

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

# 第一原理计算理论与算法基础 (II)

北京市计算中心 云平台事业部 姜骏

E-mail: [jiangjun@bcc.ac.cn](mailto:jiangjun@bcc.ac.cn)

北京科技大学 理化楼-308

2023.07.10

# Outline

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## 1 固体能带理论

- 能带、 $\vec{k}$ -空间与 Fermi 面
- 固体能带计算方法

## 2 蕴势理论

## 3 APW 与 LAPW 方法

## 4 MTO 与 LMTO 方法

## 5 PAW 方法

## 6 经典数值优化算法概要

- 矩阵的迭代对角化

# Bloch 定理

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

- 固体能带理论<sup>[1]</sup> 是固体电子理论的基础，形式上是单电子理论：

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

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

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

体系的波函数满足 Bloch 波函数形式：

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

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

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

- 能带理论相当于分子轨道理论
- Bloch 函数反映了波函数在周期性势场下的变化规律。

# 周期体系的波函数

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

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

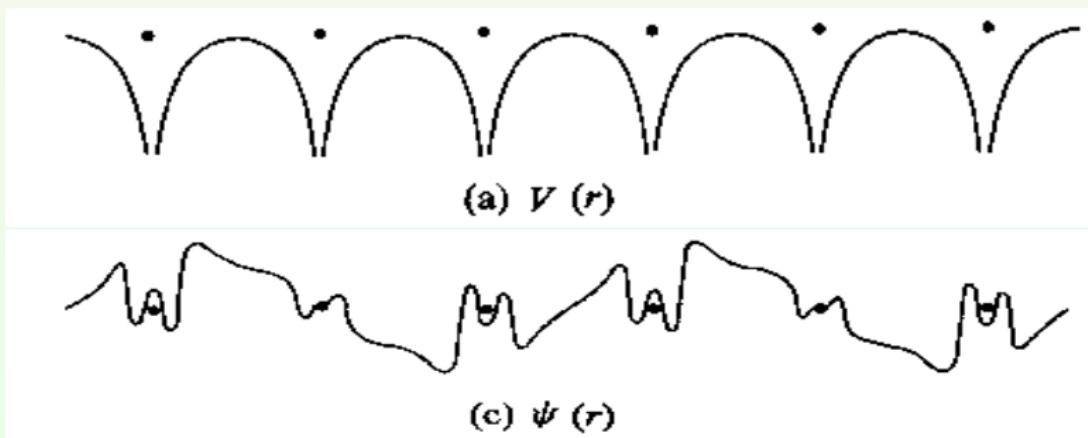


Fig.: The periodic Potential and the wave functions in crystal.

# 一维自由电子近似微扰

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间

与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

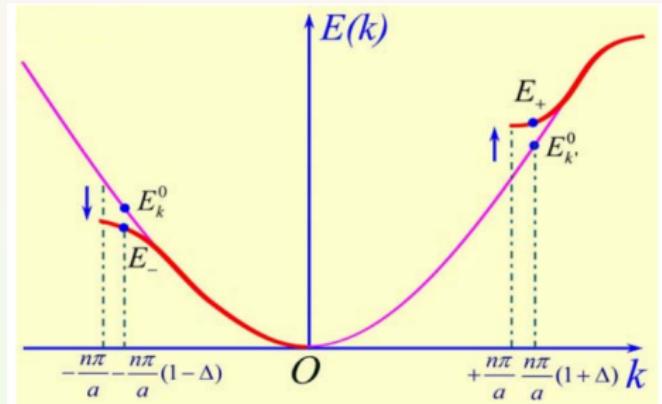
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



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

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

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

# 一维自由电子简并微扰

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

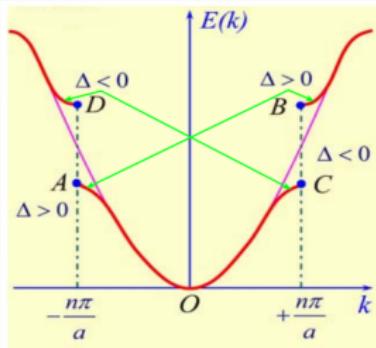
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

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



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

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

# 自由电子气模型

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## 简并态微扰理论引起的能带裂分

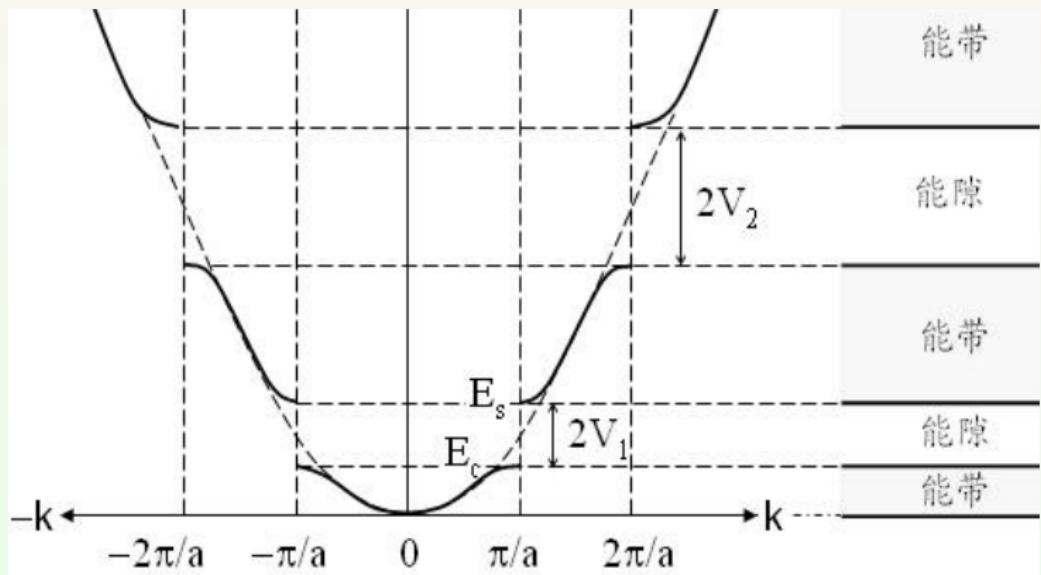


Fig.: The Band-structure from free-electron gas.

# 紧束缚模型

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间

与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

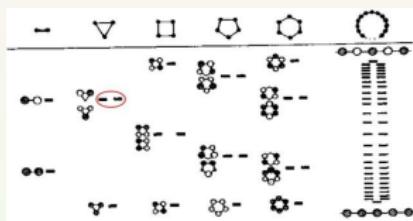
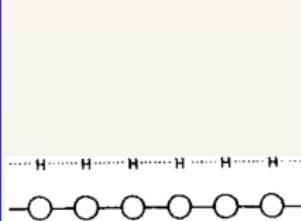
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## 从分子轨道到能带



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

(c) 分子波函数

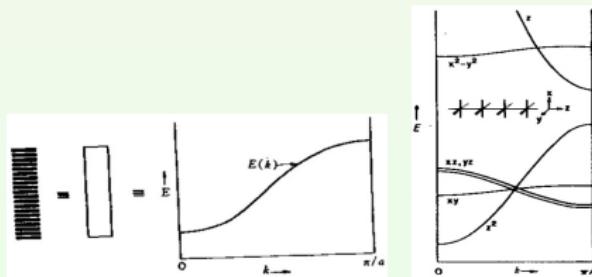


Fig.: The Band-structure from Molecular-orbital.

# 能带、 $\vec{k}$ 空间与 Fermi 面

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

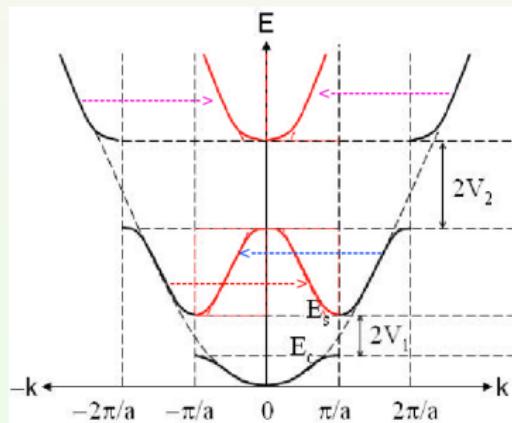
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

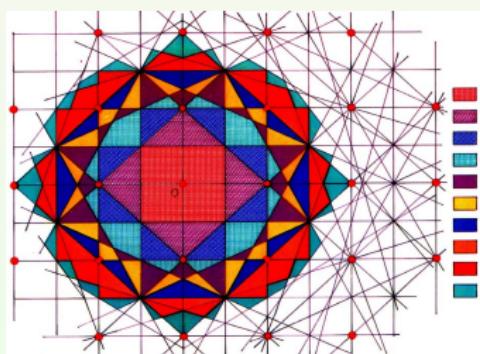
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



(a) Band structure



(b) Brillouin Zone

# 简单立方体系的 Brillouin 区与能带

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

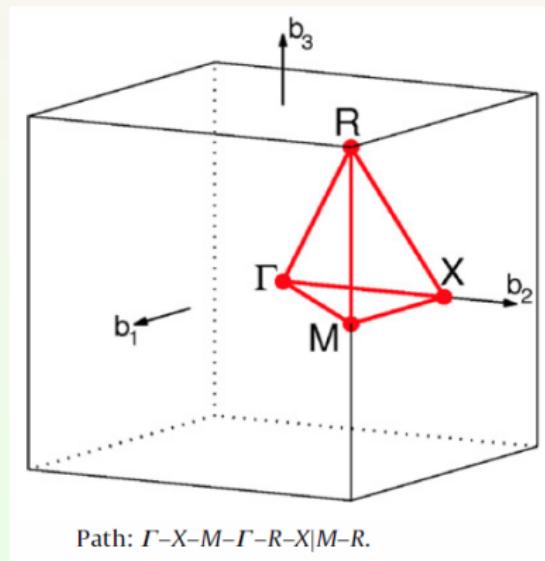
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

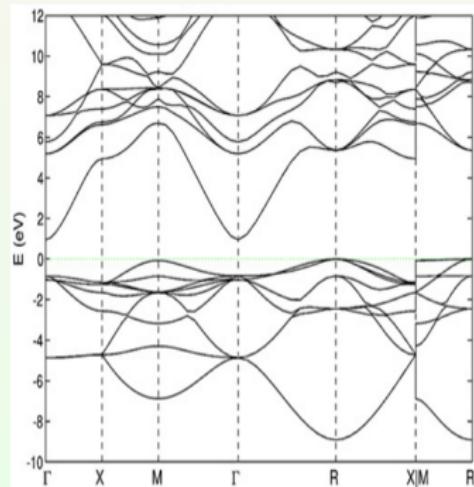
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

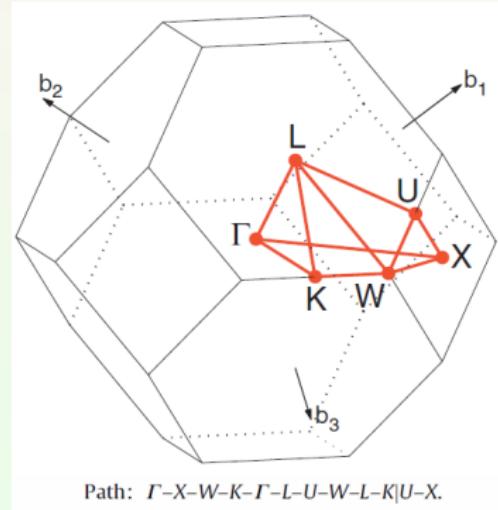


(c) Brillouin Zone of Cubic lattice

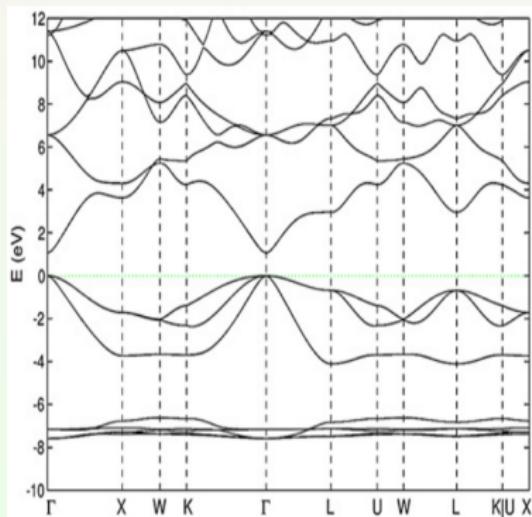


(d) Band Structure of SrSnO<sub>3</sub>

# 面心立方体系的 Brillouin 区与能带



(e) Brillouin Zone of FCC lattice

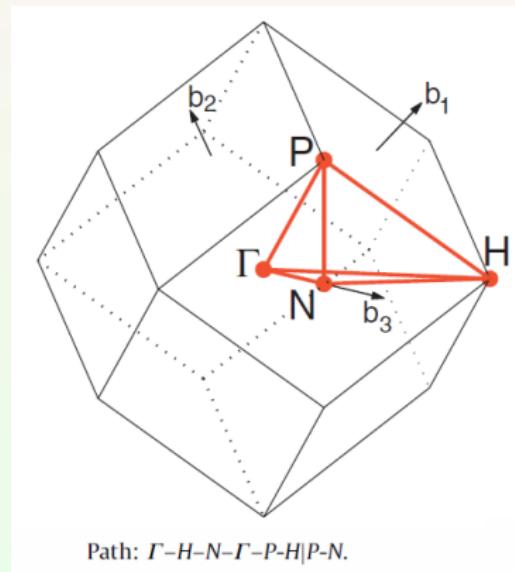


(f) Band structure of CdS

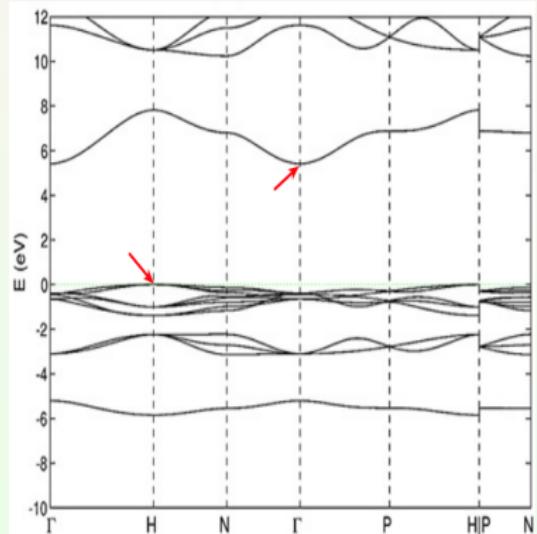
# 体心立方体系的 Brillouin 区与能带

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论  
APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法  
经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化



(g) Brillouin Zone of BCC lattice



(h) Band structure of  $\text{GeF}_4$

# 固体能带计算方法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## 常用的计算方法

- 平面波方法
- 正交平面波 (The orthogonalized plane wave, OPW) 和赝势 (Pseudo-potential, PP) 方法<sup>[4, 5, 8]</sup>
- 缀加平面波 (Augmented plane wave, APW) 方法
- MT 轨道 (Muffin-tin orbitals, MTO) 方法
- 投影子缀加波 (Projector Augmented Wave, PAW) 方法<sup>[9, 10]</sup>

各种方法的主要区别: 势函数的处理与所选基函数类型不同

# 多重散射理论

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

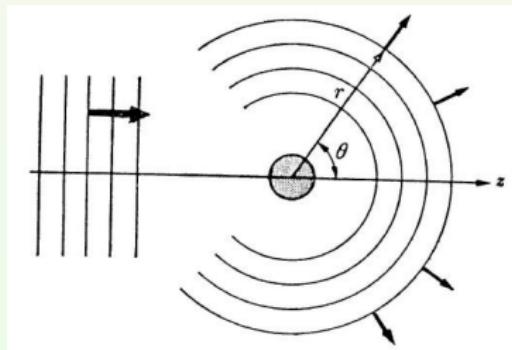
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



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

入射平面波用球 Bessel 函数展开

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

# 势阱与相移

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

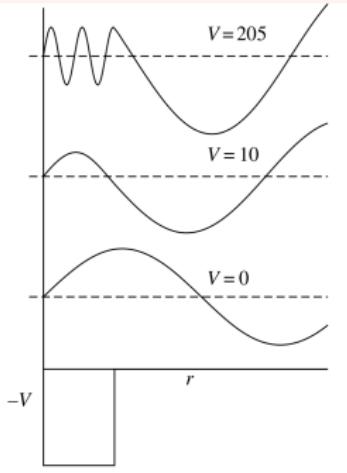
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



**Fig.:** The radial wave functions for  $l=0$  for various square well potential depths.

平面波经散射后出射，波函数变为

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

根据散射理论，能量为  $\varepsilon$  的电子经单个势阱散射偏转  $\theta$  后，波函数的振幅可以表示为

$$t(\theta) = \frac{4\pi}{\kappa} \sum_l (2l+1) [\exp(2i\eta_l(\varepsilon)) - 1] P_l(\cos \theta)$$

# 球形势散射的相移与赝势

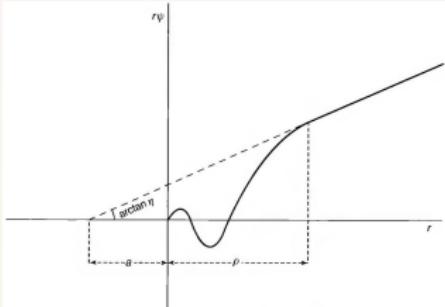
第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化



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

对于球形势散射，相移可由径向波函数计算

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

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

同时相移与波函数节点的关系为：

$$\eta_l(\varepsilon) = p_l \pi + \delta(\varepsilon)$$

# 由 OPW 到赝势

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

## ■ 完全平面波基组

少数平面波就可以很好地描述波函数在原子间的行为，近核波函数则需要大量平  
面波展开

## ■ 正交平面波 (Orthogonalized plane wave, OPW) 方法

价电子用与芯层波函数正交的平面波展开

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

构造赝波函数

$$\tilde{\phi}_v(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r}) + \sum_c \langle \varphi_c | \tilde{\phi}_v \rangle \varphi_c(\vec{r})$$

代入 Schrödinger 方程

$$\hat{H}|\tilde{\phi}_v\rangle - \sum_c \langle \varphi_c | \tilde{\phi}_v \rangle \hat{H} |\varphi_c\rangle = \varepsilon_v |\tilde{\phi}_v\rangle - \varepsilon_v \sum_c \langle \varphi_c | \tilde{\phi}_v \rangle |\varphi_c\rangle$$

可有

$$\hat{H}|\tilde{\phi}_v\rangle + V^R|\tilde{\phi}_v\rangle = \varepsilon_v |\tilde{\phi}_v\rangle$$

这里排斥势是

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

# 由 OPW 到赝势

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

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff} \right) |\tilde{\phi}_v\rangle = \varepsilon_v |\tilde{\phi}_v\rangle$$

其中  $V^{eff} = V(\vec{r}) + V^R$

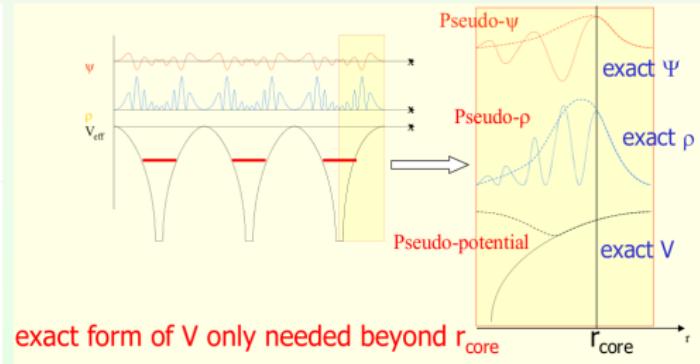
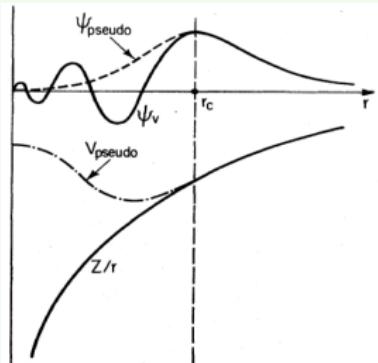
- 蕴势-赝波函数的本征值  $\varepsilon_v$  与真实体系的价电子能量本征值等价
- 蕴势  $V^{eff}$  比  $V(\vec{r})$  平滑得多，并且  $V^R$  是非局域的排斥势

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

# 赝势的评估

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

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



# 第一原理赝势

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论  
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

由第一原理求解出全电子波函数 (径向部分)  $P_{n,l}(r)$

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

这里  $V(\rho, r)$  是自洽单电子势

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

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

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

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

$$V_{\text{src},l}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+2)}{2r^2} + \frac{1}{2P_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} P_l^{\text{PP}}(r), \quad r < r_l^c$$

# 模守恒 (Norm-conserving) 条件

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论  
APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

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

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

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

# 模守恒 (Norm-conserving) 条件

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

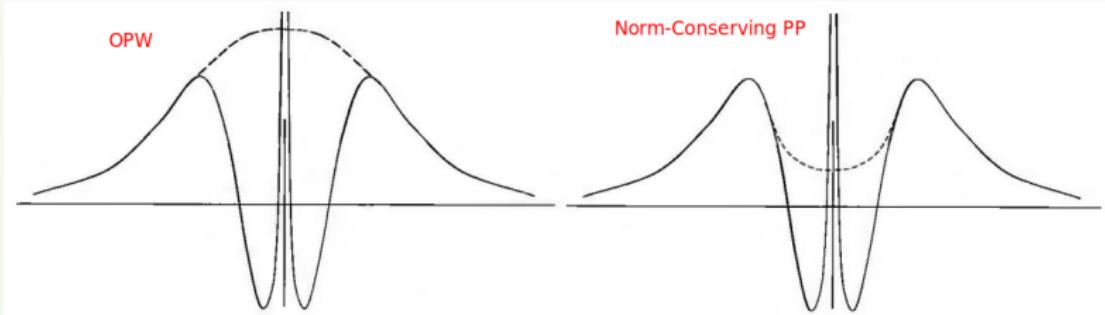
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



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

# 赝势去屏蔽

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

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

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

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

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

# 超软赝势

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

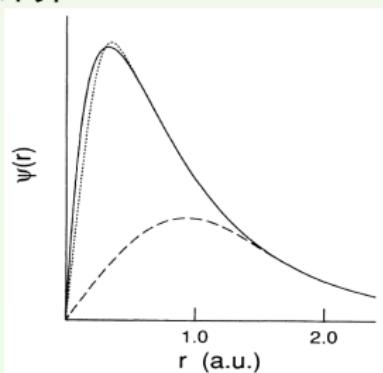
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

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



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

# 补偿电荷与多极矩

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

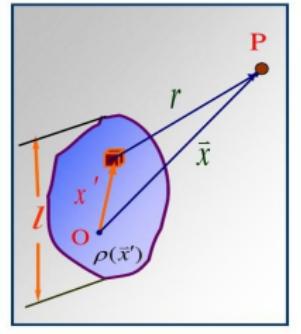
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

根据电动力学定理:

如果球  $S$  内的电荷密度分布  $\rho(\vec{r})$ , 在球外某点  $\vec{r}$  产生的势是由电荷密度的多极矩确定:



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

其中多极矩  $q_{lm}$  由下式计算

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

# 超软赝势的构造

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

Vanderbilt 建议构造赝波函数时放弃模守恒约束条件，只要求价电子赝波函数与真实电子波函数的径向部分在截断半径  $r_l^c$  外相同，由此得到的赝势显然非 Hermitian，但是通过构造  
**Hermitian 重叠算符**

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_j\rangle\langle\beta_i|$$

以及**Hermitian 蕴势算符**

$$\tilde{V}^{\text{NL}} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{i,j} |\beta_j\rangle\langle\beta_i|$$

这里

$$\mathbf{D}_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_i Q_{ij}$$

模守恒约束下的标准本征值方程将变成广义本征值方程

$$(T + V_{\text{loc}} + \tilde{V}^{\text{NL}} - \varepsilon \mathbf{S}) |\phi\rangle = 0$$

# 超软赝势的特点

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

Vanderbilt 的超软赝势构造方案最大的优点是

- **解除模守恒约束**: 有助于增加赝波函数的截断半径, 系统提高赝势的柔软程度
- **引入多个参考能量  $\varepsilon_l$** : 使得模守恒条件下只在特定参考能量  $\varepsilon$  处成立的对数导数连续条件, 扩展到参考能量  $\varepsilon_l$  区间范围内, 这大大提高了赝势的适用范围 (可移植性)

相应的, 超软赝势计算中, 电子密度表达形式为

$$n(r) = \sum_n f_n |\phi_n(r)|^2 + \sum_{n,ij} f_n \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle Q_{ij}(r)$$

这里补偿电荷  $Q_{ij}(r)$  定义为

$$Q_{ij}(r) = \phi_i^{\text{AE}}(r) \phi_j^{\text{AE}}(r)^* - \phi_i^{\text{US}}(r) \phi_j^{\text{US}}(r)^*$$

# APW 方法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

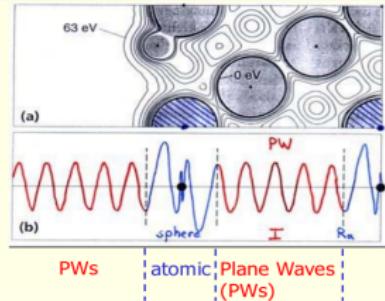
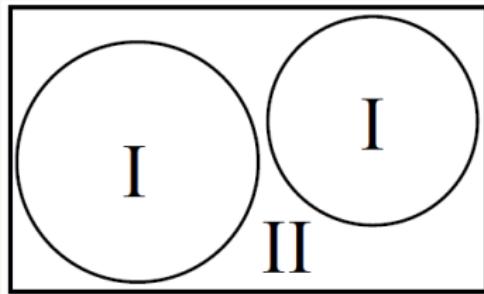
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



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

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

# 空间两部分函数在球面上的衔接

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

Huygens 原理: 平面波可以在各个原子球中心用球谐函数展开:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(|\vec{k}|r) Y_{lm}^*(\hat{\vec{k}}) Y_{lm}(\hat{\vec{r}})$$

其中  $j_l(|\vec{k}|r)$  是  $l$ -阶球 Bessel 函数,  $\hat{\vec{k}}$  和  $\hat{\vec{r}}$  分别是矢量  $\vec{k}$  和  $\vec{r}$  与直角坐标  $z$ -轴的夹角  $\theta$  和  $\varphi$

要求空间中不同区域函数在球面上连续, 可调参数  $A_{lm}^{\vec{k}}$  可为下式确定

$$A_{lm}^{\vec{k}} = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s} i^l Y_{lm}^*(\hat{\vec{k}}) j_l(|\vec{k}|R_{MT}^s) / u_l(R_{MT}^s, E)$$

APW 的问题: 球面参数  $A_{lm}^{\vec{k}}$  对能量  $E$  依赖, 由此构造的久期方程<sup>1</sup>非线性的

---

<sup>1</sup> 久期方程 secular equation, secular 来自拉丁语 saeculum, 本意为一代人、一个时期、一个时代、一个世界等意思。其名词在拉丁语中就作为世纪讲。汉译 secular 为久期, 是取 long-term 的意思 (实为慢, slow in comparison to the annual motion 的意思), 与期待 (expectation) 无关。

# LAPW 方法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

O. K. Andersen 提出 LAPW 方法<sup>[4]</sup>: 将  $u_l(r, E)$  在某一合适的  $E_l$  值附近对  $E$  的一阶微商  $\frac{du_l(r, E)}{dE} \Big|_{E_l} \equiv \dot{u}_l(r, E_l)$

代入 APW 基函数中可得 LAPW 方法的基函数:

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

根据基函数在 MT 球面上连续到一阶, 确定系数  $A_{lm}^{\vec{k}_j}$ ,  $B_{lm}^{\vec{k}_j}$  的值。

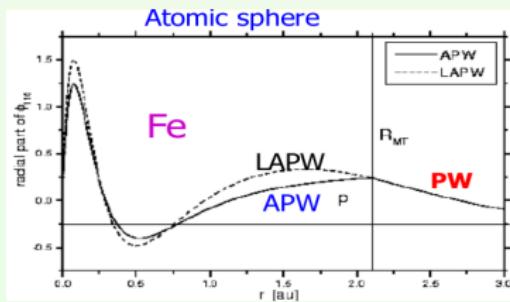


Fig.: Partitioning of the unit cell into atomic spheres(I) and an interstitial region(II)

# MTO 方法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

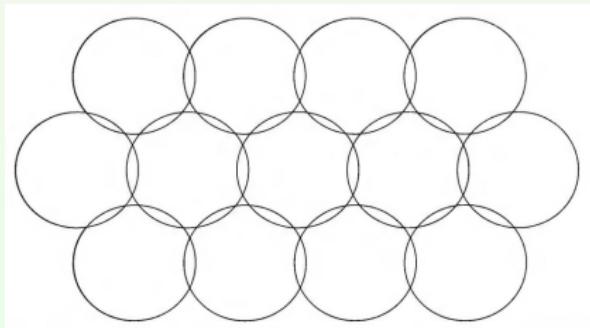
经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

MTO (Muffin-tin Orbital) 方法是 Andersen 于 1971 年提出的局域  
缀加基函数方案<sup>[6]</sup>

## 目的: 用最小基组方法解析电子结构

- **物理图像:** 和 APW 方法类似, 要求基函数在 MT 球内、外分  
区域表示, 并且在球面上连续
- **数学形式:** 基函数是最小优化基组



**Fig.:** Atomic sphere approximation (ASA) in which the MT spheres are chosen to have the same volume as the Wigner-Seitz cell, which leads to overlapping spheres.

# MTO 方法的基函数

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

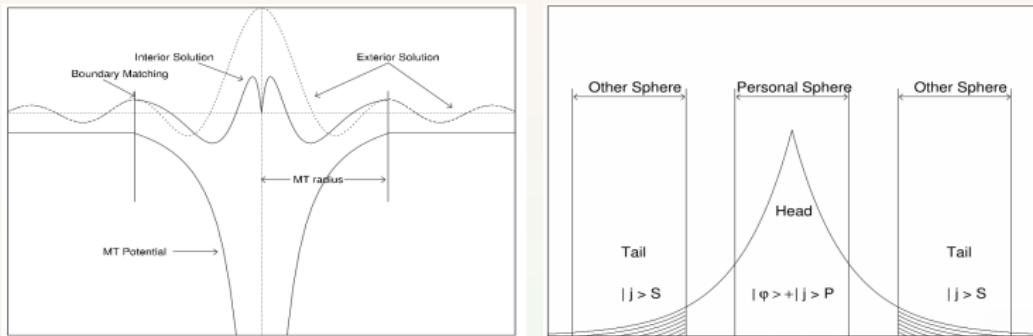


Fig.: The radial function of MTO expressed in different region.

当  $q_0 = 0$  时，构成最简单的 MTO 基函数

$$\chi_L^{\text{MTO}}(\varepsilon, 0, \vec{r}) = i^l Y_l(\hat{r}) u_l(\varepsilon, S) \begin{cases} \frac{u_l(\varepsilon, r)}{u_l(\varepsilon, S)} - \frac{D_l(\varepsilon) + l + 1}{2l + l} \left(\frac{r}{S}\right)^l & r \leq S \\ + \frac{l - D_l(\varepsilon)}{2l + 1} \left(\frac{S}{r}\right)^{l+1} & r > S \end{cases}$$

# MTO 轨道的“尾部抵消”

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

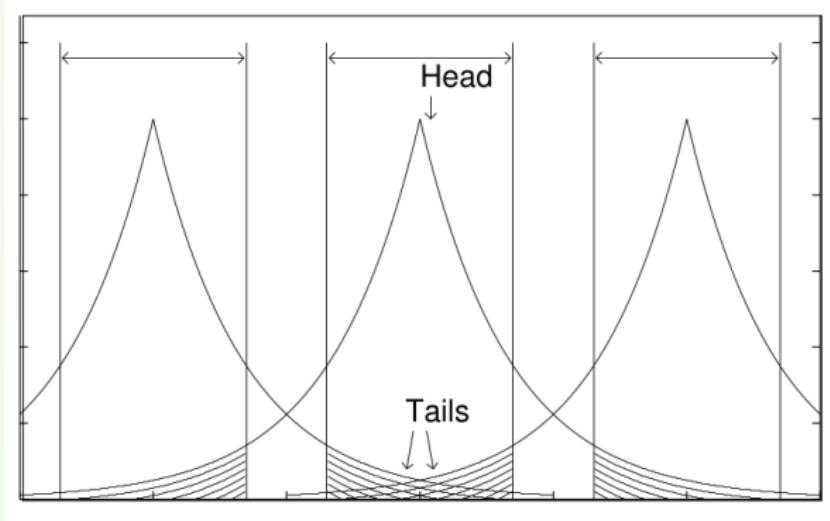
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



**Fig.:** The wavefunction in the sphere at the origin is the sum of the “head function” in that sphere plus the tails from neighboring spheres. The schematic illustration of the “tail cancellation” of the MTO.

# LMTO 方法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

与 LAPW 方法类似，在给定能量  $\varepsilon_v$  和衰减常数  $q_0$  附近，LMTO 的基函数球内部分用函数  $\psi_l(\varepsilon_v, r)$  及其对能量导数  $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$  表示  
**LMTO 与 MTO 基函数的区别**

- 球内部分的  $\psi(\varepsilon, r)$  是主要部分：由  $\psi(\varepsilon_v, r)$  和  $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$  线性组合
- 球内来自其它 MT 球的函数尾部贡献被  $\dot{\psi}(\varepsilon_v, r)$  的线性组合替代

由此根据物理直觉，可以把 LMTO 基函数的形式表示成

$$\chi_L^{\text{LMTO}}(\varepsilon, q_0, \vec{r}) = i^l Y_L(\hat{\vec{r}}) \begin{cases} u_l(\varepsilon, r) - q_0 \cot(\eta_l(\varepsilon)) J_l(q_0 r) & r \leq S \\ q_0 N_l(q_0 r) & r > S \end{cases}$$

实际应用中，选定函数  $J_l$  和  $N_l$  与球 Bessel 函数  $j_l$  和 Neumann 函数  $n_l$  相似

# LMTO .vs. LAPW

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

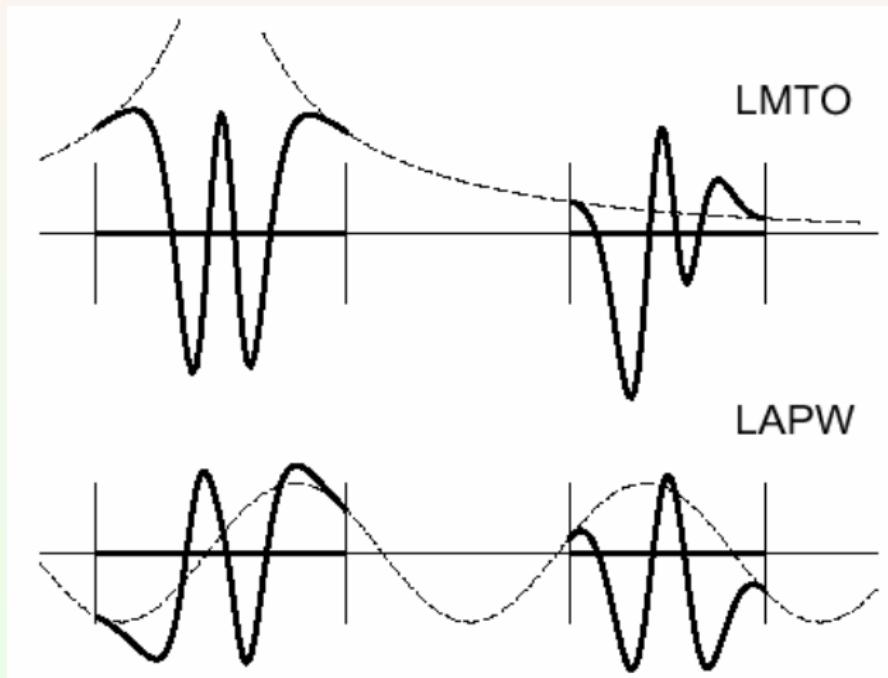


Fig.: Schematic illustration of LMTO vs LAPW.

# PAW 方法概要

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

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

- 在原子核附近的  $r_c$  范围内，波函数用原子分波函数展开：

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

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

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

其中  $|\tilde{p}_i\rangle$  是 MT 球内的投影函数

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

# PAW 方法的基本思想

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

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

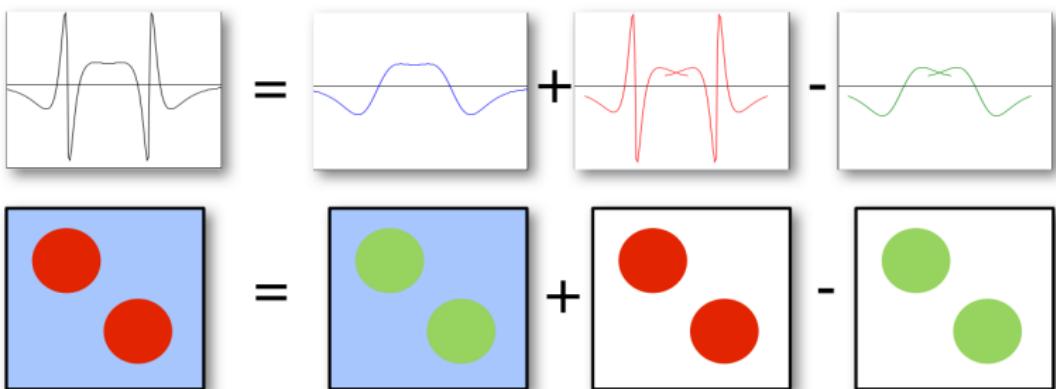


Fig.: The Augmentation of PAW.

# PAW 方法的基本思想

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法  
经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

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

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

■ 一般赝算符  $\tilde{A}$  表示为

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

■ 蕴重叠算符  $\tilde{O}$  表示为

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

# PAW 方法密度计算

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

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

这里

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

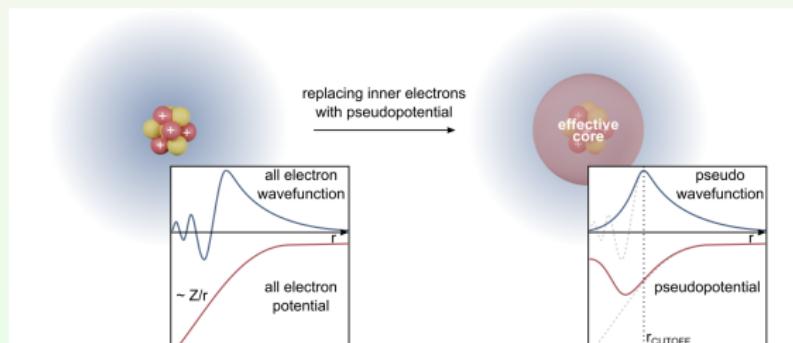
$$n^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle$$

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

# 电荷密度的重新分解

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

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



**Fig.:** The difference of the electron-density distributing from P. Blöchl and from G. Kresse.

# 固体计算方法总结

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## Pseudo-Potential (PP)

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

### Ultra-Soft PP

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

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

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

### Norm-Conserving PP

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

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

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

### Model Pseudo-Potential

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

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

LAPW  $\Phi_{\vec{q}}^{LAPW}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\alpha,l,m} [A_{\alpha,lm}^0 U_l^\alpha(\mathcal{E}_l^0, r) + B_{\alpha,lm}^0 U_l^\alpha(\mathcal{E}_l^0, r)] Y_{l,m}(\hat{r}) & r \leq R_{MT}^\alpha \\ e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} & r > R_{MT}^\alpha \end{cases}$

APW  $\Phi_{\vec{q}}^{APW}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\alpha,l,m} A_{\alpha,lm}^{\vec{q}} U_l^\alpha(\mathcal{E}_l, r) Y_{l,m}(\hat{r}) & r \leq R_{MT}^\alpha \\ e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} & r > R_{MT}^\alpha \end{cases}$

LMTO  $\Phi_{\vec{q}}^{LMTO}(\vec{r}) = \delta V_{loc}(\hat{r}) \begin{cases} i \ln(x, \hat{r}) + \text{atan}(\pi x) / (\pi(\hat{r} - x)) & r \leq R_{MT}^\alpha \\ x \ln(x, \hat{r}) & r > R_{MT}^\alpha \end{cases}$

# 非线性方程的 Newton 法求根

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

不管哪一种数值算法，其设计原理都是将复杂转化为简单的重复，或者说，通过简单的重复生成复杂：

在算法设计和算法实现过程中，重复就是力量

迭代算法设计：“速度” vs “稳定”

# 迭代优化基本思想

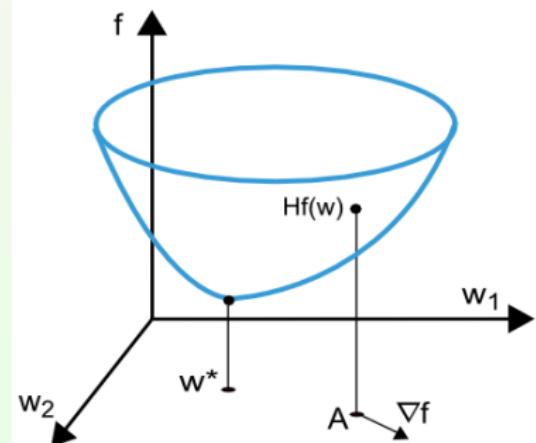
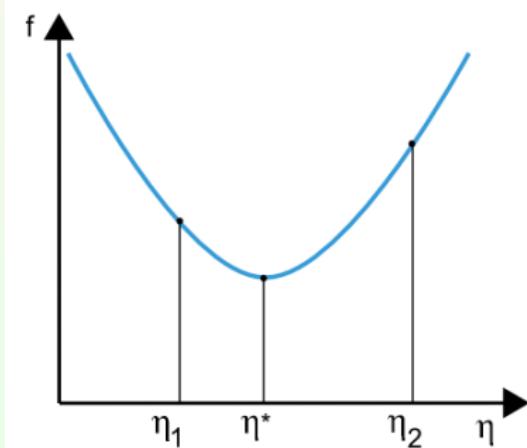
第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论  
APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法  
经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

对于给定函数  $f$ , 在极值点, 函数的梯度满足

$$\nabla f = 0$$

可将函数极值问题转化成方程求根问题



# Method of steepest descent

对于函数  $f(\mathbf{x}_0)$  当前位置  $\mathbf{x}_0$  的负梯度方向  $\mathbf{g}_0$  满足

$$\mathbf{g}_0 = -\nabla f(\mathbf{x}_0)$$

用  $\mathbf{g}_0$  方向作为搜索方向,

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{g}_0, \quad \lambda > 0$$

因为负的梯度方向为当前位置的最快下降方向, 所以被称为“最陡  
下降法”

对函数  $f$  最小化参数  $\lambda$ , 可确定下一步  $\mathbf{x}_1$ , 可有

$$\frac{d}{d\lambda} f(\mathbf{x}_0 + \lambda \mathbf{g}_0) = \mathbf{g}_0 \cdot \nabla f(\mathbf{x}_1) = \mathbf{g}_0 \cdot \mathbf{g}_1 = 0$$

因此最速下降法最近邻两步的梯度彼此相互垂直  
最陡下降法的收敛:

靠近极小值时收敛速度减慢, 越接近目标, 步长越小, 前进越慢

# Newton-Raphson Method

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

Newton Method 是一种在实数和复数域上近似解方程的方法。

思想: 用函数的 Taylor 级数的前几项来寻找方程  $f(x) = 0$  的根  
由 Newton 迭代公式有

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

用 Taylor 级数在  $a$  附近展开  $f(x)$

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n$$

如果只取其前两项逼近  $f(x)$ , 可有

$$f(x) = f(a) + f^{(1)}(a)(x-a)$$

不难看出  $x = a - \frac{f(a)}{f^{(1)}(a)}$  时, 有  $f(x) = 0$

# Newton-Raphson Method

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论  
APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法  
PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

对于函数求极值问题 (函数的导数为零), 就转换成

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f^{(1)}(x_n)}{f^{(2)}(x_n)}$$

对高维函数, 一阶导数是梯度, 二阶导数是 Hessian 矩阵

$$\mathbf{H}f(\mathbf{x}) = [\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}]_{n \times n}, \text{ 有}$$

$$x_{n+1} = x_n - \alpha[\mathbf{H}f(x_n)]^{-1}\nabla f(x_n) \quad n \geq 0$$

这里  $\alpha$  是可调参数

- 最陡下降法是用一个平面去拟合当前位置的局部曲面
- Newton 法是用一个二次曲面拟合当前位置的局部曲面

通常情况下, 二次曲面的拟合会比平面更好, 所以牛顿法选择的路  
径会更符合真实的最优下降路径 (收敛更快)

Newton 法的缺点: Hessian 矩阵求逆的计算成本和复杂度较高



# Quasi-Newton Method

Newton 法收敛速度快，但计算过程中需计算 Hessian 矩阵（而且无法保证正定），因此有了 Quasi-Newton 方法  
思想：构造可以近似 Hessian 矩阵（或逆）的正定对称阵

$$f(\mathbf{x}) \approx f(\mathbf{x}_{k+1}) + \nabla f(\mathbf{x}_{k+1})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k+1}) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k+1})\nabla^2 f(\mathbf{x}_{k+1})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k+1})$$

两边作用梯度算符  $\nabla$

$$\nabla f(\mathbf{x}) \approx \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) + \mathbf{H}_{k+1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k+1})$$

当  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_k$  有

$$\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k \approx \mathbf{H}_{k+1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)$$

令

$$\mathbf{s}_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k \quad \mathbf{y}_k = \mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k$$

有

$$\mathbf{y}_k \approx \mathbf{H}_{k+1} \cdot \mathbf{s}_k \quad \text{或} \quad \mathbf{s}_k \approx \mathbf{H}_{k+1}^{-1} \mathbf{y}_k$$

Quasi-Newton 法：靠近极小值时收敛速快；初值选择不好，易不收敛

# 共轭梯度的“轭”

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

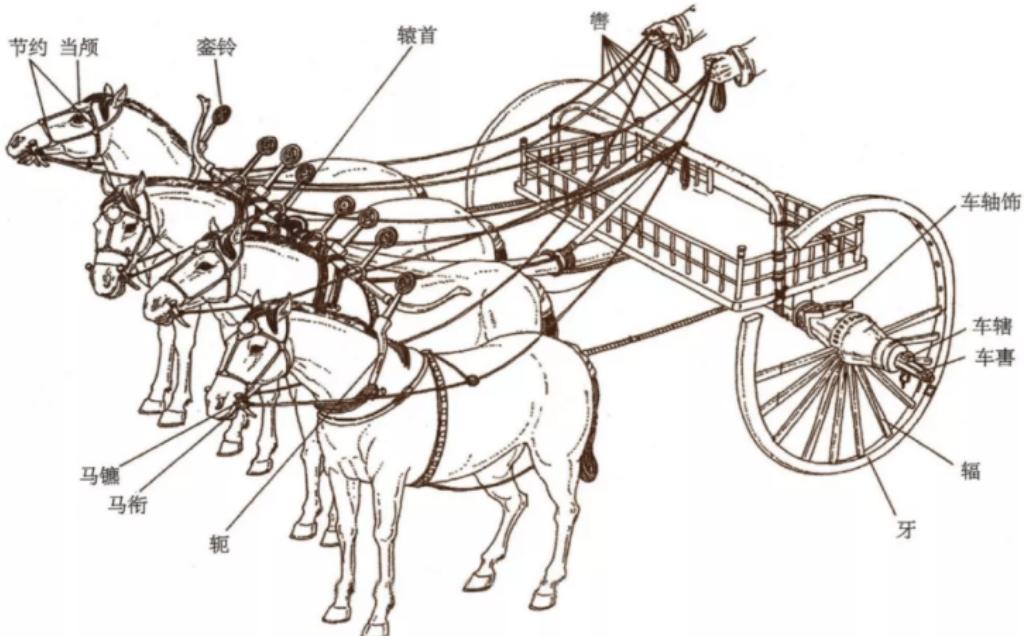
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



# 共轭的含义

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间

与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

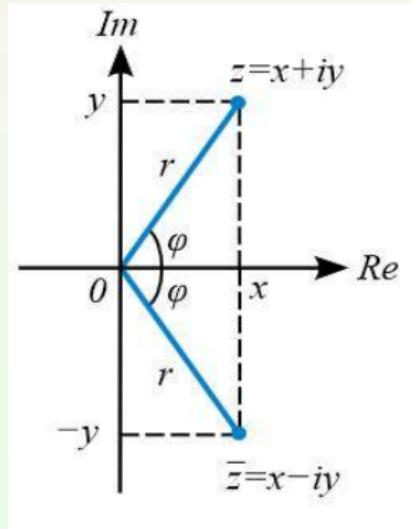
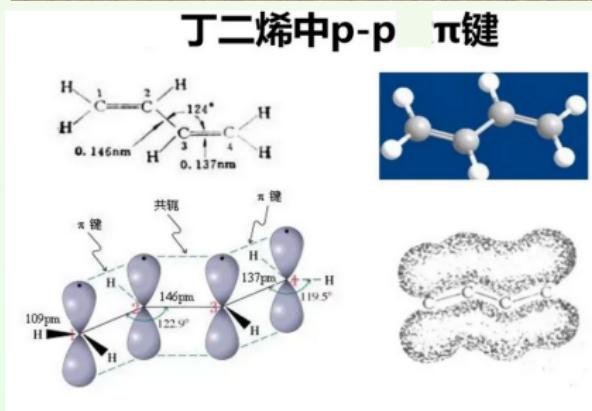
APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化



# Conjugate gradient

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

假设函数在接近极值附件，近似有**二次函数**的形式

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathbf{Hx} + \dots$$

其中  $\mathbf{H}$  是 Hessian 矩阵当  $f$  的偏导连续，则  $\mathbf{H}$  是对称矩阵，并且一般要求  $\mathbf{H}$  是正定的。相应的梯度表示为

$$\mathbf{g} = \nabla f(\mathbf{x}) = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}$$

设从点  $\mathbf{x}_i$  出发沿方向  $\mathbf{h}_i$  (**不再限于梯度  $\mathbf{g}_i$  方向**)，前进到点  $\mathbf{x}_{i+1}$ ，根据最小化要求

$$\mathbf{h}_i \cdot \nabla f(\mathbf{x}_{i+1}) = 0$$

为确定  $\mathbf{x}_{i+1}$  点的继续前进方向  $\mathbf{h}_{i+1}$ ，设  $\mathbf{x}_{i+1}$  可由  $\mathbf{x}_i + \lambda \mathbf{h}_{i+1}$  得到，因此  $\mathbf{x}_{i+1}$  的梯度

$$\mathbf{g}_{i+1} = \nabla f(\mathbf{x}_{i+1}) = -\mathbf{H}\mathbf{x}_{i+1} = -\mathbf{H}(\mathbf{x}_i + \lambda \mathbf{h}_{i+1})$$

# Conjugate gradient

与方向  $\mathbf{h}_i$  相比，梯度的改变为

$$\Delta \mathbf{g} = -\lambda \mathbf{H} \mathbf{h}_{i+1}$$

根据最小化要求，梯度的改变与  $\mathbf{h}_i$  方向正交

$$\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{h}_{i+1} = 0$$

共轭梯度法算法：对于给定函数

- 已知初值  $\mathbf{x}_0$  和梯度  $\mathbf{g}_0$ ，取初始方向  $\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0$ （最陡下降）
- 根据递推关系确定

$$\begin{aligned}\mathbf{g}_{i+1} &= \mathbf{g}_{i+1} - \lambda_i \mathbf{H} \mathbf{h}_i & \lambda_i &= \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i} \\ \mathbf{h}_{i+1} &= \mathbf{g}_{i+1} + \gamma_i \mathbf{h}_i & \gamma_i &= -\frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{h}_i} \\ \mathbf{x}_{i+1} &= \mathbf{x}_i + \lambda_i \mathbf{h}_i\end{aligned}$$

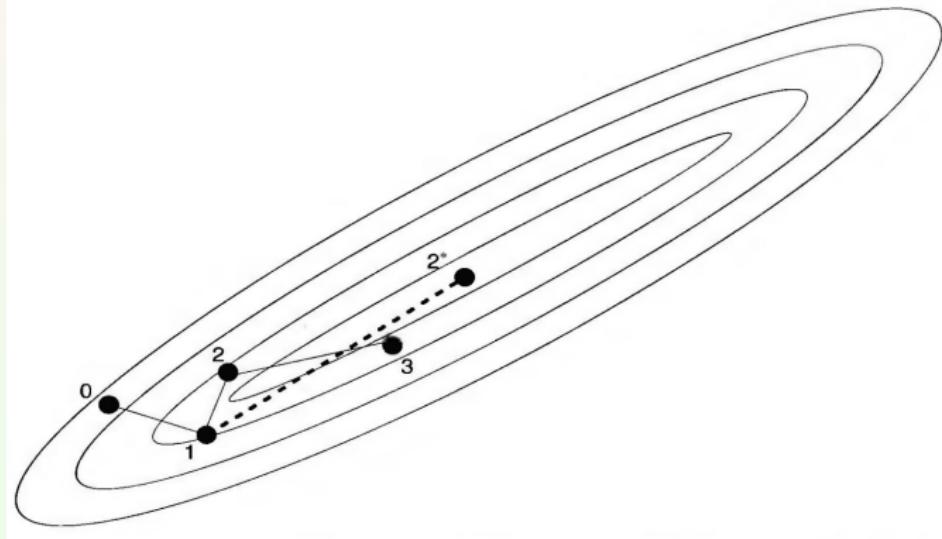
共轭梯度法的收敛：步收敛性，稳定性高，不需要任何外来参数

# 最陡下降与共轭梯度

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

赝势理论



**Fig.:** Schematic illustration of minimization of a function in two dimensions. The steps 1,2,3, ... denote the steepest descent steps and the point ----- denote the conjugate gradient path that reaches the exact solution after two steps if the functional is quadratic.

# Fixed Point

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

## 求解方程

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}$$

$\mathbf{x}$  是函数  $f(\mathbf{x})$  的不动点

对这类问题的求解，可以利用迭代关系

$$\mathbf{x}_{i+1} = f(\mathbf{x}_i) \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

## 这称为不动点迭代法

例如求解方程

$$\lg(10 + x) = x \implies x \approx 1.04309063$$

$$x_0 = 1$$

$$\lg(10 + 1) = 1.041392685$$

$$x_1 = 1.041392685$$

$$\lg(10 + 1.041392685) = 1.0430238558$$

$$x_2 = 1.043023856$$

$$\lg(10 + 1.043023856) = 1.0430880104$$

$$x_3 = 1.043088010$$

$$\lg(10 + 1.043088010) = 1.0443090533$$

$$x_4 = 1.043090533$$

$$\lg(10 + 1.043090533) = 1.04430906326$$

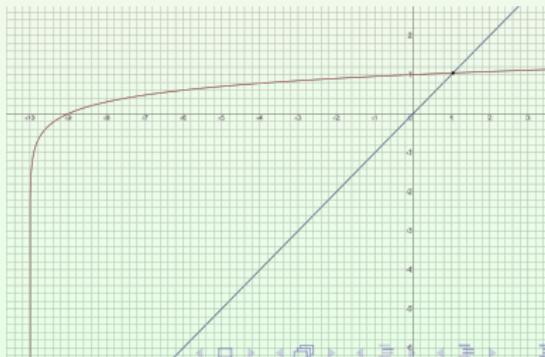
$$x_5 = 1.0430906326$$

$$\lg(10 + 1.0430906326) = 1.04430906365$$

$$x_6 = 1.0430906365$$

$$\lg(10 + 1.0430906365) = 1.04430906366$$

$$x_7 = 1.0430906366$$



# 矩阵的迭代对角化

- 矩阵的直接对角化计算复杂度  $O(N^3)$
- 矩阵的迭代对角化计算复杂度  $O(N_0^2 \times N \ln N)$   $N_0 \ll N$

**迭代求本征值的思想是 Jacobian 于 1846 年提出的  
其基本思想是**

$$(H - \varepsilon^n)|\psi^n\rangle = |R[\psi^n]\rangle$$

这里  $n$  是迭代步数,  $|\psi^n\rangle$  和  $\varepsilon^n$  分别是本征态和本征值,  $|R[\psi^n]\rangle$  是残差矢量

在电子态计算过程中, 选择适当的基函数, 可以使 Schrödinger 方程的矩阵接近对角阵  
因此可有

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

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

这里  $\mathbf{D}$  是非奇异矩阵, 与  $\mathbf{H}$  矩阵有关

$\mathbf{K} = \mathbf{D}^{-1}$ , 也叫“预处理矩阵”, 可根据需要选取多种形式

- 要求  $\mathbf{D}$  比原始的  $\mathbf{H} - \varepsilon$  更易求逆阵
- 要求  $\mathbf{D}$  使得修正项  $\delta\psi^{n+1}$  能够使  $\psi^n$  尽可能更接近正确的本征矢

# 矩阵迭代对角化的基本思想

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

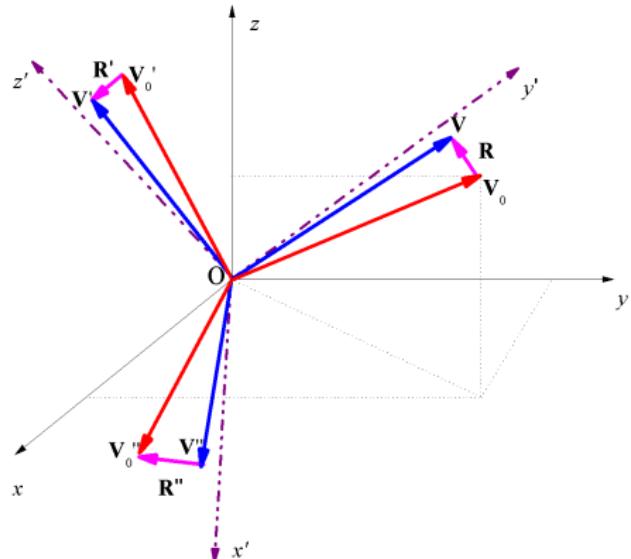


Fig.: Schematic illustration of searching for the eigenvalue of a vector.

# Krylov 子空间与矩阵迭代

对于矩阵  $\mathbf{A}$ , 取任意矢量  $\psi_0$ (要求归一), 构造矢量  $\psi_1$ (同样要求归一, 并与  $\psi_0$  正交), 满足

$$\mathbf{A}\psi_0 = a_0\psi_0 + b_0\psi_1$$

由此确定  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $\psi_1$

$$a_0 = \langle \psi_0 | \mathbf{A} | \psi_0 \rangle$$

$$b_0\psi_1 = \mathbf{A}\psi_0 - a_0\psi_0$$

$$\|\psi_1\| = 1$$

进而可构造  $\psi_2$ :

$$\mathbf{A}\psi_1 = c_1\psi_0 + a_1\psi_1 + b_1\psi_2$$

要求  $\psi_2$  与  $\psi_0$ 、 $\psi_1$  正交归一条件, 确定  $\psi_2$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$

# Krylov 子空间与矩阵迭代

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

根据递推关系有

$$\mathbf{A}\psi_p = \sum_{q=0}^{p-1} c_p^{(q)}\psi_q + a_p\psi_p + b_p\psi_{p+1}$$

这里  $\psi_{p+1}$  将与所有之前的  $\psi_q$  (processors) 正交

利用矩阵 A 的 Hermitian, 因此对于  $q < p - 1$  各项, 可有等式

$$c_p^{(q)} = \langle \psi_q | \mathbf{A}\psi_p \rangle = \langle \mathbf{A}\psi_q | \psi_p \rangle = 0$$

即矢量  $\psi_p$  垂直于矢量  $\mathbf{A}\psi_q$ , 由此可得

$$c_p^{(p-1)} = \langle \psi_{p-1} | \mathbf{A}\psi_p \rangle = \langle \mathbf{A}\psi_{p-1} | \psi_p \rangle = b_{p-1}$$

经过  $p$  步迭代后

$$\mathbf{A}\psi_p = b_{p-1}\psi_{p-1} + a_p\psi_p + b_p\psi_{p+1}$$

这里  $\psi_{p+1}$  要求与  $\psi_p$  和  $\psi_{p-1}$  满足正交归一条件

# 矩阵对角化的 Lanczos 算法

因此矩阵  $\mathbf{A}$  可以用  $\psi_p$ (称为 Lanczos 矢量) 为基组表示成三对角阵形式(稀疏矩阵)

$$\mathbf{A}^p = \begin{pmatrix} a_1 & b_2 & & & & & 0 \\ b_2 & a_2 & b_3 & & & & \\ & b_3 & a_3 & \ddots & & & \\ & & \ddots & \ddots & b_{p-1} & & \\ 0 & & & b_{p-1} & a_{p-1} & b_p & \\ & & & & b_p & a_p & \end{pmatrix}$$

不难看出, 经过  $p$  次 Lanczos 迭代, 当  $b \rightarrow 0$  即达到收敛, 意味着此时  $p \times p$  三对角阵  $\mathbf{A}^p$  的本征值也将收敛到矩阵  $\mathbf{A}$  的本征值

- 稀疏矩阵  $\mathbf{A}^p$  可通过快速 QR 分解得到本征值
- 三对角阵的最低和最高本征值随着迭代次数增加收敛最迅速
- Lanczos 方法适用于少量本征值与剩余本征有较大差值的体系

# 矩阵对角化的 Lanczos 算法

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论

能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

大型稀疏矩阵对角化基本思路便是从一个试探向量  $\mathbf{c}_0$  出发，通过矩阵-向量乘操作<sup>2</sup>，同时保持矩阵的稀疏性，使得试探向量逐渐收敛到目标特征向量（往往是基态对应的特征向量）

本征值求解对应如下优化问题

$$\lambda_{\min} = \min_{\mathbf{c}} \rho(\mathbf{c}) = \min_{\mathbf{c}} \frac{\mathbf{c}^H \mathbf{c}}{\mathbf{c}^T \mathbf{c}}$$

利用最陡下降法求解上述优化问题，则需要计算函数的梯度

$$\nabla \rho(\mathbf{c})|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}_0} = \frac{2}{\mathbf{c}^T \mathbf{c}} (\mathbf{H}\mathbf{c}_0 - \rho(\mathbf{c}_0)\mathbf{c}_0)$$

实际计算中无需求出梯度并作精确搜索，因为解一定在 Krylov 子空间  $\text{span}(\mathbf{c}_0, \mathbf{H}\mathbf{c}_0)$  内；只需计算这两个向量之间的哈密顿矩阵元，并对角化所得到的小矩阵便相当于做了一步最速下降法

经过  $k$  步迭代之后所得到的解在子空间  $\text{span}(\mathbf{c}_0, \mathbf{H}\mathbf{c}_0, \dots), \mathbf{H}^k \mathbf{c}_0$

因此**大型矩阵对角化的问题，转化为子空间内矩阵对角化的问题**

选取合适的初猜，经过若干次迭代之后，子空间内最小特征值可能于真实的最小特征值非常接近<sup>3</sup>  
一般地， $k$  次迭代后第  $j$  个特征向量写成

$$\mathbf{c}_j^{(k)} = \sum_{i=0}^k c_{i,j}^{(k)} \mathbf{H}^i \mathbf{c}_0$$

<sup>2</sup> 由于矩阵是稀疏的，从而可以快速进行矩阵-向量乘这一基本操作 (时间复杂度  $O(N^2)$ )

<sup>3</sup> 子空间内若干个最小特征值都可能于相应的真值非常接近

# 矩阵迭代对角化

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

稀疏矩阵求解的 Lanczos 优化过程，只变动一个分量  $\mathbf{c}_I$  的前提下

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{c}_I} \Big|_{\mathbf{c}_I + \delta_I} = 0$$

是可以精确求解的，其解为

$$\delta_I = (\rho(\mathbf{c}_0) - \mathbf{H}_{II})^{-1} \mathbf{q}_I \quad \text{这里 } \mathbf{q} = (\mathbf{H} - \rho \mathbf{I}) \mathbf{c}_0$$

不难看出，矢量  $\mathbf{q}$  就对应 Jacobi 迭代中用于判断收敛的残差矢量  
更一般地，求解方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{c}} \Big|_{\mathbf{c} + \delta} = 0$$

将方程展开到二阶近似，不难有

$$(\rho - \mathbf{H}_{II})\delta_I \approx \mathbf{q}_I + \sum_{J \neq I} \delta_J + (\rho - \lambda)\mathbf{c}_I$$

实际计算中选则  $\delta_I = (\rho(\mathbf{c}_0) - \mathbf{H}_{II})^{-1} \mathbf{q}_I$  并不是方程的解的好的近似，  
**好处是计算比较简单**

# Block-Davison algorithm

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法  
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法  
MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法  
经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化

Davidson 方法是求解大型稀疏矩阵的少量本征值问题提出来的，结合了 Lanczos 优化和 Jacobi 迭代的优点，简言之就是改进初猜，不用  $\mathbf{H}\mathbf{c}_0$ ，而改用计算简单的  $\delta_I = (\rho(\mathbf{c}_0) - \mathbf{H}_{II})^{-1}\mathbf{q}_I$  形式

应用 Davison 方法可以快速地依次求解稀疏矩阵的少量本征值和本征矢，将该方法推广为同时求解若干个本征态，即块-Davidson 方法

- 选取合适数目正交归一的向量  $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n$  作为初猜子空间的基组，计算并储存向量  $\mathbf{H}\mathbf{c}_i$  和矩阵元  $\mathbf{H} = \langle \mathbf{c}_i | \mathbf{H} | \mathbf{c}_j \rangle$
- 对角化矩阵，得到本征值  $\lambda^n$  和本征矢  $\mathbf{a}^n$
- 构造残量矢量  $\mathbf{q}_M = (\mathbf{H} - \lambda^{(M)}\mathbf{I})\mathbf{a}^{(M)}$  其中  $\mathbf{a}^{(M)} = \sum_{i=1}^M a_i^{(M)} \mathbf{a}_i$
- 根据模长  $||\mathbf{q}_M||$  判断迭代收敛情况
- 构造  $\delta_{I, M+1} = (\lambda^{(M)} - \mathbf{H}_{II})^{-1}\mathbf{q}_{I, M}$ ，与此前的基组正交归一化，得到  $\mathbf{c}_{M+1}$
- 计算矩阵元  $\mathbf{H}_{i, M+1} \quad i = 1, 2, \dots, M + 1$
- 对角化矩阵得到新的本征值和本征矢量，继续迭代

# RMM-DIIS

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

前述矩阵迭代对角化方法的优化策略都是

- 通过迭代优化得到最小本征值 (极值)
- 利用本征态正交，依次获得其他各本征态和本征值

RMM-DIIS (Residual Minimization Method by Direct Inversion in the Iterative Subspace)<sup>4</sup> 方法则可以不用引入正交条件而得到多个本征值，**因为该方法最小化的不是本征值而是残矢**

其基本思想概要：在  $n$  维 Krylov 子空间内，生成矢量

$$\psi^{n+1} = c_0 \psi^0 + \sum_{j=1}^{n+1} c_j \delta \psi^j$$

通过改变选取一套合适的系数  $c_j$  来完成  $\psi^{n+1}$  的残矢  $R^{n+1}$  的最小化。等价于  $c_j$  由  $\{\psi^0, \psi^1, \dots, \psi^n\}$  构成的 Krylov 子空间内求 Hermitian 本征值问题

$$\sum_{j=1}^n \langle R^i | R^j \rangle c_j = \varepsilon \sum_{j=1}^n \psi^i | S | \psi^j \rangle c_j$$

每迭代一次，子空间引入一个新波函数  $\psi$  和一个新残矢  $R(\psi)$

- RMM-DIIS 的计算量瓶颈将是后续的逐个矩阵-向量乘操作  $H\psi$
- 只要内存许可，RMM-DIIS 构造的完整的子空间内，构成子空间的矢量本征值都可以求解出来
- 因为 RMM 方法对初猜的矢量敏感 (矢量收敛的位置到离初猜较近)

<sup>4</sup> RMM-DIIS 的得名源自该方法的提出者 Pulay：该方法的基本思想是在历次迭代产生的矢量构成的完整 Krylov 子空间内，完成对残矢的最小化

# 固体计算软件概览

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $k$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

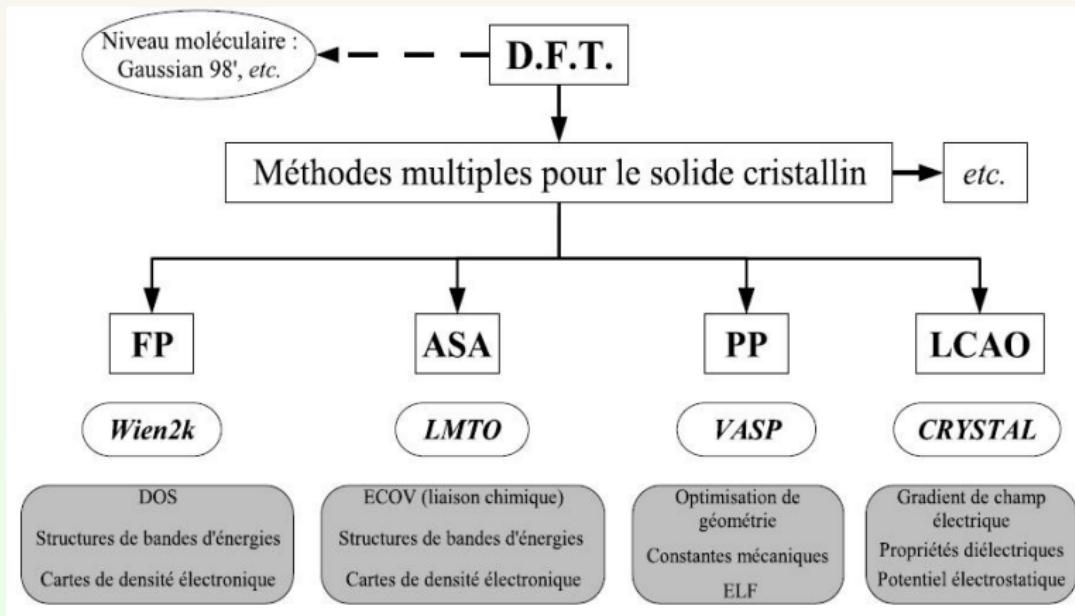
赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要  
矩阵的迭代对角化



# 主要参考文献

第一原理计算  
理论与算法基  
础 (II)

固体能带理论  
能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面  
固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

- [1] 黄昆 原著、韩汝琦 改编, 固体物理学 高等教育出版社, 北京, 1988
- [2] 谢希德、陆栋 主编, 固体能带理论 复旦大学出版社, 上海, 1998
- [3] Richard. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004)
- [4] D. J. Singh. *Plane Wave, PseudoPotential and the LAPW method* (Kluwer Academic, Boston, USA, 1994)
- [5] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **41** (1990), 7892
- [6] O. K. Andersen. *Computational Methods in Band Theory* (Plenum, New York, USA, 1971)
- [7] H. Skriver. *The LMTO method* (Springer, New York, USA, 1984)
- [8] G. Kresse and J. Hafner. *J. Phys: Condens. Matter*, **6** (1994), 8245
- [9] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 17953
- [10] G. Kresse and D. Joubert *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 1758
- [11] V. V. Nemoshkalenko and V. N. Antonov. *Computational Methods in Solid State Physics* (Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 1998)

# 第一原理计算 理论与算法基 础 (II)

固体能带理论

能带、 $\vec{k}$ -空间  
与 Fermi 面

固体能带计算方法

赝势理论

APW 与  
LAPW 方法

MTO 与  
LMTO 方法

PAW 方法

经典数值优化  
算法概要

矩阵的迭代对角化

# 谢谢大家！