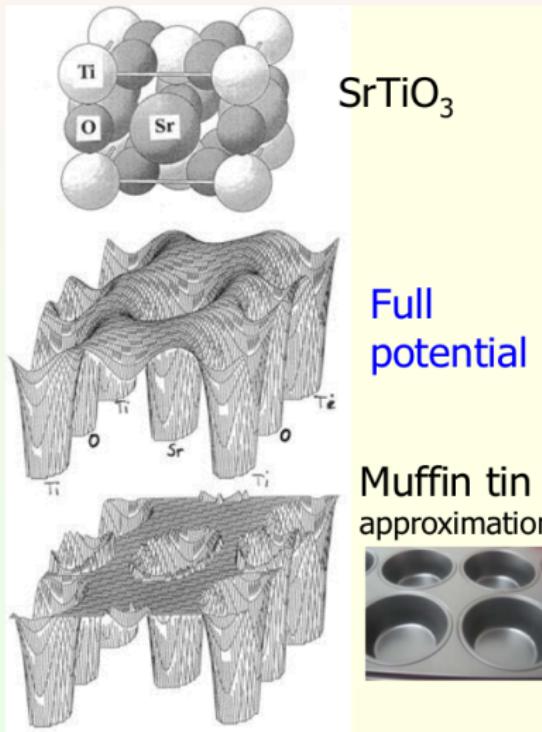


Figure: From Muffin-tin Potential to Full Potential

全势的基本思想

由此得到晶体的势函数为^[11]

$$V(\vec{r}) = V_{MT}(\vec{r}) + V_{WMT}(\vec{r}) + V_{NS}(\vec{r})$$

- $V_{MT}(\vec{r})$ 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

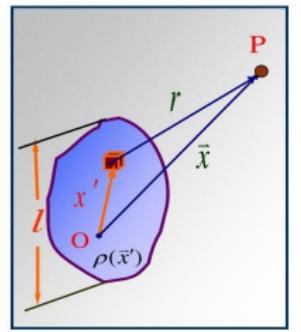
\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

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：



$$V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{r})}{r^{l+1}}$$

其中多极矩 q_{lm} 由下式计算

$$q_{lm} = \int_S Y_{lm}^*(\hat{r}) r^l \rho(\vec{r}) d^3r$$

全势方法在 \vec{k} 空间的实现

Weiner 提出全势计算的实现方法^[12]:

- 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

- 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

- 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

- 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

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^[13]：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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

总能量的计算

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{r} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

$$\begin{aligned} E_T &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) [V_c(\vec{r}) + 2\mu_{XC}(\vec{r})] d\vec{r} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} Z_{\nu} V_M(\vec{r}_{\nu}) + E_{XC}[\rho] \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \left(\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{\nu} Z_{\nu} \left\langle \frac{1}{r} \rho(\vec{r}) \right\rangle_{\nu} \right) - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \mu_{XC}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{R_{\nu}} [R_{\nu} S_0(R_{\nu}) + Z_{\nu} - Q_{\nu}] + E_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r} + Z_\nu \sqrt{4\pi} \int_0^{R_\nu} dr r^2 \frac{\rho_{00}(r)}{r} \\ &= \sqrt{4\pi} \int_{\Omega} dr r^2 \rho_{00}(\vec{r}) \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} V_{00}(r) + \frac{Z_\nu}{r} \right) + \sum_{lm>0} \int dr r^2 \rho_{lm}(r) V_{lm}(r) \end{aligned}$$

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \frac{1}{2} V_c(\vec{r}) - \varepsilon_{XC}(\vec{r}) + \mu_{XC}(\vec{r})$$

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

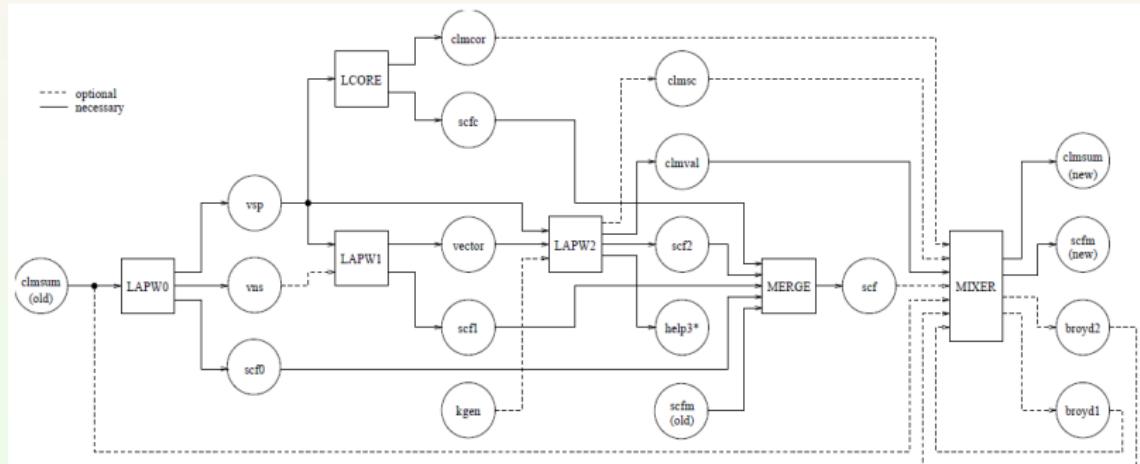


Figure: Data flow during a SCF cycle (programX.def, case.struct, case.inX, case.outputX and optional files are omitted).

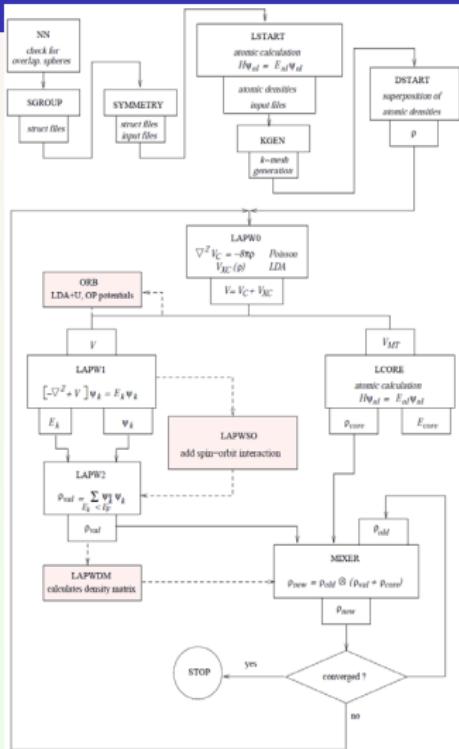


Figure: Program flow in WIEN2k.

Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

\vec{k} 空间布点与 Fermi 面的确定

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

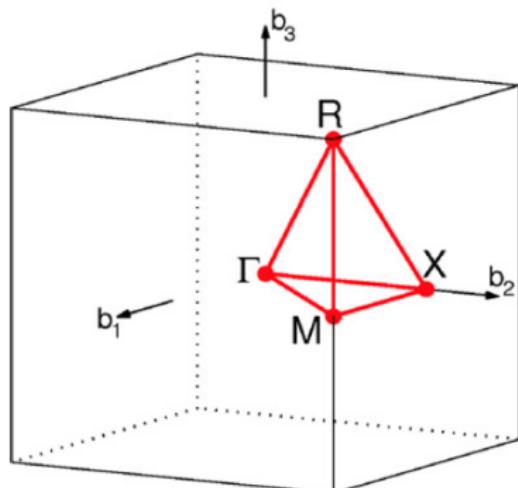
固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

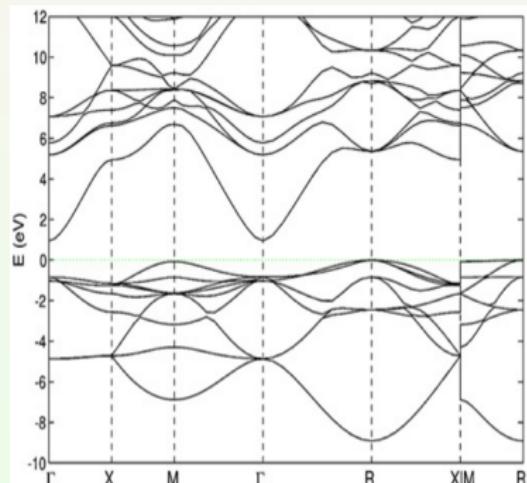
LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算



Path: $\Gamma-X-M-\Gamma-R-X|M-R$.

(a) Brillouin Zone of Cubic lattice



(b) Band Structure of SrSnO₃

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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

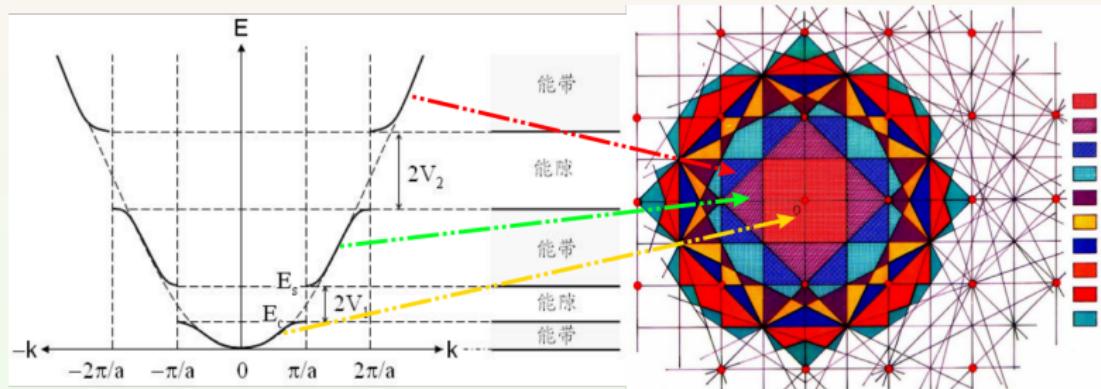


Figure: The relation between unfolded-Band and the Brillouin-zone.

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

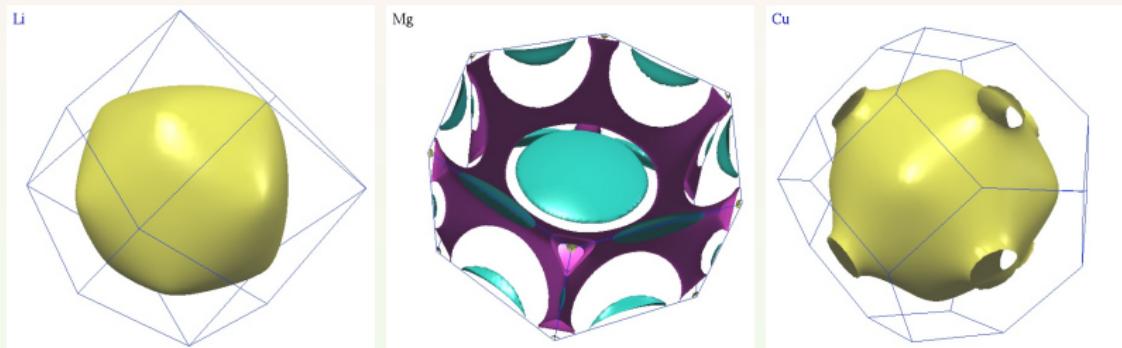


Figure: The Fermi-surface of Li, Mg, Cu in the first Brillouin-zone.

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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

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

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

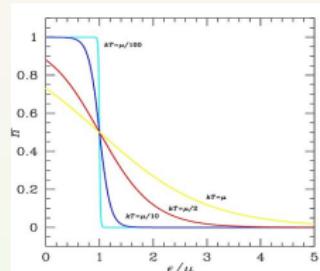


Figure: The Fermi-Dirac Distribution.

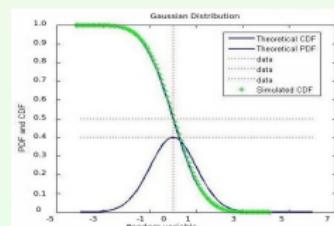


Figure: The Gaussian Distribution.

\vec{k} 空间布点方案

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

四面体布点方案

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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。^[14]

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

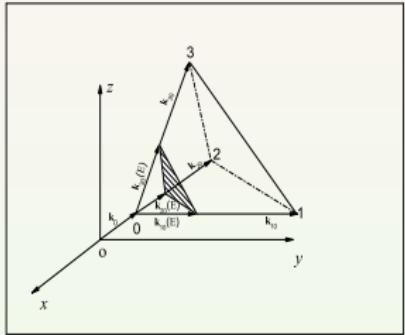


Figure: Arrangement of the secant plane of constant energy in the method of tetrahedrons when $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_1$.

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

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 \vec{g}_{i0} , 满足 $\vec{g}_{i0} \vec{k}_{j0} = \delta_{ij}$

四面体积分权重的确定

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

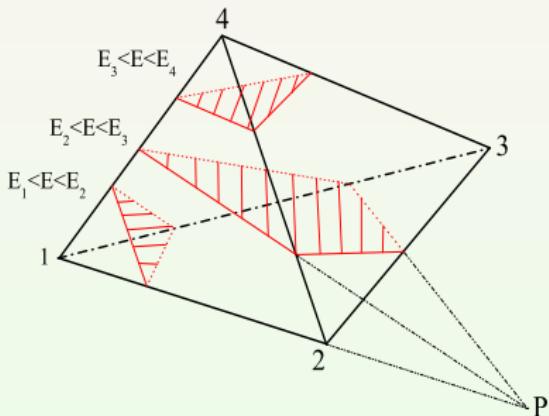
固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

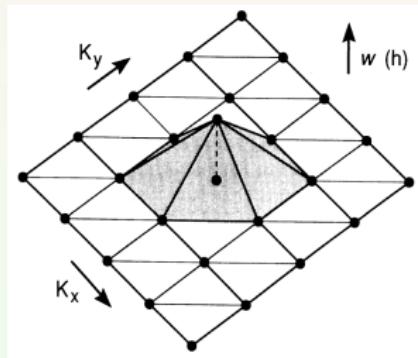
\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算



(a) Arrangement of the different significant planes of constant energy in 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 [14] 的附录

四面体的生成

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

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^[7] 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

- 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“ $k_{\text{irr}}(\text{max})$ ”。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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

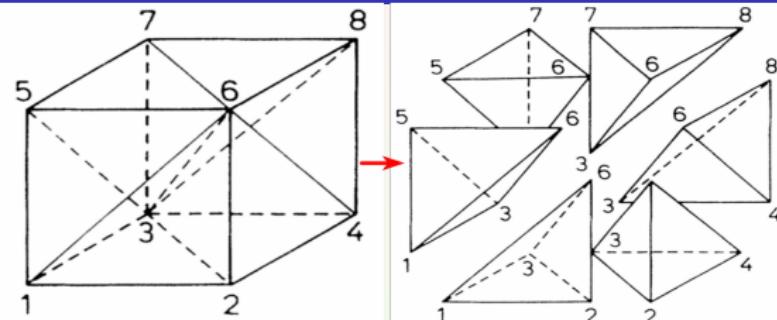


Figure: Breakup of a submesh cell into six tetrahedra.

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

四面体布点积分方案

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

	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	1	1	1
2	1	1	1	5	22	24.0			2	2	2	18	1
3	1	1	1	7	22	24.0			2	7	24	1	1
4	1	1	1	9	22	24.0			2	7	12	2	2
5	1	1	1	11	22	12.0			24	1	2	2	7
6	1	1	3	3	22	24.0			1	2	7	22	12
7	1	1	3	5	22	48.0			2	2	3	2	2
8	1	1	3	7	22	48.0			2	7	12	2	3
9	1	1	3	9	22	48.0			3	12	2	3	7
10	1	1	3	11	22	24.0			12	2	2	3	8
11	1	1	5	5	22	24.0			2	2	7	7	10
12	1	1	5	7	22	48.0			2	2	7	12	2
13	1	1	5	9	22	48.0			3	9	12	5	5
14	1	1	5	11	22	24.0			3	3	12	2	3
15	1	1	5	13	22	24.0			7	12	2	3	8
16	1	1	7	7	22	24.0			2	3	7	7	12
17	1	1	7	9	22	48.0			2	3	8	12	2
18	1	1	7	11	22	24.0			3	7	22	12	2
19	1	1	9	9	22	24.0			8	8	12	2	3
20	1	1	9	11	22	24.0			23	24	2	7	7
21	1	1	11	11	22	6.0			12	2	7	7	12
22	3	3	3	3	22	8.0			2	7	8	12	2
23	3	3	3	5	22	24.0			7	8	23	12	2
24	3	3	3	7	22	24.0			22	23	12	3	3
25	3	3	3	9	22	24.0			4	12	3	4	4
26	3	3	3	11	22	12.0			12	3	4	8	12
27	3	3	5	5	22	24.0			3	4	9	12	3
28	3	3	5	7	22	24.0			3	7	8	12	3
29	3	3	5	9	22	48.0			8	9	12	3	3
30	3	3	5	11	22	24.0			4	12	3	4	4
31	3	3	7	7	22	24.0			12	3	4	4	8
32	3	3	7	9	22	48.0			12	3	4	9	12
33	3	3	7	11	22	24.0			3	4	8	12	3
34	3	3	9	9	22	24.0			4	8	9	12	3
35	3	3	9	11	22	24.0			8	23	12	3	4
36	3	3	11	11	22	6.0			9	12	3	4	9
37	5	5	5	5	22	8.0			12	3	4	9	24
38	5	5	5	7	22	24.0			3	7	8	12	3
39	5	5	5	9	22	24.0			7	8	22	24	8

Figure: case.klist

Figure: case.kgen

Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

L(S)DA 方法的不足

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

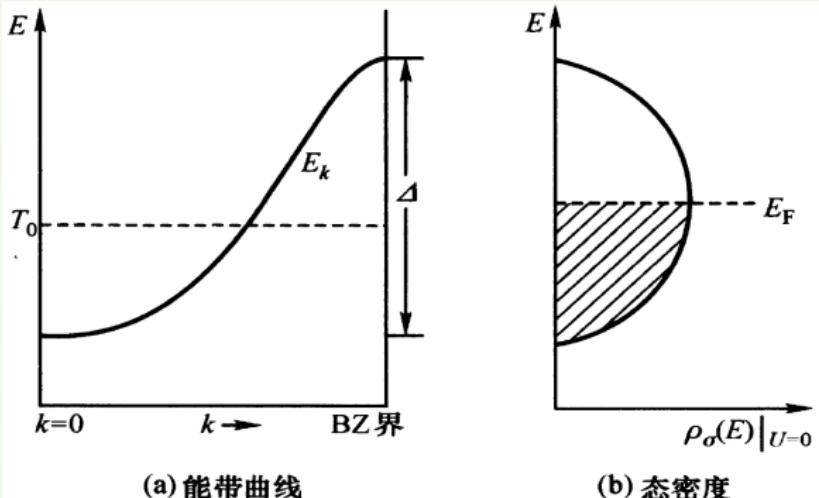
FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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



L(S)DA 方法的不足

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

Perdew 指出^[?]，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

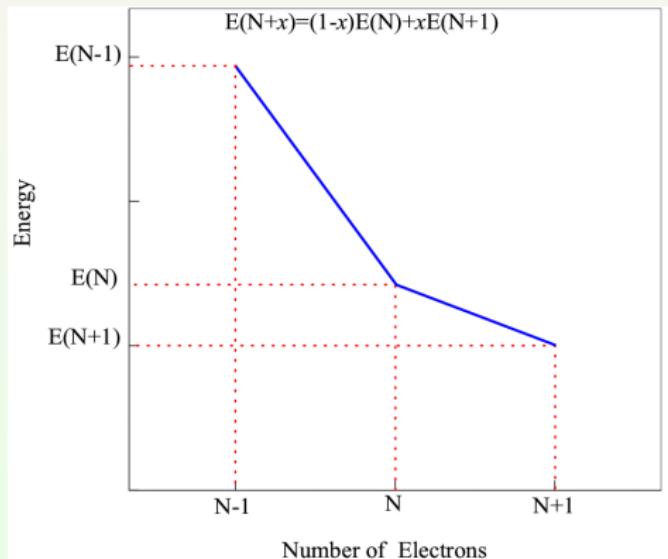


Figure: The dependence of the total energy on the number of electron is a series of straight-line segments.

L(S)DA 与精确交换-相关泛函

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

- $E(N)$ 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
算

- 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

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

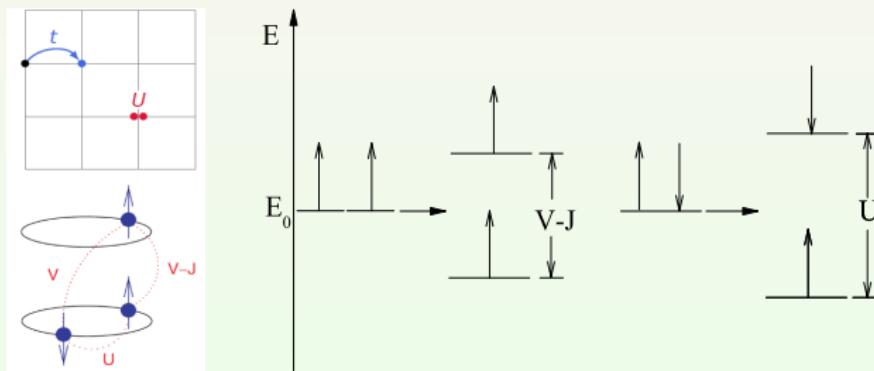


Figure: The meaning of U , when the Coulomb-interaction of each electron is taken into account.

U 值的物理含义

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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^[15]

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

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-filed, 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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

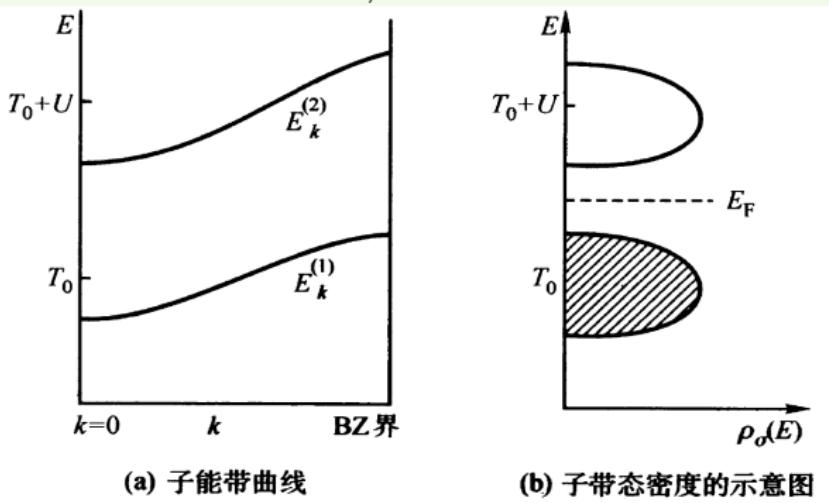
\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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^[16]

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

自相互作用校正

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

■ 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

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

最后得到自相互作用校正的总能量泛函

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

单电子势

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

自相互作用校正

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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

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

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

Outline

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

1 Hartree-Fock 与 DFT

2 固体能带与赝势

3 FP-LAPW 方法

4 \vec{k} 空间积分与布点

5 LDA+U 与自相互作用的校正

6 物理性质的计算

自旋极化与磁矩

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

考虑自旋极化 (LSDA) 的体系总能量泛函

$$E^{\text{LSDA}} = E^{\text{LDA}}\{n(\vec{r})\} + E_{xc}\{n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})\} - E_{xc}^{\text{LDA}}\{n(\vec{r})\}$$

E^{LDA} 是非磁性态的能量，是电荷密度分布 $\{n(\vec{r})\}$ 的函数，
 E_{xc} 是与自旋电荷密度分布有关的交换-相关泛函
 由于交换引起的势函数移动可以用体系磁化强度 $m(\vec{r})$ 表示

$$V_{\uparrow} - V_{\downarrow} = \frac{\delta E^{\text{LSDA}}}{\delta n_{\uparrow}(\vec{r})} - \frac{\delta E^{\text{LSDA}}}{\delta n_{\downarrow}(\vec{r})} = f(\vec{r})m(\vec{r})$$

根据 Stoner 模型，当体系处于弱磁化态，交换效应引起的能带裂分近似与波矢 \vec{k} 无关

$$\langle \psi_j^{\vec{k}} | f(\vec{r}) m(\vec{r}) | \psi_j^{\vec{k}} \rangle \sim -mI$$

交換作用与自发磁化

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- Slater 考虑了自旋相同电子间的交換作用，相当于体系内部存在一个沿正方向的内磁场，引起能带劈裂 $\Delta^{[?]}$

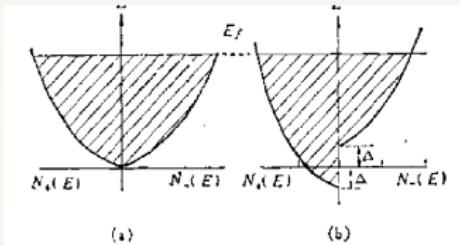


Figure: The exchange and the splitted band.

- Δ 的大小与电子间交換作用直接关联
- 考虑交換作用后，每个原子上净的自旋电子数目不再相等，有可能发生自发磁化
- 自发磁化态是铁磁 (Ferromagnet) 还是反铁磁 (Anti-Ferromagnet)，则由体系交換作用的特点决定

Stoner 模型

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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 $N(E_F)$

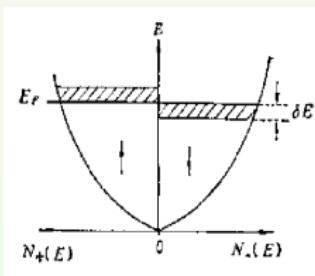


Figure: The Stoner model.

- 体系的磁性由转变由 Fermi 面附近能量变化确定

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

Stoner 模型

WIEN2k 软件的基础理论
与实现

Hartree-
Fock 与
DFT

固体能带与赝
势

FP-LAPW
方法

\vec{k} 空间积分与
布点

LDA+U 与自
相互作用的校
正

物理性质的计
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 、 I (或 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

光学性质计算

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 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。^[4]
- 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。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，准确到 \vec{A} 的线性项 (忽略 \vec{A} 的平方项) 微扰 Hamiltonian 为：

$$H' = \frac{\vec{A}}{c} \cdot \vec{p}$$

- 频率为 ω 的平面偏振光，电场和磁场的强度为

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

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

光学性质的计算

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

在含时微扰 Hamiltonian 作用下，只考虑吸收，跃迁几率为

$$W = 2\pi |\langle c, \vec{k}' | H' | v, \vec{k} \rangle|^2 \delta[E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}) - \omega]$$

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。介质的能量吸收表达式

$$\varepsilon_2(\omega) = 2 \left(\frac{2\pi}{\omega} \right)^2 \sum_{v,c} \int |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \omega] \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

即描述能带间跃迁的 $\varepsilon(\omega)$ 微观表达式，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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + 8\pi \sum_{v,c} \int \frac{|\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2}{[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})][E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]^2 - \omega^2} d\vec{k} \frac{2}{(2\pi)^3}$$

联合态密度 (Joint DOS, JDOS)

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

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。

光学函数间的基本关系

WIEN2k 软件的基础理论与实现

Hartree-Fock 与 DFT

固体能带与赝势

FP-LAPW 方法

\vec{k} 空间积分与布点

LDA+U 与自相互作用的校正

物理性质的计算

- 电磁波在介质中传播，考虑介质的影响，速度为 c/n ，其中 $n = \sqrt{\varepsilon}$ 为折射率。
- 考虑介质吸收，折射率 n 用复数 $N = n + ik$ 表示，有 $(n(\omega) + ik(\omega))^2 = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ，即 $N^2 = \varepsilon$ 。由此可得关系式：

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\omega) &= n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)k(\omega)\end{aligned}$$

相应地，

$$\begin{aligned}n^2 &= \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \\ k^2 &= \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}\end{aligned}$$

- 因此用 ε_1 , ε_2 或用 n , k 描述固体的光学性质是等价的。

主要参考文献



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)



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



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



黄昆 原著、韩汝琦 改编, 固体物理学 高等教育出版社, 北京, 1988



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



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



H. J. Monkhorst and J. D. Pack *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 5188

主要参考文献



- V. V. Nemoshkalenko and V. N. Antonov. *Computational Methods in Solid State Physics* (Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 1998)
- M. Weiner. *J. Math. Phys.*, **22** (1981), 2433
- M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **26** (1982), 4571
- P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **49** (1994), 16233
- V. I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen. *Phys. Rev. B*, **44** (1991), 943
- V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 16929

谢谢大家！

四面体积分中 Fermi 面的确定

已知每个四面体对积分态密度(态数目) $n_T(\varepsilon)$ 的贡献^[14]

- $\varepsilon < \varepsilon_1 \quad n_T(\varepsilon) = 0$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^3}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}}$

- $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3$

$$n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{1}{\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}} \left[\varepsilon_{21}^2 + 3\varepsilon_{21}(\varepsilon - \varepsilon_2) + 3(\varepsilon - \varepsilon_2)^2 - \frac{\varepsilon_{31} + \varepsilon_{42}}{\varepsilon_{32}\varepsilon_{42}} (\varepsilon - \varepsilon_2)^3 \right]$$

- $\varepsilon_3 < \varepsilon < \varepsilon_4 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \left[1 - \frac{(\varepsilon_4 - \varepsilon)^3}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{42}\varepsilon_{43}} \right]$

- $\varepsilon > \varepsilon_4 \quad n_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G}$

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

不能能量区域内的积分权重的表达式^[14]

- $\varepsilon_F < \varepsilon_1$

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = 0$$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon_F < \varepsilon_2$

$$\omega_1 = C \left[4 - (\varepsilon_F - \varepsilon_1) \left(\frac{1}{\varepsilon_{21}} + \frac{1}{\varepsilon_{31}} + \frac{1}{\varepsilon_{41}} \right) \right]$$

$$\omega_2 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{21}}$$

$$\omega_3 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}}$$

$$\omega_4 = C \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}}$$

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

- $\varepsilon_2 < \varepsilon_F < \varepsilon_3$

$$\omega_1 = C_1 + (C_1 + C_2) \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{31}} + (C_1 + C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{41}}$$

$$\omega_2 = C_1 + C_2 + C_3 + (C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{32}} + C_3 \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{42}}$$

$$\omega_3 = (C_1 + C_2) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}} + (C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_2}{\varepsilon_{32}}$$

$$\omega_4 = (C_1 + C_2 + C_3) \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} + C_3 \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_2}{\varepsilon_{42}}$$

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

- $\varepsilon_3 < \varepsilon_F < \varepsilon_4$

$$\omega_1 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{41}}$$

$$\omega_2 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{42}}$$

$$\omega_3 = \frac{V_T}{4V_G} - C \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_F}{\varepsilon_{43}}$$

$$\omega_4 = \frac{V_T}{4V_G} - C \left[4 - (\varepsilon_4 - \varepsilon_F) \left(\frac{1}{\varepsilon_{41}} + \frac{1}{\varepsilon_{42}} \frac{1}{\varepsilon_{43}} \right) \right]$$

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

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^[14]

- $\varepsilon < \varepsilon_1$

$$D_T(\varepsilon) = 0$$

- $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{3(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}}$$

- $\varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{1}{\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}} \left[3\varepsilon_{21} + 6(\varepsilon - \varepsilon_2) - 3 \frac{(\varepsilon_{31} + \varepsilon_{42})(\varepsilon - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_{32}\varepsilon_{42}} \right]$$

- $\varepsilon_3 < \varepsilon < \varepsilon_4$

$$D_T(\varepsilon) = \frac{V_T}{V_G} \frac{3(\varepsilon_4 - \varepsilon)^2}{\varepsilon_{41}\varepsilon_{42}\varepsilon_{43}}$$

- $\varepsilon > \varepsilon_4$

$$D_T(\varepsilon) = 0$$