

# 以平面波为基础的能带计算 ——以赝势方法为例

组员: 汤权银, 邓丽娜, 黄海明, 赵元晟, 张浩宇

2017 年 12 月 25 日

- ▶ 晶体电子哈密顿

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

其中

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

$\mathbf{R}$  为 Bravais 格子.

- ▶ Bloch 定理: 晶体本征波函数可写为调幅平面波

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= u(\mathbf{k}, \mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \\ u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= u(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{r} + \mathbf{R}),\end{aligned}$$

$\mathbf{K}$  为任意倒格子.

- ▶ 能带:  $E = E(\mathbf{k})$ , 一般在第一 Brillouin 区内高对称轴上画出.

# 平面波展开

- ▶ 平面波展开:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{K}} c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}.$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi.$$

- ▶ 两边作用  $\int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}')\cdot\mathbf{r}} / \sqrt{V}$ :

$$\sum_{\mathbf{K}} \left[ \left( \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2} - E \right) \delta_{\mathbf{K}}^{\mathbf{K}'} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}' | V | \mathbf{k} + \mathbf{K} \rangle \right] c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) = 0$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{K} | V | \mathbf{k}' + \mathbf{K}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{原胞}} d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}.$$

- ▶ 本征值问题.

- ▶ 输入截断能量, 求出所有模长小于此能量的倒格矢  $\mathbf{K}_i$ .
- ▶ 对所有要计算的波矢  $\mathbf{k}$ , 执行:
  - ▶ 计算哈密顿矩阵元上三角部分  $H_{ij} = \langle \mathbf{K}_i + \mathbf{k} | H | \mathbf{K}_j + \mathbf{k} \rangle$ .
  - ▶ 计算哈密顿矩阵本征值, 即对应能量.
- ▶ 保存数据并绘图.

# Toy Mode & Benchmark Test 1: 自由电子

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}' | H | \mathbf{k} + \mathbf{K} \rangle = \left( \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2} - E \right) \delta_{\mathbf{K}'}^{\mathbf{K}}, \text{ 对角阵.}$$
$$E = \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2}.$$

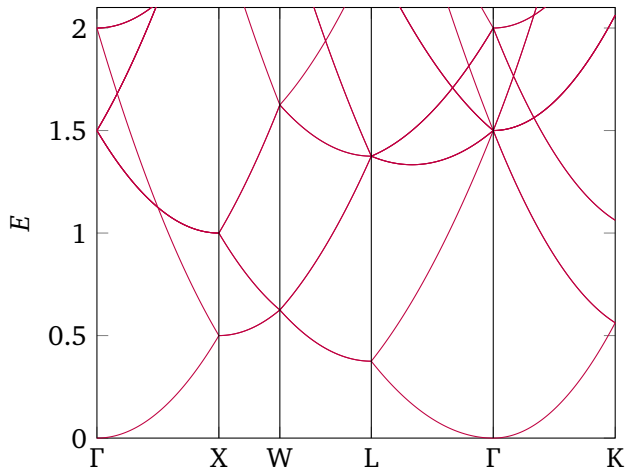


图: FCC 自由电子. 晶格常数  $a = 2\pi$ .

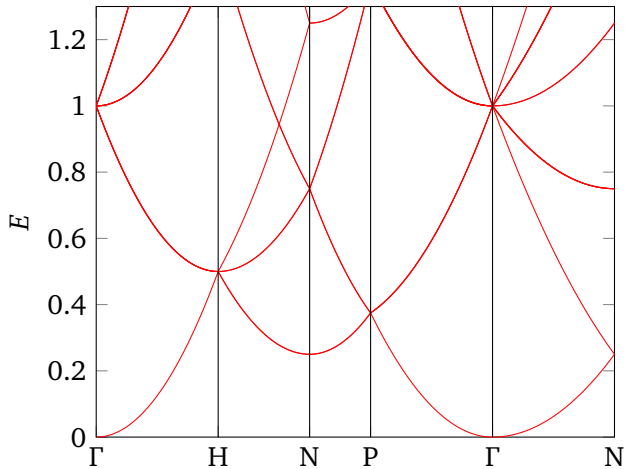


图: BCC 自由电子. 晶格常数  $a = 2\pi$ .

## Toy Mode 2: 一维 Dirac 梳

► 势能:

$$V(x) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} 5\delta(x-j).$$

► 严格解:

$$\cos k = \cos \sqrt{2E} + \frac{5 \sin \sqrt{2E}}{\sqrt{2E}}.$$



# 一维 Dirac 梳, 平面波方法

- ▶ 平面波矩阵元:

$$\langle k + K' | V | k + K \rangle = \int_{-1/2}^{1/2} dx \delta(x) e^{i(K' - K)x} = 5.$$

- ▶ 对应能量为哈密顿矩阵本征值.

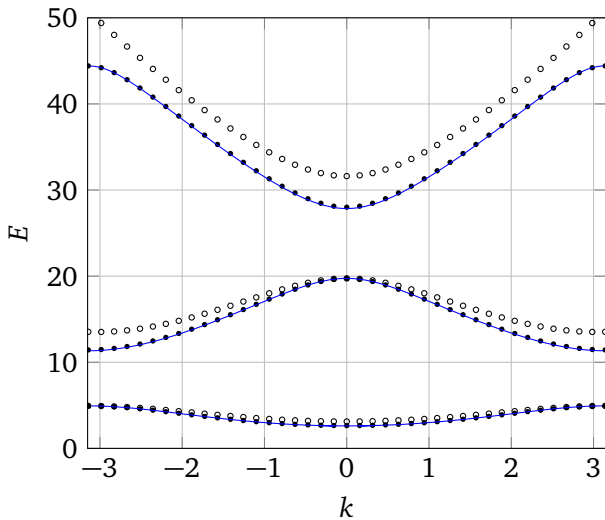


图: Dirac 梳. 实线: 严格解, 空心点: 3个平面波, 实心点: 41个平面波.

# 困难

- ▶ 原子核附近, 势场定域性很强, 电子动量很大.
- ▶ 要很多平面波才可使得结果收敛.
- ▶ Al:  $10^{16}$  个平面波才可使 1s 态收敛 (V. Heine, et al, 1970).
- ▶ 我们关心价电子性质:
  - ▶ 受芯电子屏蔽.
  - ▶ 芯电子受化学环境影响小.
- ▶ 赝势方法.

# 赝势的导出

- ▶ 芯态与价态

$$H|\psi_c\rangle = E_c|\psi_c\rangle, \quad H|\psi_v\rangle = E_v|\psi_v\rangle.$$

- ▶ 赝波函数

$$|\psi_{ps}\rangle = |\psi_v\rangle + \sum |\psi_c\rangle \langle \psi_c | |\psi_{ps}\rangle.$$

$$(H - E_v)|\psi_{ps}\rangle = \sum (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle \psi_c | |\psi_{ps}\rangle$$

- ▶ 本征值方程

$$\text{Det}\left(T + \underbrace{V + \sum (E_v - E_c)|\psi_c\rangle \langle \psi_c|}_{V_{ps}} - E_v\right) = 0.$$

- ▶ 将  $V$  变成了更为平滑的  $V_{ps}$ , 大幅减少了所需平面波的数量.

# 经验赝势方法 (EPM)

- 根据实验结果拟合少数几个  $V$  的 Fourier 分量

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{K} | V | \mathbf{k}' + \mathbf{K}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{原胞}} d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}.$$

- 例: Si 晶体. 金刚石结构, 一个原胞两个原子位于  $\pm \boldsymbol{\tau}$ :

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{a}{8}(1, 1, 1).$$

$$V(\mathbf{K}) = V^a(\mathbf{K})(e^{i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}} + e^{-i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}}) = \tilde{V}(\mathbf{K}) \cos(\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}).$$

- 数值:  $a = 10.263 \text{ a.u.}$

$K, (2\pi/a)$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	其他
$\tilde{V}(K), \text{Ry}$	-0.2241	用不到	0.0551	0.0724	0

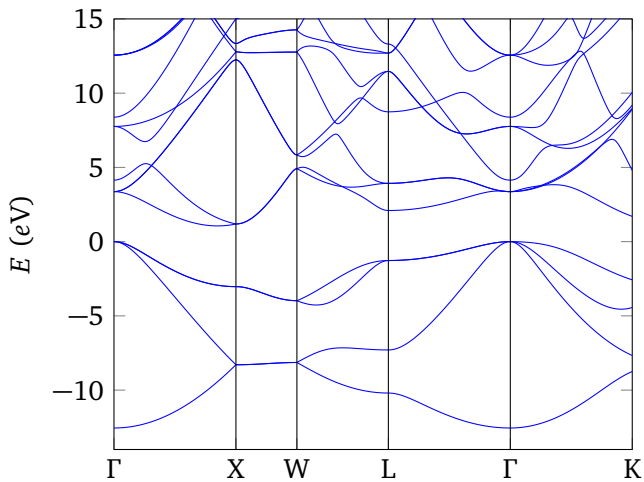


图: Si 晶体能带, 能隙 1.0 eV.

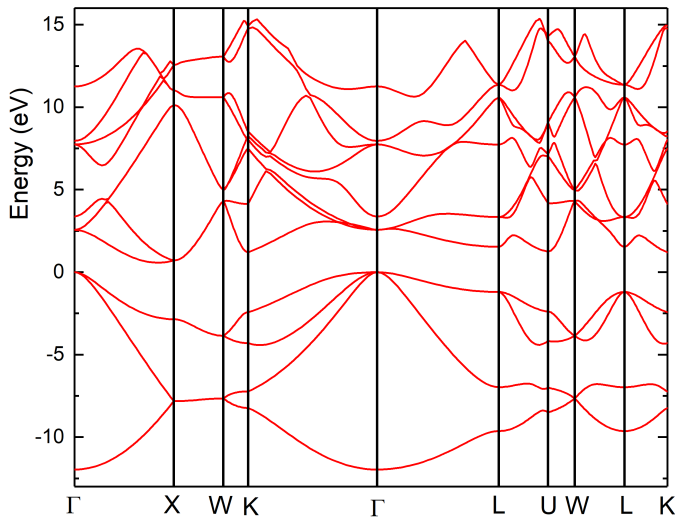


图: 对比: DFT 方法计算得到的能带.

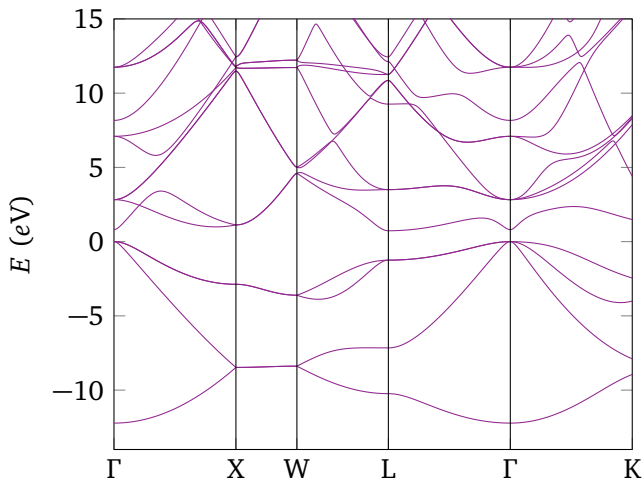


图: Ge 晶体能带, 能隙  $0.7 \text{ eV}$ .



# 模守恒赝势 (NCPP)

- ▶ 第一性原理计算得到, 能给出正确电子数. 通常拟合成解析函数形式.
- ▶ 例: BHS 赝势:

$$V_{\text{ps}} = V_{\text{c}}(r) + \underbrace{\sum_{l,m} \Delta V_l(r) |lm\rangle \langle lm|}_{V_{\text{NL}}}.$$

$$V_{\text{c}}(r) = -\frac{Z}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{\text{c}} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i^{\text{c}}} r);$$

$$\Delta V_l(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i^l + r^2 A_{i+3}^l) e^{-\alpha_i r^2}.$$

- ▶ 势与能量有关.

- 非定域部分矩阵元计算:

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(qr) Y_{lm}^*(\hat{q}) Y_{lm}(\hat{r});$$

$$\sum_m Y_{lm}^*(\hat{q}) Y_{lm}(\hat{k}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{q} \cdot \hat{k}).$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q} | V_{\text{NL}} | \mathbf{k} \rangle &= \frac{4\pi}{\Omega} \sum_l (2l+1) P_l(\hat{q} \cdot \hat{k}) \\ &\times \int_0^{+\infty} j_l(qr) j_l(kr) V_l(r) r^2 dr. \end{aligned}$$

- 对于 BHS 赝势, 积分存在解析形式.

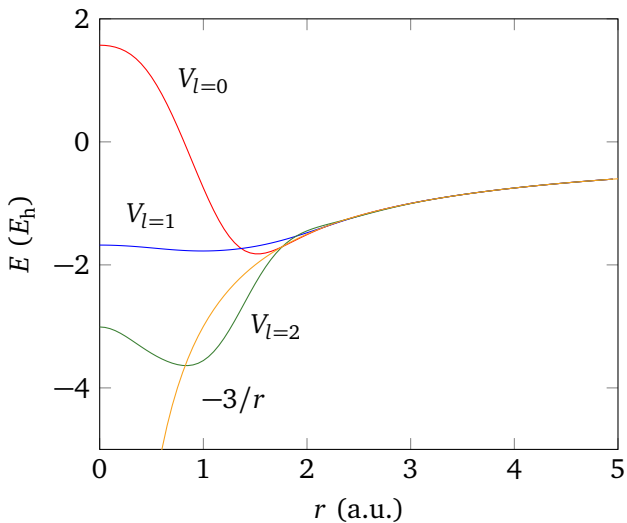


图: Al 的 BHS 势. 比 Coulomb 势平滑得多.

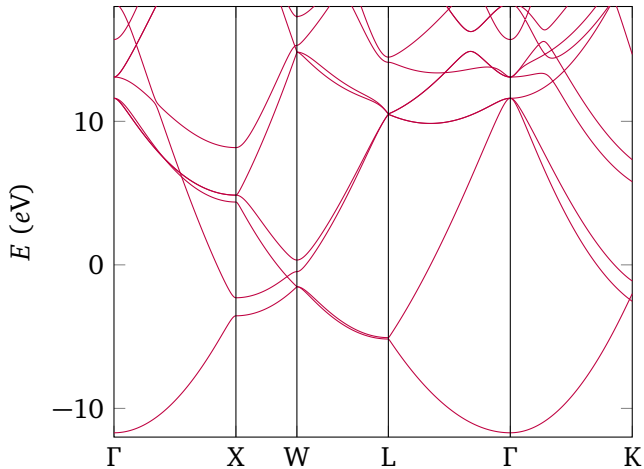


图: Al 的能带. 与自由电子接近.

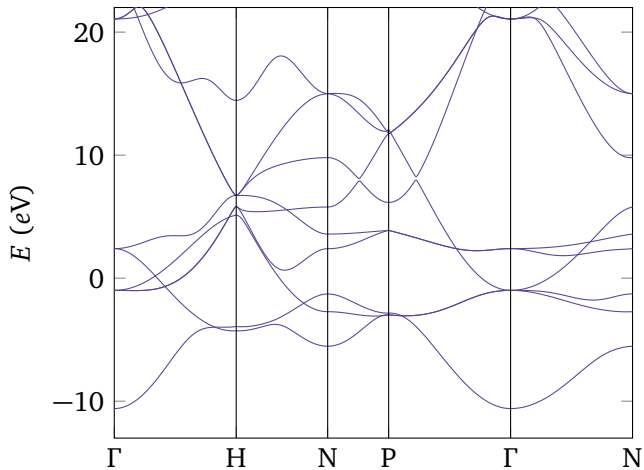


图: Cr 的能带. 基本失去自由电子特征.

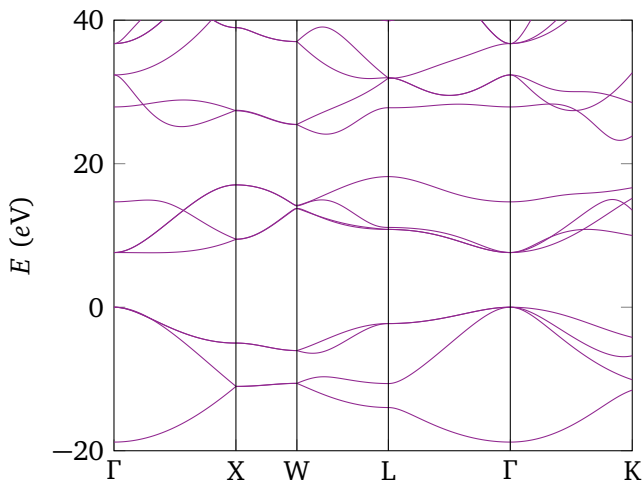


图: 金刚石的能带, 与同族元素相似, 但能隙较大, 为 7.6 eV.

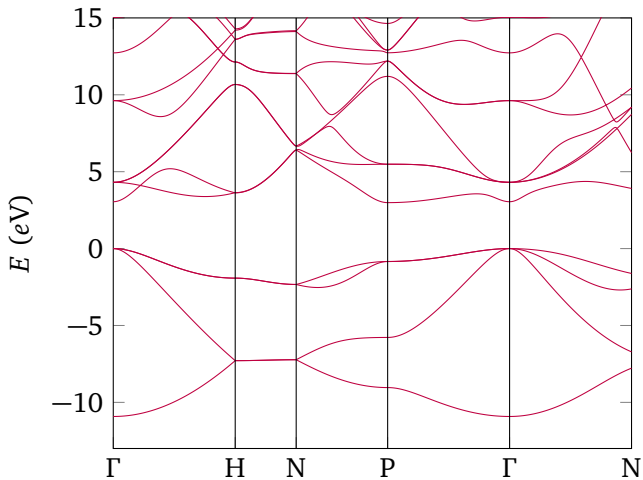


图: Si 的能带, 能隙  $3.0\text{ eV}$ , 误差相对 EPM 方法较大.

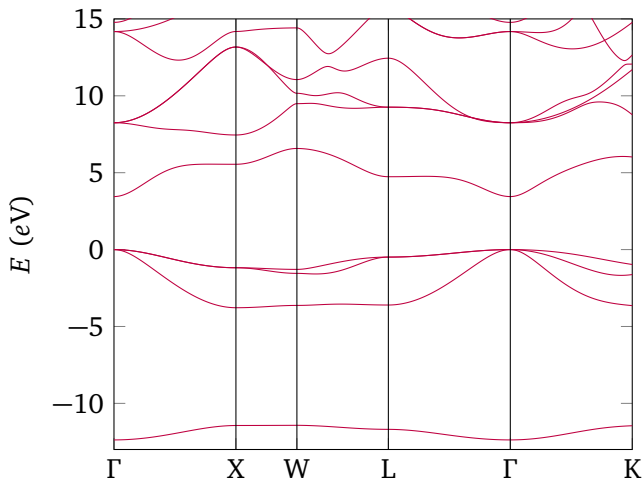


图: GaAs 的能带, 能隙 3.4 eV.



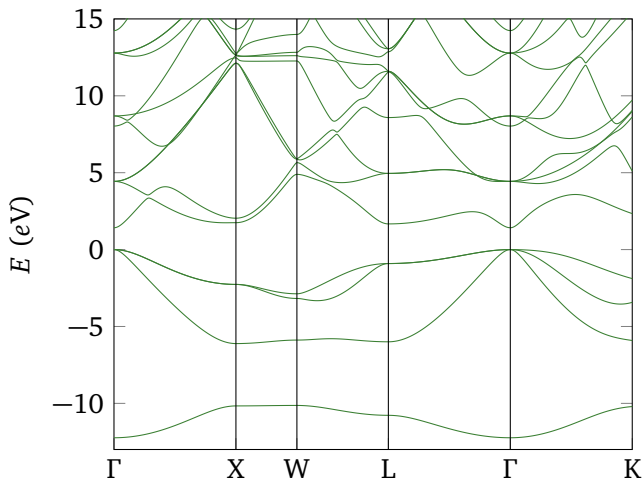










图: 对比: EPM 的结果, 能隙 1.4eV, 误差相对较小.

# 结论

使用赝势方法计算了集中晶体的能带, 总体结果令人满意; 但用 NCPP 计算得到的能隙误差相对较大, 这可能是第一性原理计算赝势时引入的系统误差所致.

# 主要参考文献

-  谢希德, 陆栋. 固体能带理论, 第二版. 复旦大学出版社.
-  D. Griffiths. Introduction to Quantum Mechanics, 2nd Edition. Pearson. pp.229.
-  James R. *et al.* Phys. Rev. B. 10.5095.
-  <https://web.northeastern.edu/afeiguin/phys5870/phys5870/node47.html>.
-  [https://en.wikipedia.org/wiki/Band\\_gap](https://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap).
-  G. B. Bachelet *et al.*, Phys. Rev. B. 26.4199
-  <http://www.bandstructure.jp/Table/simptab.html>.
-  Marvin L. Cohen. *et al.* Phys. Rev. 141.789.