

第6章 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)

6.1 简介

6.2 Hohenberg-Kohn定理

6.3 Kohn-Sham方程

6.4 交换关联泛函

6.5 DFT的自洽计算

6.6 DFT计算的实施

6.1 简介

➤第一性原理(the First Principles, FP)计算方法优点:

✓不需要任何经验调节参数

✓从SE出发, 对交换关联能进行合理近似

✓较准确、较省时地计算体系的基态能量及电子结构

✓进一步研究体系的性质, eg: 电性质、磁性质

➤DFT以电子密度作为基本变量, 优点:

✓通过采取各种近似简化使得求SE的全部复杂性都归入了所谓交换关联泛函的选取。

✓在FP框架下可以发展**各式各样的**能带计算方法。

6.1 简介

➤第一性原理计算中的近似:

✓非相对论近似

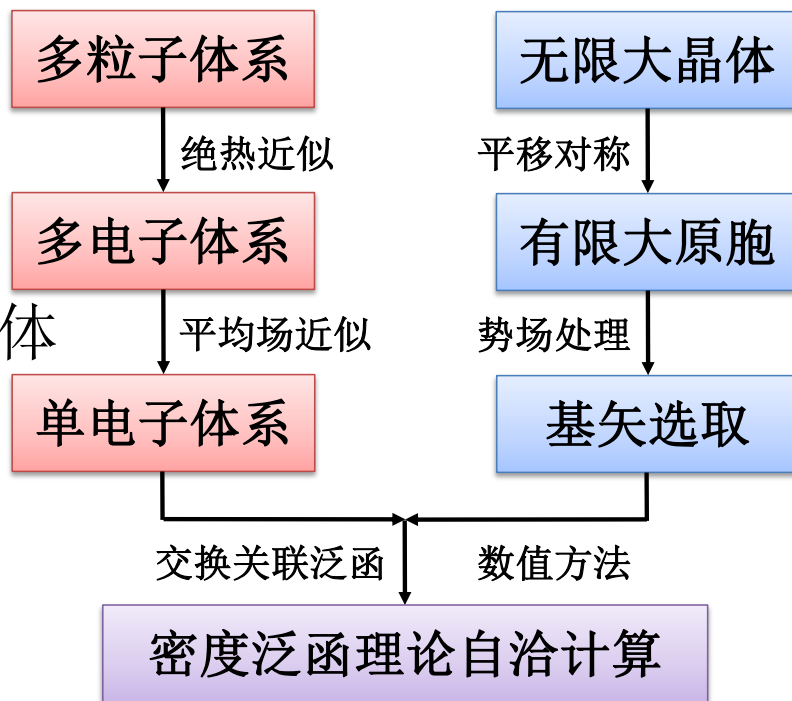
✓绝热近似

✓HF近似或DFT

✓固体抽象为平移对称性的理想晶体

✓周期性势场

固体能带计算中的近似



6.2 Hohenberg-Kohn定理

- vs传统量子力学，DFT核心：将电子密度分布 $\rho(r)$ 作为试探函数，将体系的总能 E 表示为电子密度的泛函 $E[\rho]$ 。
- 定理一：不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度 $\rho(r)$ 的唯一泛函。
- 定理二：能量泛函 $E[\rho]$ 在粒子数不变的条件下，对正确的粒子数密度函数 $\rho(r)$ 取极小值，并等于基态能量。

6.3 Kohn-Sham方程

处理的基态是非简并的，多电子体系的哈密顿写为：

$$H = T + V + V_{\text{ext}}$$

对基态波函数积分

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr$$

引入一组单电子波函数作为基 $\psi_i(r)$ ，电子密度可表示为：

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$$

整个能量泛函表示为：

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \int dr \psi_i^*(r) [-\nabla^2] \psi_i(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \\ + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + E_{\text{XC}}[\rho]$$

6.3 Kohn-Sham方程

利用泛函的变分，寻求单电子态 $\psi_i(r)$ 的最佳形式，满足：

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} = 0$$

变分的结果得到单电子形式的方程，即为Kohn-Sham方程：

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(r)] \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

$$V_{\text{KS}}[\rho(r)] = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

6.4 交换关联泛函

6.4.1 局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r)) dr$$

- 式中 $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r))$ 是均匀电子气的交换关联能密度
- 其物理意义：把体系分成很多无限小的区间，每个小区间内的电子分布可以近似看作均匀的，则各个小区间对交换关联能的贡献就可以等效为具有相同体积的均匀电子气对交换关联能的贡献。
- 交换关联势的一般形式： $V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = f[\rho(r)]\rho^{1/3}(r)$
- 广泛使用的L(S)DA方案有VMN、CA-PZ、PW92泛函等

6.4 交换关联泛函

6.4.2 广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr$$

- 其物理意义：不仅考虑了每个小区间内的电子数密度 $\rho(r)$ 对交换关联能的贡献，还考虑了相邻的小区间内不同的电子数密度对交换关联能即电子数密度梯度 $\nabla \rho(r)$ 的贡献。
- 广泛使用的GGA方案有PW91、PBE泛函等

6.4 交换关联泛函

6.4.2 广义梯度近似

➤与LDA比较，GGA的优势：

- ✓对于轻原子或是由轻原子所组成的分子、团簇、固体等多电子体系，GGA能显著提高计算基态性质的精度；
- ✓GGA能够给出许多金属的正确的基态，而LDA不能；
- ✓对于许多含有重金属的晶体而言，采用LDA计算得到的金属晶体的晶格常数比实验值要小很多，而采用GGA计算所得的晶格常数要大一些，更接近实验值。

6.4 交换关联泛函

6.4.3 现有交换关联能密度泛函的分类（根据J. P. Perdew的建议）：

➤LDA

➤LSDA

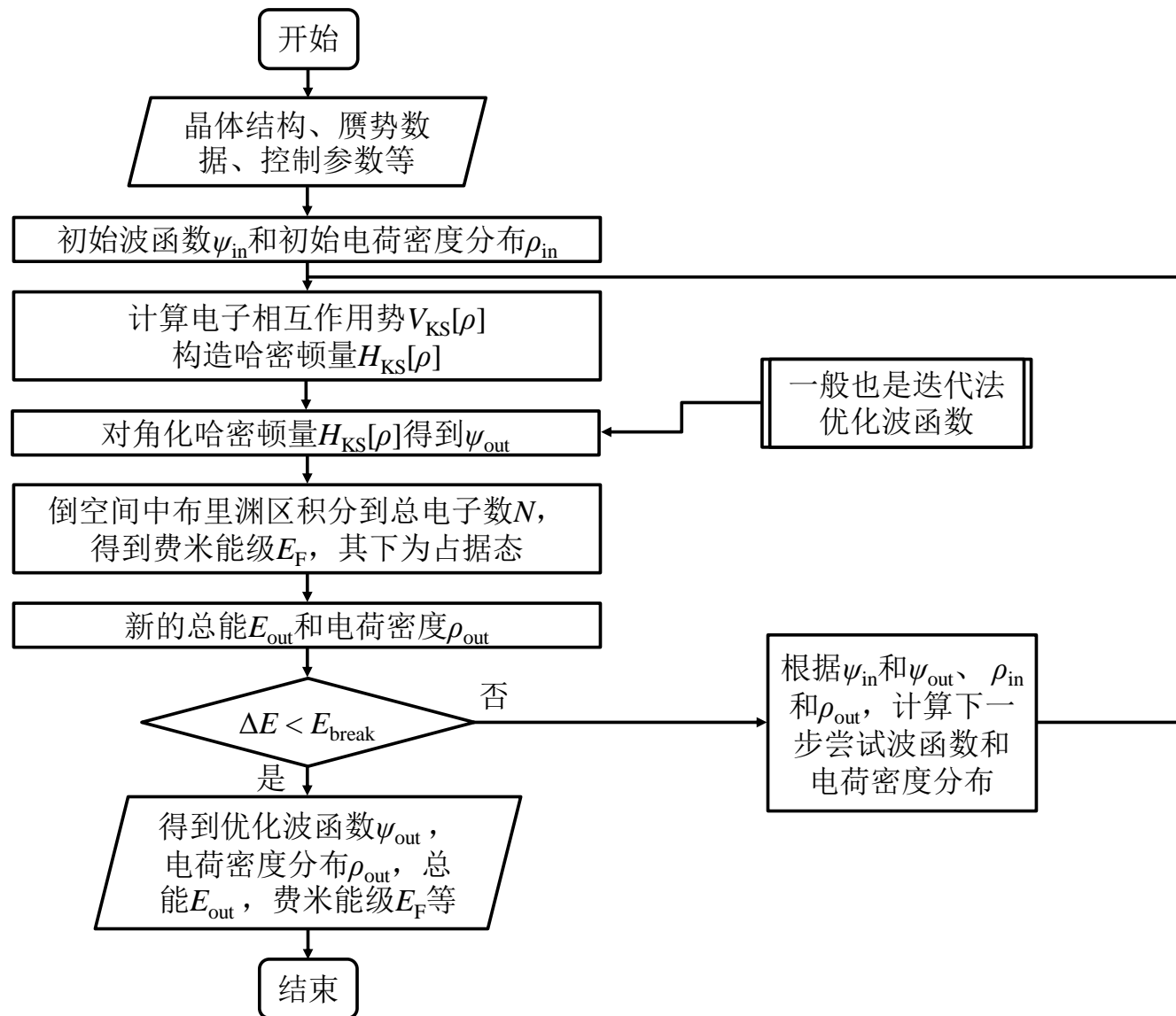
➤GGA

➤meta-GGA，泛函依赖的变量还包括动能密度

➤hybrid，泛函与占据轨道有关

➤完全非局域泛函，泛函与所有占据和非占据的轨道都有关

6.5 DFT的自洽计算



6.6 DFT计算的实施

6.6.1 基矢展开

➤ 单粒子波函数 ψ_i 用一套函数基组 ϕ_j 展开：

$$\psi_k(r) = \sum_j C_j(k) \phi_j(r)$$

➤ 不同能带计算方法的区别在于：

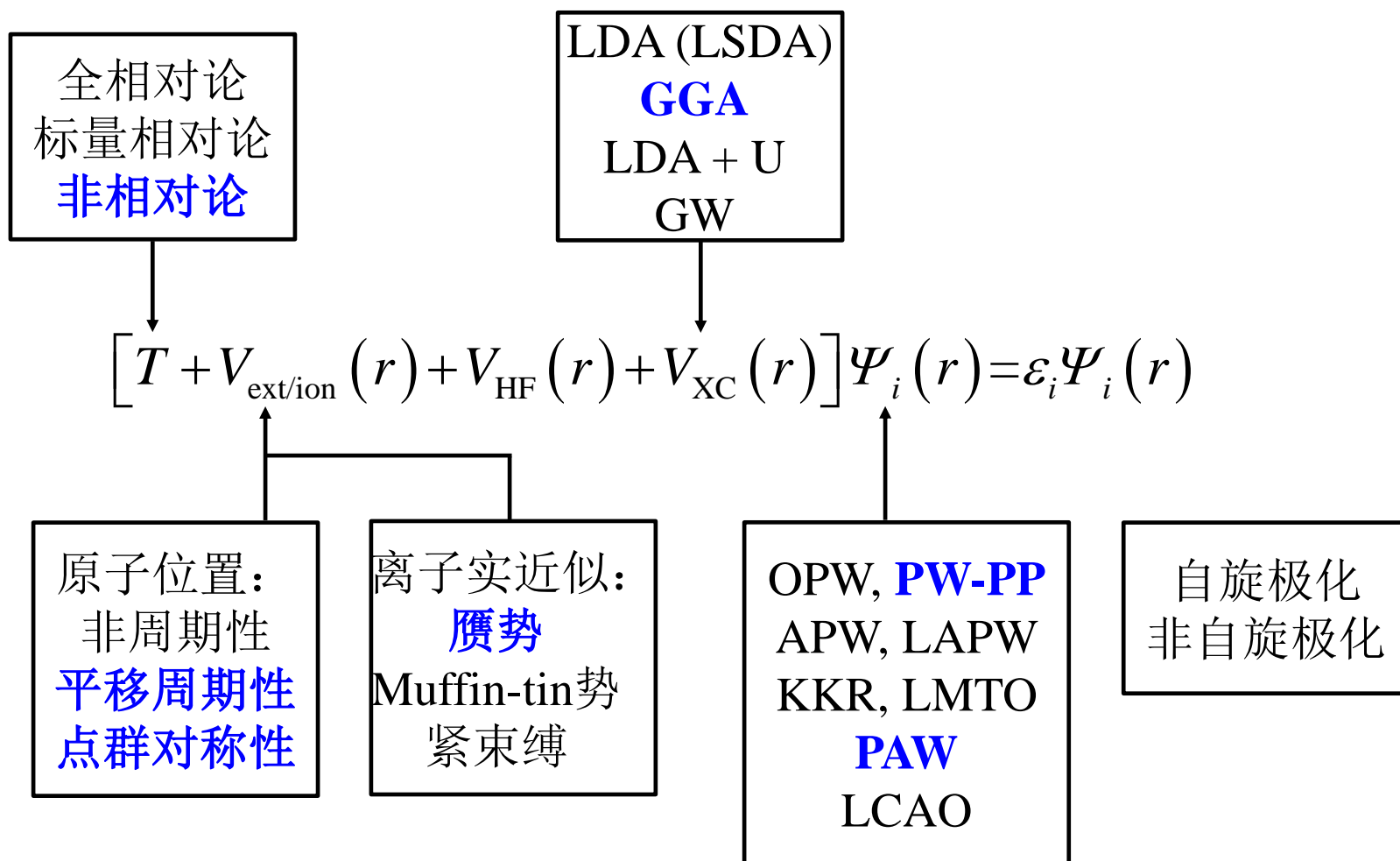
✓ 采用不同的函数基组来展开晶体波函数；

✓ 根据研究对象的物理性质对晶体势进行合理的近似。

➤ 实际计算只能选取有限数量的基组来展开单粒子波函数，将微分方程问题转化为代数方程。

6.6 DFT计算的实施

6.6.2 计算方案分类



6.6 DFT计算的实施

6.6.3 计算框架分析

➤动能项($-\nabla^2$)

- ✓对于原子序数大于40的重原子，常需进行全相对论或标量相对论计算
- ✓最简单的相对论处理方法是有效核势方法，即在常规的DFT计算中使用相对论的赝势来处理相对论效应。

➤外场项[$V_{\text{ext}}(r)$]

- ✓对于由许多原子组成的固体，区分芯区和其余部分。
- ✓通过对外场进行不同的简化处理来区分各种计算方法，eg：
赝势→PAW方法、Muffin-tin势→LMTO方法、APW方法、LCAO

6.6 DFT计算的实施

6.6.3 计算框架分析

➤ 交换相关能泛函[$V_{\text{xc}}(r)$]

✓ LDA

✓ GGA

✓ LDA + U

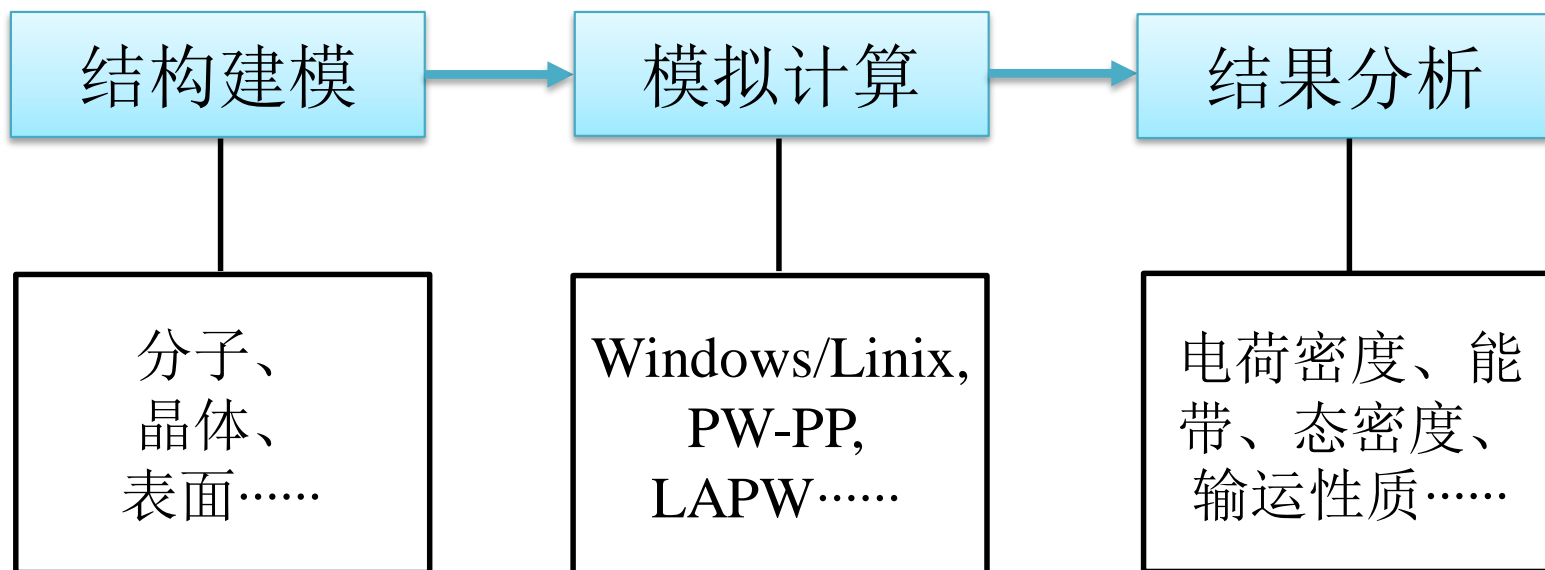
✓ GW准粒子近似

✓ DMFT

➤ 电子自旋: spin polarized calculations、spin-orbit coupling

6.6 DFT计算的实施

6.6.4 材料计算流程



6.6 DFT计算的实施

6.6.5 基于DFT计算软件包

| 方案分析 | PW-PP | LAPW | LMTO | LCAO | TB | O(N) |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|--|
| 代表软件 | CASTEP PWscf Abinit VASP | WIEN2K FLEUR Exciting | LMTART TB-LMTO | Gaussian DMol ³ | dftb+ TBPAC | OpenMx Siesta |
| 势场近似 | 赝势 | Muffin-tin | Muffin-tin | 原子轨道 叠加 | 参数化 | 分区DFT 计算 |
| 波函数 展开基组 | 平面波 | 球函数+平 面波 | MT轨道 | | 原子轨道 | 数值原子 轨道 |
| 优点 | 计算速度 快、易于 实现、容 易扩展 | 精度高 磁性计算 | 过渡金属 | 量子化学 | 物理概念 明确、计 算快 | 能够处理 10 ³ ~10 ⁴ 原 子大体系 |

6.6 DFT计算的实施

6.6.6 物理性质分析

- 电子密度分布、体系总能以及电子能带、态密度、费米面等；
- Hellman-Feynman力、原胞应力，体系结构优化；
- 基态Born-Oppenheimer曲面的分子动力学；
- 自旋极化、磁性计算（铁磁性和反铁磁性结构）、自旋—轨道耦合；有限电场计算；
- 实空间的原子间力常数、一般波矢的声子频率和本征矢；
- 有效电荷与介电张量、金属的电—声相互作用；材料的光学性质；
- X射线结构因子、X射线发射和吸收谱、电子能量损失谱等其他方面。

References

1. 单斌, 陈征征, 陈蓉编, 材料学的纳米尺度计算模拟: 从基本原理到算法实现, 华中科技大学出版社, **2015**。
2. 江建军, 缪灵, 梁培, 马新国编, 计算材料学: 设计实践方法, 高等教育出版社, **2010**。
3. J. M. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, **1999**.
4. K. Ohno, K. Esfarjani, K. Kawazoe, *Computational Materials Science*, Springer, **1999**.
5. M. Springborg, *Method of Electronic-Structure Calculations*, Wiley, **2000**.
6. E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, **2003**.
7. R. M. Martin, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, **2004**.