

第7章 赝势平面波方法

7.1 平面波方法

7.2 正交化平面波方法

7.3 赝势(Pseudopotentials)方法

7.4 模守恒赝势

7.5 超软赝势

7.6 Hellmann-Feymann力

7.7 固体体系计算的方法与技巧

7.1 平面波方法

7.1.1 平面波的展开

用波矢相差一个倒格矢的一系列平面波的线性组合作为描述晶体中电子运动状态的Bloch函数的近似，即以波矢相差一个倒格矢的一组平面波作为基函数。

势能 $V(r)$ 具有晶格周期性，展开成傅里叶级数：

$$V(r) = \sum_m V(G_m) e^{iG_m \cdot r}$$

Ω 是元胞体积

$V(G_m)$ 是傅里叶展开系数：

N 是晶体中原胞的数目

$$V(G_m) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{原胞}} dr V(r) e^{-iG_m \cdot r}$$

Bloch函数中的周期性因子 $u(k, r)$ 也可展开成傅里叶级数，有：

$$\psi(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{ik \cdot r} \sum_m a(G_m) e^{iG_m \cdot r} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a(G_m) e^{i(k+G_m) \cdot r}$$

7.1 平面波方法

7.1.1 平面波的展开

➤ 实际计算中**取有限个平面波数**，具体做法：

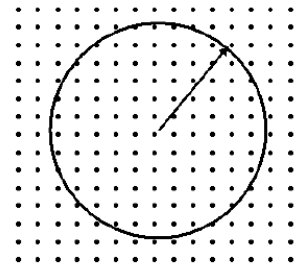
✓ 通过有限个离散的 k 点求和来代替连续的 k 点积分

✓ G_m 的求和可以截断成有限的，给出一个截断能 (energy cutoff):

$$\frac{\hbar^2 (G_m + k)^2}{2m} \leq E_{\text{cut}}$$

对 G_m 的求和可以限制在截断能范围内，即要求用于展开的波函数的能量小于 E_{cut}

7.1 平面波方法



$$E_{cut} = \frac{1}{2} G_{max}^2$$

7.1.2 截断能的选取原则（校正有限平面波基组的误差）

- 为了取有限个的平面波数，通常的做法是确定一个截断能量，此时函数基组不完备，总能量计算会产生相应误差，通过增加截断能可以减小误差幅度。
- 引入校正因子（correction factor）：在恒定数量基组下进行计算，也采用恒定的截断能，通过引入校正因子来校正相应的计算结果。此时所需要的唯一参数为：

$$\frac{dE_{tot}}{d \ln E_{cut}}$$

当它的数值小于0.01 eV/atom时，计算就达到了良好的收敛精度，对大多数计算0.1 eV/atom就已足够。

7.1 平面波方法

7.1.1 平面波基函数的展开特征

- 方便采用快速傅里叶变换(fast Fourier transformation, FFT)技术, 使得能量、力等的计算在实、倒空间快速转换
- 平面波基函数的具体形式并不依赖于核的坐标。
 - ✓ 作用于离子实的力可直接用Hellman-Feymann定理得到解析表达式, 计算更方便。
 - ✓ 总能量的计算在不同的原子构型下有基本相同的精度。
- 平面波计算的收敛性和精确性通过截断能比较容易控制。
- 电子轨道具有局域性, 平面波空间均匀, 因此电子轨道展开需要更多的平面波, 可通过正交化平面波方法增强电子的局域性描述, 进一步结合赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用以减少平面波基组的个数。

7.2 正交化平面波方法

为了解决平面波方法收敛慢的问题，Herring提出了正交化平面波方法(OPW)，其基本思想是：单电子波函数展开式中的基函数不仅含有动量较小（即 $k + G_i$ 较小）的平面波成分，还有在原子核附近具有较大动量的孤立原子波函数的成分，并且基函数与孤立原子芯态波函数组成的Bloch函数正交，这种基函数成为正交化平面波。

设内层电子波函数 $\phi_j^c(k, r)$ 为孤立原子芯态波函数 ϕ_j^{at} 的Bloch和：

$$\phi_j^c(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik \cdot R_l} \phi_j^{\text{at}}(r - R_l)$$

定义正交化平面波：

$$\chi_i(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(k+G_i) \cdot r} - \sum_j \mu_{ij} \phi_j^c(k, r)$$

7.2 正交化平面波方法

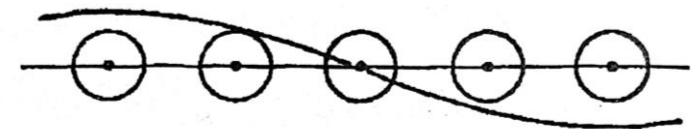
μ_{ij} 为投影系数，满足：

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \int dr \phi_j^{c*}(k, r) e^{i(k+G_i) \cdot r}$$

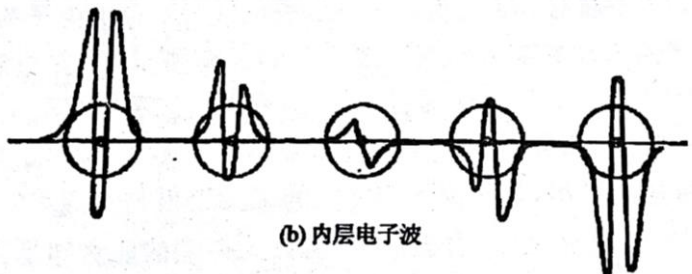
这样定义的正交化平面波矢平面波扣除其在内层电子态的投影，与内层电子波函数 $\phi_j^c(k, r)$ 正交，满足：

$$\int dr \phi_j^{c*}(k, r) \chi_i(k, r) = 0$$

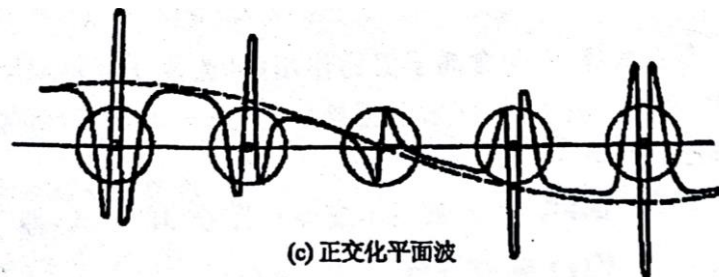
一个正交化平面波在远离原子核处的行为像一个平面波，而在近核处具有原子波函数的振荡特征：



(a) 平面波



(b) 内层电子波



(c) 正交化平面波

7.2 正交化平面波方法

用正交化平面波 $\chi_i(k, r)$ 线性组合成晶体的单电子波函数，即：

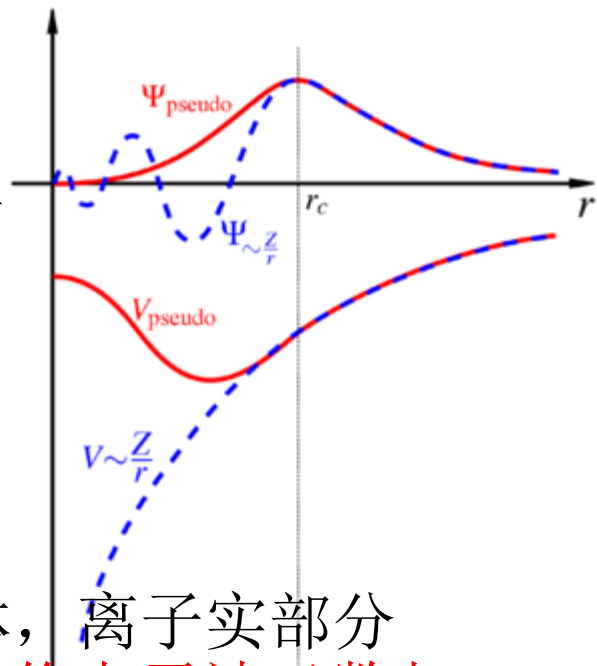
$$\psi(k, r) = \sum_i \beta_i \chi_i(k, r)$$

研究表明，价电子与芯电子的正交可以对价电子所受的核吸引作用其抵消作用。因此，只需要较少的正交化平面波就可以得到满意的计算结果。

在正交化平面波方法中，假设孤立原子芯态波函数的 Bloch 和 $\phi_j^c(k, r)$ 是晶体单电子方程的本征函数，这个假设是不合理的。通过不正确的本征函数正交化而得到的近似能量偏低，使得正交化平面波方法的应用受到限制。

7.3 赝势(Pseudopotentials)方法

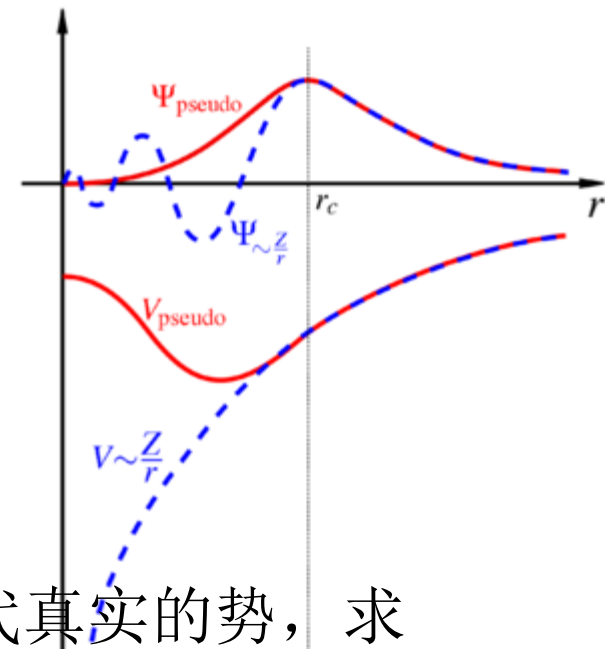
7.3.1 赝势的引入



- 将固体看作价电子和离子实的集合体，离子实部分由原子核和紧密结合的芯电子组成，**价电子波函数与离子实波函数满足正交化**条件，由此发展出所谓的赝势方法。
- 1959年，基于**正交化平面波**方法，Phillips和Kleinman提出了赝势的概念。基本思路是适当选取一平滑赝势，波函数用少数平面波展开，使计算出的能带结构与真实的接近。

7.3 赝势方法

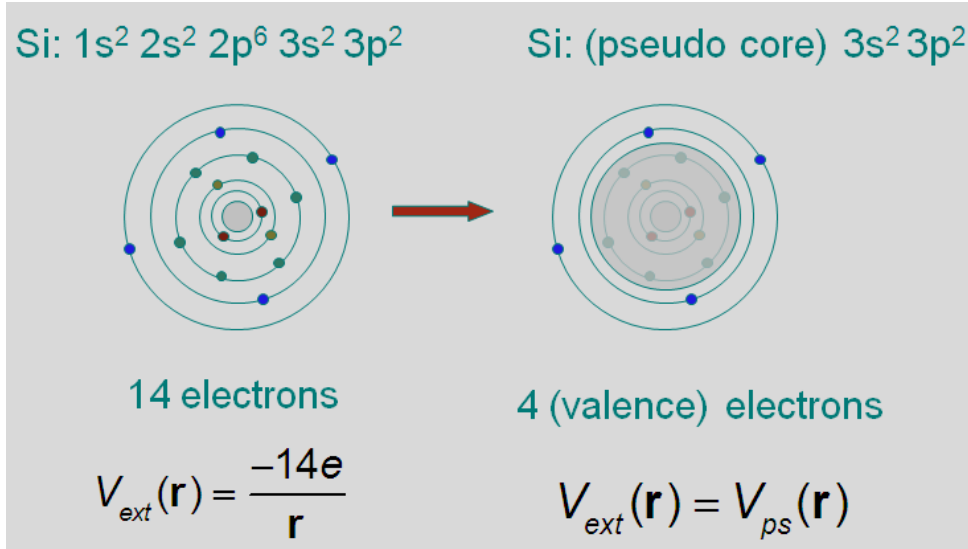
7.3.1 赝势的引入



- 赝势即在离子实内部用假想的势取代真实的势，求解波动方程时，能够保持能量本征值和离子实之间的区域的波函数的不变。
- 对一个由许多原子组成的固体，坐标空间根据波函数的不同特点可分成两部分（假设存在某个截断距离 r_c ）。

7.3 赝势方法

7.3.3 原子赝势



- 赝原子用于描述真实原子自身性质时是不正确的，但是它对原子——原子之间相互作用的描述是近似正确的。
- 近似程度的好坏，取决于截断距离 r_c 的大小： r_c 越大，赝波函数越平缓，与真实波函数的差别越大，近似带来的误差越大；反之亦然。

7.3 赝势方法

7.3.2 原子赝势

将真实价波函数看作是由赝势波函数和内层波函数的线性组合：

$$\psi_n(r, k) = \lambda_n(r, k) - \sum_j \sigma_{nj}(k) \phi_j(r, k)$$

其中系数可由正交条件 $\int dr' \phi_j^*(r, k) \psi_n(r, k) = 0$ 确定，得：

$$\sigma_{nj}(k) = \int dr' \phi_j^*(r, k) \lambda_n(r, k)$$

联合真实波函数所满足的SE：

$$[T + V + V_{\text{ext}}] \psi_n(r, k) = E_n(k) \psi_n(r, k)$$

可得到赝波函数满足：

$$[T + V_{\text{ps}}] \lambda_n(r, k) = E_n(k) \lambda_n(r, k)$$

其中原子赝势 $V_{\text{ps}} = V_{\text{ion}}^{\text{ps}} + V_{\text{HF}}^{\text{ps}}(r) + V_{\text{XC}}(r)$

7.3 赝势方法

7.3.3 赝势的分类

- 赝势实际上是一种算子，但可以近似的将它处理成原子间距离的简单函数，叫做局部赝势。
- 只要给定周期性排列的原子的位置，系统的能量就可以算出来。
- 确定离子或者原子赝势的方法不是唯一的，主要有以下几种：
 - ✓ 经验赝势
 - ✓ 模型赝势（半经验）
 - ✓ **模守恒赝势(Norm-conserving pseudopotentials, NCPP)**
 - ✓ **超软赝势(Ultra Soft pseudopotentials, USPP)**
- 目前在第一性原理计算中应用较多的为模守恒赝势和超软赝势两种方案。

7.4 模守恒赝势

➤ 基本思想:

- ✓ 针对一个孤立原子, 选择其某个特定的电子排布状态(不一定是基态), 计算得到该原子**价电子**的能量本征值和**价电子**的波函数。
- ✓ 选择一个离子赝势或赝波函数参数形式, 通过对参数的调节, 使得赝原子计算和全电子原子赝势计算采用相同的交换相关势, 在超过截止半径 r_c 后与价电子波函数形式相同, 赝势的本征值等于价电子的本征值。——**截止半径以外的匹配性**

➤ 模守恒赝势要求赝势波函数满足:

- ✓ 本征值与真实本征值相等;
- ✓ 在原子核区以外($r > r_c$)与真实波函数相等 (**形状和振幅都相同**);
- ✓ 没有节点 (截断半径处赝波函数光滑连续);
- ✓ 在内层区($r < r_c$)内的赝电荷与真实电荷相等 (**即模守恒**), 将赝波函数插入到SE中即得对应的赝势。

➤ 小的 r_c 移植性好, 可用于不同环境, 但平面波收敛慢。

7.4 模守恒赝势

➤应用特征

- ✓可移植性好，但在描述局域价轨道所需平面波基仍然很大，因而在第I族元素和过渡族金属中的应用受到了限制。
- ✓模守恒条件的限制使得在一些情况下很难构造出比全电子波函数更光滑的赝波函数，收敛仍然很慢。
- ✓计算量的大小取决于原子的种类。
- ✓使用TM或Optimised赝势虽然能够把模守恒型赝势变的很“软”，但模守恒条件对原本就已经没有节点价电子云分布的改造及最佳化的程度，与现今日渐普遍的超软赝势(它不必遵守模守恒条件)来比，节省计算的程度仍是有限的。

7.5 超软赝势

7.5.1 赝势的构造

- Vanderbilt提出了超软赝势，其赝波函数在核心范围是被作成尽可能平滑，可以大幅度地减少截断能，即可使计算所需的平面波函数基组更少。
- 靠放宽模守恒的要求，采用广义的正交条件来达成的。
- 为重建整个总的电子密度，波函数平方所得到的电荷密度必须在核心范围再附加额外的密度进去。
- 电子云密度由此被分成两个部分，第一部分是一个延伸在整个单位晶胞平滑部分，第二部分是一个局域化在核心区域的自旋部分。附加的部分是只出现在电子密度，并不在波函数。

7.5 超软赝势

7.5.2 应用特点

- 其产生算法保证了在预先选择的能量范围内会有良好的散射性质
- 通常也借着把多套每个角动量通道当作价电子来处理浅的内层电子态
- 与模守恒赝势对比，不同之处在于：在超软赝势中存在重叠算符 S ，波函数与原子种类有关。而且投影算符函数数量要比模守恒赝势中大两倍多。
- 与附加电荷相关的一系列计算可以在实空间中进行，这与函数中定域势的性质有关，而多余的步骤不会对计算效率产生较大的影响。

7.6 Hellmann-Feynman力

Hellmann和Feynman在量子力学框架下给出了作用于离子实上(位置坐标为 R_I)的力 F_I ，即离子受的力为总能对离子位置的偏导：

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I}$$

E 作为系统哈密顿量的能量本征值 $E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle$ ，将其代入力的表达式有：

$$F_I = -E \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \varphi | \varphi \rangle - \langle \varphi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \varphi \rangle$$

最终得到作用在离子上的力

$$F_I = -\langle \varphi | \frac{\partial H}{\partial R_I} | \varphi \rangle$$

这就是著名的Hellmann-Feynman定理。

7.6 Hellmann-Feynman力

- Hellmann-Feynman定理计算出的力是和电子波函数相联系的，它的误差与波函数误差的一级修正量成正比，只有波函数非常接近真实的本征态时这个力才是精确的。
- 在计算时需要同时考虑到离子弛豫和电荷密度自洽，即离子在受力后到达一个新的位置，此时电子也需要接近瞬间基态，然后在新的离子位置和新的电子密度下进行计算，直至总能到达局部极小值。
- 在得出离子受的受力后，需要对离子进行弛豫，即知道了离子弛豫的方向和大小。
- 根据原子受力调整原子的位置，直到整个体系的总能达到最低，所有原子受力小于设定值。

7.7 固体体系计算的方法与技巧

➤ 超原胞模型

➤ 几何结构的优化

- ✓ 最陡下降法(steepest descent method)

- ✓ **共轭梯度法(conjugate-gradient method)**

- ✓ Newton-Raphson法

➤ 自洽电子弛豫方法（密度混合方法）

- ✓ 线性混合

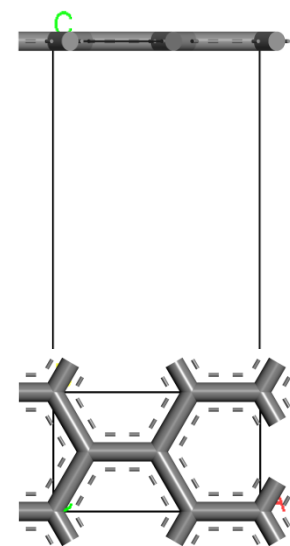
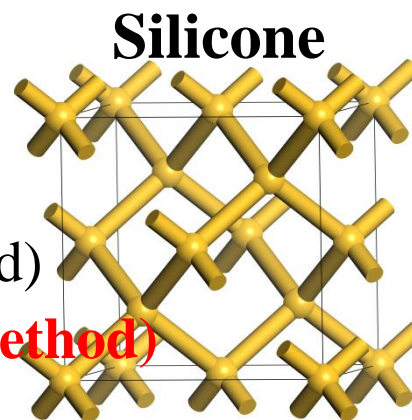
- ✓ Kerker混合

- ✓ **Pulay形式**

- ✓ Broyden混合形式，它与Pulay形式有类似之处。

➤ 快速傅里叶变换

➤ k 空间网格划分方法：**Monkhorst-Pack方法**和四面体法



Graphene
20-Å vacuum layer

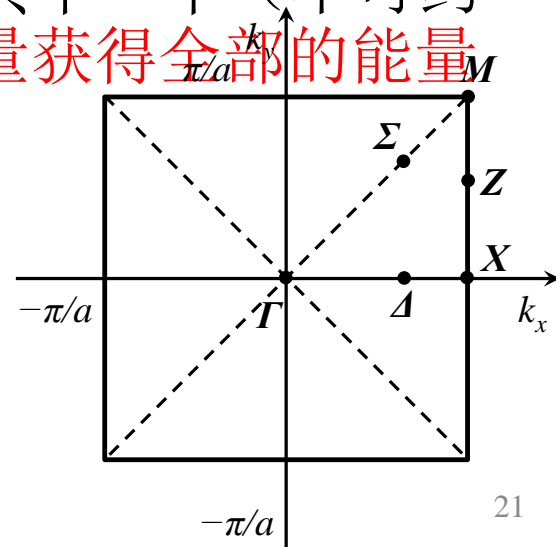
7.6 固体体系计算的方法与技巧

➤倒空间的积分

- ✓晶体的平移对称性：在通常的能带图中，给出研究体系中各个具有高对称 k 点及其之间连线的体系能量，以 Γ 、 A 、 K 、 X 等的符号表示。这些符号表示的是BZ具有高对称性的一些特殊的 k 点，显示特殊重要的意义。
- ✓点群对称性：使得 k 空间中 $E_n(k)$ 具有与晶体点群完全相同的对称性，可将FBZ在细分为 f (晶体点群对称操作元素数)个等价的小区域，只取其中一个（不可约BZ）计算即可——以最小的计算量获得全部的能量

特征解

二维正方晶格的FBZ



✓BZ的积分

- 平均值点
- 特殊点法(special points method)
- 展宽方法(smearing method)
- 四面体法(tetrahedron method)

基于DFT的FP计算框架与步骤

关键步骤		典型方法	波函数形式
理论基础	Hohenberg-Kohn	唯一性, 变分原理	多粒子波函数 $\Psi(\{r_i\})$
	Kohn-Sham	平均场近似	单粒子波函数 $\psi_i(r)$
	交换关联能 E_{XC}	LDA, GGA	
周期性	原胞(超胞)选择	Bloch定理	原胞周期函数 $u_k(r)$
	倒空间 k 点网格	Monkhorst-Pack	
	Smearing	Fermi-Dirac, Gauss, Methfessel-Paxton	
数值计算	基矢展开	PW, APW, MTO, AO	展开基矢 $\phi_j(r)$
	电子、离子作用	赝势、Muffin-tin势、紧束缚	
	实空间展开格点	FFT	离散数组
效率与精度	对角化哈密顿量 优化电子波函数	Steepest Descent, Davidson, DIIS	
	电子密度自洽 优化电荷密度	线性混合、Kerker混合、Pulay混合、Broyden混合	
	几何优化 优化原子位置	Steepest Descent, Conjugate-Gradient, BFGS	
	收敛参数	电荷密度、体系总能、原子受力	

References

1. M. C. Payne, M. T. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 1045. [DFT平面波赝势法的全面综述]
2. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 2717. [CASTEP介绍]
3. A. E. Mattsson, P. A. Schultz, M. P. Desjarlais, T. R. Mattsson, K. Leung, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13, R1-R31 (2005). [DFT计算技巧和经验]
4. M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 119, 67-98. [赝势方法]