

## 线性响应理论

# 线性响应理论

北京市计算中心

2023.08.22

固体光学性质  
与能带跃迁

戴流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代格化理论与

# 固体光学常数间的基本关系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

光(电磁波)通过固体材料时, 电磁波将与固体中的电子、原子(离  
子)间相互作用, 因此发生光吸收

Fig.: Schematic illustration of electromagnetic wave propagation.

# 固体光学常数间的基本关系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动

分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学

简介

绝热近

似: Hellmann-

Feynman 定理与

电-声耦合

含时密度泛函理论

TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 角频率为  $\omega$  的电磁波 (横波) 在均匀介质中传播 (设为  $x$  方向)

$$\mathbf{E}(\vec{r}, t) = E(z)e^{-i\omega t}(0, 0, 1) \quad \mathbf{E} \perp x$$

根据 Maxwell 方程, 可有电场与电流密度的基本关系

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} E(z) - \frac{4\pi i\omega}{c^2} J(z)$$

- 引入复数电导率  $\sigma(\sigma) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$

$$J(z) = \sigma(\omega)E(z) = \sigma_1(\omega)E(z) + i\sigma_2(\omega)E(z)$$

吸收介质中电流  $j$  分为两部分, 一部分与  $E$  相位差  $90^\circ$ , 称为**极化电流**, 一部分与电场  $E$  同相位, 称为**传导电流**

**注意:** 极化电流与电场相位差  $90^\circ$ , 在一个周期平均电场做工为零, 不消耗电磁场能量

# 固体光学常数间的基本关系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

- 当载流子迁移距离比电磁波的波长小得多时（长波极限），可忽略电磁波在空间变化的影响

$$\frac{d^2 E(z)}{dz^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} \left[ 1 + \frac{4\pi i \omega \sigma(\omega)}{\omega} \right] E(z)$$

可解得电磁波在介质内的衰减

$$E(z) = E_0 e^{i(\omega/c)Nz}$$

这里  $N$  是复数折射率，满足

$$N^2 = 1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega}$$

- 复数折射写成  $N = n + ik$ ，其中  $n$  是折射指数， $k$  是消光系数，因此

$$E(z) = E_0 e^{i(\omega/c)nz} e^{-(\omega/c)kz}$$

因此电磁波在介质中传播速度  $c/n$ ，透射深度  $\delta(\omega) = \frac{c}{\omega k(\omega)}$

# 固体光学常数间的基本关系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## ■ 吸收系数

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \equiv \frac{2}{\delta(\omega)}$$

## ■ 电磁波在介质中传播, 根据介电函数和复数折射率的关系 $N^2 = \varepsilon$ , 因此

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk$$

相应地

$$n^2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) \quad k^2 = \frac{1}{2}(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})$$

根据等式  $\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega}$  有

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{4\pi\sigma_2(\omega)}{\omega} \quad \varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1(\omega)}{\omega}$$

**注意: 确定介电函数虚部与电导率实部间的关系**

# 固体光学常数间的基本关系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

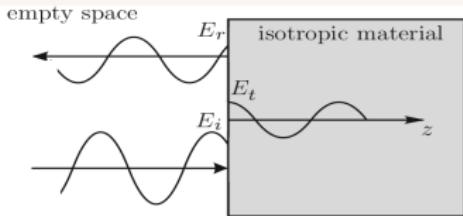
晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
假：Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

■ 电磁波垂直入射时，反射波与入射波分别为



**Fig.:** Schematic representation of incident, reflected and transmitted electromagnetic wave at the surface.

$$E(z) = E_t e^{i(\omega/c)Nz} \quad z > 0$$

$$E(z) = E_i e^{i(\omega/c)z} + E_r e^{-i(\omega/c)z} \quad z < 0$$

反射率  $R$  可以表示为

$$R = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

# 光子与电子的激发

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

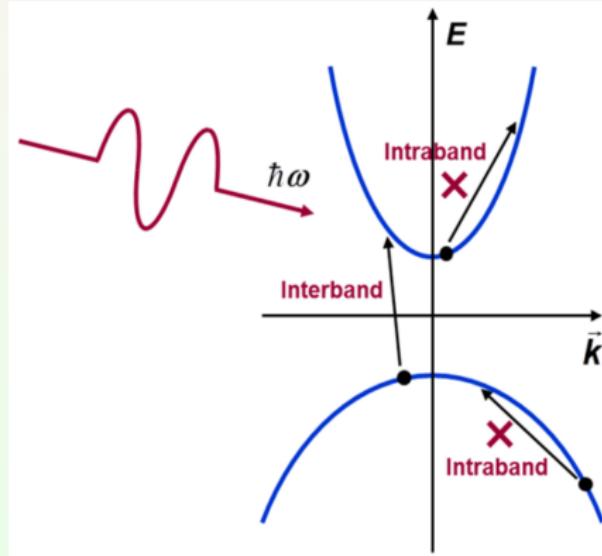


Fig.: Schematic representation of interaction of photons and the electrons in the semiconductor.

# 光子与电子的激发

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

粒子间相互作用遵守能量守恒与动量守恒:

假设介质中的电子初始态为  $\vec{k}_i$ , 对应的能量为  $E_n(\vec{k}_i)$ , 电子吸收入射光子跃迁到终态  $\vec{k}_f$ , 能量变为  $E_m(\vec{k}_f)$ , 则有

## ■ 能量守恒

$$E_m(\vec{k}_f) = E_n(\vec{k}_i) + \hbar\omega$$

$\hbar\omega$  是入射光子能量

## ■ 动量守恒

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}$$

$\vec{q}$  是入射光子的动量

具体计算过程中, 考虑光子引起的介质中电子的状态变化, 采取了一系列的简化

# 电场中的自由电子: Lorentz 模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

- 载流子在外电场  $\mathbf{E}(\vec{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  下的运动方程

$$m\ddot{\vec{r}} = -\frac{m}{\tau}\dot{\vec{r}} + (-e)\mathbf{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

这里  $\vec{r}(t)$  是载流子坐标,  $\tau$  是唯象弛豫时间

- 长波极限下, 忽略电磁波在空间的变化

$$m\ddot{\vec{r}} = -\frac{m}{\tau}\dot{\vec{r}} - e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

取载流子位置函数  $\vec{r}(t) = \vec{A}_0 e^{-i\omega t}$ , 有

$$\vec{A}_0 = \frac{e\tau}{m} \frac{1}{(\omega^2 + i\omega\tau - \omega_0^2)} \mathbf{E}_0$$

经典图像中, 介质中载流子的运动可类比于谐振子,  $\omega_0$  为弹簧的  
固有频率

# Lorentz 模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

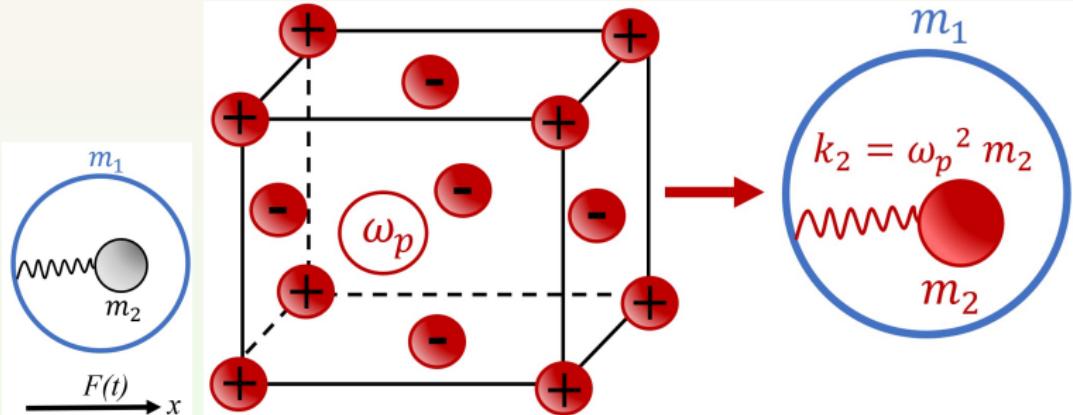


Fig.: Equivalent mechanical scheme of electron gas in ionic lattice.

$\omega_p$  是载流子的等离振荡频率

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

# 电场对导带电子的影响

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
He: Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

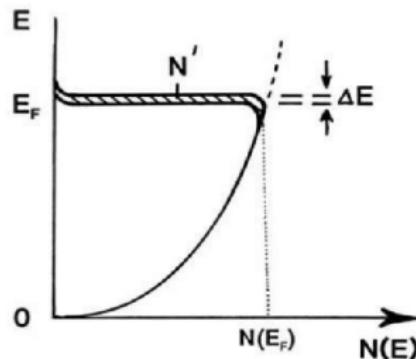
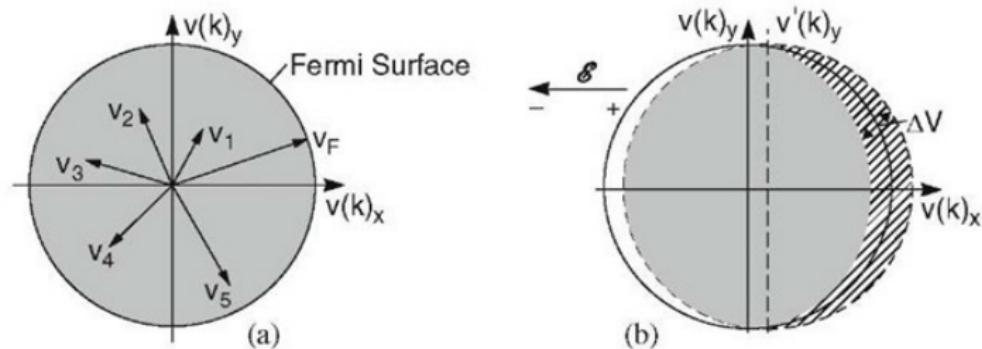


Fig.: Schematic representation of the Fermi-surface affected by the electromagnetic field.

# Lorentz-Drude 模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学提要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学简介

绝热近似:  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代量子力学与

- Lorentz-Model:

始于电子与晶格离子间作用，侧重描述电子在固体中的运动，  
介电函数为

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau - \omega_0^2}$$

Lorentz 模型中，取  $\omega_0 = 0$ ，即为 Drude 模型

- Drude-Model:

侧重描述自由电子气对外部交变电场的响应，则介电函数可  
以表示为：

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} = \underbrace{\left[ 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]}_{\text{实部}} + i \underbrace{\left[ \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \right]}_{\text{虚部}}$$

# Lorentz-Drude 模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

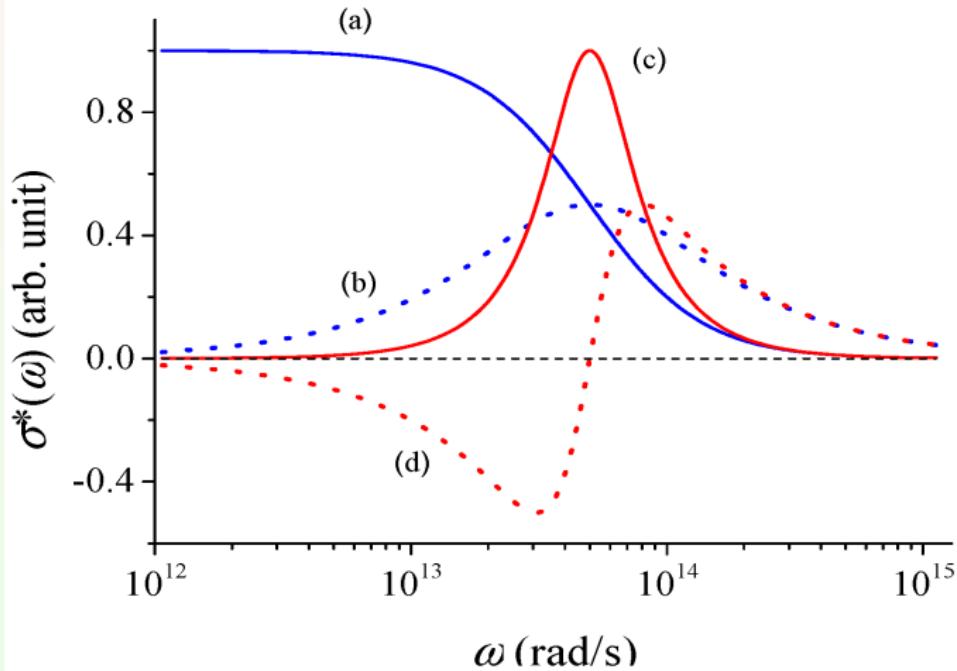
晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与



**Fig.:** Optical conductivity in the Drude relaxation ((a) and (b)) and in the Lorentz resonance ((c) and (d)).

Lorentz-Drude 模型



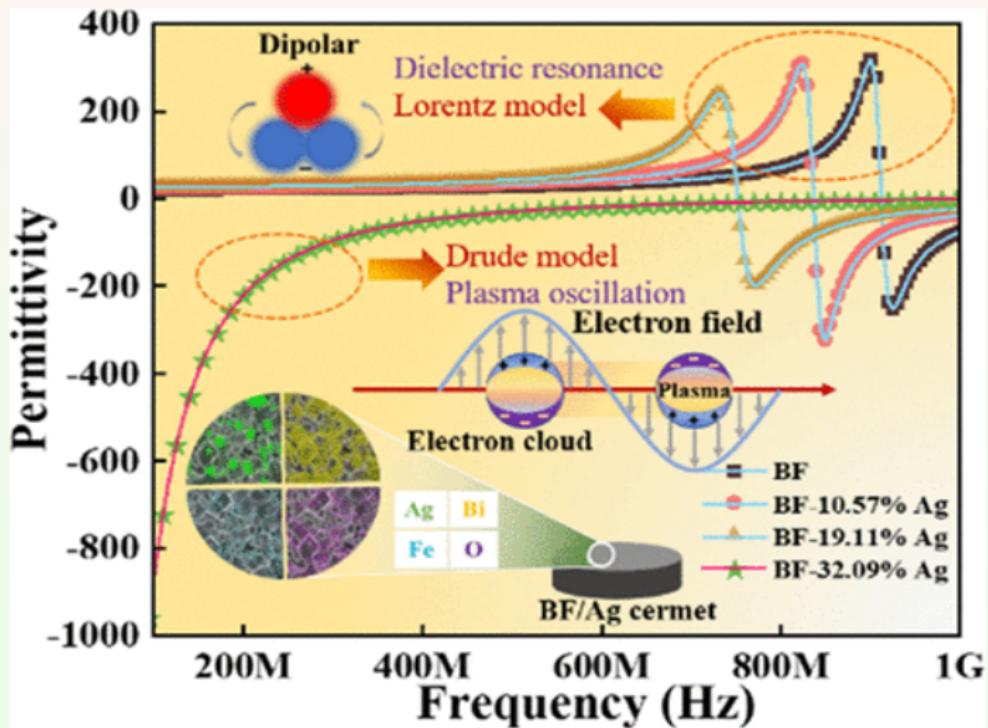
线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

晶格振动与分子动力学

现代都市理论



**Fig.:** Optical permittivity in the Plasma oscillation and in the Dielectric resonance.

# Drude 模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

在远红外区，经典自由电子气模型可以很好地描述金属的光学行为  
如果载流子密度为  $n$ ，则电流密度

$$\mathbf{J} = n(-e)\dot{\vec{r}} = n(-e)(-\mathrm{i}\omega)\vec{A}_0 e^{-\mathrm{i}\omega t} = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - \mathrm{i}\omega\tau} \mathbf{E}_0 e^{-\mathrm{i}\omega t}$$

由此可得频率有关的电导率表示为

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - \mathrm{i}\omega\tau} = \sigma_0 \frac{1}{1 - \mathrm{i}\omega\tau}$$

其中  $\sigma_0 = ne^2\tau/m$  是静态电导率介电函数可表示为

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}$$

# 带间跃迁的计算

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
Feynman  
定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 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

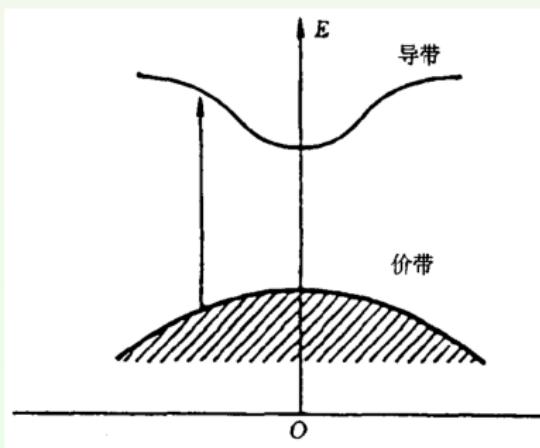


Fig.: Schematic representation of directly inter-band transition.

# 带间跃迁的计算

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

晶体中动量为  $\vec{p}$  的电子在电磁场 (电磁场矢量势为  $\mathbf{A}$ ) 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  $\omega$  的平面偏振光, 电场和磁场的强度为

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

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

# 带间跃迁的计算

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

在含时微扰 Hamiltonian 作用下，带间垂直跃迁为

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

$\delta$  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

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

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  $\varepsilon_1$  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

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

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)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代络化理论与

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

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  $\vec{M}_{cv}(\vec{k})$  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。

# 联合态密度 (Joint DOS, JDOS)

## 线性响应理论

### 固体光学性质 与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

### 晶格振动与分子 动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

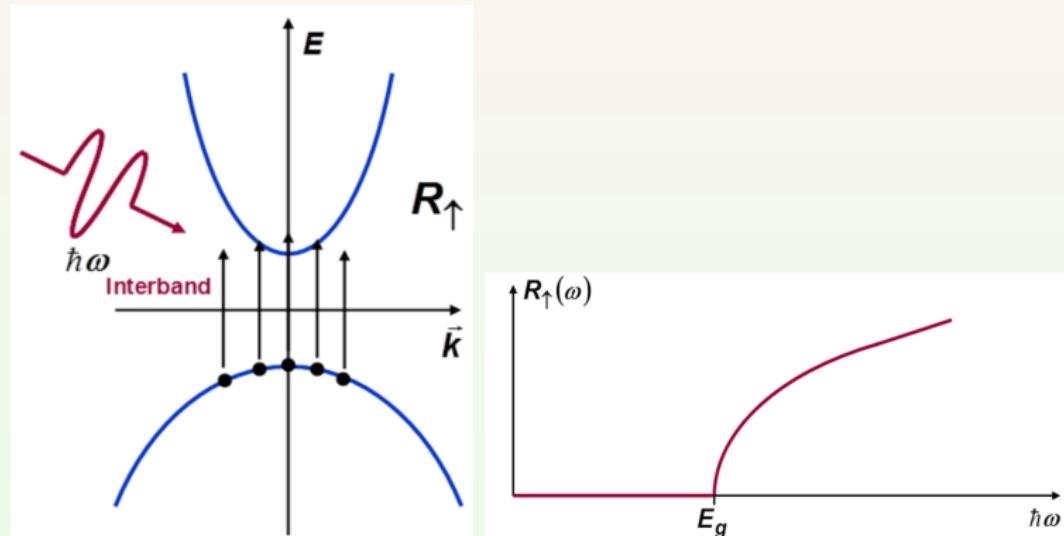
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

### 几何 Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与



**Fig.:** Schematic representation of the joint-DOS and the Van-Hove singularity.

# 电子对光子的吸收与受激辐射

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络合理论与

## 电子、空穴与相互作用

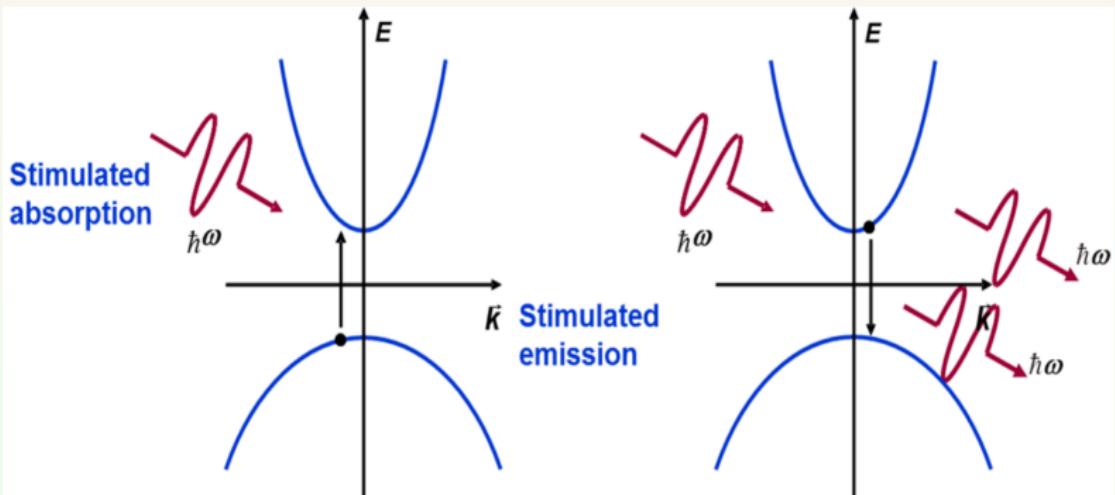


Fig.: Schematic representation of the stimulated absorption and emission of electrons.

电子-空穴对构成准粒子 (quasi-particle)

# 电子的自发辐射

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

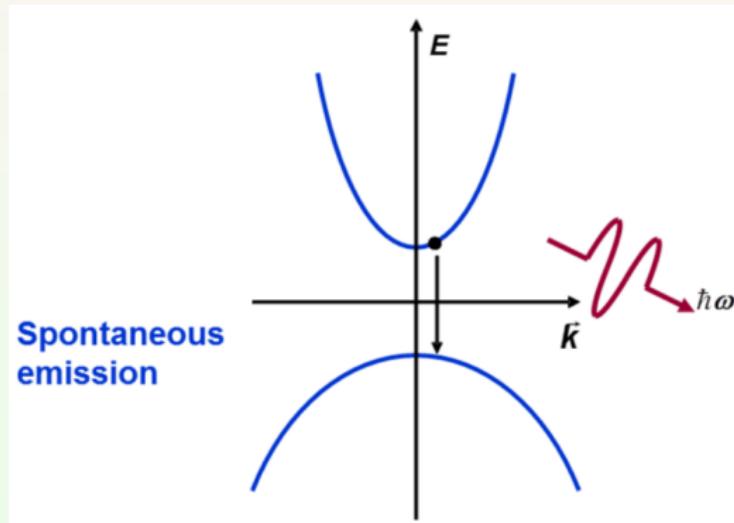


Fig.: Schematic representation of the spontaneous emission of electrons.

# 复杂的系间窜越: 荧光、磷光与内转换

线性响应理论

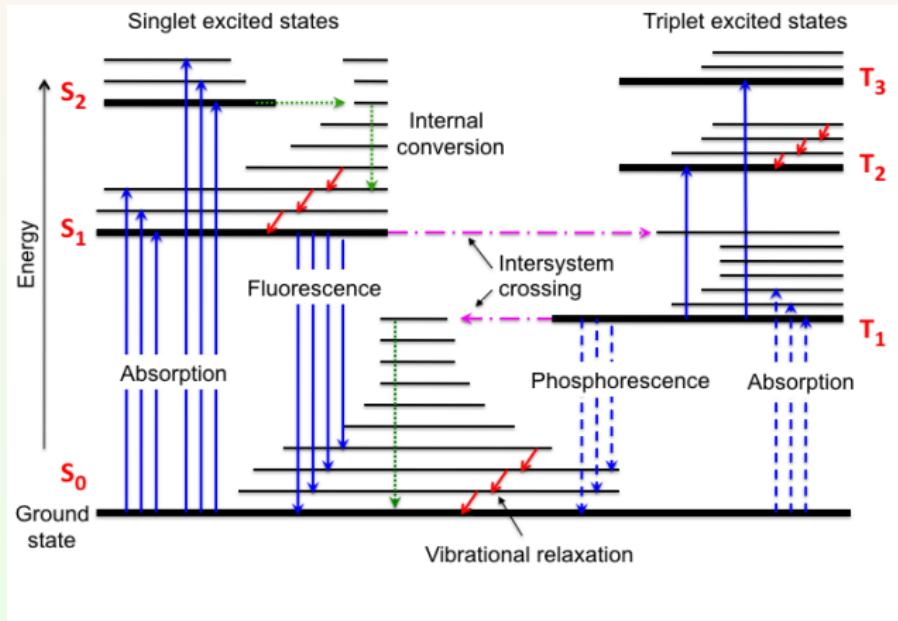
固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与



**Fig.:** Typical diagram of the electronic energy levels of a molecule with singlet and triplet systems. The most important radiative (fluorescence and phosphorescence) and non-radiative (internal conversion, vibrational relaxation, intersystem crossing) transitions are shown.

# 吸收谱与发射谱

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

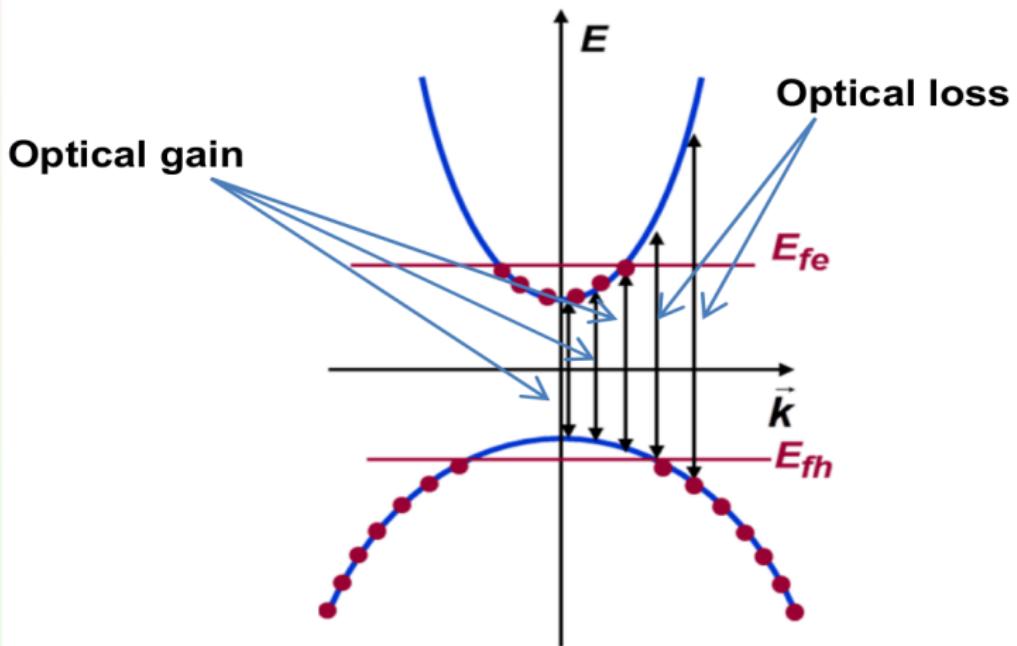


Fig.: Schematic representation of the gain-loss spectra.

# 光电子能谱与电子带隙

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动

分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

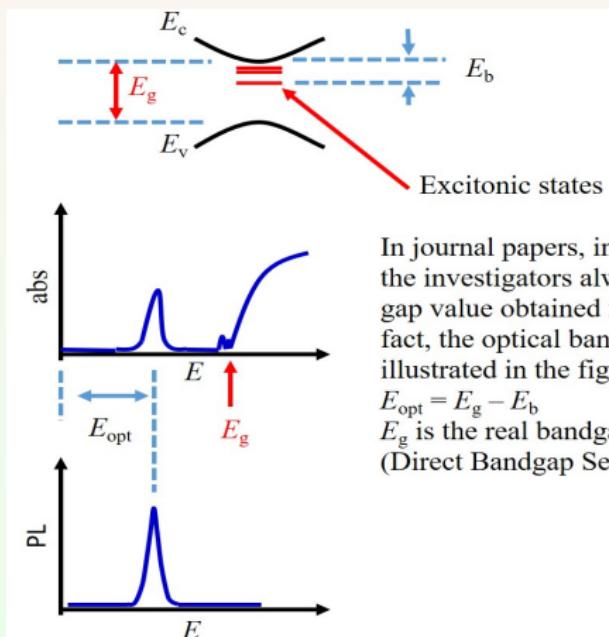
绝热近似:  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代场论与



In journal papers, including many high impact journals, the investigators always used optical bandgap to name the gap value obtained from PL and absorption spectra. In fact, the optical bandgap is not the real bandgap as illustrated in the figure. Its value is:

$$E_{\text{opt}} = E_g - E_b$$

$E_g$  is the real bandgap,  $E_b$  is the excitonic binding energy.  
(Direct Bandgap Semiconductor)

Fig.: Schematic representation of the spectra vs the band gap.

# 原子间相互作用力的表示

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代精细化理论与

分子动力学模拟中影响结果最主要因素之一是原子间相互作用力的准确度

- 经典分子动力学模拟中，原子间相互作用力是根据经验势函数得到<sup>1</sup>。构建一套高精度的经验势函数代价很高，而且经验势函数一般不具备可移植性

当动力学过程必须考虑量子效应（如电子影响的贡献不可忽略时），必须采用第一原理分子动力学（Ab initio MD, AIMD）

- 所谓第一原理分子动力学，就是在计算原子运动时，将电子结构变化的贡献考虑进来，因此在每一时间步长，体系实时构型下的原子受力计算，都必须伴随电子结构计算

一般电子结构计算采用 DFT 计算，不难想见，第一原理分子动力学模拟的代价极高

---

<sup>1</sup> 经验势函数也称为力场，是参数化形式给出的原子间相互作用，一般通过对实验数据拟合或小体系的第一原理计算得到

# 晶格振动

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子力学简介  
第一原理分子力学学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

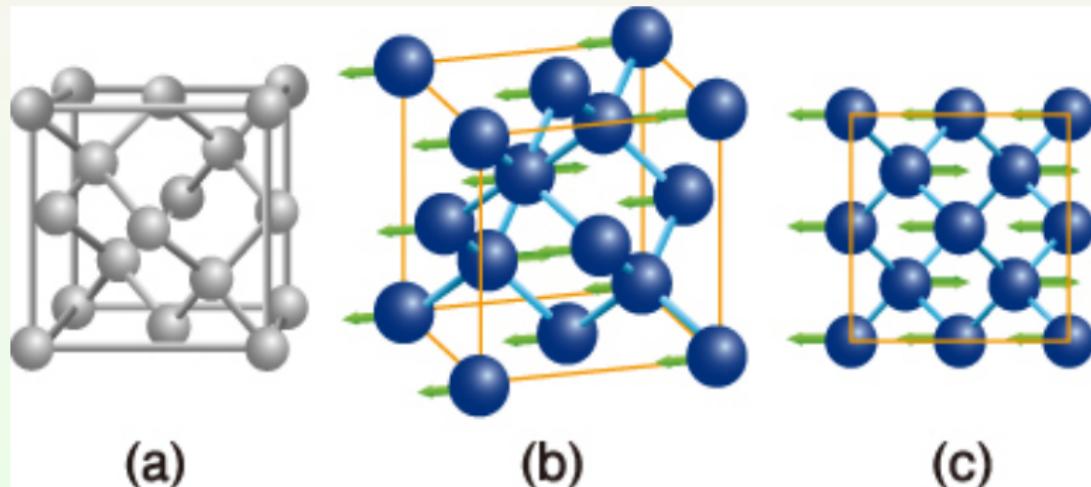
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代格化理论与

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



**Fig.:** Schematic diagrams of the crystal structures and longitudinal optical lattice vibration modes (LO modes) of diamonds. (a) Crystal structure of a diamond. (b) 3D view of a LO mode. (c) Top view of a LO mode.

# 简谐近似

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 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
- 绝热近似下，原子核是在电子能量函数  $E(\mathbf{R})$  构成的势能面上运动

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

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

平衡位置  $\left( \frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0$

简谐近似保留到  $\mu_i$  的二次项

引入高阶项，则势函数可以包括非简谐近似的贡献

# 简谐振动与简正坐标

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动

分子动力学概要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## $N$ 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, 与原原子位移坐标  $\mu_i$  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

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代格化理论与

## 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

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

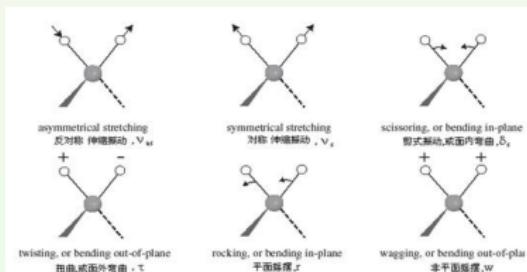


Fig.: Schematic example of vibration model of dimethyl.

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集体运动常称为振动模

# 简谐振动与振动模式

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代物理理论与

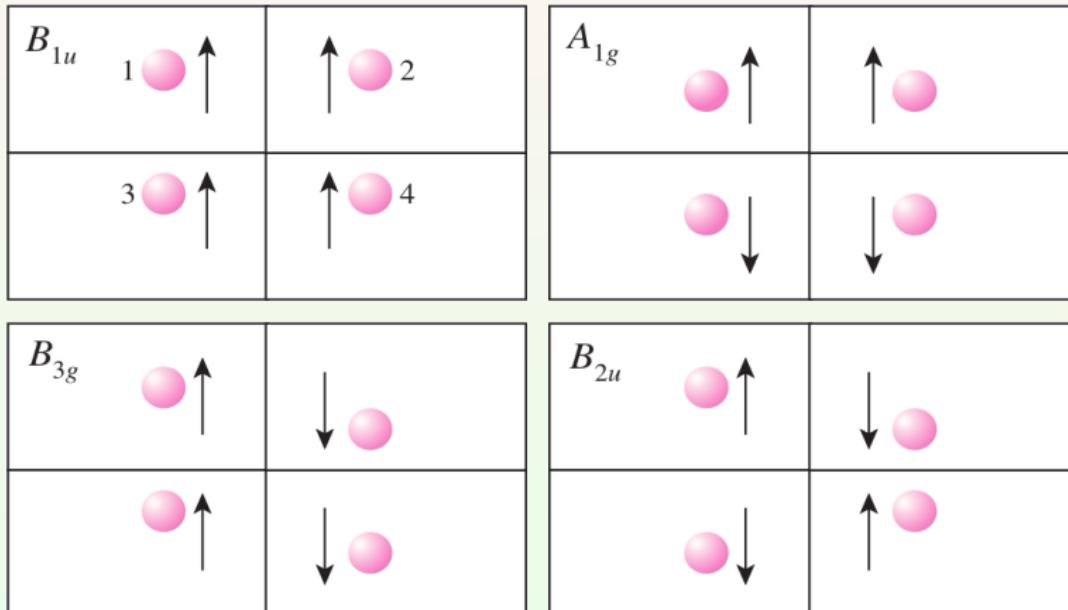


Fig.: Schematic example of the symmetry of vibration model.

# 一维单原子链

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
假：Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

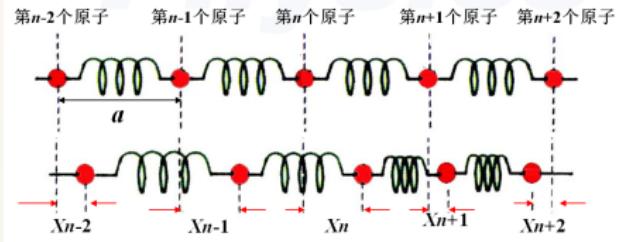


Fig.: Schematic example of vibration of 1D-atomic chain.

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  $\cdots, X_{n-1}, X_n, X_{n+1}, \cdots$ ，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， $\omega$  是圆频率， $q = \frac{2\pi}{\lambda}$  是波数， $\lambda$  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

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

# 谐振子模型

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

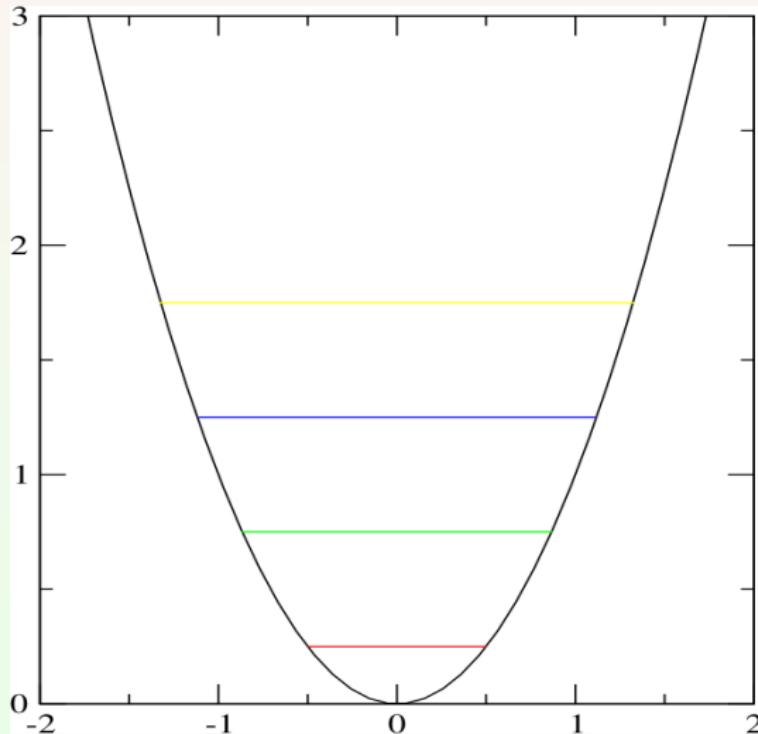
绝热近  
似; Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与



**Fig.:** Schematic example of quantization of harmonic oscillator model.

# 双原子链与光学支和声学支

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代络合理论与

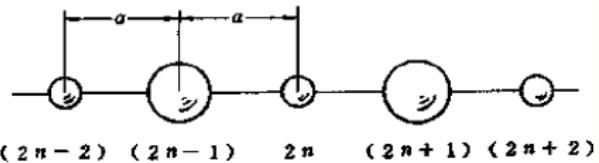


Fig.: Schematic example of vibration of 1D-diatomc chain.

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

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

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

可得关于振动频率  $\omega$  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

线性响应理论

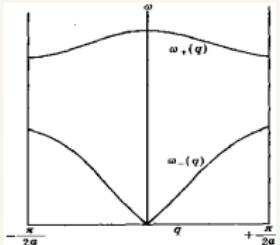
固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与



- 光学支: 属于频率  $\omega_+$  的晶格简谐振动
- 声学支: 属于频率  $\omega_-$  的晶格简谐振动

Fig.: 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 ( $q \rightarrow 0$ ):

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

# 声子振动模式的横向传播与纵向传播

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

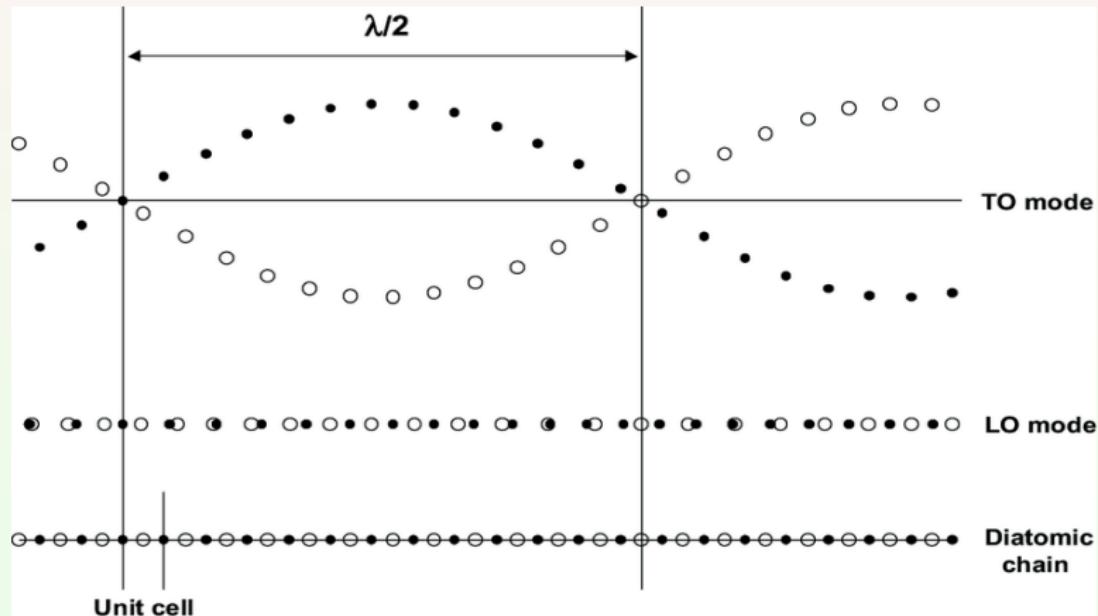


Fig.: Schematic examples of transverse optical to and longitudinal optical phonons in 1d diatomic lattice.

# 声学支和光学支的长波极限

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

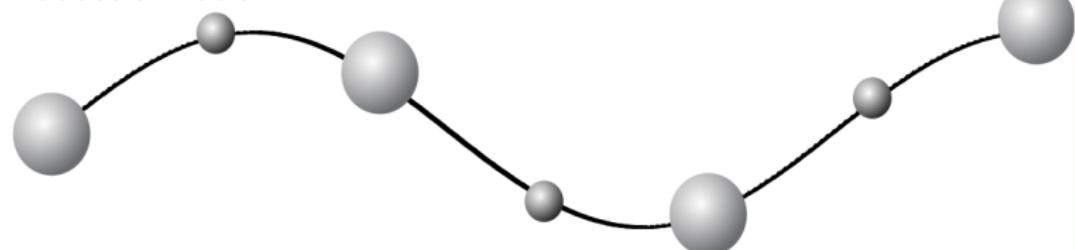
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

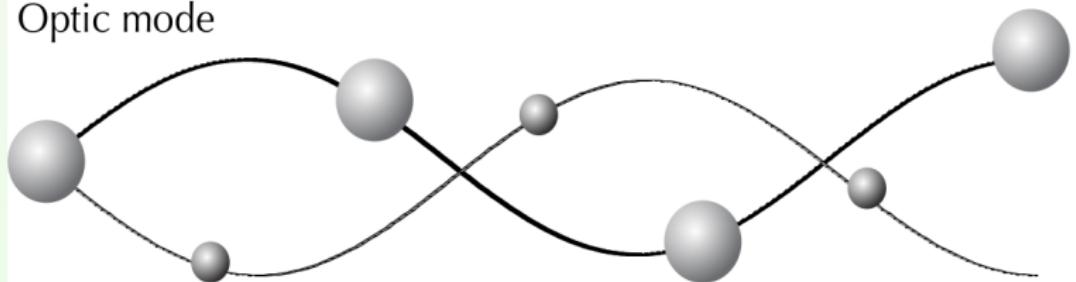
Wannier  
function

现代格子理论与

Acoustic mode



Optic mode



**Fig.:** Representation of the difference between acoustic and optic modes in the limit of wave vector  $\vec{q} \rightarrow 0$  for the model diatomic chain: acoustic (in-phase) and optic (out-of-phase) modes.

# 经典三维振动模式

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

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  $\omega$  的谐振模式下, 晶格对平移位置的偏移为

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

# 三维晶格振动模式

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
动

分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

对位于  $I$  的原子核 (质量为  $M_I$ ), 有

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

因此振动频率  $\omega$ , 由经典谐振方程确定

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

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

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

# 分子动力学 (MD)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 主要用于各类化学反应、合金与复杂材料状态方程研究，着重关注体系的反应或状态随温度、压力变化规律和动力学性质

## 分子动力学模拟的基本框架

- 结构优化: 根据体系的初始构型 (initial configuration), 遵从能量最低原理, 得到体系基态结构 (确定基态时原子的位置)
- 原子运动计算: 在一定环境 (温度、压力等) 条件下, 计算各原子的受力, 并依据运动方程得到设定时间步长下的原子的运动, 进而获得得体系的当前构型
- 径迹计算: 在设定的时间范围内, 根据原子运动和体系构型的变化, 组合成体系随时间演化的径迹 (the trajectory of time evolution)
- 结果分析: 分析体系的径迹变化规律, 得到体系的动力学和热力学性质

# 经典分子动力学

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代极化理论与

装有  $N$  个经典粒子的  $L_1 \times L_2 \times L_3$  容器内，假设粒子间只有简单的二体相互作用<sup>2</sup> $\vec{F}(r)$ ，力的大小仅与粒子间间距  $r$  相关

$$\vec{F}(R_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \hat{r}_{ij}$$

这里  $R$  代表全部原子坐标  $\vec{r}_i$ ,  $\hat{r}_{ij}$  是表示粒子  $i$  指向粒子  $j$  的矢量  $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$  的单位矢量  
在经典力学框架下，粒子  $i$  的受力运动方程是：

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(R)}{m_i}$$

粒子  $i$  的质量是  $m_i$

经典分子动力学，就是应用数值模拟对大量粒子求解该方程，基于统计力学原理，研究物质的状态和热力学性质

---

<sup>2</sup>二体作用是粒子间多体相互作用的简化，只考虑粒子两两间彼此相互作用

# 经典分子动力学力场

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
假: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代极化理论与

原子间受力一般用**力场**(Force Field, 也就是“**相互作用势**”)描述,  
力场的形式有很多种, 典型力场的有

- Lennard-Jones 对势

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

这里  $\epsilon$  和  $\sigma$  是和原子有关的参数 L-J 势能的最低点在  $r_{\min} = 2^{(1/6)}\sigma \approx 1.12\sigma$ ,  
 $r < r_{\min}$  时为排斥力,  $r > r_{\min}$  时为吸引力

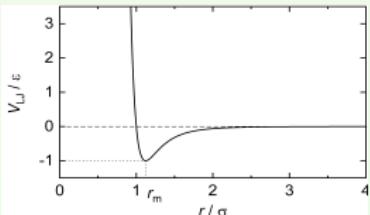


Fig.: The Lennard-Jones Potential.

由 L-J 势改造, 可以得到 WCA 势和 PHS 势

# 经典分子动力学力场 (cont.)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动

分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络合理论与

## ■ Morse 势

$$U(r) = -D_e + D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$$

这里  $D_e$  是 Morse 势的势阱深，参数  $a$  确定势阱宽度， $r_e$  是原子处于平衡位置的平  
衡键长

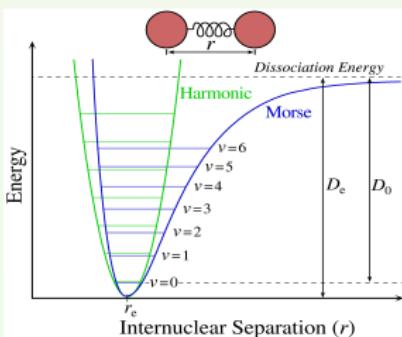


Fig.: The Morse potential (blue) and harmonic oscillator potential (green).

# 经典分子动力学力场 (cont.)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代格子理论与

## ■ EAM 势

对于金属晶体，内能虽可以表示为对相互作用之和，但拟合原子受力非常困难.<sup>3</sup>

从物理上说金属原子处于电子海洋中，电子密度来自多个原子的贡献，这是自由电子气带来的多体效应

EAM 将金属中原子的势能表示为二体势和多体势之和

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(\vec{r}_{ij})$$

$\alpha$  和  $\beta$  分别为位置  $i$ 、 $j$  处的原子类型

$\phi$  是二体势，是原子  $\alpha$  和  $\beta$  和原子间距  $r_{ij}$  的函数

$F$  是多体势，是其余原子在位置  $i$  处的电荷密度与位置  $i$  处原子  $\alpha$  的相互作用能，由原子类型  $\alpha$  和位置  $i$  处的电子密度确定

位置  $j$  原子在位置  $i$  处产生的电荷密度  $\rho$  只与位置  $j$  处原子类型  $\beta$  和原子间距  $r_{ij}$  有关，与方向无关

各类 EAM 势中， $\phi(r)$ 、 $\rho(r)$  和  $F(\rho)$  都不是解析的，以数值形式存储

<sup>3</sup>

应用二体势计算金属弹性常数时必须涉及对体积很敏感的能量项，因为涉及缺陷、表面的体积很难确定。

# 经典分子动力学与 Verlet 算法

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

分子动力学模拟研究的对象是平衡态体系

- 初始化
- 开始分子运动模拟，直到模拟体系达到平衡
- 继续模拟体系的物理性质，保存计算结果

**标准 Verlet 算法:** 求解作用力  $\vec{F}$  下单个粒子运动的积分

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + h^2 \vec{F}(\vec{r}(t))/m$$

这里  $h$  是时间步长， $t = nh$  是模拟累积时间， $\vec{r}(t)$  是粒子在时间  $t$  时的位置  
每个时间步长的误差为  $h^4$ ，在模拟时间范围内的累积误差是  $h^2$

如果已知模拟粒子的初始速度  $\vec{v}$  和时间，取初始态时间  $t = 0$

$$\vec{r}(h) = \vec{r}(0) = h\vec{v}(0) + \frac{h^2}{2} \vec{F}[\vec{r}(t=0)] \quad (m \equiv 1)$$

误差为  $h^3$ ，速度随时间变化的函数

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2)$$

# 经典分子动力学与 Verlet 算法

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代精细化理论与

Verlet 算法有两种被普遍应用的变体形式，相比于标准 Verlet 算法，这两种方法误差累积效应更小

## ■ 蛙跳 (Leap-Frog) 法

$$\vec{v}(t + h/2) = \vec{v}(t - h/2) + h\vec{F}[\vec{r}(t)]$$

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{v}(t + h/2)$$

## ■ 速度-Verlet 算法

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + h) - \vec{r}(t - h)}{2h}$$

$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + h\vec{v}(t) + h^2\vec{F}(t)/2$$

$$\vec{v}(t + h) = \vec{v}(t) + h[\vec{F}(t + h) + \vec{F}(t)]/2$$

速度-Verlet 算法更稳定也更方便，但需要保存  $\vec{F}(t)$  和  $\vec{F}(t + h)$  两个力的数组

# 经典分子动力学与 Verlet 算法

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

以下算法与速度-Verlet 算法完全等价，但只需要保留  $\vec{F}(t)$  一个数  
组

$$\tilde{\vec{v}}(t) = \vec{v}(t) + h\vec{F}(t)/2$$

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + h\tilde{\vec{v}}(t)$$

$$\vec{v}(t+h) = \tilde{\vec{v}}(t) + h\vec{F}(t+h)/2$$

而粒子受力  $\vec{F}(t+h)$  则在第二步、第三步之间临时计算

一般地，作用在粒子  $i$  上的力，是所有与粒子  $i$  的相互作用的“合成”结果

$$\vec{F}_i(R) = - \frac{\partial U(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i}$$

通常总的势能  $U(\{\vec{r}_i\})$  拆解为各部分贡献

$$U(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

这里  $U_1(\vec{r}_i)$  是单体势，一般是单个粒子在外场（如重力场、电场）中的势能，与材料性质无关

$U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  是双体势， $U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$  是描述粒子间对相互作用的主要函数

在分子动力学计算中，力的计算需要更多的时间，因为其计算耗时  
步数是  $\mathcal{O}(N^2)$ ，对于周期体系，这种力的计算尤其需要谨慎



# 第一原理分子动力学 AIMD 中的近似

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代场论与

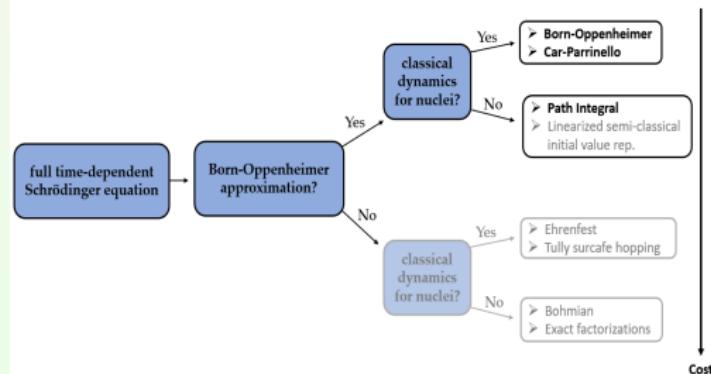
由于分子动力学模拟的复杂性，必须做出适当的近似。具体到第一原理分子动力学，一般有两类重要的近似：

## ■ 绝热近似 (adiabatic approximation)

假设电子-原子核在能量层面上完全分离，彼此间没有能量传递

## ■ Born-Oppenheimer 近似

假设电子和原子核的运动完全解耦，对应每个时间步长的原子构型，电子可以实时处于基态<sup>4</sup>



<sup>4</sup> B-O 近似也是一种绝热近似，但 B-O 近似下的绝热强调电子对核运动的瞬时响应。讨论电子计算时，B-O 近似下假设原子核是固定不动的；在分子动力学讨论中，绝热近似强调的是电子-核运动在能量上的完整分离，而 B-O 近似则明确要求电子-核运动彼此完全解耦，且电子实时处于基态

# 第一原理分子动力学

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
子动力学提要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似; Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- AIMD 将电子结构与原子和经典轨迹计算在同一基础上完成
- 每个原子运动步的受力都是在电子结构计算基础上获得的
- 基于 B-O 方法:  
**在计算原子运动径迹的每一步，都要求电子态都收敛到基态**
- 扩展的 Lagrangian 方法: **根据体系几何结构构造体系波函数 Car-Parinello:**  
平面波基，构成分子轨道  
**Atom-centered Density Matrix Propagation (ADMP):**  
原子中心基，构成密度矩阵

## AIMD 计算内容

- 可用于复杂体系的电子结构计算
- 几何结构优化 (能量最小化)
- 描述系统演化
- 模拟时长规模  $\approx \text{ps} (10^{-12} \text{s})$  (经典分子动力学  $\approx \text{ns} (10^{-9} \text{s})$ )

# 绝热近似

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

绝热近似下，电子-原子核的运动能量上完全分离，原子核运动的影响，在电子的本征态（本征值  $E_i(\mathbf{R})$ ，波函数  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ ）中表现为含有原子核位置参数  $\{\mathbf{R}\}$

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  $\{\mathbf{r}\}$  和原子核位置  $\{\mathbf{R}\}$  表示  
电子态运动的本征态由下式确定

$$H_e(\mathbf{R})\psi_s(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\}) = E_s(\mathbf{R})\psi_s(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\})$$

这里  $s = 1, 2, 3, \dots$  电子运动 Hamiltonian 可由本征态表示为

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_e(\mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = E_s(\mathbf{R})\delta_{mn}$$

这里利用了电子本征态波函数的正交关系

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \delta_{mn}$$

# Hellmann-Feynman 定理

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代精细化理论与

根据电子波函数的正交关系，电子波函数对参数  $\mathbf{R}$  改变的响应有

$$\langle \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = -\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

对  $m = n$  有

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \text{纯虚数}$$

类似地，Schrödinger 方程对参数  $\mathbf{R}$  改变的响应有

$$\langle \frac{\partial \psi_m}{\partial \mathbf{R}_i} | H_e | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | \frac{\partial H_e}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_n \rangle + \langle \psi_m | H_e | \frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_i} \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{R}_i} \delta_{mn}$$

注意到  $\psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  和  $\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  是  $H(\mathbf{R})$  的本征态，本征值分别是  $E_m(\mathbf{R})$  和  $E_n(\mathbf{R})$ ，因此有

$$\langle \psi_m | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_n \rangle + [E_m - E_n] \langle \psi_m | H_e | \frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_i} \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{R}_i} \delta_{mn}$$

# Hellmann-Feynman 定理

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

当  $m = n$  时有 Hellmann-Feynman 定理

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{\partial E_m(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i}$$

电子态总能量  $E(\mathbf{R})$  与原子位置  $\{\mathbf{R}_i\}$  构成的函数称为**势能面** (potential surface)

Hellmann-Feynman 定理表明, 对于确定的势能面, 能量对位置导数 (广义力) 可通过波函数和算符  $\partial H(\mathbf{R})/\partial \mathbf{R}_i$  的期望值计算得到

一般地, 当势能面不包含任何简并态时, 可以有 Epstein 广义 Hellmann-Feynman 定理

$$\langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R})} \langle \psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle$$

# 绝热近似下的原子受力

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

根据 Hellmann-Feynman 定理，在 Born-Oppenheimer 近似下，位  
于  $\mathbf{R}_K$  处的原子核的受力

$$\langle \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} H_e(\mathbf{R}) | \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_K}$$

这里 Hamilton 的梯度为

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} H_e(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_i \frac{Z_K e^2}{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_{I(\neq K)} \frac{Z_I Z_K e^2}{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K}$$

由此，原子受力可表示为

$$\vec{F}_K = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_K} = \int n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \frac{Z_K e^2}{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_K} d\mathbf{r} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_K} \sum_{I(\neq K)} \frac{Z_I Z_K e^2}{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K}$$

原子核受力: 其余原子核的经典静电排斥和电子的电荷密度分布

# 绝热近似下的核运动

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

绝热近似下，原子核-电子的波函数可以表示为

$$\Psi(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}\}) = \sum_i \chi_{si}(\{\mathbf{R}\}) \psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$$

原子核  $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$  在电子形成的势能面  $E_i(\{\mathbf{R}\})$  上的运动方程

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

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  $\{\mathbf{r}\}$  积分



# 绝热近似下的核运动

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

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

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

这里  $n = 1, 2, 3, \dots$

如果忽略  $B_{ii}$  的贡献，即绝热近似下冻声子 (frozen phonon) 或微扰近似下的声子计算方案

# 电-声耦合

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

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 梯度算符对原子核波函数  $\chi_{si}(\{\mathbf{R}\})$  的贡献
- 电子在态  $i \rightarrow i'$  跃迁将会激发或吸收一个声子

根据 Epstein 推广的 Hellmann-Feynman 定理线性近似下有

$$\langle \psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) | \nabla_J | \psi'_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \rangle = \frac{\langle \psi_i(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) | \frac{\nabla_V}{\nabla_{\mathbf{R}_J}} | \psi'_{i'}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \rangle}{E_{i'}(\{\mathbf{R}\}) - E_i(\{\mathbf{R}\})}$$

# 第一原理分子动力学: BOMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

如果绝热近似和 Born-Oppenheimer 近似同时满足，称为  
Born-Oppenheimer 分子动力学 (BOMD)

- 原子核运动的势函数为  $E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}]$ ，并且每个时间步长内，势函数对  $\{\psi_i(\vec{r})\}$  取极小值

$$L_{BO}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

- 运动方程 (Equations of Motion, EOM)

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= - \nabla_{\mathbf{R}_I} \left[ \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \right]_{\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}} \\ &= - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 2 \sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I} \left[ \frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle \right] \end{aligned}$$

# 第一原理分子动力学: BOMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
动分子动力学提要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

- $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}$  表示 Hellmann-Feynman 力  $\vec{F}_{\text{HF}}$
- $\sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle$  是 Pulay 力  $\vec{F}_{\text{WF}}$   
源于电子波函数正交要求, 且只有当基函数为局域函数 (依赖于  $\mathbf{R}$  时) 才有贡献
- $\sum_i \frac{\partial \langle \psi_i |}{\partial \mathbf{R}_I} \left[ \frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} - \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j \rangle \right]$  表示非自治电子态的影响  $\vec{F}_{\text{NSC}}$   
源自非局域基 (如平面波), 由于波函数非显式依赖  $\mathbf{R}$ , 因此展开系数  $c_{ij}(\mathbf{R})$  依赖于原子核位置

$$\psi_i(\mathbf{R}) = \sum_j c_{ij}(\mathbf{R}) \phi_i$$

前面 MOE 中的系数 2 源于 K-S 轨道波函数为实数时的简化表示  
这一项的贡献比起  $F_{\text{HF}}$  小很多, 只要当  $\psi_i(\mathbf{R})$  是体系精确的电子的本征态波函数, 该项就会消失  
——换言之, 只有非完全自治的电子计算, 才需要考虑该项的贡献。显然, 所有数值计算中, 都将存在不等式

$$0 \leq -\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j \rangle = -\hat{H}_e \langle \psi_i | + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j \rangle$$

# 第一原理分子动力学: BOMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

另一方面, 如果忽略  $\vec{F}_{WF}$  和  $\vec{F}_{NSC}$  的贡献, 仅对体系电子的非本征态波函数应用 Hellmann-Feynman 定理, 得到的结果和精确计算的原子受力

$$\vec{F} = \vec{F}_{HF} + \vec{F}_{WF} + \vec{F}_{NSC}$$

计算相比, 也只有微小的偏差

这是因为在 DFT 框架下, 能量是电荷密度的非线性函数, 因此  $H_e$  必须通过迭代求解; 而原子受力的误差则随电荷密度线性变化——这也解释了为什么一般 BOMD 计算的原子受力比体系总能要精确得多

在 BOMD 中, Born-Oppenheimer 近似下核与电子的运动完全解耦, 在此基础上考虑绝热近似, 将不再有对动力学模拟的时间步长限制, 相比于其它 AIMD 方法, BOMD 模拟允许的时间步长要长得多

# 第一原理分子动力学: CPMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

基于 Born-Oppenheimer 近似的原子-电子耦合的势能面计算，因每一原子步都需要完整的电子结构自洽迭代，故计算量非常可观。

1985 年，在 Car-Parrinello 给出的方案中，**电子态将和原子核的运动一样，都用分子动力学算法处理**

**在该方案中，体系的电子态并未能达到当前正电荷环境的真实基态，但体系总能可以与真实基态更为接近**

考虑**电子态总能**(即**电子态有关能量+原子核静电相互作用能**)是作为电子波函数  $\psi_k$  和原子核坐标 S 的泛函

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\{\psi_k\}, \mathbf{S})$$

如果波函数可用一套基组  $\{\chi_r\}$  表示，即

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_r C_{rk} \chi_r(\vec{r})$$

则体系总能可表示为

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\{C_{rk}\}, \mathbf{S})$$

考虑到基函数常常选择以原子核为坐标原点，因此也依赖于 S

Car-Parrinello 方法通过变量  $\psi_k$  (或  $C_{rk}$ ) 和原子核坐标 S 来完成  $E_{\text{tot}}$  的优化 (确定  $E_{\text{tot}}$  的极小值)

# 第一原理分子动力学: CPMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学提要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

到这里，能量最小化问题可以视为一个抽象的数学问题，原则上，任何一种最小化方法都适用（如模拟退火方法 (simulated annealing method)）

Car-Parrinello 要求原子核坐标随时间变化，还引入虚拟时间，要求波函数随虚拟时间变化，由此构造动态 Lagrangian 量  
Lagrangian 量包括

- 电子态波函数  $\{\psi_k\}$
- 原子核坐标  $\{\vec{R}_i\}$
- 电子态波函数时间导数  $\dot{\psi}_k$  和原子核坐标时间导数  $\dot{\vec{R}}_i$

电子态总能  $E_{\text{tot}}$  是该 Lagrangian 量的势能，形式上这是一个经典力学的问题

- 在经典力学体系的运动方程中引入阻尼项贡献，则  
经过一段时间体系达到平衡态时，许可自由度的值对应体系  
经典势能达到最小值态时的取值
- 在模拟体系在非零温下的运动时，可将阻尼项设为零

# CPMD 的 Lagrangian

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## 根据 Car-Parrinello 定义的经典 Lagrangian 量

$$L_{\text{CP}}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \frac{1}{2}\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \color{red} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

在经典 Lagrangian 中考虑电子自由度，人为地引入了傀电子质量参数  $\mu$  和傀轨道速度  $\dot{\psi}_i$

上式最后一项是要求波函数  $\psi_k$  正交的约束条件， $\Lambda_{kl}$  是引入的 Lagrangian 乘子

$\mu$  的选择原则:

**1**  $\mu \ll M$ : 使得 Lagrangian 量中的**电子动能项贡献足够小**，因此波函数能随时适应原  
子核位置的变化

**2**  $\mu$  的选择兼顾效率与精度:

一旦在运动方程中引入阻尼，电子和原子核的动能都将为零，体系总能（即  
Lagrangian 量中的势能）达到极小值，但选择不同的  $\mu$ ，计算过程中会有不同的收  
敛速度

# CPMD 的运动方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

由波函数正交约束, 体系的 Euler-Lagrange 运动方程可表示为

$$\begin{aligned}\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) &= -\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle \\ &= -\hat{H}_e \langle \psi_j | + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_{\mathbf{R}_I} \left[ E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \Big|_{\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}} \right] \\ &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle\end{aligned}$$

- 电子态总能  $E_{\text{tot}}$  是波函数  $\psi_k$  和原子核位置  $\{\mathbf{R}_I\}$  的函数  
如果表示  $\psi_k$  的基函数不依赖原子核位置  $\mathbf{R}_I$ , 则上述最后一个方程右侧最后一项消失
- $-\frac{\delta E}{\delta \langle \psi |}$  表示经典力学框架下的电子受力, 用来描述分子动力学范畴内电子自由度随原子核运动的情况只要电子态波函数的基函数可由原子核位置确定,  $\mu$  的数值受基函数影响不大

# CPMD 的定态运动方程的求解

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代精细化理论与

如果运动方程中引入阻尼项，则经过一段时间后，方程的解达到定态，前述运动方程等号左侧为零<sup>5</sup>，因此可有

- 电子态的运动方程与 Kohn-Sham 方程类似

当前方程的矩阵元  $\Lambda_{kl}$  与 K-S 方程的能量本征值由  $\varepsilon_k$  对应

- Lagrange 参数  $\Lambda_{kl}$  是时间相关的

因此每个 MD 步必须重新计算  $\Lambda_{kl}$ ，确保电子态波函数满足正交约束条件

- 应用具体的数值算法求解  $\Lambda_{kl}$ :

应用 DFT 框架下的 Hamiltonian 量，有

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

该方程表明: 电子基态也可通过各种优化方法直接求解

比如可用 Verlet 算法计算; Car-Parrinello 建议用迭代 SHAKE 算法计算

- 对于搜索原子核的平衡位置问题，如果原子初始位置离平衡位置较远，很可能只得到体系的局域极小值

使用模拟退火方法，使体系跃出局域极小点，搜索全局极小值

<sup>5</sup> 定态，意味着波函数和原子位置不再随时间变化

# CPMD 的原子核受力

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

原子核运动方程的求解主要围绕电子态总能对原子位置  $\vec{R}_i$  的求导，对求导有贡献的共三部分

- 原子核之间的 Coulomb 相互作用:  
与原子核间距离反比:  $1/R_{ij}$      $\vec{R}_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$
- 电子 Hamiltonian 中包括的电子与核之间的 Coulomb 吸引势  
与原子核位置有关:  $\vec{R}_i$
- 基函数  $\chi_r$  对原子核位置  $\vec{R}_i$  的依赖  
当基函数的中心选定在原子核  $\vec{R}_i$  上时，原子核位置的变化会  
引起 Fock 矩阵和重叠矩阵的变化  
因原子核位置变化引起基函数改变的贡献称为 Pulay 力

Car-Parrinello 方法得到的结果与二体势(力场)方法结果等价

计算得到位于  $\vec{R}_i$  的原子核受力，用于描述 Verlet 模拟原子核的运动状态

# H 原子 AIMD 计算示例

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

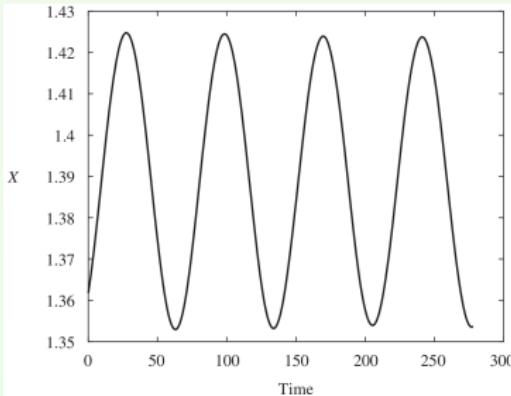
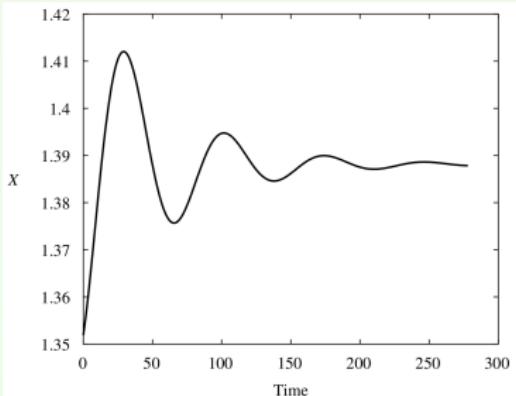
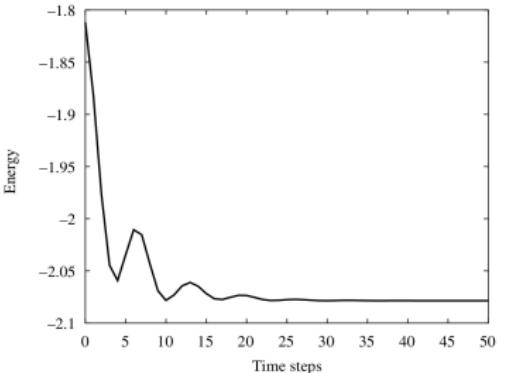
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与



# 波函数正交对计算的影响

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学  
晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

Verlet 算法计算电子态波函数的运动方程

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

当体系含有多个电子，Langrange 乘子确保电子波函数彼此正交  
实际上，存在多种正交方案

- 一次 unitary 变换产生一套正交轨道

$$\psi'_k = \sum_l U_{kl} \psi_l$$

这里基组  $\{\psi'_k\}$  是正交的

- 一次波函数的 unitary 变换伴随 Lagrange 乘子的一次类似变换

$$\Lambda'_{kl} = \sum_{mn} U_{km}^\dagger \Lambda_{mn} U_{nl}$$

不同的正交方案对应张开的空间相同，但张开空间的函数有所旋转

不同的旋转方式（不同的正交方案）会对 Verlet 算法的执行效率产生很大的影响

# CPMD 与平面波基

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

## ■ 推导总能对轨道自由度的受力

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial c_j^*(\vec{K})} = & \frac{K^2}{2} c_j(\vec{K}) + \sum_{\vec{K}'} V_{\text{loc}}^*(\vec{K} - \vec{K}') c_j(\vec{K}') \\ & + \sum_n \sum_{lm} F_{jlm}^n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} Y_{lm}(\hat{\vec{K}}) h_{lm}^n p_m^l(K) \end{aligned}$$

这里  $V_{\text{loc}}^{\text{all}}$  是全局域势

$$V_{\text{loc}}(\vec{K}) = \sum_n \Delta V_{\text{loc}}(\vec{K}) + V_{\text{xc}}(\vec{K}) + 4\pi \frac{n_{\text{tot}}(\vec{K})}{K^2}$$

## ■ 推导总能对原子核的受力:

总能对原子位置坐标的梯度包括

### ■ 局域赝势部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{local}} = -\Omega \sum_{\vec{K}} i\vec{K} V_{\text{local},n}(\vec{K}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} n^*(\vec{K})$$

# CPMD 与平面波基 (cont.)

## 线性响应理论

### 固体光学性质 与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

### 晶格振动与分 子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

### 几何 Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

### ■ 非局域赝势部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{nonlocal}} = \sum_j f_j \sum_{l, m \in n} [(F_{jlm}^n)^* h_{lm}^n \nabla_{\vec{R}_n} F_{jlm}^n + \nabla_{\vec{R}_n} (F_{lm}^n)^* h_{lm}^n F_{lm}^n]$$

### ■ 电子-核静电相互作用部分的贡献

$$\nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ES}} = -\Omega \sum_{\vec{K}} i\vec{K} \frac{n_{\text{tot}}}{K^2} n_{\text{core}}^n(\vec{K}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} + \nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ovrl}}$$

其中

$$\nabla_{\vec{R}_n} F_{lm}^n = -\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} i\vec{K} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} c_j^*(\vec{K}) Y_{lm}(\hat{\vec{K}}) p_{lm}^l(\vec{K})$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{R}_n} E_{\text{ovrl}} &= \sum'_{n'} \sum_{\vec{L}} \left\{ \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|^3} \operatorname{erfc} \left[ \frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|}{\sqrt{2(\xi_n^2 + \xi_{n'}^2)}} \right] \right. \\ &\quad + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\xi_n^2 + \xi_{n'}^2}} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|^2} \exp \left[ \frac{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}|}{\sqrt{2(\xi_n^2 + \xi_{n'}^2)}} \right] \Big\} \\ &\quad \times (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'} - \vec{L}) \end{aligned}$$

# CPMD 方法总结

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
动分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

## 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）

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

# CPMD 计算的特点

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

- **计算成本大大节约**

相比于 BOMD, CPMD 无需在每个分子动力学时间步长执行电子自治计算

- **计算时间步长不能太长**

绝热近似要求电子-核运动能量彼此分离, **声子最高频率** $\omega_I$  必须远小于**俄电  
子最低振动频率** $\omega_e$

$$\omega_e \propto \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{gap}}}{\mu}}$$

$\Delta E_{\text{gap}}$  是 K-S 单粒子的带隙, 许可最大时间步长  $\Delta t_{\max} < 1/\omega_e$ , 大小主  
要由  $\sqrt{\mu}$  确定

- $\mu$  物理上没有意义, 但通过调节  $\mu$  可以平衡 AIMD 的效率和  
精度, 一般选取  $\mu$  使得  $\omega_I \ll \omega_I$  成立

- 对于金属/导体的 CPMD 计算, 由于  $\Delta E_{\text{gap}} = 0$ , 必须要求  
体系通过恒温条件平衡交换能或者泛函允许分数占据

# 其它 AIMD: PIMD 和 Ehrenfest MD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- Path Integral MD (PIMD)<sup>6</sup>

PIMD 用量子力学计算电子和原子核运动，因此该方法比 BOMD 和 CPMD 方法精确，特别是对于含有轻元素体系——计算量也要大得多

- Ehrenfest MD

电子自由度通过求解含时 (Time-dependent) Schrödinger 方程得到，当  $\Delta t \rightarrow 0$ ，自由度变化对应于电子的幺正传播 (unitary propagation)<sup>7</sup>

CPMD 结合了 BOMD 与 Ehrenfest MD 的优点：

- 计算体系受力由总能对粒子位置的求导，并非求电子态的  $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$  极小值

- 因为选择平面波基， $\vec{F}_{\text{NSC}}$  自然为 0

---

<sup>6</sup> 基于量子统计的第一原理路径积分称为 Feynman 路径积分 (path integrals)

<sup>7</sup> Ehrenfest MD 的幺正变换确保波函数保持正交，但代价是积分时间步长必须极小，因此 Ehrenfest MD 模拟时间尺度仅达 atto( $10^{-18}$ ) 秒尺度

# 含时 Schrödinger 方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

对于核-电子体系，含时 Schrödinger 方程表示的动力学体系为

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t)$$

这里  $\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$  和  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I\}$  分别表示电子与核的位置

对于核-电子体系的动力学演化问题，同样需要考虑核-电子子体系和整体波函数的关系，对于电子体系，映射到无相互作用体系的思想就是含时 Kohn-Sham (TDKS) 方程为核心的 TD-DFT  
TD-DFT 分为两类

- LR (Linear Response)-TDDFT:

**根据体系的电子结构得到体系的光谱信息: 不产生体系的动力学演化信息**

- rt (Real Time)-TDDFT:

**可用于演化体系，实现动力学模拟**

# 第一原理分子动力学: Ehrenfest-MD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

Ehrenfest 动力学要求体系总波函数  $\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t)$  随时间变化满足

$$\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = \psi(\vec{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t)\exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' E_{el}(t')\right]$$

指数部分称为波函数的相位项, 写成

$$E_{el}(t) \iint d\vec{r} d\mathbf{R} \psi^*(\vec{r}, t)\chi^*(\mathbf{R}, t) H_{e,l}(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t)$$

注意: 电子波函数  $\psi(\vec{r}, t)$  不依赖于原子核的位置  $\mathbf{R}$

电子-核体系的演化的含时自治方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla_i^2 \psi(\vec{r}, t) + \left[ d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}, t) \hat{V}(\vec{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) \right] \psi(\vec{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\gamma \frac{\nabla_\gamma^2 \chi(\mathbf{R}, t)}{M_\gamma^{-1}} + \left[ d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right] \chi(\vec{R}, t)$$

其中

$$\hat{V}(\vec{r}; \mathbf{R}) = -\sum_\gamma \frac{\hbar^2}{2M_\gamma} \nabla_\gamma^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\gamma, i} \frac{Z_\gamma}{|\mathbf{R}_\gamma - \vec{r}_i|} + \sum_{\gamma < \zeta} \frac{Z_\gamma Z_\zeta}{|\mathbf{R}_\gamma| - |\mathbf{R}_\zeta|}$$

# 核运动方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学  
晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

将原子核的波函数用极坐标形式表示

$$\chi(\mathbf{R}, t) = A(\mathbf{R}, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R}, t)\right]$$

$A(\mathbf{R}, t)$  是波函数的振幅,  $S(\mathbf{R}, t)/\hbar$  是相位

代入原子核运动方程, 在经典近似下 (即取  $\hbar \rightarrow 0$ ), 有

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} S(\mathbf{R}, t))^2 - \left[ \int d\mathbf{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right]$$

这是形如经典力学下的 Hamilton-Jacobi (HJ) 方程

方程表明核运动的量子体系在空间的径迹, 可以用  $S(\mathbf{R}, t)$  在构象空间的偏微分方程描述

# 核运动方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

根据相空间中动量的定义  $\mathbf{P} = \nabla_{\mathbf{R}} S(\mathbf{R})$ , 得到  $\nabla_{\zeta} \mathbf{S} / M_{\zeta} = \mathbf{v}_{\zeta}$   
形如 HJ 的方程两侧对  $\mathbf{R}_{\zeta}$  取梯度  $\nabla_{\zeta}$ , 并利用构象空间  $(\mathbf{R}, t)$  中  
Lagrangian 时间的全微分定义

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \nabla_{\gamma} \mathbf{S} \cdot \nabla_{\gamma}$$

可得到形如 Newton 方程的运动方程

$$\frac{d\mathbf{P}_{\gamma}(t)}{dt} = -\nabla_{\gamma} \left[ \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) H_e(\vec{r}; \mathbf{R}) \psi(\vec{r}, t) \right]$$

或更简单的

$$M_{\gamma} \ddot{\mathbf{R}}_{\gamma}(t) = -\nabla_{\gamma} \left\langle H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t)) \right\rangle$$

# 电子运动方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

采用 Born-Oppenheimer 近似下，原子核波函数近似为

$$|\chi(\mathbf{R}, t)|^2 = \prod_{\gamma} \delta(\mathbf{R}_{\gamma} - \mathbf{R}_{\gamma}(t))$$

## 电子体系的动力学演化方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)}{\partial t} = H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t))\psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)$$

Hamiltonian  $H_e(\vec{r}; \mathbf{R}(t))$  和电子波函数  $\psi(\vec{r}; \mathbf{R}(t), t)$  参数化地依赖原子核位置  $\mathbf{R}(t)$ ，使得电子运动与原子核运动耦合

**很多情况下，基于 DFT/TD-DFT 框架计算核-电子运动耦合方程中电子部分的贡献是合适的选择**

根据 Runge-Gross 理论，体系电子密度演化函数为

$$\mathbf{A}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \psi[\rho] \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - H_{ee} \right| \psi[\rho] \right\rangle$$

这里  $H_{ee}$  表示电子间相互作用， $\psi[\rho](t)$  是由电荷密度确定的含时电子态波函数

# 含时 Kohn-Sham 方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

电荷密度随时间演化函数用单电子 Kohn-Sham 波函数表示为

$$\mathbf{A}[\rho] = \sum_i \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \phi_i(\vec{r}, t) \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\vec{r}, t) \right\rangle - H_C[\rho(\vec{r}, t)] + \mathbf{A}_{XC}[\rho(\vec{r}, t)] - \int d\vec{r} \int_{t_0}^{t_1} dt v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t)$$

这里  $H_C(\vec{r}, t)$  是 Hartree 能泛函

在约束条件  $\rho(\vec{r}, t) = \sum_i |\phi_i(\vec{r}, t)|^2$  下, 通过变分法可得含时  
Kohn-Sham (TDKS) 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}, t) + v_i[\rho, \psi_0](\vec{r}, t) \phi_i(\vec{r}, t) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

$$v_i[\rho, \psi_0](\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + \frac{\delta \mathbf{A}_{XC}[\rho, \psi_0](\vec{r}, t)}{\delta \rho(\vec{r}, t)}$$

其中

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = - \sum_{\gamma} \frac{Z_{\gamma}}{\vec{r} - \mathbf{R}_{\gamma}} + \delta_{\text{app}}(\vec{r}, t)$$

# 含时 Kohn-Sham 方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

对交换-相关项，考虑绝热近似<sup>8</sup>

$$\mathbf{A}_{XC}[\rho] = \int d\mathbf{r} \int_{t_0}^{t_1} dt \left. \rho(\vec{r}, t) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \right|_{\rho(\vec{r}) \leftarrow \rho(\vec{r}, t)}$$

另外一种基于 DFT/TD-DFT 框架求解电子运动方程的方案，是用静态 Kohn-Sham 轨道  $\{\phi_p^{\text{opt}}(\vec{r}; \mathbf{R}(t))\}$  来展开 TDKS 轨道，有

$$\phi_i(\vec{r}, t) = \sum_j^\infty c_{ip}(t) \phi_p^{\text{opt}}(\vec{r}; \mathbf{R}(t))$$

## Ehrenfest-MD 的特点

- Ehrenfest-MD 是体系会在一个平均意义上的轨迹演化：  
可能不在任何一个确定的势能面上，而在某两个甚至多个势能面加权的平均位置
- 不同状态的轨迹所对应的真实体系演化的物理图像相差很大：  
平均的 Ehrenfest 的轨迹的物理意义就会变得模糊

<sup>8</sup> 绝热近似下，交换-相关泛函不随时间变化

# surface hopping-MD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

绝热近

似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

总波函数的分解形式并不唯一，除了 Ehrenfest-MD 的形式，还可以按照 Born-Huang 的表达式来分解：

$$\Psi(\vec{r}; \mathbf{R}, t) = \sum_i^{\infty} \chi_i(\mathbf{R}, t) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

这里  $\{\psi(\vec{r}; \mathbf{R})\}$  是一套完整的标准正交-归一的电子态波函数，是**定态**Schrödinger 方程的解

$$H_e(\vec{r}, \mathbf{R}) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) = E_i^e(\mathbf{R}) \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

满足  $\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$

因此，核-电子运动方程可以写成

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_j(\mathbf{R}, t) = \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + E_j^e(\mathbf{R}) \right] \chi_j(\mathbf{R}, t) + \sum_i^{\infty} \mathbf{F}_{ji} \chi_i(\mathbf{R}, t)$$

# surface hopping-MD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R}) = & \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \right] \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) \\ & + \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \left\{ d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) [-i\hbar \nabla_{\gamma}] \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R}) \right\} \times [-i\hbar \nabla_{\gamma}] \end{aligned}$$

是非绝热耦合 (nonadiabatic coupling, NACs) 的贡献:

- 第一项来自于核动能算符
- 第二项来自于动量算符

一般情况下, 当非对角元有贡献时, 可理解为原子核的运动引起不同电子态之间的耦合(同时会伴随声子的吸收和释放)

$\mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R})$  的表达式中还包含从电子态  $i$  到  $j$  的贡献, 这两个电子态分别是能量  $E_i^e(\mathbf{R})$  和  $E_j^e(\mathbf{R})$  的电子本征态。这是该方法称为 surface hopping-MD 的原因

# BOMD

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

在 Born-Oppenheimer 近似下,  $\mathbf{F}_{ji}(\mathbf{R})$  仅对角项有贡献

$$\mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \right] \psi_j(\vec{r}; \mathbf{R})$$

因此核与电子运动完全解耦, 核在电子贡献的势能面  $E_j^e(\mathbf{R})$  上,  
遵从单粒子运动方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_j(\mathbf{R}, t) = \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma} \nabla_{\gamma}^2 + E_j^e(\mathbf{R}) + \mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R})} \right] \chi_j(\mathbf{R}, t)$$

$\mathbf{F}_{jj}(\mathbf{R})$  一般比较小, 可以忽略

与 Ehrenfest-MD 中类似, 如果核波函数表示为极坐标形式:

$$\chi_j(\mathbf{R}, t) = \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \right]$$

# BOMD 的核运动方程

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

核运动方程为

$$\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 - E_j^e(\mathbf{R})$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}(\mathbf{R}, t)$$

经典近似下, 取  $\hbar \rightarrow 0$ , 则有

$$\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \frac{1}{2} \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{-1} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 - E_j^e(\mathbf{R})$$

取  $\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j|_{(\mathbf{R}(t))} = \mathbf{P}_j^{\gamma}(t)$  得到经典的原子核在电子态  $j$  中演化的运动方程

$$M_{\gamma} \ddot{\mathbf{R}}_j^{\gamma}(t) = - \nabla_{\gamma} E_j^e(\mathbf{R}(t))$$

$$= - \min_{\psi_j} \nabla_{\gamma} \langle \psi_{\gamma} | H_e(r, \mathbf{R}(t)) | \psi_j \rangle$$

# 非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

针对激发态，不能简单地采取 Born-Oppenheimer 近似  
核-电子耦合运动方程应写成

$$i\hbar \frac{\partial \chi_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \chi_j(\mathbf{R}, t) + E_j^e(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) \\ + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma} \chi_i(\mathbf{R}, t) - \sum_{\gamma, i \neq j} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \chi_i(\mathbf{R}, t)$$

这里

$$\mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\gamma} \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

是一阶非绝热耦合系数

$$\mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) = \int d\vec{r} \psi_j^*(\vec{r}; \mathbf{R}) \nabla_{\gamma}^2 \psi_i(\vec{r}; \mathbf{R})$$

是二阶非绝热耦合系数因此核运动波函数的演化方程为

# 非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代络化理论与  
计算方法

根据核波函数的演化形式, 可有核运动的方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + \mathbf{E}_j^e(\mathbf{R}) - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \\ & + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \frac{\nabla_{\gamma}^2 \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \Re \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ & - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar^2}{M_{\gamma}} \cdot \frac{\nabla_{\gamma} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \Re \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ & + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \frac{\mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Im \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ \frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}(\mathbf{R}, t) \\ & + \sum_{\gamma i} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \mathbf{D}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \Im \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ & - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar^2}{M_{\gamma}} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \Im \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ & - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Re \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \end{aligned}$$

其中  $\phi_{ij}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) - \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))$

# 非绝热 Bohmian 动力学 (NABMD)

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

同样类似地，对相位  $S(\mathbf{R}, t)$ ，引入动量定义

$\nabla_\beta S_j(\mathbf{R}, t)|_{\mathbf{R}(t)} = \mathbf{P}_j^\beta(t)$ ，核波函数的相位演化方程可以写成

$$M_\beta \frac{d^2 \mathbf{R}_\beta(t)}{(dt^j)^2} = -\nabla_\beta \left[ E_j^e(\mathbf{R}(t)) + \mathbf{Q}_j(\mathbf{R}(t), t) + \sum_i \mathbf{D}_{ji}(\mathbf{R}(t), t) \right]$$

该方程描述了群体变量  $\mathbf{R}(t)$  构成的流体，其分量  $\mathbf{R}_\beta$  随时间的演化  
其中全微分定义为

$$d/dt^j = \partial/\partial t + \sum_\gamma \nabla_\gamma S_j(\mathbf{R}, t)/M_\gamma \cdot \nabla_\gamma$$

- $\mathbf{Q}_j(\mathbf{R}(t), t)$  是量子势

它描述了单电子态下的量子效应，引入非局域属性

- $\sum_{ji} \mathbf{D}_{ji}(\mathbf{R}(t), t)$  是非绝热量子势

它包含一阶和二阶非绝热耦合系数，使得电子态之间发生迁移

# TSH 方法

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络合理论与

Tully 等将上述精确表达式保留到  $\mathcal{O}(\hbar)$  到一阶则有

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + E_j^e(\mathbf{R}) \\ & + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \frac{\mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t)}{\mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)} \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Im \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right] \\ \frac{\partial \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \\ & - \sum_{\gamma} \frac{\hbar}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t) \\ & - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_{\gamma}} \mathbf{A}_i(\mathbf{R}, t) \mathbf{d}_{ji}^{\gamma}(\mathbf{R}) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_i(\mathbf{R}, t) \times \Re \left[ e^{i\phi_{ij}(\mathbf{R}, t)} \right]\end{aligned}$$

被称为 Trajectory Surface-Hopping (TSH) 方法

TSH 方法是介于完全绝热近似和完全精确的 NABDY 方法之间的处理方案

# TSH 方法: 准经典部分

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

核体系波函数演化过程的准经典部分构成构象空间  $(\mathbf{R}, t)$  的轨迹 (trajectory)。在 TSH 方法中,  $\mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t)$  可以视为作用量, 因此体系的轨迹由最小作用原理确定, 即  $S(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = 0$ 。与经典力学的相空间描述类似, 假设不同初始态对应的粒子演化轨迹彼此独立 (轨迹独立假设, ITA), **核波函数的概率密度 (振幅的平方) 可用穿过单位空间微元的轨迹数量的比例来计算**, 即

$$\left( \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}(t), t) \right)^2 = \frac{N_j(\mathbf{R}(t), dV, t)}{N_t} \frac{1}{dV}$$

其中  $N_j(\mathbf{R}(t), dV, t)$  表示穿过体积微元  $dV \equiv d^{3N_n} \mathbf{R}$  的径迹总数

**注意:** 这里给出的核经典轨迹由与非绝热耦合系数  $\mathbf{d}_{ji}^\gamma(\mathbf{R}(t))$  无关部分确定

因此可有

$$-\frac{\partial \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} (\nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j(\mathbf{R}, t))^2 + E_j^e(\mathbf{R})$$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \nabla_{\gamma} \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t) \cdot \nabla_{\gamma} \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$$

$$- \sum_{\gamma} \frac{1}{2M_{\gamma}} \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t) \nabla_{\gamma}^2 \mathbf{S}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$$

# TSH 方法: 准经典部分

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

上述方程确定了核运动的相位准经典部分  $S_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$  和振幅的准经典部分  $A_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)$  的演化过程, 不难看出其与 Newton 运动方程等价

$$\frac{d\mathbf{P}_j^\beta(t)}{dt^j} = -\nabla_\beta E_j^e(\mathbf{R}(t))$$

其中

$$\mathbf{P}_j(t) = \nabla S_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t)|_{\mathbf{R}(t)}$$

在此基础上, 考虑非绝热耦合项的贡献, 原子核将沿经典轨迹运动时感受到量子效应引起的附加力

这种附加作用会使得经典概率密度  $\left(A_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}(t), t)\right)^2$  在电子态间传  
播 (即体系可以在不同势能面之间跃迁)

# TSH 方法: 量子部分

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

定义核运动的量子相位  $S_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$  和量子振幅  $A_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)$ , 其演化方程由非  
人耦合项贡献确定, 即

$$-\frac{\partial S_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = E_j^e(\mathbf{R}) + \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_\gamma} \frac{A_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{A_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \\ \times \mathbf{d}_{ji}^\gamma(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\gamma(t) \Im \left[ e^{i\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \right]$$

$$\frac{\partial A_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = - \sum_{\gamma, i \neq j} \frac{\hbar}{M_\gamma} A_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t) \\ \times \mathbf{d}_{ji}^\gamma(\mathbf{R}) \cdot \dot{\mathbf{R}}_\gamma(\mathbf{R}(t)) \Re \left[ e^{i\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t)} \right]$$

其中

$$\phi_{ij}^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) = \frac{1}{\hbar} \left( S_i^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) - S_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) \right)$$

这是极坐标形式下的 Tully-TSH 方程

# TSH 方法: 量子部分

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学模型  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

## 定义

$$C_j(\mathbf{R}(t), t) = \mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{S}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}(t), t)\right]$$

## 则有

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial C_j(\mathbf{R}(t), t)}{\partial t} &= C_j(\mathbf{R}(t), t) E_n^e(\mathbf{R}(t)) \\ &\quad - i\hbar \sum_i (\mathbf{d}_{ji}(\mathbf{R}(t))) \cdot \dot{\mathbf{R}}(t) C_i(\mathbf{R}(t), t) \end{aligned}$$

严格说，量子相位  $\mathbf{S}_j^{\text{QM}(\mathbf{R}(t), t)}$ ，量子振幅  $\mathbf{A}_j^{\text{QM}(\mathbf{R}(t), t)}$  和  $C_j(\mathbf{R}(t), t)$  都不是经典构象空间  $(\mathbf{R}, t)$  的描述量，然而它们依然可以近似与经典轨迹相对应

在 TSH 动力学中，准经典部分和量子部分的方程同时求解，并认为只要统计轨迹足够多，将有

$$\left( \mathbf{A}_j^{\text{CL}}(\mathbf{R}, t), t \right)^2 = \left( \mathbf{A}_j^{\text{QM}}(\mathbf{R}, t), t \right)^2$$

# TSH 方法: 跃迁几率

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

Tully 给出  $t$  时刻统计随后  $\Delta t$  时间内由  $j$  向  $i$  跃迁几率的表达式

$$p_{i \leftarrow j}^{[\alpha]}(t, t + \Delta t) = -2 \int_t^{t + \Delta t} d\tau \frac{\Re \left[ C_i^{[\alpha]}(\tau) C_j^{[\alpha]*}(\tau) \dot{\mathbf{R}}(\tau) \cdot \mathbf{d}_{ij}(\mathbf{R}(\tau)) \right]}{C_j^{[\alpha]}(\tau) C_j^{[\alpha]*}(\tau)}$$

实际计算中可采用 Monte-Carlo 的思想来确定态间跃迁, 比如生成随机数  $\zeta \in [0, 1]$ , 只有当满足

$$\sum_{k \leq i-1} p_{k \leftarrow j}^{[\alpha]} < \zeta < \sum_{k \leq i} p_{k \leftarrow j}^{[\alpha]}$$

会认为体系中出现  $j$  向  $i$  ( $i \neq j$ ) 的跃迁

TSH 是严格的 NABDY 的基础上引入假设:

- 每个电子态  $j$  下, 核动力学可以分为经典分量和量子分量
- Tully 引入跃迁几率  $P_{i \leftarrow j}^{[\alpha]}$ , 使得经典振幅和量子振幅的平方一致

# 平衡态统计基础

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

系综 (Ensembles) 是在一定的宏观条件下，由大量微观粒子组成的性质和结构完全相同的、处于各种运动状态的、各自独立的系统整体的集合。简言之，系综是给定宏观条件下，所有微观状态的集合。

**等概率原理**(Principle of equal weights):

一个热力学体系有相同的概率到达每个可能经历的微观态。

**等概率原理导出 Boltzmann 分布**

$$P_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{Q}$$

这里  $Q$  称为配分函数 (partition function)

$$Q = \sum_i e^{(-\beta \varepsilon_i)}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

**物理量的系综平均**

$$\langle A \rangle = \sum_j A_j e^{(-\beta \varepsilon_j)} / Q$$

# 常用统计系综

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络化理论与

应用 Verlet 算法, 完成单粒子运动的数值积分, 可以得到动力学体系的 Hamiltonian 对应的能量, 基于统计系综, 可获得体系的宏观物理量

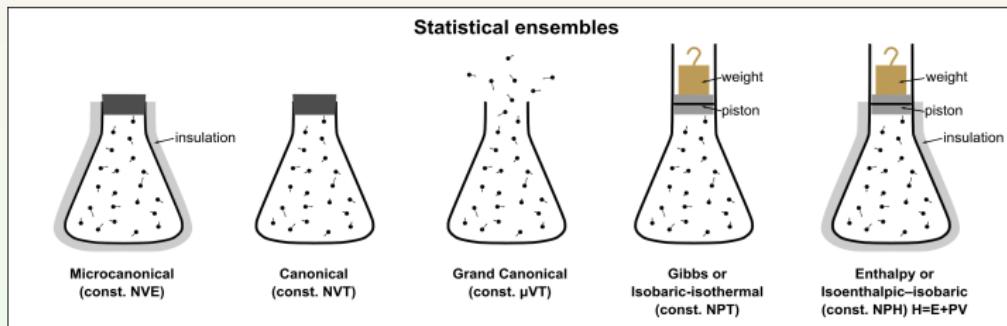


Fig.: The Statistical Ensembles.

- 微正则系综 (Microcanonical Ensemble): NVE 皆为常数
- 正则系综 (Canonical Ensemble): NVT 皆为常数
- 巨正则系综 (Grandcanonical Ensemble):  $\mu$ VT 皆为常数, 粒子数不固定
- 等压-等温系综 (Isobaric-Isothermal Ensemble): NPT 皆为常数
- 等焓-等压系综 (Isoenthalpic-Isobaric Ensemble): NPH 皆为常数
- 等张力-等温系综 (Isotension-Isothermal Ensemble): 容器形状可变

# 常用热力学量

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

- 动能  $E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle$
- 势能  $E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle$
- 温度  $T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle$  其中 d 是空间维度
- 压强  $p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$
- 焓  $H = E + pV$  相当于 NPT 下的有效总内能
- 熵  $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$   $\Omega$  是系统的总的微观状态数
- Helmholtz 自由能: NVT 下的自由能

$$F = E - TS = -k_B T \ln Q$$

- Gibbs 自由能: NPT 下的自由能

$$G = F + pV = E - TS + pV$$

- 化学势  $\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{T,p} = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T,V}$

# 几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

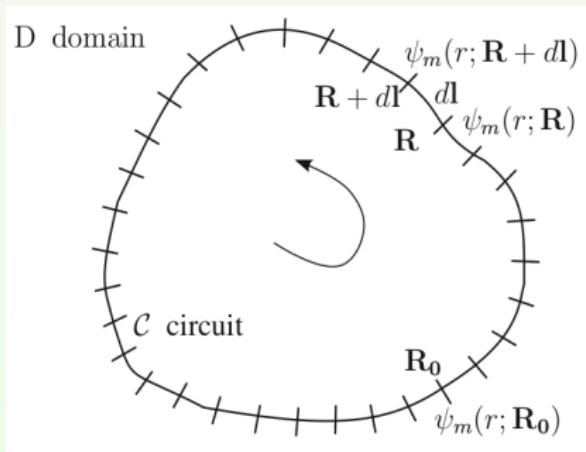
含时密度泛函理论  
TD-DFT

**几何  
Berry 相位**

Wannier  
function

现代精细化理论与

Berry 相位是一个复向量 (complex vector) 沿着参数空间中路径移  
动并回到起点所产生的全局相位演化 (global phase evolution)



**Fig.:** Schematic representation of the sequence of states  $\Psi_m(\vec{r}; \mathbf{R})$  as  $\mathbf{R}$  is changed along a circuit  $C$  drawn in the parameter space  $D$ , where no degeneracy occurs.

# Berry 相位的推导

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
假: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络合理论与

一个包含若干参数  $(R_1, R_2, \dots)$  的一般 Hamiltonian  $H(\mathbf{R})$ , 这里用  $\mathbf{R}$  代表参数  $(R_1, R_2, \dots)$ , 即  $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)$   
本征态波函数  $\psi_n(r; \mathbf{R})$  和本征值  $E_n(\mathbf{R})$  满足 Schrödinger 方程

$$H(\mathbf{R})\psi_n(r; \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\psi_n(r; \mathbf{R})$$

不同参数  $\mathbf{R}$  下的本征值方程, 不能唯一地确定波函数  $\psi_n(r; \mathbf{R})$ ,  
因为在波函数  $\psi_n(r; \mathbf{R})$  中含有与  $\mathbf{R}$  相关的任意相位<sup>9</sup>  
在参数  $\mathbf{R}$  的定义域  $D$  内, 假设波函数  $\psi_n(r; \mathbf{R})$  由一套连续、单值  
函数构成, 有规范变换

$$\tilde{\psi}_n(r; \mathbf{R}) = e^{i\alpha_n(\mathbf{R})}\psi_n(r; \mathbf{R})$$

可以在参数定义域  $D$  内定义一套等价的连续、单值波函数, 其中  
 $\alpha_n(\mathbf{R})$  是连续、单值的实函数

Berry 针对规范任意性, 提出了规范不变性的几何相位计算过程

<sup>9</sup>这种相位任意性称为规范任意性(gauge arbitrariness)。gauge 最初是源于北美的一种关于直径的长度计量单位, 属于布朗-夏普 (Brown & Sharpe) 计量系统。物理学中的“gauge”有基准、参照的意思。

# Berry 相位的推导

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

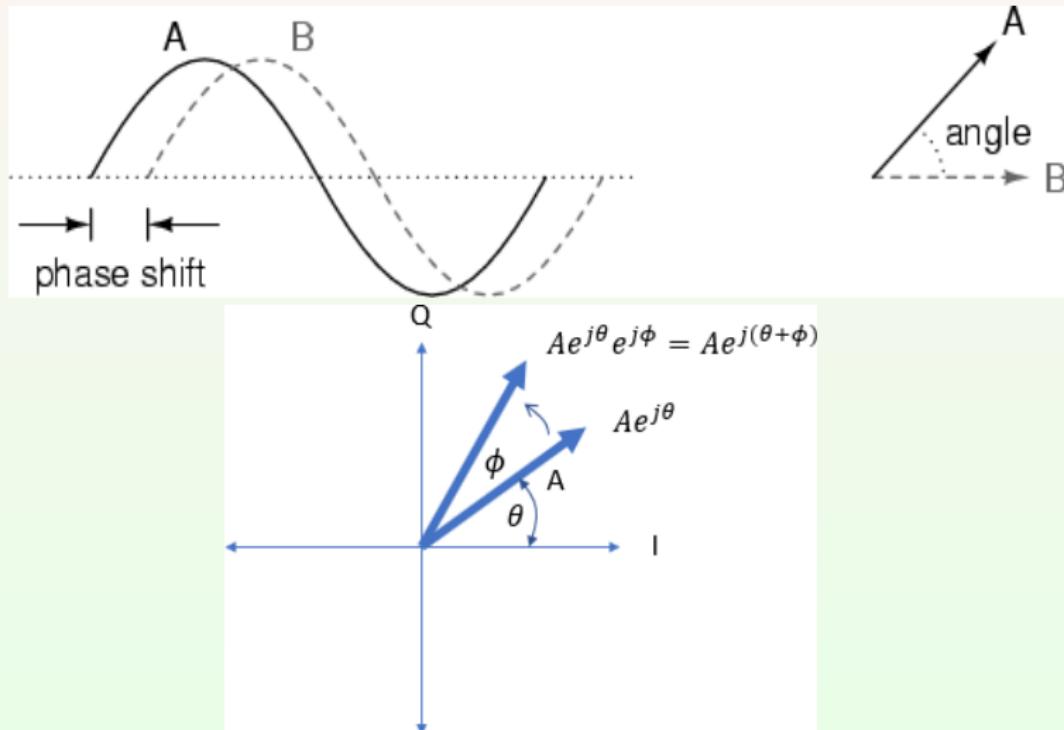


Fig.: Schematic representation of the phase difference of wave vector in complex plane.

# Berry 相位的推导

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

在参数  $\mathbf{R}$  的定义域内，本征态波函数  $\psi_n(r; \mathbf{R})$ ，对应的本征值  $E_n(\mathbf{R})$ ，可以在不同层  $n$  间绝热变化。选择闭合回路  $C$ ，如果回路上一点  $\mathbf{R}$  和临近点  $\mathbf{R} + d\mathbf{l}$  的波函数分别为  $\psi_n(r; \mathbf{R})$  和  $\psi_n(r; \mathbf{R} + d\mathbf{l})$

两个波函数的相位差（夹角）定义为

$$d\phi \equiv \arg \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \psi_n(r; \mathbf{R} + d\mathbf{l}) \rangle$$

$d\phi$  表示绝热层  $n$  中量子体系沿回路  $C$  由  $\mathbf{R}$  向  $\mathbf{R} + d\mathbf{l}$  的相位无穷小的变化

这样定义的  $d\phi$  并没有明确的物理意义，因为  $d\phi$  依赖于  $\psi_n(r; \mathbf{R})$  和  $\psi_n(r; \mathbf{R} + d\mathbf{l})$  自身的相位

如果将  $\psi_n(r; \mathbf{R} + d\mathbf{l})$  采用 Taylor 展开，并对  $d\mathbf{l}$  近似到一阶有

$$d\phi = \arg \left[ 1 + \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{l} \right]$$

# Berry 相位的推导

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

在 Hellmann-Feynman 定理推导中，有表达式

$$\langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle$$

为纯虚数，因此可有

$$d\phi = \text{Im} \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \cdot dl$$

闭合回路的相位演化，即 Berry 相位，可表示为

$$\gamma_n(C) = \text{Im} \oint_C \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \cdot dl$$

记被积函数中虚部为

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle$$

可有

$$\gamma_n(C) = \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot dl$$

# Berry 相位的规范不变性

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学

简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

不难证明，围道积分中的被积函数是规范依赖的，但 Berry 相位是规范不变的

$$\begin{aligned}
 \tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{R}) &= \text{Im} \langle \tilde{\psi}_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\psi}_n(r; \mathbf{R}) \rangle \\
 &= \text{Im} \langle e^{i\alpha_n(\mathbf{R})} \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} e^{i\alpha_n(\mathbf{R})} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \\
 &= \text{Im} \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle + \nabla_{\mathbf{R}} \alpha_n(\mathbf{R}) \\
 &= \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) + \nabla_{\mathbf{R}} \alpha_n(\mathbf{R})
 \end{aligned}$$

因此

$$\tilde{\gamma}_n(C) = \oint_C \tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{l} = \oint_C [\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) + \nabla_{\mathbf{R}} \alpha_n(\mathbf{R})] \cdot d\mathbf{l} \equiv \gamma_n(C)$$

因此最后一个等式成立：对单值函数  $\alpha_n(\mathbf{R})$  的梯度，闭合围道积分为零

利用 Stokes 定理，将闭合围道积分变换为表面积分，被积函数也将规范不变

# Berry 相位的规范不变性

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络化理论与

在参数定义域  $D$  内, 如果闭合围道  $C$  对应的曲面为  $S$ , 根据 Stokes 定理有

$$\gamma_n(C) = \oint_C \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{l} = \int_S [\operatorname{curl} \mathbf{A}_n(\mathbf{R})] d\mathbf{S}$$

不难看出  $\operatorname{curl} \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \operatorname{curl} \tilde{\mathbf{A}}_n(\mathbf{R})$   
令

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \operatorname{curl} \mathbf{A}_n(\mathbf{R})$$

可导出

$$\begin{aligned}\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) &= \operatorname{Im} \operatorname{curl} \langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \\ &= \operatorname{Im} \langle \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle \\ &= \operatorname{Im} \sum_m' \langle \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n(r; \mathbf{R}) | \psi_m(r; \mathbf{R}) \rangle \times \langle \psi_m(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \tilde{\psi}_n(r; \mathbf{R}) \rangle\end{aligned}$$

求和仅包括全部  $m \neq n$  项

# Berry 相位的规范不变性

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
Helmholtz  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络合理论与

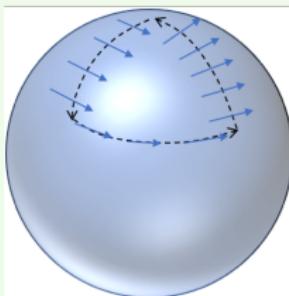
根据 Epstein 广义 Hellmann-Feynman 定理, 对所有  $m \neq n$

$$B_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \sum_m' \frac{\langle \psi_n(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H | \psi_m(r; \mathbf{R}) \rangle \times \langle \psi_m(r; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} H | \psi_n(r; \mathbf{R}) \rangle}{[E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R})]^2}$$

并有

$$\gamma_n(C) = \int_S \mathbf{B}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{S}$$

Berry 相位可以视为  $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$  通过围道  $C$  对应表面的通量



**Fig.:** The Berry phase  $\gamma_n(C)$  can be interpreted as the flux of  $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$  across a surface of contour  $C$ .

# Berry 相位的规范不变性

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

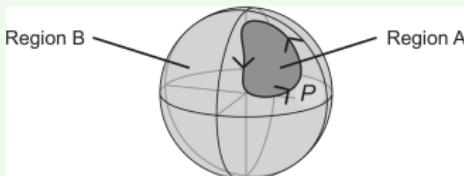
Wannier  
function  
现代场论与

$A_n(R)$  和  $B_n(R)$  表现出与电磁理论中的物理量类似的特征:

- $A_n(R)$  类比于磁矢势 (magnetic vector potential), 称为 Berry 联络 (Berry connection) 或 Berry potential  
**Berry 联络不是规范不变的**
- $B_n(R)$  类比于磁场 (magnetic field), 称为 Berry 曲率 (Berry curvature)  
**Berry 曲率是规范不变的全反对二阶张量**

Berry 曲率计算的讨论, 也是证明 Chern 定理的关键

$$\oint_S B_n(R) \cdot dS = 2\pi C$$



**Fig.:** Proof of the Chern theorem for a manifold  $S$  having the topology of a sphere. Closed path  $P$  traces the boundaries of subregions  $A$  and  $B$  in the forward and reverse directions respectively. The uniqueness modulo 2 of the Berry phase around loop  $P$  is the key to the proof.<sup>[9]</sup>

# Bloch 表象与 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与

注意到 Bloch 函数的特征

$$\psi_n^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_n(\vec{r})$$

在计算 Berry 相位时, 必须使用周期函数  $u_n(\vec{r})$ :

$$\langle \psi_n^{\vec{k}} | \psi_n^{\vec{k} + \vec{b}} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_n^{\vec{k}*}(x) \psi_n^{\vec{k} + \vec{b}}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ibx} u_n^*(x) u_n(x) = 0$$

而周期函数则有

$$\langle u_n | u_n \rangle = \int_0^a dx u_n^*(x) u_n(x)$$

周期函数满足归一化条件

$$\langle u_n | u_n \rangle = \int_0^a dx u_n^*(x) u_n(x) = 1$$

# Bloch 表象与 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似; Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

## 在 Bloch 表象下

### ■ Berry 联络

$$\mathbf{A}_n(k) = \langle u_{nk} | i\nabla_k u_{nk} \rangle$$

### ■ Berry 曲率

$$\mathbf{B}_{n,\mu\nu}(k) = \partial_\mu \mathbf{A}_{n,\mu}(k) - \partial_\nu \mathbf{A}_{n,\nu}(k) = -2\text{Im}\langle \partial_\mu u_{nk} | \partial_\nu u_{nk} \rangle$$

### ■ Berry 相位

$$\phi_n = \oint \mathbf{A}_n(k) dk$$

在二维  $\vec{k}$  空间内, Brillouin 区是圆环 (torus), 与能带  $n$  对应的陈数 (Chern number) 是

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} dk^2 \mathbf{B}_{n,xy}$$

# Berry 曲率与晶格对称性

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function  
现代精细化理论与

- 晶格具有中心对称性 (Inversion Symmetry)

$$\mathbf{B}_n(\vec{k}) = \mathbf{B}(-\vec{k})$$

- 晶格具有时间反演对称性 (Time-Reversal Symmetry)

$$\mathbf{B}_n(\vec{k}) = -\mathbf{B}(-\vec{k})$$

- 晶格具有中心对称和时间反演对称性

$$\mathbf{B}_n(\vec{k}) = 0$$

# Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似; Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代精细化理论与

- Wannier 函数是正交化的局域函数，要求局域函数空间与能带空间完全相同
- 紧束缚近似下，能带的电子波函数的Bloch 和

$$\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

Bloch 函数可以写类似形式

$$\psi_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} w_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

这里  $w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$  就是 Wannier 函数

# Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

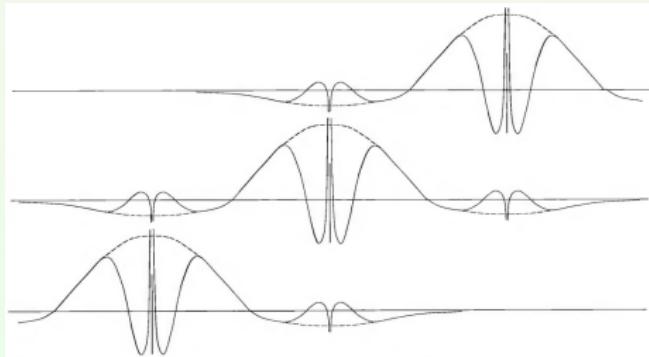
Wannier  
function

现代精细化理论与

- Wannier 函数是 Bloch 函数的 Fourier 变换，对于格点  $\vec{T}_m$  有

$$w_i(\vec{r} - \vec{T}_m) = \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} \psi_i^{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$= \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{T}_m)} u_i^{\vec{k}}(\vec{r})$$



**Fig.:** Schematic example of Wannier function that correspond to the Bloch function.

# Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代场论与

- 一个能带的 Wannier 函数完全由同一能带的 Bloch 函数定义
- Wannier 函数完全正交

$$\int_{\text{all space}} d\vec{r} w_i^*(\vec{r} - \vec{T}_m) w_j(\vec{r} - \vec{T}_{m'}) = \delta_{ij} \delta_{mm'}$$

Wannier 函数和 Bloch 函数一样，构成完备的正交函数集

- Wannier 函数在实空间内是局域的

$$\lim_{|\vec{r} - \vec{R}_n| \rightarrow \infty} |w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)| = 0$$

- Wannier 函数间由幺正矩阵联系

$$w_{i\vec{k}} = \sum_j U_{ji}^{\vec{k}} w_{j\vec{k}}^{(0)}$$

其中  $U_{ji}^{\vec{k}}$  是与  $\vec{k}$  关联的幺正矩阵，并满足平移周期性

$$w_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = w_i(\vec{r} \leftarrow R_0)$$

# Wannier 函数的不唯一

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代催化理论与

## ■ 对于 Bloch 函数

$$\psi_i^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i^k(\vec{r})$$

可乘以任意相位，而不改变物理量的值

$$\psi_i^k(\vec{r}) \rightarrow \tilde{\psi}_i^k(\vec{r}) = e^{i\phi_i(\vec{k})} \psi_i^k(\vec{r})$$

## ■ Wannier 函数的表示并不唯一:

必须通过选择特定的相位  $\phi_i(\vec{k})$ (或特定的幺正变换矩阵)，才  
能得到确定的 Wannier 函数

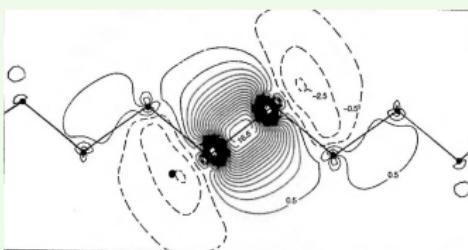


Fig.: Bond-centered Wannier function for Si.

# Wannier 函数的不唯一

线性响应理论

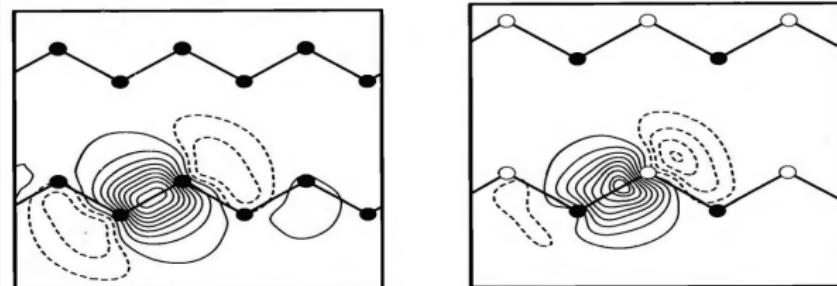
固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

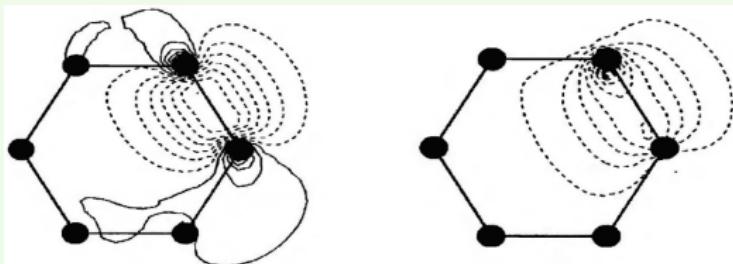
晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代精细化理论与



(a) Maximally localized Wannier function



(b) Comparison of orthogonal and non-orthogonal maximally localized orbitals

# Wannier 表象下的能量与位置函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络化理论与

- Wannier 表象下 Hamiltonian 矩阵元是能带对角化的，并为能带  $E_n(\vec{k})$  的 Fourier 变换的逆变换

$$\langle w_{n0} | H | w_{n\vec{R}} \rangle = E_{nR}$$

Wannier 函数主要用于构建紧束缚模型 (tight-binding model)  $E_n(0)$  和  $E_n(\vec{R})$  分别对应格点在位能量 (on-site energy) 与跃迁能量 (hopping energy)

这也被称为 Wannier 内插 (Wannier interpolation)

- Wannier 表象下，位置算符的矩阵元是 Berry 联络的 Fourier 逆变换

$$\langle w_{n0} | \vec{r} | w_{n\vec{R}} \rangle = \mathbf{A}_{n,\vec{R}}$$

# Wannier 中心与 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代络化理论与

根据 Wannier 函数中心 (Wannier center) 的定义, 可有

$$\bar{r}_n \equiv \langle w_{n0} | \vec{r} | w_{n0} \rangle = \frac{\Omega_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \mathbf{A}_n(\vec{k})$$

不难看出, Wannier 中心是 Berry 联络在 Brillouin 区的平均  
在一维条件下有

$$\bar{x}_n = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi} dk \langle u_{nk} | i\partial_k u_{nk} \rangle = a \frac{\phi_n}{2\pi}$$

表明 Berry 相位从 0 到  $2\pi$  的演化, 对应于 Wannier 中心从  $x = 0$  到  $x = a$  的迁移

一维情况下, Berry 相位的规范不变性 (同余  $2\pi$ ) 要求 Wannier 中心在连续演变时也保持规范不变性

# 电介质材料的极化与 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

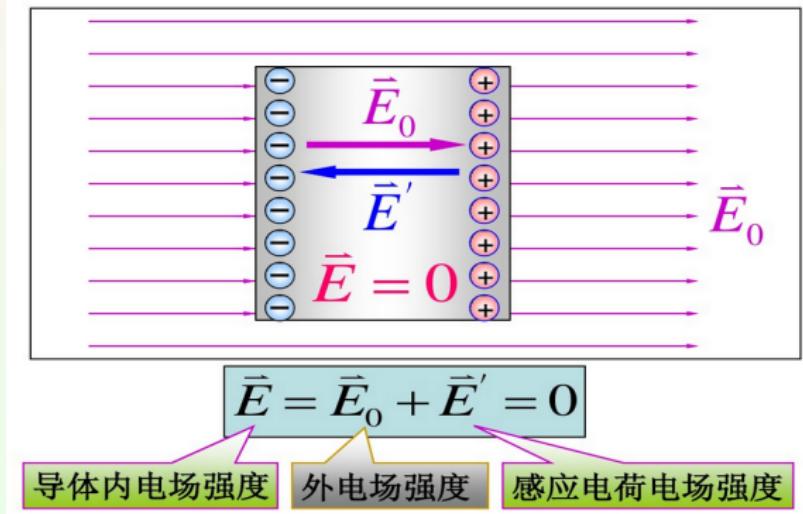
现代极化理论与

**电极化:** 电介质内部正负电荷的相对位移，会形成电偶极，这现象称为电极化

- **压电效应:** 电介质沿一定方向受外力发生形变时，内部会产生极化现象：在电解质两个相对表面出现正负相反电荷；当作用力方向改变时，电荷的极性也随之改变；当外力去掉后，又会恢复到不带电的状态
- **热电效应:** 电介质因为受热，电子（空穴）由高温区往低温区移动时，产生电荷堆积，引起极化
- **铁电效应:** 某些电介质中，晶胞的结构使正负电荷中心不重合而出现电偶极矩，在内部产生非零的电极化矢量，使晶体具有自发极化，且电偶极矩方向可以因外电场而改变，呈现出类似于铁磁体的特点

## 外电场下的极化

### ■ 金属在外电场下的极化



**Fig.:** Schematic of a metal in the static electric field.

金属体相的物理性质不会受外场的影响

# 外电场下的极化

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## ■ 绝缘体在外电场下的极化

根据电磁理论，电极化矢量的梯度可表示为

$$\nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}, t) = -\delta n(\vec{r}, t)$$

利用极化电流守恒条件  $\nabla \cdot \mathbf{j}(\vec{r}, t) = -dn(\vec{r}, t)/dt$   
可得电极化矢量与极化电流密度关系

$$\frac{d\vec{P}(\vec{r}, t)}{dt} = \mathbf{j}(\vec{r}, t) + \nabla \times \mathbf{M}(\vec{r}, t)$$

这里  $\mathbf{M}(\vec{r}, t)$  是任意矢量场

宏观电极化矢量定义为: **单位体积内电偶极矩的矢量和**

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \int_{V_\Omega} n_{\text{tot}}(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r}$$

# 外电场下的极化: 有限体系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论

TD-DFT

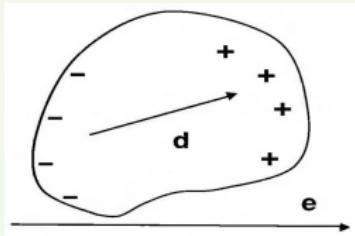
几何

Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## 1 对于有限体系, 上述定义的电极化矢量是合理的



**Fig.:** Illustration of finite system for which the total dipole moment is well defined.

对有限体系, 当外部电场  $\vec{E}(\vec{r}) = 0$ , 宏观电极化矢量  $\vec{P}$  可用偶极矩  $\vec{d}$  表示

$$\vec{P} \equiv \frac{\sum_{\Omega} \vec{d}_i}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} n_{\text{tot}}(\vec{r}) \vec{r} = \frac{1}{N\Omega} \left[ \sum_j Z_j \mathbf{R}_j - \int_{\Omega} n(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \right]$$

电极化矢量的变化  $\Delta \vec{P} = \vec{P}^{(1)} - \vec{P}^{(0)}$  只与电荷密度的改变  $\Delta n = n_{\text{tot}}^{(1)} - n_{\text{tot}}^{(0)}$  有关, 而与电荷密度改变的途径无关

# 外电场下的极化: 周期体系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维斯与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## 2 对于周期体系，该定义存在显著的问题

以一维周期体系为例

(a)

$$P = eR_0/\Omega$$

(b)

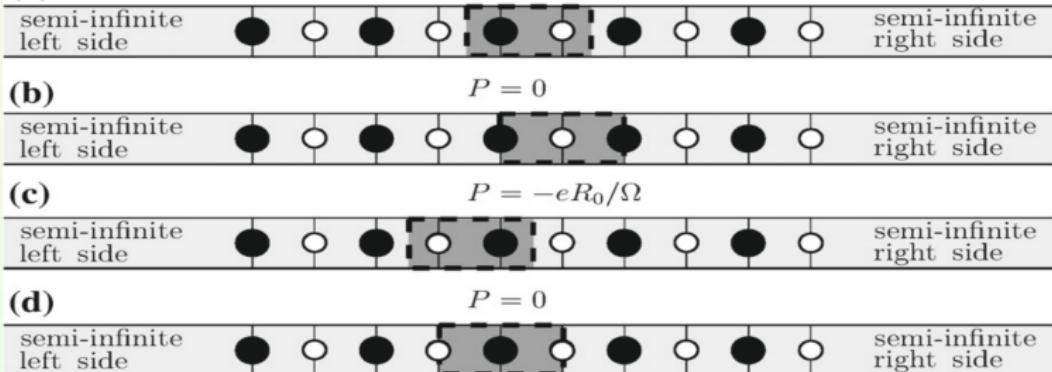
$$P = 0$$

(c)

$$P = -eR_0/\Omega$$

(d)

$$P = 0$$



**Fig.:** Schematic illustration of the electric polarization within a one-dimensional crystal, composed by unit cells of volume  $\Omega$ . The model crystal is constituted by uniformly charged spheres of charge  $+e$  and  $-e$  (white and black circles, respectively) at distance  $R_0$ . In case (a) the electric polarization is  $+eR_0/\Omega$ ; in case (b) and (d) it is zero; in case (c) it is  $-eR_0/\Omega$ . Other shifts of the unit cell would produce any other value of the

# 外电场下的极化: 周期体系

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

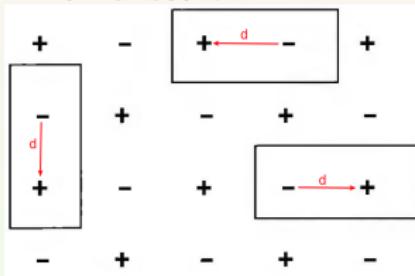
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

类似地, 对于二维、三维周期体系



**Fig.:** Point charge model of an ionic crystal. The dipole is obviously not unique since the cells shown all have different moments.

正确定义周期体系的宏观电极化矢量, 必须用合适的形式代替对  $\vec{r}$  的无限积分

宏观极化电流是极化过程中唯一可观测的物理量, 极化强度的变化  $\vec{P}$  可由体相极化电流计算

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \int^t dt' \mathbf{j}_{\text{int}}(\vec{r}, t')$$

# 周期体系的电极化矢量动态定义

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

戴维子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代极化理论与

- 用极化电流计算电场极化定义虽然正确，但不能证明电极化矢量与积分路径无关
- King-Smith 和 Vanderbilt 提出了新的计算方案:  
**基本假设:** 连续的绝热变化可关联 Kohn-Sham 方程的 Hamiltonian 描述的不同态  
如果满足条件
  - 1 没有任何外部电场存在
  - 2 体系始终保持绝缘体状态
 绝热过程中，宏观电极化矢量的变化可表示为

$$\Delta \vec{P} = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial \vec{P}}{\partial \lambda}$$

**注意:** 对所有的  $\lambda$ , 宏观外电场要求为 0

# 线性响应理论

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

当体系的 Hamiltonian 包含参数依赖，电子的本征态波函数包含参  
数  $\lambda$  满足

$$H(\lambda)|\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}; \lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}; \lambda)\rangle$$

根据线性响应理论<sup>10</sup>可有

$$(E_n - H)|\partial_{\lambda}\psi_{\vec{k}}^n\rangle = \mathbf{Q}_n(\partial_{\lambda}H)|\psi_{\vec{k}}^n\rangle$$

这里

$$\mathbf{Q}_n = \sum_{m \neq n} |\psi_{\vec{k}}^m\rangle\langle\psi_{\vec{k}}^m| = 1 - \mathbf{P}_n$$

该方程的通解为

$$|\partial_{\lambda}\psi_{\vec{k}}^n\rangle = -iA_n|\psi_{\vec{k}}^n\rangle + \frac{|\psi_{\vec{k}}^m\rangle\langle\psi_{\vec{k}}^m|}{E_n - E_m}(\partial_{\lambda}H)|\psi_{\vec{k}}^n\rangle$$

<sup>10</sup>两边对  $\lambda$  求导，可以得到 Sternheimer 方程

# 线性响应理论

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

这里  $\mathbf{A}_n$  是 Berry 联络

$$\mathbf{A}_n(\lambda) = i \langle \psi_{\vec{k}}^n | \partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n \rangle$$

通解代入 Sternheimer 方程, 记

$$\mathbf{T}_n \equiv \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_{\vec{k}}^m\rangle\langle\psi_{\vec{k}}^m|}{E_n - E_m}$$

可以得到

$$\mathbf{Q}_n |\partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n\rangle = \mathbf{T}_n (\partial_\lambda H) |\psi_{\vec{k}}^n\rangle$$

线性响应理论中, 观测量的期望值随参数  $\lambda$  的变化

$$\begin{aligned}\partial_\lambda \langle O \rangle_n &= \partial_\lambda \langle \psi_{\vec{k}}^n | O | \psi_{\vec{k}}^n \rangle \\ &= 2\text{Re} \langle \psi_{\vec{k}}^n | O | \partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n \rangle \\ &= 2\text{Re} \langle \psi_{\vec{k}}^n | O \mathbf{Q}_n | \partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n \rangle \\ &= 2\text{Re} \langle \psi_{\vec{k}}^n | O \mathbf{T}_n (\partial_\lambda H) | \psi_{\vec{k}}^n \rangle\end{aligned}$$

# 线性响应理论

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

所有占据能带对观测量的贡献可以写成

$$\begin{aligned}\partial_\lambda \langle O \rangle &= 2\text{Re} \langle \psi_{\vec{k}}^n | O \mathbf{Q}_n | \partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n \rangle \\ &= 2\text{Re} \sum_n^{\text{occ}} \langle \psi_{\vec{k}}^n | O \mathbf{Q} | \partial_\lambda \psi_{\vec{k}}^n \rangle\end{aligned}$$

这里  $\mathbf{Q}_n$  替换为  $\mathbf{Q}$

$$\mathbf{Q} = \sum_m^{\text{unocc}} |\psi_{\vec{k}}^m\rangle \langle \psi_{\vec{k}}^m| = \mathbf{1} - \sum_n^{\text{occ}} |\psi_{\vec{k}}^n\rangle \langle \psi_{\vec{k}}^n|$$

根据宏观电极化矢量的定义

$$\vec{P} = \frac{Z_e e}{V_\Omega} \langle \psi_{\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle$$

$$\vec{p}_{\vec{k}} = \frac{-im_e}{\hbar} [\vec{r}, H_{\vec{k}}] \implies \langle u_{m\vec{k}} | [\vec{r}, H_{\vec{k}}] | u_{n\vec{k}} \rangle = (E_{n\vec{k}} - E_{m\vec{k}}) \langle u_{m\vec{k}} | \vec{r} | u_{n\vec{k}} \rangle$$

# 现代极化理论与几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- Resta 指出: 在无限体系中, 微扰项  $\partial \vec{P} / \partial \lambda$  可以用动量矩阵元表示, 根据线性微扰理论:

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial \lambda} = -i \frac{e\hbar}{\Omega m_e} \sum_{\vec{k}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{empty}} \frac{\langle \psi_{\vec{k}i}^{\lambda} | \hat{p} | \psi_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle \langle \psi_{\vec{k}i}^{\lambda} | \partial V_{\text{KS}}^{\lambda} / \partial \lambda | \psi_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle}{(\varepsilon_{\vec{k}i}^{\lambda} - \varepsilon_{\vec{k}j}^{\lambda})^2} + \text{c.c.}$$

这里对  $i, j$  的求和遍历所有自旋态

- Thouless 等利用 Bloch 表象的特点, 将上述对所有态的求和  
变成只对占据态的求和

已知 Bloch 函数

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

Bloch 表象下 Hamiltonian 可以写成

$$\hat{H}(\vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{H} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

并有

$$\hat{H}(\vec{k}) u_{n\vec{k}}^{\lambda}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}}^{\lambda}(\vec{r})$$

# 现代极化理论与几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

引入与  $\lambda$  有关的周期势  $V_{\text{KS}}^{(\lambda)}(\vec{r})$ , 因此有

$$\hat{H}(\vec{k}, \lambda) = \frac{1}{2m_e} \left( -i\hbar\nabla + \hbar\vec{k} \right)^2 + V_{\text{KS}}^{(\lambda)}(\vec{r})$$

和等式

$$\hat{H}(\vec{k}, \lambda) u_{\vec{k}i}^{\lambda}(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar}{2m_e} (\nabla + i\vec{k})^2 + V_{\text{KS}}^{(\lambda)}(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}i}^{\lambda}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}i}^{\lambda} u_{\vec{k}i}^{\lambda}(\vec{r})$$

利用对易关系

$$\langle \psi_{\vec{k}i}^{\lambda} | \hat{p} | \psi_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda} | [\partial/\partial\vec{k}, \hat{H}(\vec{k}, \lambda)] | u_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle$$

$$\langle \psi_{\vec{k}i}^{\lambda} | \partial V_{\text{KS}}^{\lambda} / \partial \lambda | \psi_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle = \frac{m_e}{\hbar} \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda} | [\partial/\partial\lambda, \hat{H}(\vec{k}, \lambda)] | u_{\vec{k}j}^{\lambda} \rangle$$

可得

$$\Delta \vec{P}_{\alpha} = -|e| \frac{2}{(2\pi)^3} \text{Im} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \int_0^1 d\lambda \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \frac{\partial u_{\vec{k}i}^{(\lambda)}}{\partial k_{\alpha}} \right| \frac{\partial u_{\vec{k}j}^{(\lambda)}}{\partial \lambda} \right\rangle$$

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介

第一原理分子动力学  
简介

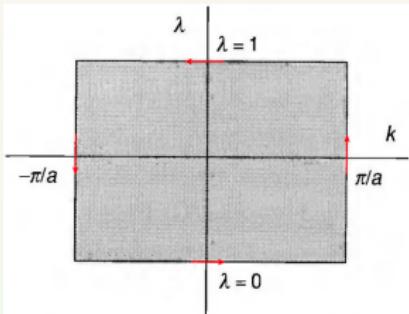
绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function

现代极化理论与

上述对  $\vec{k}$  的积分域是第一 Brillouin zone 利用 Stokes 定律



**Fig.:** Schematic figure of region of integration in  $(\lambda, \vec{k})$  space for calculation of  $\Delta P$  using the contour of integration  $C$ .

$$\Delta P = -|e| \frac{2}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_i^{\text{occ}} \left\{ \oint_C \sum_{j=1}^2 d\tau_j \langle u_{ki}^\lambda | \partial / \partial \tau_j | u_{ki}^\lambda \rangle \right\}$$

这里  $\tau$  是二维空间  $(\lambda, k)$ ,  $C$  是  $\tau$  空间的围道

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动能  
子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学简介

绝热近似:  
Hellmann-Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 上述大括号内的积分是绝热近似下，利用周期波函数围道积分计算的 Berry 相位改变
- Thouless 指出上述围道积分对应的是在势  $V_{\text{KS}}^{(0)} = V_{\text{KS}}^{(1)}$  条件下的积分，围道积分计算的是实空间波函数点的相位变化
- 考虑到波函数的周期性，用  $(\lambda, \vec{k})$  表示的相位变化可以加  $2n\pi$  而不变

$$\Delta \vec{P}_\alpha = i \frac{-|e|}{(2\pi)^3} \sum_i^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \left[ \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda=1} | \partial / \partial_{k_\alpha} | u_{\vec{k}i}^{\lambda=1} \rangle - \langle u_{\vec{k}i}^{\lambda=0} | \partial / \partial_{k_\alpha} | u_{\vec{k}i}^{\lambda=0} \rangle \right]$$

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## 根据电极化矢量的变化

$$\Delta \vec{P} = \vec{P}^{(1)} - \vec{P}^{(0)}$$

## 可以有电极化矢量的定义

$$\begin{aligned} P_{\alpha}^{(\lambda)} &= i \frac{-|e|}{(2\pi)^3} \sum_i^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \langle u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} | \partial / \partial k_{\alpha} | u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} \rangle \\ &= \frac{-|e|}{(2\pi)^3} \sum_i^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \mathbf{A}_n(\vec{k}) \end{aligned}$$

Zak 等指出, 上述表达式即能带  $i$  的 Berry 相位

电极化矢量的线性响应  $(\lambda, \vec{k})$  与空间中 Berry 曲率的 Brillouin 区  
积分成正比

# 极化与 Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

注意到 Wannier 函数的形式与“周期规范”的相位密切相关，有

$$u_{\vec{k}i}^{(\lambda)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} w_i^{(\lambda)}(\vec{r}-\vec{R})$$

利用 Wannier 函数,  $P_\alpha^{(\lambda)}$  可以具有更简单形式

$$\vec{P}^{(\lambda)} = -\frac{2e}{\Omega} \sum_i^{\text{occ}} \int \vec{r} |w_i^{(\lambda)}(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

这里  $\Omega$  是原胞体积

考虑到绝热变化要求  $V_{\text{KS}}^{(0)} = V_{\text{KS}}^{(1)}$ , 因此周期函数  $u_{\vec{k}i}^{(0)}$  和  $u_{\vec{k}i}^{(1)}$  仅有相位的差别

$$u_{\vec{k}i}^{(1)} = e^{i\theta_{\vec{k}i}} u_{\vec{k}i}^{(0)}$$

# 极化与 Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

$$\Delta P_\alpha = -\frac{|e|}{(2\pi)^3} \sum_i^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} \partial \theta_{\vec{k}i} / \partial k_\alpha$$

$e^{i\theta_{\vec{k}i}}$  是  $\vec{k}$  的周期函数, 最一般的相位表示  $\theta_{\vec{k}i} = \beta_{\vec{k}i} + \vec{k} \cdot \vec{R}$

$$\Delta \vec{P} = -\frac{2e}{\Omega} \sum_i^{\text{occ}} \vec{R}_i$$

电极化矢量改变正比于由绝热变化引起的 Wannier 函数中心的偏移

■ 原胞内极化强度的变化即  $-(2e/\Omega)R$

# 极化与 Wannier 函数

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

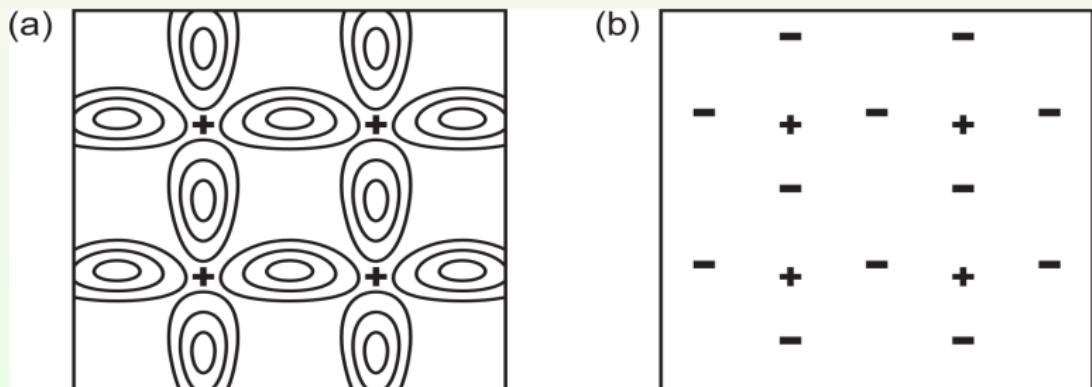
晶格振动与分子  
动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介  
绝热近似  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合  
含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位  
Wannier  
function  
现代极化理论与

- 特别地，考虑由于晶格平移  $V_{\text{KS}(\lambda)}(\vec{r}) = V_{\text{KS}}^{(0)}(\vec{r} - \lambda \vec{R})$  引起极化  $\Delta P$  为

$$\Delta P = -\frac{2e}{\Omega} N_{\text{occ}} \vec{R}$$



**Fig.:** Mapping of the true crystalline charge density of an insulator, sketched in (a), onto a point-charge model, as in (b). Contours indicate electronic charge clouds of the real system; ‘+’ symbols denote nuclei carrying charge  $+2e$ ; and ‘-’ symbols indicate integer charges  $-e$  located at the Wannier center positions.

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

实际计算  $\Delta \vec{P}$  时, 会遇到如何在倒空间中选择离散网格点的问题:

如果在 Brillouin zone 中随机选择有限个  $\vec{k}$  点, 其本征态  
Bloch 函数无法形成 Berry 相计算的关系

为了回避此困难, 采用以下策略<sup>[10]</sup>

- 将极化参数  $\lambda$  的变化方向  $\vec{G}_{\parallel}$  选为与倒空间原胞最短的格矢  
方向平行, 电极化矢量的变化可表示为

$$\Delta P_{\parallel} = P_{\parallel}^{(1)} - P_{\parallel}^{(0)}$$

并有

$$P_{\parallel}^{(\lambda)} = i \frac{-2|e|}{(2\pi)^3} \int_A d\vec{k}_{\perp} \sum_i^{\text{occ}} \int_0^{|\vec{G}_{\parallel}|} dk_{\parallel} \left\langle u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} \right| \frac{\partial}{\partial k_{\parallel}} \left| u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} \right\rangle$$

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 为完成积分,  $\vec{k}$  空间的布点离散方案设置如下

- 1 垂直于  $\vec{G}_{\parallel}$  方向的 2D 平面上, 采用传统的 Monkhorst-Pack 布点
- 2 在  $\vec{G}_{\parallel}$  方向上离散  $J$  个  $\vec{k}$  点

$$\vec{k}_j = \vec{k}_{\perp} + j\vec{G}_{\parallel}/J$$

这里  $j$  的取值由 0 到  $J - 1$   
由此得到

$$\phi_J^{(\lambda)}(\vec{k}_{\perp}) = \text{Im} \left\{ \ln \prod_{j=0}^{J-1} \det(\langle u_{\vec{k}_j m}^{(\lambda)} | u_{\vec{k}_{j+1} n}^{(\lambda)} \rangle) \right\} \quad (1)$$

这里  $u_{\vec{k}_J n}^{(\lambda)} = e^{-i\vec{G}_{\parallel} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}_0 n}^{(\lambda)}$   
 $n$  和  $m$  遍历全部电子占据的价带

# 现代极化理论和几何 Berry 相位

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学概要  
经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

在  $J \rightarrow \infty$  极限条件下

$$\begin{aligned}\phi^{(\lambda)}(\vec{k}_\perp) &\equiv \lim_{J \rightarrow \infty} \phi_J^{(\lambda)}(\vec{k}_\perp) \\ &= -i \sum_i^{\text{occ}} \int_0^{|G_\parallel|} dk_\parallel \langle u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} | \partial / \partial k_\parallel | u_{\vec{k}i}^{(\lambda)} \rangle\end{aligned}$$

于是  $P_\parallel^{(\lambda)}$  可表示为

$$P_\parallel^{(\lambda)} = i \frac{2|e|}{(2\pi)^3} \int_A d\vec{k}_\perp \phi^\lambda(\vec{k}_\perp)$$

由此可知式(1)中波函数的乘积与相位选择无关:

$u_{\vec{k}i}^{(\lambda)}$  的相位改变引起  $P_\parallel^{(\lambda)}$  的相位角上增加改变  $n \cdot 2\pi$

# 匀强电场下的电介质

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动

分子动力学摘要

经典分子动力学简介

第一原理分子动力学

简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与

电-声耦合

含时密度泛函理论

TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

- 极化与波函数相位的关系深化了对密度泛函理论的基态密度与周期体系物性的认识
- 为处理介质处于匀强电场下的问题, Nunes 和 Gonze 发展出了结合现代极化理论和变分-微扰 (variation-perturbation) 的计算方法
  - 1 将外加匀强电场作为微扰
  - 2 假设微扰极化的占据能带仍可用 Berry 相理论表示  
**外加匀强电场虽然破坏了体系平移周期性, 电荷密度仍保持体系周期性, Berry 相位由极化的周期波函数计算**
  - 3 波函数用微扰展开到二阶或更高, 用变分迭代计算介电响应函数
- 将 Berry 相位用电子波函数级数展开, 必须要作离散化
  - 1 DAPE: 先对 Hamiltonian 作微扰推导, 再离散化计算 Berry 相位
  - 2 PEAD: 在场相关 Hamiltonian 基础上先离散计算 Berry 相位, 再作微扰推导

# 主要参考文献

线性响应理论

固体光学性质  
与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型  
带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

晶格振动与分  
子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

几何  
Berry 相位

Wannier  
function

现代梯化理论与

- [1] E. Wigner and F. Seitz *Phys. Rev.*, **43** (1933), 804
- [2] R. Car and M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 2471
- [3] K. Laasonen and A. Pasquarello and R. Car and C. Lee and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 10142
- [4] B. F. E. Curchod and U. Rothlisberger and I. Trajectory *Chem. Phys. Chem.*, **14** (2013), 1314
- [5] G. Gross and G. P. Parravicini *Solid State Physics*, (Academic Press, London, 2000)
- [6] Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)
- [7] J. M. Thijssen. *Computational Physics (2nd Edition)* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2007)
- [8] D. J. Singh. *Plane Wave, PseudoPotential and the LAPW method* (Kluwer Academic, Boston, USA, 1994)
- [9] D. Vanderbilt *Berry Phases In Electronic Structure Theory*, (Cambridge University Press, Cambridge, U.K. 2018)
- [10] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 1651

# 主要参考文献 (cont.)

## 线性响应理论

[11] R. W. Nunes and X. Gonze *Phys. Rev. B*, **63** (2001), 155107

## 固体光学性质 与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发

复杂的光子与电子相  
互作用

## 晶格振动与分 子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

## 几何 Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

## 线性响应理论

### 固体光学性质 与能带跃迁

载流子与  
Lorentz-Drude  
模型

带间电子的激发  
复杂的光子与电子相  
互作用

### 晶格振动与分 子动力学

晶格振动与简谐振动  
分子动力学摘要

经典分子动力学简介  
第一原理分子动力学  
简介

绝热近  
似: Hellmann-  
Feynman 定理与  
电-声耦合

含时密度泛函理论  
TD-DFT

### 几何 Berry 相位

Wannier  
function

现代极化理论与

# 谢谢大家！