5. 布里渊区波矢$\vec{k}$的样点（$\vec{k}$-sampling）

第一性原理计算，特别对晶体材料，比较费时。在$\vec{k}$空间的物理量，如波函数 $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$，电子密度 $\sum_{n\vec{k}} n_{n\vec{k}}(\vec{r})$，能带 $E_{n\vec{k}}$ 和总能量（复杂的对$\vec{k}$的求和），不可能计算很密的$\vec{k}$点的值。本节讨论怎样取$\vec{k}$点能最经济地表示这些函数在BZ上的分布，特别是对整个BZ的积分值。

5.1 星函数（Star function）

晶格原胞基矢（$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$）。格点位置：

$$\vec{R} = R_1\vec{a}_1 + R_2\vec{a}_2 + R_3\vec{a}_3 \qquad (R_i \text{ 整数})$$

原胞体积：$\Omega_c = |\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_1)|$

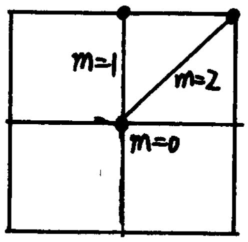
倒格点原胞基矢（$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$）：

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\vec{a}_2\times\vec{a}_3); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\vec{a}_3\times\vec{a}_1); \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\vec{a}_1\times\vec{a}_2)$$

倒格点 $\vec{G} = G_1\vec{b}_1 + G_2\vec{b}_2 + G_3\vec{b}_3$ （G_i 整数） $\Omega_b = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c}$

星函数定义为：

$$A_m(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{\vec{R}\in \text{star } m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \qquad (m=0,1,\cdots)$$



$\vec{k}\in$ BZ，Star m：$\{\alpha\vec{R}\}_{|\vec{R}|=|\vec{R}_m|}$ （α为晶格点群）。N_m是star m中格

点数. 特例: $A_0(\vec{k}) = 1$.

显然:

$$A_m(\vec{k}+\vec{G}) = A_m(\vec{k})$$ 倒格矢空间的周期函数.

$$A_m(\alpha\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{\text{star } m} e^{i\alpha\vec{k}\cdot\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{\text{star } m} e^{i\alpha\vec{k}\cdot\alpha(\alpha^{-1}\vec{R})}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{\text{star } m} e^{i\alpha\vec{k}\cdot\alpha\vec{R}} = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{\text{star } m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = A_m(\vec{k})$$ 与晶格有相同的对称性.

$$\int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} A^*_{m'}(\vec{k}) A_m(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_{m'} N_m}} \sum_{\substack{\vec{R}' \in \text{star } m' \\ \vec{R} \in \text{star } m}} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}'-\vec{R})} = \delta_{m,m'}$$

在 BZ 上 $\{A_m(\vec{k})\}$ 相互正交. 特例 $(A^*_0(\vec{k}) = 1)$:

$$\int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} A_m(\vec{k}) = \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} A^*_0(\vec{k}) A_m(\vec{k}) = 0 \quad (m \neq 0)$$

5.2 Chadi-Cohen 方法 (1973)

设 $f(\vec{k})$ 是任意 $\vec{k}$ 的周期函数, 且具有晶体的点群对称性:

$$f(\vec{k}+\vec{G}) = f(\vec{k}); \qquad f(\alpha\vec{k}) = f(\vec{k})$$

则 $f(\vec{k})$ 可用 $A_m(\vec{k})$ 展开:

$$f(\vec{k}) = \sum_m f_m A_m(\vec{k}); \qquad f_m = \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} A^*_m(\vec{k}) f(\vec{k})$$

$f(\vec{k})$ 在BZ上的平均值为：

$$\bar{f} = \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} f(\vec{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}\in BZ} f(\vec{k}) = \sum_m f_m \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{\Omega_b} A_m(\vec{k}) = f_0$$

设 $\{\vec{k}_j\}$ 为一组波矢样点 $(j=1,\cdots j_m)$，(i) 要求 $\{\vec{k}_j\}$ 属于不同 $\vec{k}$ 星

$\vec{k}$-star ： {所有不相等的 $\alpha\vec{k}$ }

(ii) 要求： $\sum_{j=1}^{j_m} W_j(\vec{k}_j) A_m(\vec{k}_j) = 0 \quad (m=1,2,\cdots M)$

$W_j(\vec{k}_j)$ 是 $\vec{k}_j$-star 中不同的波矢个数.

波矢样点的个数 (j_m) 越大，上式中的 M 也越大. 记：

$$\omega_j(\vec{k}_j) = W_j(\vec{k}_j) \Big/ \sum_{j=1}^{j_m} W_j(\vec{k}_j)$$

有：

$$\sum_{j=1}^{j_m} \omega_j(\vec{k}_j) A_m(\vec{k}_j) = 0 \quad (m=1,2\cdots M) \; ; \quad \sum_{j=1}^{j_m} \omega_j(\vec{k}_j) = 1.$$

可用如下值近似 $f(\vec{k})$ 在BZ上的平均值：

$$\overline{\tilde{f}} = \sum_{j=1}^{j_m} \omega_j(\vec{k}_j) f(\vec{k}_j) = \sum_{j=1}^{j_m} \omega_j(\vec{k}_j) \sum_{m=0} f_m A_m(\vec{k}_j)$$

$$= \underbrace{f_0 + \sum_{m=M+1} f_m \sum_{j=1}^{j_m} \omega_j(\vec{k}_j) A_m(\vec{k}_j)}_{\text{误差}} \cong f_0$$

一般 $f(\vec{k})=\sum_{m=0} f_m A_m(\vec{k})$ 中，f_m 随 m 增大很快变小。所以样点 $\{\vec{k}_j\}$ 越多（j_m 越大，M 越大），误差越小.

缺点：确定 $\{\vec{k}_j\}$ 比较难，需解一组非线性方程。不同晶体，$\{\vec{k}_j\}$ 可很不相同. $\{\vec{k}_j\}$ 在 BZ 中的分布一般不均匀分布.

5.3 Monkhorst - Pack 方法 (1976)

均匀分布的 $\vec{k}$ 样点，也能使 BZ 上的积分较快收敛. 主要特点：$\vec{k}$ 样点的选取很方便。取如下样点：

$$\vec{k}_{p_1p_2p_3}=u_{p_1}\vec{b}_1+u_{p_2}\vec{b}_2+u_{p_3}\vec{b}_3$$

其中

$$u_{p_i}=\frac{2p_i-Q-\delta}{2Q}\ ; \qquad (p_i=1,2,\cdots Q\ ;\ i=1,2,3)$$

有：$-\frac{1}{2}\le u_{p_i}\le\frac{1}{2}$ $\qquad \delta=\begin{cases}1 & Q\text{ 奇数}\\ 0 & Q\text{ 偶数}\end{cases}$

$\{\vec{k}_{p_1p_2p_3}\}$ 在 BZ 中形成均匀分布的 Q^3 个点，有些点属于相同的 $\vec{k}$-star.

$$\frac{1}{Q^3}\sum_{p_1,p_2,p_3=1}^{Q}A^*_{m'}(\vec{k}_{p_1p_2p_3})\,A_m(\vec{k}_{p_1p_2p_3})=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N_{m'}N_m}}\sum_{\substack{\vec{R}'\in\text{star }m'\\ \vec{R}\in\text{star }m}}\left[\frac{1}{Q}\sum_{p_1=1}^{Q}e^{-i\frac{2p_1-Q-\delta}{2Q}\cdot 2\pi(R_1'-R_1)}\right]*$$

$$*\left[\frac{1}{Q}\sum_{p_2=1}^{Q}e^{-i\frac{2p_2-Q-\delta}{2Q}\cdot 2\pi(R_2'-R_2)}\right]*\left[\frac{1}{Q}\sum_{p_3=1}^{Q}e^{-i\frac{2p_3-Q-\delta}{2Q}\cdot 2\pi(R_3'-R_3)}\right]$$

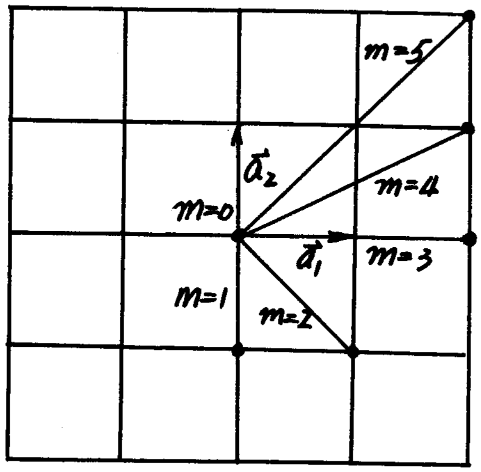
而

$$\frac{1}{Q}\sum_{P_i=\phi}^{Q} e^{-i\frac{2P_i-Q-\delta}{2Q}\cdot 2\pi(R_i'-R_i)} = \begin{cases} 1 & R_i'-R_i=0,\ 2Q,\ 4Q,\cdots \\ (-1)^{Q+1} & R_i'-R_i=Q,\ 3Q,\ 5Q,\cdots \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

如果 $|R_i|<\frac{Q}{2}$, $|R_i'|<\frac{Q}{2}$, 则

$$\frac{1}{Q^3}\sum_{P_1,P_2,P_3=0}^{Q} A_{m'}^*(\vec{k}_{P_1P_2P_3})\,A_m(\vec{k}_{P_1P_2P_3}) = \delta_{m,m'}$$

例：如图所示二维正方格子，取 $Q=5$：



$$A_5(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{4}}\sum_{\vec{R}\in \text{star } 5} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

$\vec{R}=R_1\vec{a}_1+R_2\vec{a}_2$, $R_i=\pm 2$,

所以：$A_0, A_1\cdots A_5$ 满足条件 $|R_i|<\frac{Q}{2}$.

$\{A_m(\vec{k})\}$ $(m=0,1,\cdots M,\ M=5)$ 在分裂的 $\vec{k}$ 样点上 $\{\vec{k}_{P_1P_2P_3}\}$ 相互正交. Q 越大，满足条件 $(|R_i|<\frac{Q}{2})$ 的 $A_m(\vec{k})$ 越多，M 越大.

$f(\vec{k})$ 在 BZ 上平均值可用以下的近似值表示：

$$\overline{f} = \frac{1}{Q^3}\sum_{P_1P_2P_3=0}^{Q} f(\vec{k}_{P_1P_2P_3}) = \frac{1}{Q^3}\sum_{P_1P_2P_3=0}^{Q}\sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}_{P_1P_2P_3})$$

$A_0^*(\vec{k}_{P_1P_2P_3})$

$$= f_0 + \underbrace{\sum_{m=M+1}^{\infty} f_m \frac{1}{Q^3}\sum_{P_1P_2P_3=0}^{Q} A_m(\vec{k}_{P_1P_2P_3})}_{\text{误差}} \simeq f_0$$

$\vec{k}$一样点可平移，如偏离Γ点（$\vec{k}=0$）.并且 $\vec{b}_1$，$\vec{b}_2$，$\vec{b}_3$方向上的总点数可不相同（Q_1，Q_2，Q_3）。一般$\{\vec{k}_{p_1p_2p_3}\}$中有许多$\vec{k}$点属于相同的$\vec{k}$-star，设$\{\vec{k}_{p_1p_2p_3}\}$中共有j_M个不同的$\vec{k}$-star，用$\{\vec{k}_j\}$表示每个$\vec{k}$-star中的代表点，则：

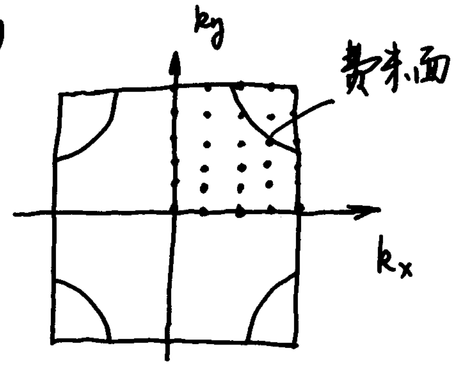
$$\overline{f} = \frac{1}{Q^3}\sum_{p_1p_2p_3=0}^{Q} f(\vec{k}_{p_1p_2p_3}) = \sum_{j=1}^{j_M} \frac{W_j(\vec{k}_j)}{Q^3} f(\vec{k}_j)$$

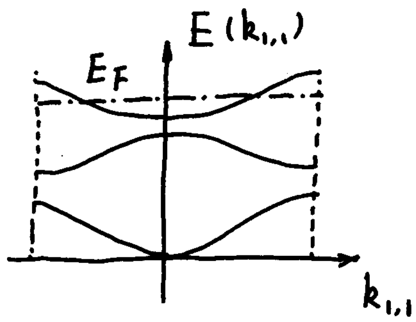
$$= \sum_{j=1}^{j_M} \omega_j(\vec{k}_j)\, f(\vec{k}_j)$$

Monkhorst-Pack方法是非常常用的$\vec{k}$一样点方法.

5.4 金属材料中的BZ求和

(i) 高斯展宽 (Gaussian smearing, 1983)





对金属材料，由于具有部分充满的能带，在BZ中出现Fermi面。需讨论在Fermi面附近的k样点在BZ求和中的贡献。

已知能级：$E_{n\vec{k}}$ $\quad \vec{k}\in\{\vec{k}_{p_1p_2p_3}\}$

高斯展宽：设 $n\vec{k}$ 状态电子的能量为 E—$E+dE$ 范围内的几率为：

$$dE\cdot\rho_{n\vec{k}}(E)=A\,e^{-(E-E_{n\vec{k}})^2/\sigma^2}dE$$

归一化条件： $1=\int_{-\infty}^{\infty}\rho_{n\vec{k}}(E)dE \rightarrow 1=A\sigma\sqrt{\pi} \rightarrow A=\frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}$.

电子密度（在单位体积内，E—$E+dE$之间的电子数）：

$$n(E,\vec{r})dE=\sum_{n\vec{k}}n_{n\vec{k}}(\vec{r})\,\rho_{n\vec{k}}(E)\,dE. \qquad n_{n\vec{k}}(\vec{r})=|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

总电子数：

$$N=\int_{-\infty}^{E_F}dE\int d\vec{r}\;n(E,\vec{r})=\sum_{n\vec{k}}\int_0^{E_F}\rho_{n\vec{k}}(E)dE=\sum_{n\vec{k}}\frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}}\int_0^{E_F}e^{-(E-E_{n\vec{k}})^2/\sigma^2}dE$$

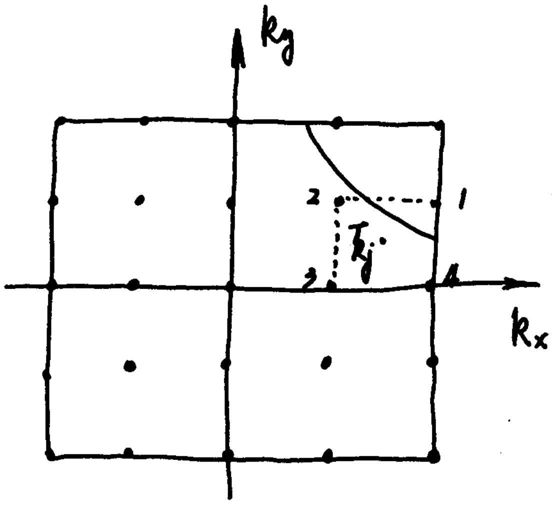
$$=\sum_{n\vec{k}}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{(E_F-E_{n\vec{k}})/\sigma}e^{-x^2}dx\xrightarrow{\sigma\to0^+}\sum_{n\vec{k}}\theta(E_F-E_{n\vec{k}})$$

$$\bar{f} = \frac{1}{N}\sum_{n\vec{k}} \int_{-\infty}^{E_F} f_n(\vec{k})\, \rho_{n\vec{k}}(E)\, dE = \frac{1}{N}\sum_{n\vec{k}} f_n(\vec{k}) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{(E_F-E_{n\vec{k}})/\sigma} e^{-x^2} dx}_{\eta_{n\vec{k}}}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{n\vec{k}} f_n(\vec{k})\, \eta_{n\vec{k}} \cong \frac{1}{Q^3}\sum_{p_1p_2p_3}\sum_{n} f_n(\vec{k}_{p_1p_2p_3})\, \eta_{n\vec{k}_{p_1p_2p_3}}$$

$$\eta_{n\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{(E_F-E_{nk})/\sigma} e^{-x^2} dx = \begin{cases} \sim 1 & E_{n\vec{k}} \ll E_F \\ \frac{1}{2} & E_{n\vec{k}} = E_F \\ \sim 0 & E_{n\vec{k}} \gg E_F \end{cases} \quad (\sigma\text{很小})$$

(ii) Gilat-Raubenheimer 方法 (1964):



每8个最邻近的 $\vec{k}_{p_1p_2p_3}$ 点（三维）构成一个小立方体。立方体内的 $E_{n\vec{k}}$ 可用8个顶角上的值线性表示，计算出该立方体的体积中有多少在费米面内，得出比值：$\eta_{n\vec{k}_j} = V^{内}_{小立方}/V_{小立方}$.

然后计算物理量（如 $E_{n\vec{k}}$, $\eta_{n\vec{k}}(T)$）在立方体中心的值（线性插值）：$f_n(\vec{k}_j)$，BZ上的求和为：

$$\sum_{n\vec{k}_j} f_n(\vec{k}_j)\, \eta_{n\vec{k}_j} = \bar{f}$$