

5.5 克勒尼希-彭尼 (Kronig-Penny) 模型:

我们从近自由电子近似 (NFE) 和紧束缚近似 (TB) 两种极端情形下的讨论中得出了共同的结论, 即: 晶体中电子的能级形成允带和禁带, 但为了能和实际晶体的实验结果相比较, 使用尽可能符合晶体实际情况的周期势, 求解具体 **Schrodinger** 方程的尝试从没有停止过, 最早的一个模型是 1931年 Kronig-Penney 一维方形势场模型, 它可以用简单的解析函数严格求解, 也得出了周期场中运动的粒子允许能级形成能带, 能带之间是禁带的结论, 但这是一维周期势场, 还不能算是真正的尝试。不过近来却常使用 Kronig-Penney 势讨论超晶格的能带。

见: Kittel 8版 7.3节 p119; 7.4.4节p124

方俊鑫 书5.6节 p204;

冯端 《凝聚态物理学》 5.2.4节p150

在两种近似之间的区域的真实情况如何？是我们关心的。金属中的价电子既不像自由电子那样自由，也不像孤立原子中的电子。

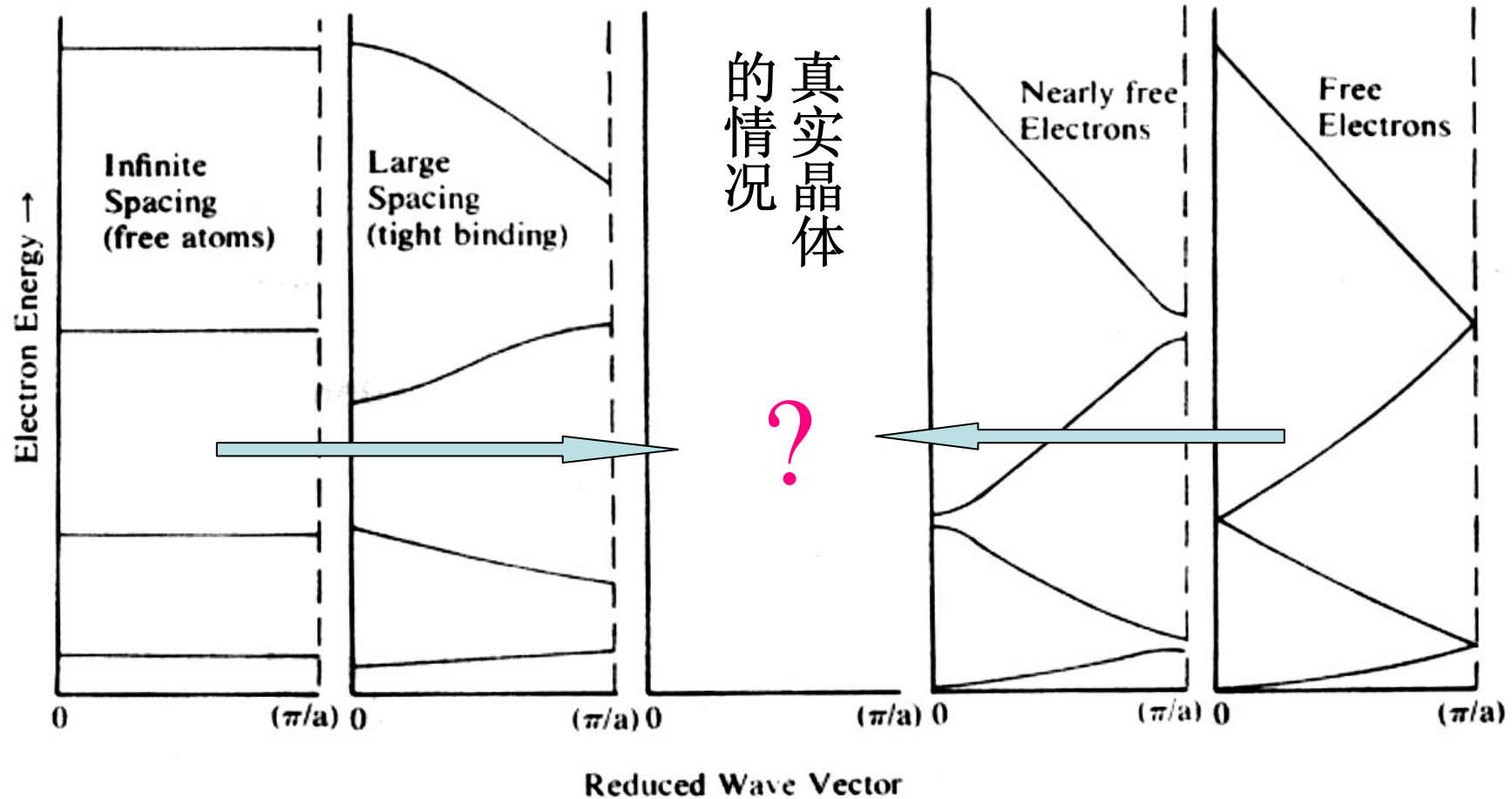
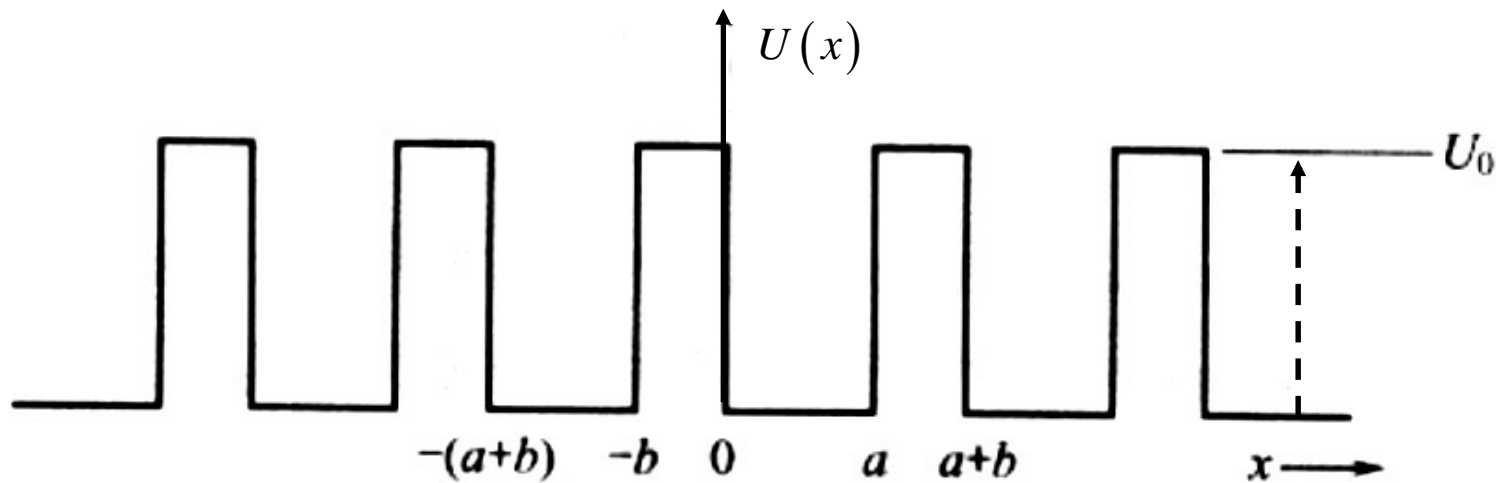


Figure 3-28 A one-dimensional visualization of the dependence of energy on wave-vector for electron states as the coupling between adjacent atoms varies from zero (atoms infinitely separated) to the total abolition of interatomic barriers.

见Blakemore:Solid State Physics P214,该书也有关于Kronig-Penney模型的叙述。



1931年 Kronig-Penney 一维方形势场是最早提出的周期势场模型，它由方型势阱势垒周期排列而成。势阱宽 a ，势垒宽 b ，因此晶体势的周期是： $a + b = c$ ，势垒的高度是： U_0 。其解应具有 Bloch 函数形式：

$$\psi(x) = e^{ik \cdot x} u(x)$$

代入一维 Schrödinger 方程：

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0\psi &= E\psi & \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi &= 0 & -b < x < 0 \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= E\psi & \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi &= 0 & 0 < x < a
 \end{aligned}$$

1. 在区域 $0 < x < a$: $U_0 = 0$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E - k^2 \right] u(x) = 0$$

$$\text{令: } \frac{2mE}{\hbar^2} = \alpha^2$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + [\alpha^2 - k^2] u(x) = 0$$

这是一个二阶常系数微分方程，它的解为：

$$u(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}$$

$$\psi(x) = Ae^{i\alpha \cdot x} + Be^{-i\alpha \cdot x}$$

其中**A**,**B**都是任意常数。这个区域内的本征函数是向右和向左行进的平面波的线性组合。而能量：

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$$

2. 在区域: $-b < x < 0$

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) - k^2 \right] u(x) = 0$$

$$E < U_0 \quad \text{令: } \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) = \frac{2mU_0}{\hbar^2} - \alpha^2$$

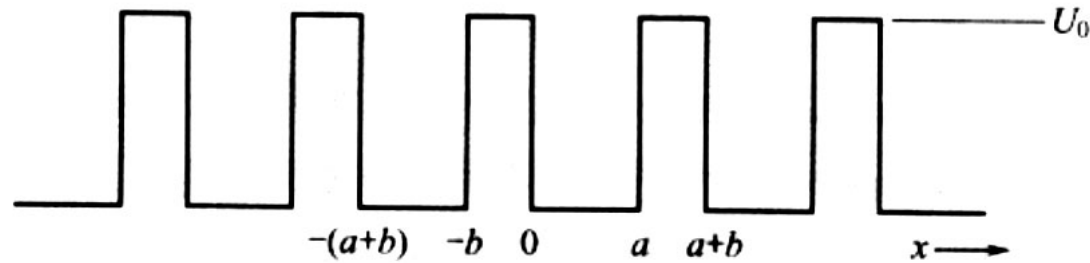
$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} - [\beta^2 + k^2] u(x) = 0$$

其解: $u(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x}$

所以有: $\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$

同样C,D都是任意常数。

$$U_0 - E = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$$



我们希望得到具有 $\psi(x) = e^{ik \cdot x} u(x)$ Bloch形式的完全解。如此一来，在区间 $a < x < a+b$ 内的解应当通过Bloch定理与区间 $-b < x < 0$ 内的解联系起来：

$$\psi(x + a + b) = e^{ik \cdot (a+b)} \psi(x)$$

它可以用来确定作为指标标识这个解的波矢 k 。

所以在区间 $a < x < a + b$ 内

$$\psi(x) = (C e^{\beta(x-a-b)} + D e^{-\beta(x-a-b)}) e^{ik(a+b)}$$

对整个系统而言，两个区域的波函数 $\psi, \frac{d\psi}{dx}$

在 $x = 0, x = a$ 处应是连续的，这就需要对 A, B, C, D 四个系数做选择。

在 $x = 0$ 处有： $A + B = C + D$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D)$$

在 $x = a$ 处有： $Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a} = (Ce^{-\beta b} + De^{\beta b})e^{ik(a+b)}$

$$i\alpha(Ae^{i\alpha a} - Be^{-i\alpha a}) = \beta(Ce^{-\beta b} - De^{\beta b})e^{ik(a+b)}$$

只有当A,B,C,D的系数行列式为零时，四个方程才有解：

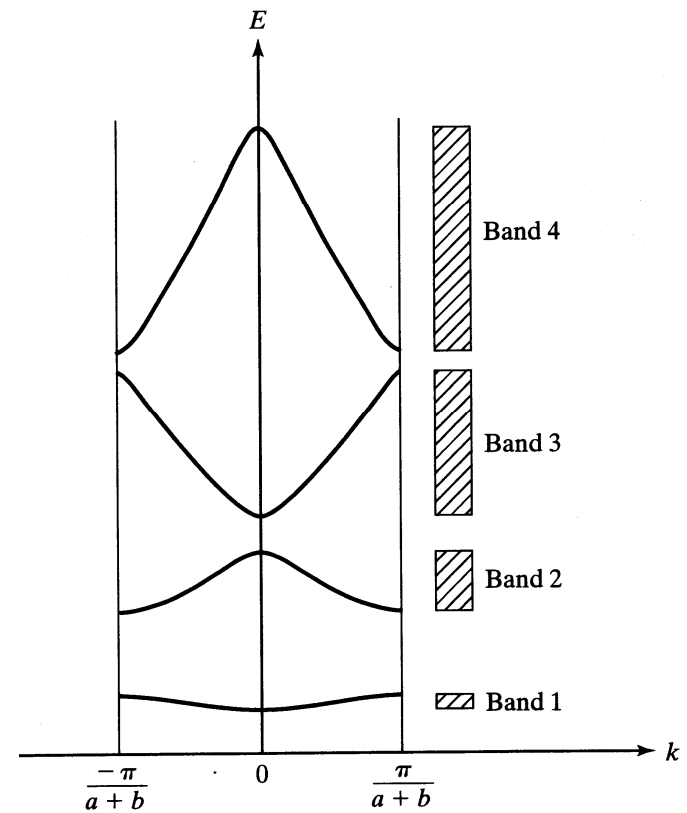
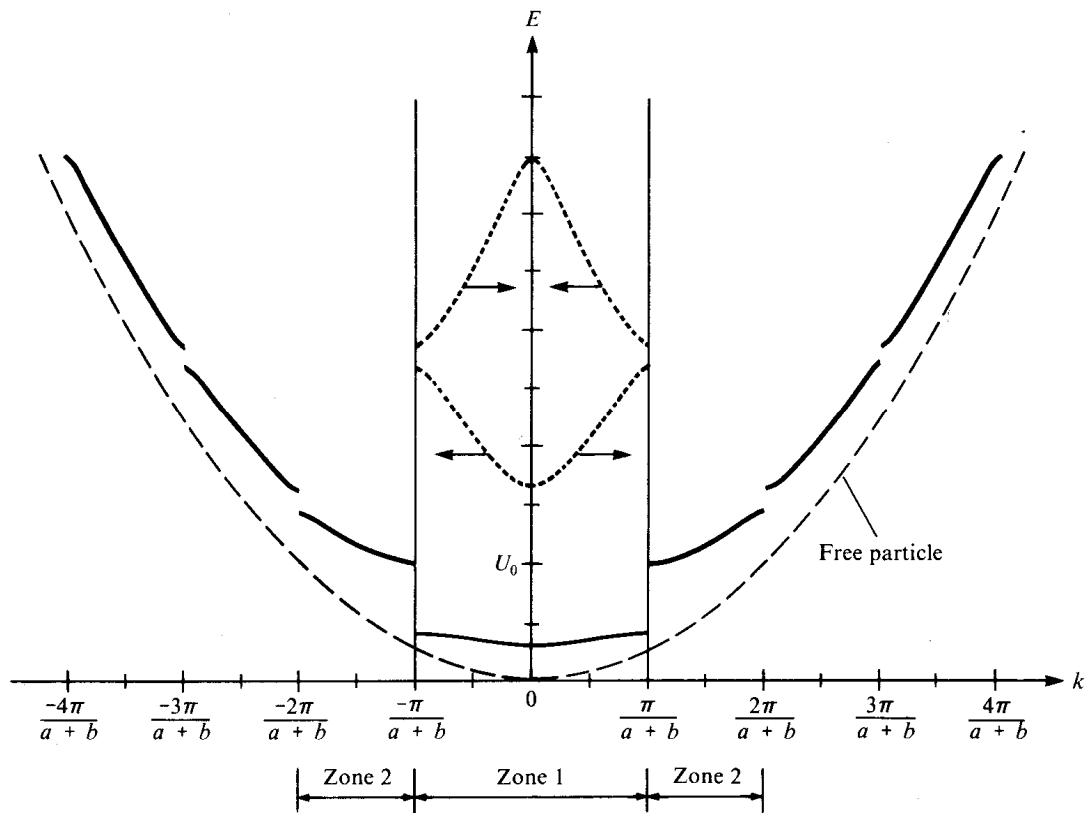
求解从略。

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos(ka + kb)$$

其中， $\cosh(x) = (e^x + e^{-x})/2$, $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2$

由此式可以计算出能量E对波矢k的色散关系

cos(ka+kb)取值只能在-1和+1之间，因此上式左边将对能量取值有所限制，一些能量取值将被禁止，从而形成能带



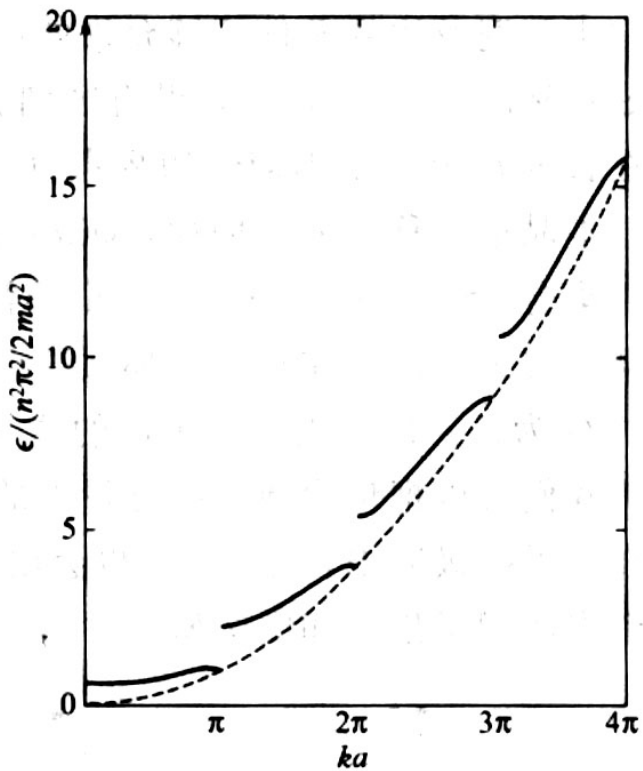


图6 在克勒尼希-彭尼势场中的能量关于波数的关系曲线，其中 $P = 3\pi/2$ 。请注意在 $ka = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ 处出现的能隙。

极限情形 ($b=0, U_0=\infty$)

见 Kittel 8版 p121

Blakemore 书也介绍了这个模型，p213 给出了 $p=2$ 的结果。

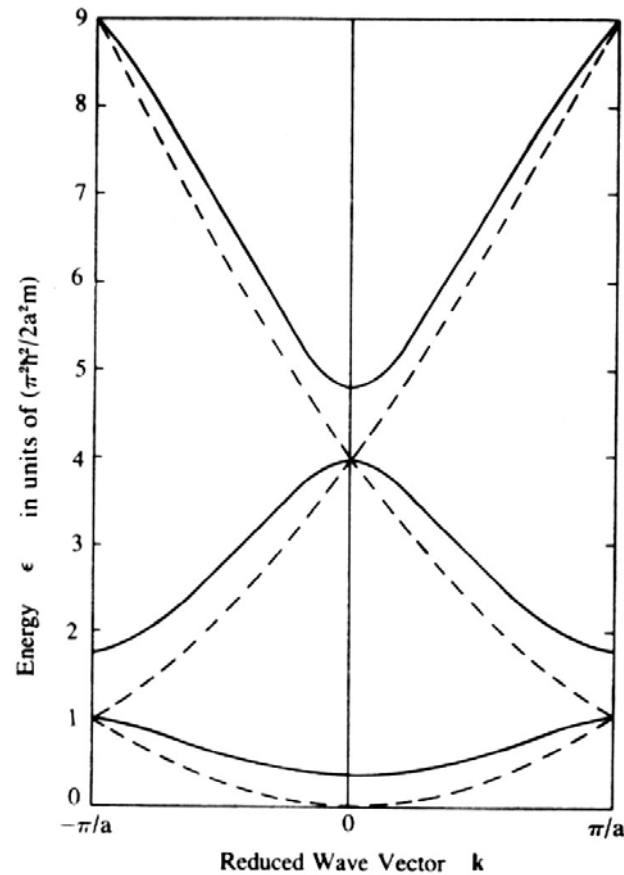


Figure 3-27 A reduced-zone representation of energy versus wave-vector for the Kronig-Penney model when $P = 2$ (as was chosen in Figure 3-26). The corresponding curves for $P = 0$ (free electrons) are shown as dashed curves.

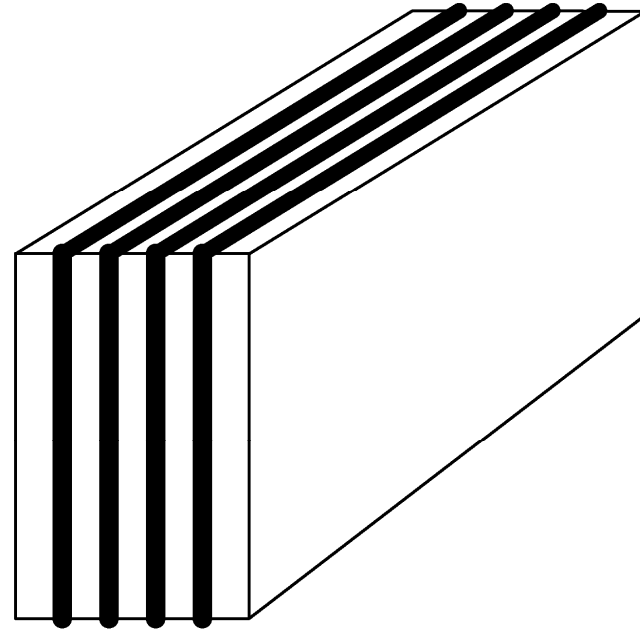
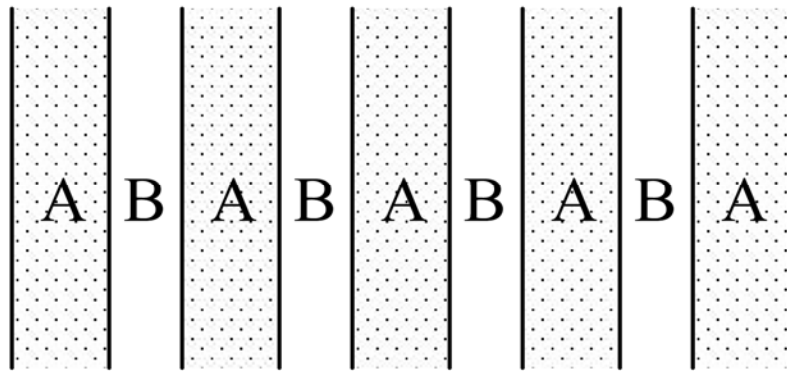
Kronig-Penney 一维方形势场模型有着重要意义，首先它是第一个可以严格求解的模型，证实了周期场中的电子可以占据的能级形成能带，能带之间存在禁带。其次，这个模型有多方面的适应性，经过适当修正可以用来讨论表面态，合金能带以及超晶格的能带问题。

冯端等《凝聚态物理学》就利用Kronig-Penney 模型讨论了超晶格问题。 见冯端等《凝聚态物理学》5.2.4节p150

$$U(\xi) - V(\xi)$$

超晶格材料是一种人工生长的周期性材料，即在原来自然晶体晶格的周期结构上叠加一个人工周期。超晶格材料可分为组分超晶格和掺杂超晶格两类，研究比较多的是组分超晶格。组分超晶格是由不同的半导体薄膜材料形成的周期性结构，可以用…**ABAB**…来表示，其中**A**代表一种半导体，如**GaAs**，**B**代表另一种半导体，如**Al_xGa_{1-x}As**。

一维超晶格—量子阱超晶格



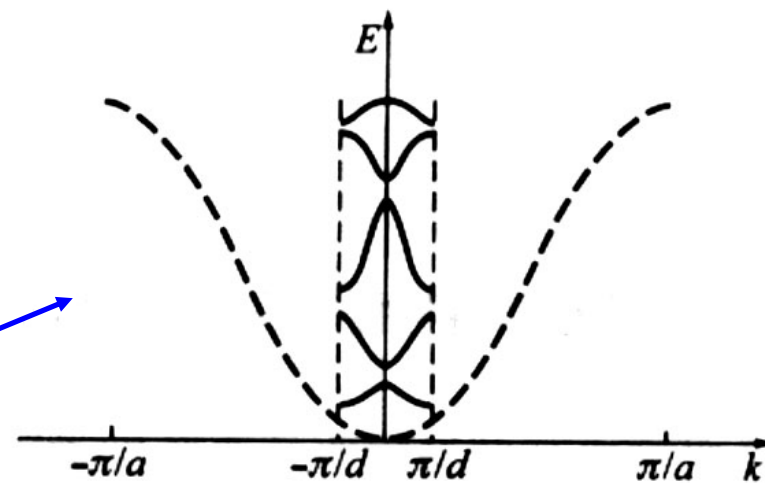
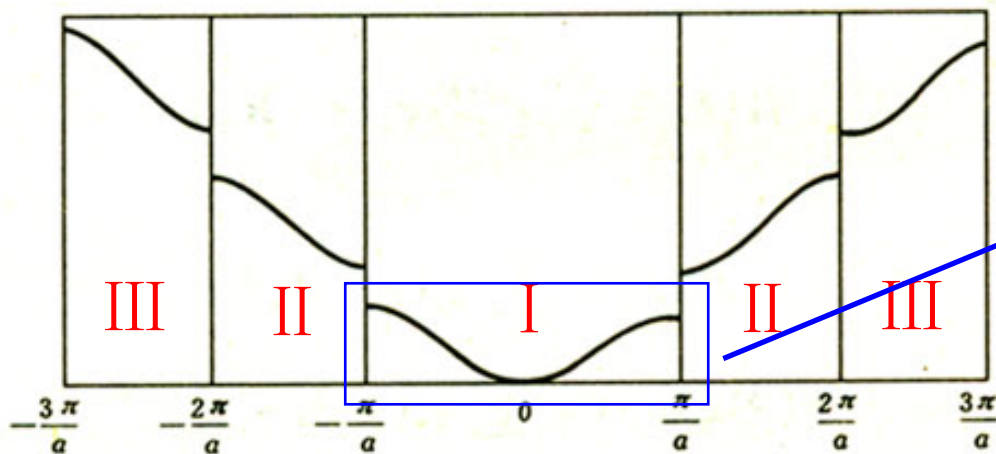
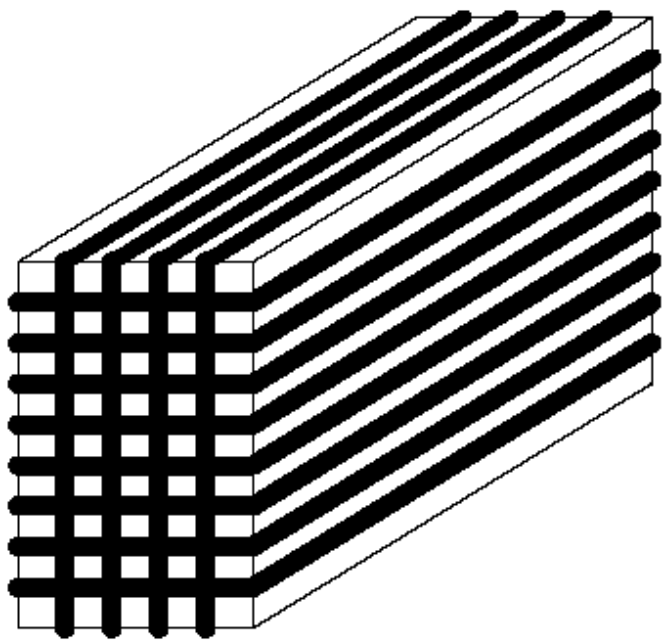


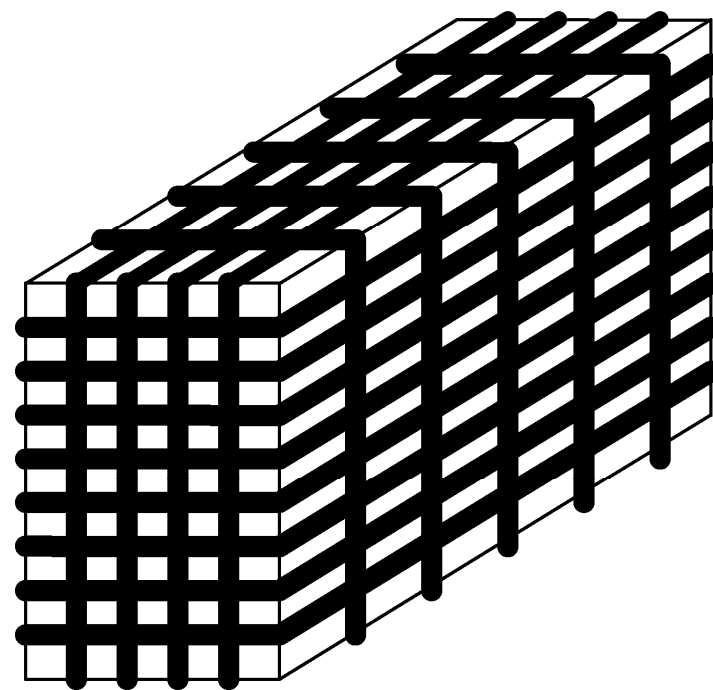
图 5.2.7 超晶格的 Brillouin 区折叠

超晶格形成的能带结构中，每一个子能带都有更精细的迷你子能带（minibands）结构，迷你子能带之间有迷你能隙（minigaps）。我们也可以认为超晶格的周期性导致了一套新的布里渊区边界以及相应的能隙。

二维超晶格—量子线超晶格



三维超晶格—量子点超晶格



习题

5.6 阎书3.3: 对于单价原子构成的三维简单立方单原子晶格, (1)在空晶格近似下, 用简约布里渊区图式, 画出沿 $[100]$ 方向的前4个能带, 并标出每个能带的简并度。(2)如果晶体受到均匀的流体静压强, 情况如何?(3)如仅在 $[100]$ 方向受到单轴应力, 情况又如何?

5.7 阎书3.4: 考虑晶格常数为 a 和 c 的三维简单六角晶体的第一布里渊区, 令 G_c 为平行于晶格 c 轴的最短倒格矢。(1)证明对于六角密堆积结构, 晶体势场 $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶分量 $V(G_c)$ 为零。(2) $V(2G_c)$ 是否也为零?(3)为什么二价原子构成的简单六角晶格在原则上有可能是绝缘体?(4)为什么不可能得到由单价六角密堆积形成的绝缘体?

5.8 黄书4.6

5.5 其他计算固体能带的方法

电子结构理论
电子结构计算方法

参考: 阎守胜书3.4节

Richard M Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

Klaus Capelle: *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory* (2004)

Ab initio quantum chemistry methods 从头计算

First principle calculations 第一性原理计算

从最基本的物理定律出发，不依靠任何参数拟合来计算物质的电子结构

固体物理的主要困难之一：多体问题

解决办法：多体问题简化为单体问题

多体问题 \longrightarrow 单体问题

绝热近似 - Born—Oppenheimer 近似

认为电子运动的速度比原子核要快许多，因此在描述电子行为的时候,认为原子核是近似不动的，电子在原子核形成的势场中运动。

它认为电子总是不断地适应核位置的变化，或者说跟随着核且始终围绕着核来运动，运动过程中不会发生从一个势能面 E_1 至另一个势能面 E_2 的跃迁，即吸收或放出能量发生电子能级跃迁，所以电子通常处于基态。

电子将在原子核形成的势场中运动。

在进行第一性原理计算时，首先我们需要输入原子核的位置坐标，这确定了原子核提供的势场。

将多电子问题化为单电子问题来解决 - 单电子近似

绝热近似

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \\ &= \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{T}_n + U_{nn}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)\end{aligned}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

让其余电子对一个电子的相互作用等价为一个不随时间变化的平均场，即平均场近似：

$$U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{NZ} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^{NZ} u_e(\vec{r}_i)$$

系统的哈密顿量可以简化为 NZ 个电子哈密顿量之和：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{NZ} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_e(\vec{r}_i) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right]$$

这时多电子问题可以化为单电子问题，单电子所受势场：

$$U(r) = u_e(\vec{r}) - \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|}$$

$$U(r) = \boxed{u_e(\vec{r})} - \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_m|}$$

常常包含电子态波函数，因此需要自洽求解

从N个初始单粒子波函数 $\varphi_i^{(0)}$ 出发，建立相应的 $\hat{h}_i^{(0)}$ ，然后通过解单电子本征方程，得到一组新的分子轨道 $\varphi_i^{(1)}$ ，再用这组来建立新的 $\hat{h}_i^{(1)}$ ，重复这个过程，直到最后得到的 $\varphi_i^{(n)}$ 与上一步的 $\varphi_i^{(n-1)}$ 相等或近似相等。这样一个过程称为自洽场(SCF)方法

由单电子波函数直接相乘得到的多体波函数成为Hartree积(HP)

$$\Psi_{HP} = \varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_n$$

$$E = \sum_i \epsilon_i$$

Slater 行列式与Hartree-Fock 自洽场

显然，HP 多体波函数不满足电子（费米子）全同性所要求的波函数的反对称性。为简单起见，先讨论两电子体系

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

$$\hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1)$$

$$\hat{h}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + v(\mathbf{r}_2)$$

假设 $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$, $\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ 是两电子体系本征方程的解，则

$$\hat{P}_{12}[\varphi_a(1)\varphi_b(2)] = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \neq -\varphi_a(1)\varphi_b(2)$$

也是体系的解，但这两个解都不满足波函数反对称的条件

因此，做线性组合：

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)]$$

为体系满足波函数反对称条件的解，用行列式的形式表示为

$$\psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) \end{vmatrix}$$

推广到多粒子系统

$$\psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = |\varphi_1, \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

$$\psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = |\varphi_1, \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

Slater行列式 (SD)

上式的反对称性是很明显的，因为任意两个粒子坐标的互换，相当于行列式中相应的两列元素的互换，将改变行列式的符号。同时，若有两个或两个以上单粒子波函数相等，则，意味着这样的状态是不存在的，这就是**Pauli** 不相容原理。

Fock 建议将Hartree-SCF 过程推广到采用Slater 行列式作为多体波函数的情形。
对两电子体系的电子库仑相互作用算符，

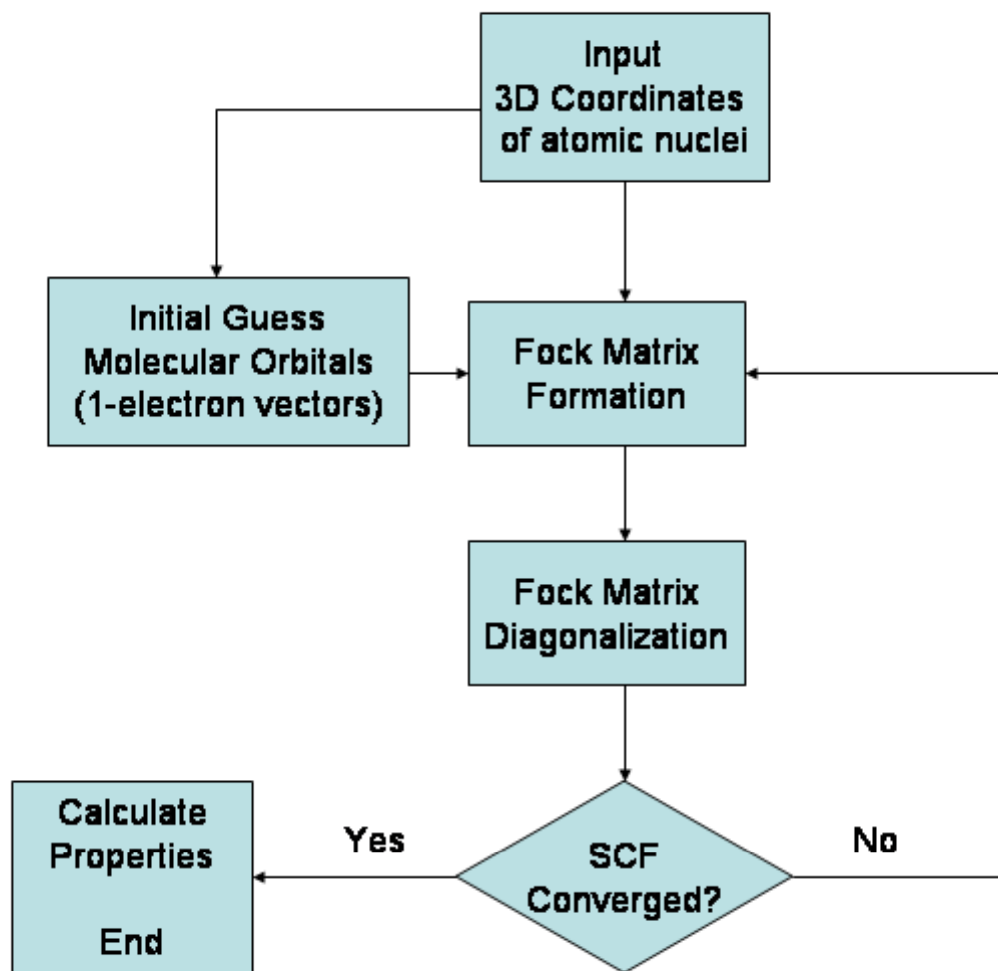
$$\int \psi_{SD} \frac{1}{r_{12}} \psi_{SD} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{ab} - K_{ab}$$

$$J_{ab} = \int \psi_{HP} \frac{1}{r_{12}} \psi_{HP} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int \varphi_a^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b^2(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{库仑相互作用}$$

$$K_{ab} = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{交换相互作用}$$

对于闭壳层体系，单电子哈密顿量 \hat{f} 被称为Fock算符，其矩阵元为：

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]$$



Hartree Fock的局限性

电子关联能：Hartree Fock平均场近似下得到的能量与体系精确基态能量之差

HF 理论采用单行列式多体波函数，它假定一个电子在由原子核和其它电子形成的平均势场中独立运动，没有考虑电子间的瞬时相关作用，也就是电子关联。但是，HF 理论中采用的Slater 行列式波函数满足Pauli 不相容原理，所以它在一定程度上包含了同自旋电子的关联作用，这部分电子关联被单独命名为交换相互作用。所以，通常所说电子关联能是指精确的基态能量与HF 能量之差： $E_{corr}=E-E_{HF}$ 。

组态相互作用 (CI) : Configuration Interaction

耦合簇方法 (CC) : Coupled - cluster method

多体微扰理论 (MPx) : Moller - Plesset perturbation theory

密度泛函理论 (DFT) : Density function theory

} Post HF 方法

- **DFT = Density Functional Theory (1964):**

一种用电子密度分布 $n(\mathbf{r})$ 作为基本变量，研究多粒子体系基态性质的新理论。

W. Kohn 荣获1998年Nobel 化学奖

- 自从20世纪60年代（1964）密度泛函理论（**DFT**）建立并在局域密度近似（**LDA**）下导出著名的Kohn–Sham (沈呂九)(**KS**)方程以来，**DFT**一直是凝聚态物理领域计算电子结构及其特性最有力的工具。

W. Kohn-1


密度泛函理论— 物质电子结构的新理论


1. 氢原子

- 1) Bohr: 电子=粒子
- 2) Schrodinger:
电子=波 $\psi(r)$.

Density Functional Theory
An Alternative Theory of the
Electronic Structure of Matter

1. Hydrogen Atom

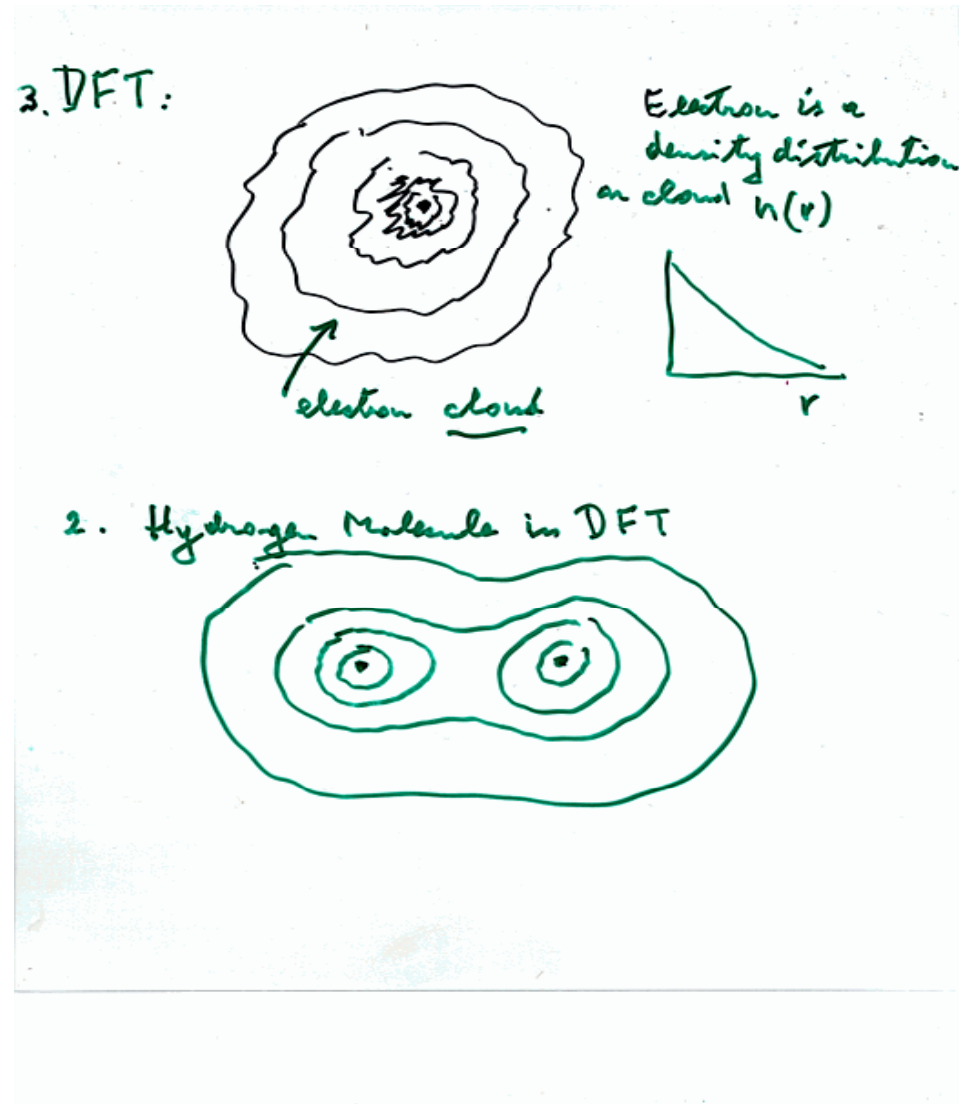
Bohr:  electron (light, orbiting)
proton (heavy, fixed)
Electron = particle

Schrodinger:  Electron = wave
 $\psi(r)$

W. Kohn-2

3) DFT: 电子是电子云的密度分布。

2. DFT中的氢分子。
由密度分布表示。



W. Kohn-3

3. 大分子（例如DNA）；
N个原子。

Schrodinger:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N),$$

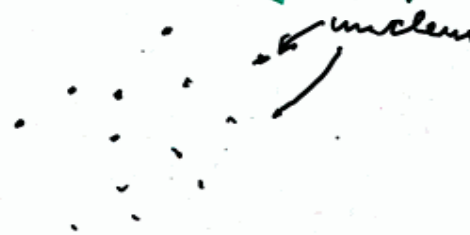
3N维空间。

DFT: $n(r)$

3维空间。

也许，在有机化学、生物技术（爱滋病）、合金物理、表面科学、磁性等领域DFT最为重要。

3. Large Molecule (e.g. DNA); N atoms



Schrodinger: $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$
3N-dimensional space

DFT : $n(r)$
3-dimensional space

Perhaps the most impact of DFT
Organic Chemistry; Bio-chemistry (Aids);
Alloy physics; Surface Science;
Magnetism

Hohenberg-Kohn定理

1. 定理1: 对于一个共同的外部势 $v(r)$, 相互作用的多粒子系统的所有基态性质都由 (非简并) 基态的电子密度分布 $n(r)$ 唯一地决定。

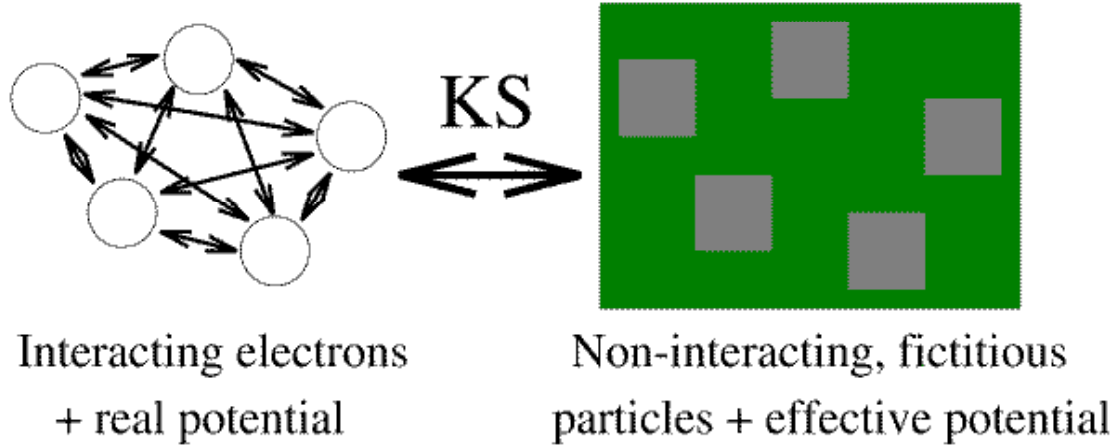
或: 对于非简并基态, 粒子密度分布 $n(r)$ 是系统的基本变量。

2. 定理2: 如果 $n(r)$ 是体系正确的密度分布, 则 $E[n(r)]$ 是最低的能量, 即体系的基态能量。

实际计算是利用 **能量变分原理**, 使系统能量达到最低 (有一定精度要求)。由此求出体系的真正电荷密度 $n(r)$, 进而计算体系的所有其它基态性质。如, 能带结构, 晶格参数, 体模量等等。

Kohn-Sham方程

The Kohn-Sham Approach: Treating $\langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle$ & $\langle \Psi[n] | \hat{V}_C | \Psi[n] \rangle$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \underbrace{v_{ext}(\mathbf{r})}_{\text{外场项}} + \underbrace{v_H(\mathbf{r})}_{\text{Hartree项}} + \underbrace{v_{XC}(\mathbf{r})}_{\text{交换相关项}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

DFT 引入的“单电子”近似和HF 理论中的区别：

在DFT 中，KS 轨道的引入仅需要保证上面的电子密度表达式，并没有对应的多体波函数。在HF 理论中，假定了Slater 行列式形式的多体波函数，并在此基础上写出近似的总能，再做变分；而DFT 中用来变分的系

统总能原则上是严格的，所以，如果知道交换关联泛函的严格形式DFT 也是严格的。这同时也意味着KS 轨道并不是严格意义上的单电子轨道。虽然实际上KS 轨道经常被用来作为近似的分子轨道，但是严格说来它除了计算电子几率密度外它没有其它物理意义，KS 轨道能量也不同于分子轨道能量。与HF 比，DFT 对系统能量的计算精度大大提高，而计算量略有下降。

局域密度近似 (LDA)

如果电子几率密度是空间位置矢量的缓变函数，则交换相关能可以近似写为：

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n)$$

$\varepsilon_{XC}(n)$ 是每个电子在密度为 n 的均匀电子气中的交换能和关联能之和。

只考虑局域电荷密度的近似，称为LDA

$$E_X^{LDA} \propto \int d\mathbf{r} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})$$

广义梯度近似（GGA）

广义梯度近似（GGA）：实际体系中电子密度不可能像理想的自由电子气那样均匀分布。为了提高计算精度，人们加入密度梯度作为泛函变量。

$$E_{XC} \propto \int d\mathbf{r} f(n, \nabla n)$$

GGA 主要可以分成两个流派：以Becke 为首的流派大量运用拟合的方法来提高泛函精度；以Perdew 为首的流派主张尽量少引入拟合参数，通过渐进行为等物理限制来得到较好的泛函形式

常用GGA泛函：BLYP, PW91, PBE等

Meta - GGA

meta - GGA: 人们进一步加入了密度的拉普拉斯(二次微分) 或者动能密度等变量, 这种泛函称为meta - GGA 泛函。B98, TPSS and M06

杂化密度泛函

HF 理论包含精确的交换作用能（从KS 轨道得到的HF 交换被特别称为精确交换）。因此，在DFT 中混合部分精确交换可能有助于提高精度。最简单的杂化泛函可以写成：

$$E_{XC} = aE_X^{exact} + (1-a)E_{XC}^{GGA}$$

著名的杂化密度泛函B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{exact} + (1-a_0) E_X^{slater} + a_X E_X^B + a_c E_C^{VWN} + (1-a_c) E_C^{LYP}$$

杂化密度泛函在分子体系被广泛应用，但固态计算中流行的平面波基组方法实现精确交换的效率较低。由于固体中存在库仑屏蔽，交换相互作用可以分近程和远程两部分来考虑。

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}$$

上式右边第一项为近程(SR)部分，第二项为远程(LR)部分，具体分割由参数 ω 决定。在HSE泛函中，只对近程部分进行杂化

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR} + (1-a)E_X^{PBE,SR} + E_X^{PBE,LR} + E_C^{PBE}$$

Jacobi之梯

精度



Hybrid DFT

Meta-GGA

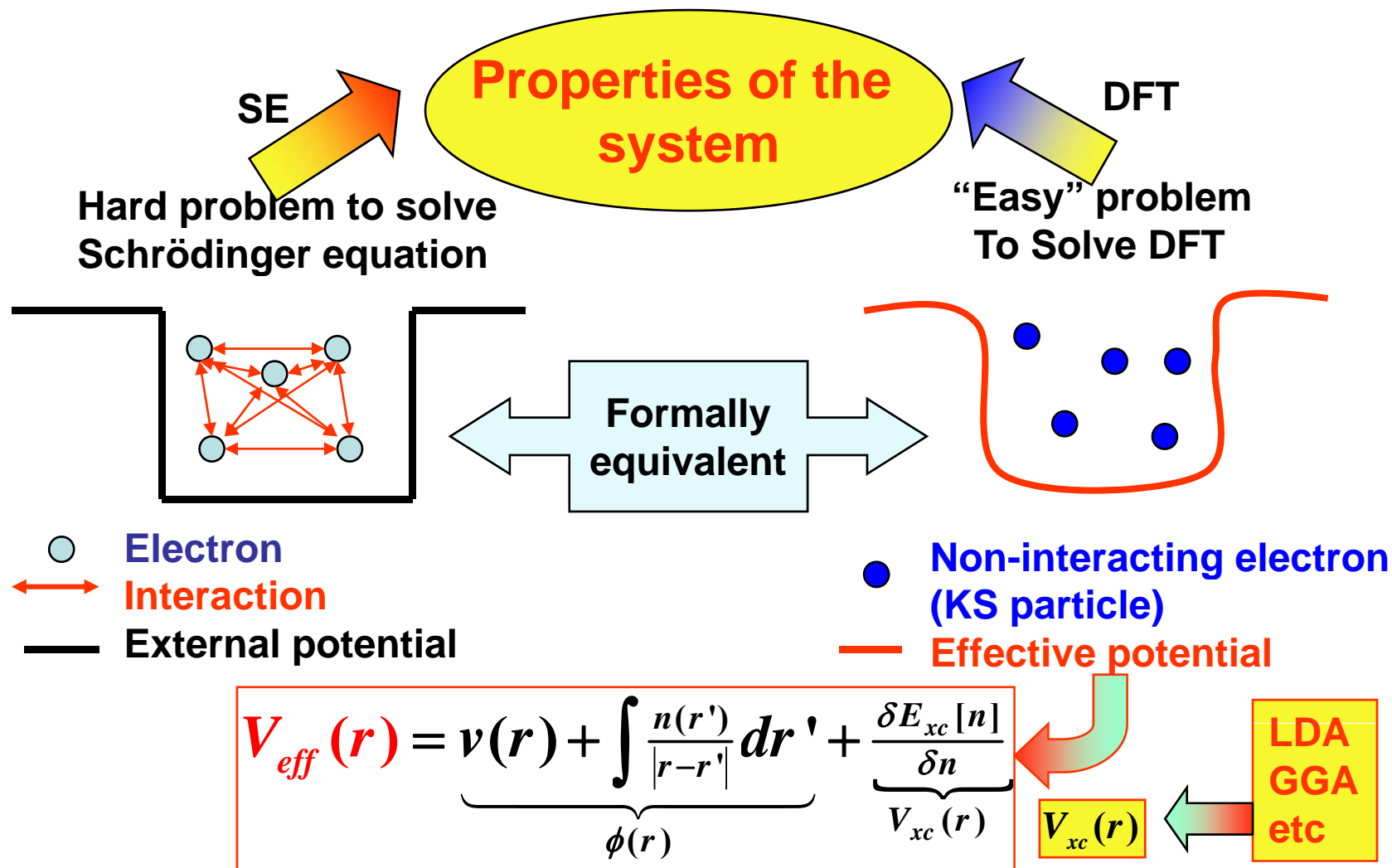
GGA

LDA

DFT的意义

虽然**K-S**方程十分简单，其计算量也只有**Hartree**方程的水平，但却包含着深刻得多的物理内容。其中一个重要的概念性结果是，多体基态的解被准确地简化为基态密度分布之解，而这个密度是由单粒子的**Schrödinger**方程给出的。

由此，方程中的有效势在原理上包括了所有的相互作用效应，即**Hartree**势、交换势（由**Pauli**原理决定的相互作用所产生的势）和关联势（一个给定的电子对整个电荷分布的影响所产生的势）。在这个意义上，它比**Hartree-Fock**方程要优越得多。



- 量子力学体系的性质可以通过求解薛定格方程(**SE**)进行计算(上图左边)。但更加容易的、形式上等价的方法是求解**DFT**的**KS**方程(上图右边)。
- 但是准确的 $E_{xc}[n(r)]$ 并不知道。需要采用近似方法，如 **LDA** or **GGA**。这就会影响 **KS** 解的精度。

DFT的典型误差

自相互作用误差

Hartree项中包含电子自相互作用，称为电子自相互作用误差，DFT得到的电荷密度往往比真实体系更弥散，理想情况下交换关联项应该将它抵消掉。解决自相互作用误差的一般的方法是构造一个合适的杂化泛函

离域化误差

通过对带一个电子的氢分子离子 H_2^+ 的分析可知，当氢原子带**0.5**个电子时，其能量应该为带**0**和**1**个电子的氢原子能量的平均值。更一般的，原子带分数电荷时能量相对于整数电荷应该是线性关系。而通常的交换关联泛函对占据数为凸函数，倾向于低估分数电子体系能量。这就使得体系电子有更离域的趋势。**HF**有与通常近似泛函相反的凹函数行为，杂化密度泛函能改善这项误差。

DFT理论是一个描述体系基态性质的理论，并不能很好地描述激发态性质，对电子结构的计算存在着著名的能隙偏小的问题。

具体计算方法

1、选取基组

原子基组

Gaussian或Slater函数

$$\chi(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{球谐函数}$$

平面波基组

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \int C_n(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{g}$$

2、选取K点

步里渊区积分

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \varepsilon_{nk} \Theta(\varepsilon_{nk} - \mu) d\mathbf{k}$$

积分可以变成对部分特殊选取的k点进行带权重的相加：

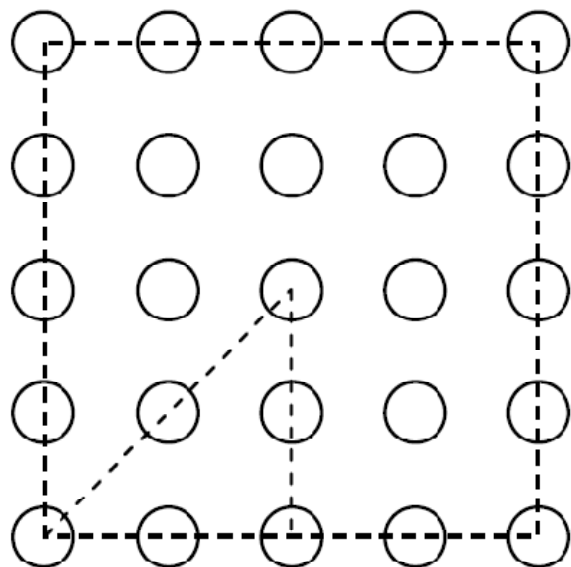
$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}}$$

为了获得较高的效率需要选取一些特殊的k点，原则是对一定的k点数量使得尽可能高的傅立叶分量的积分都为零。同时k点的选取也需简便易行，综合考虑后较好的方法为Monkhorst-Pack取点法，

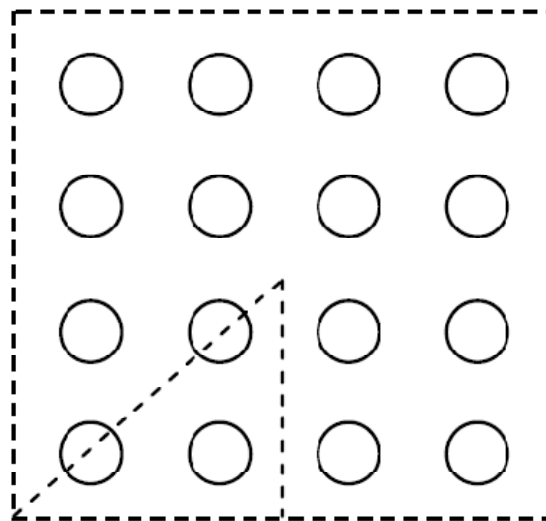
一套MP网格是BZ内均匀分布的规则格点集，其数目由参数 $n_{k1} \times n_{k2} \times n_{k3}$ 决定，。MP k点的分数坐标取为

$$u_r = (2r - n_k - 1) / 2n_k \quad r = 1, 2, 3, \dots, n_k$$

Monkhorst-Pack 方法的 k-grid 对偶数分割不包括原点，这样可减少需要计算的点的数量。

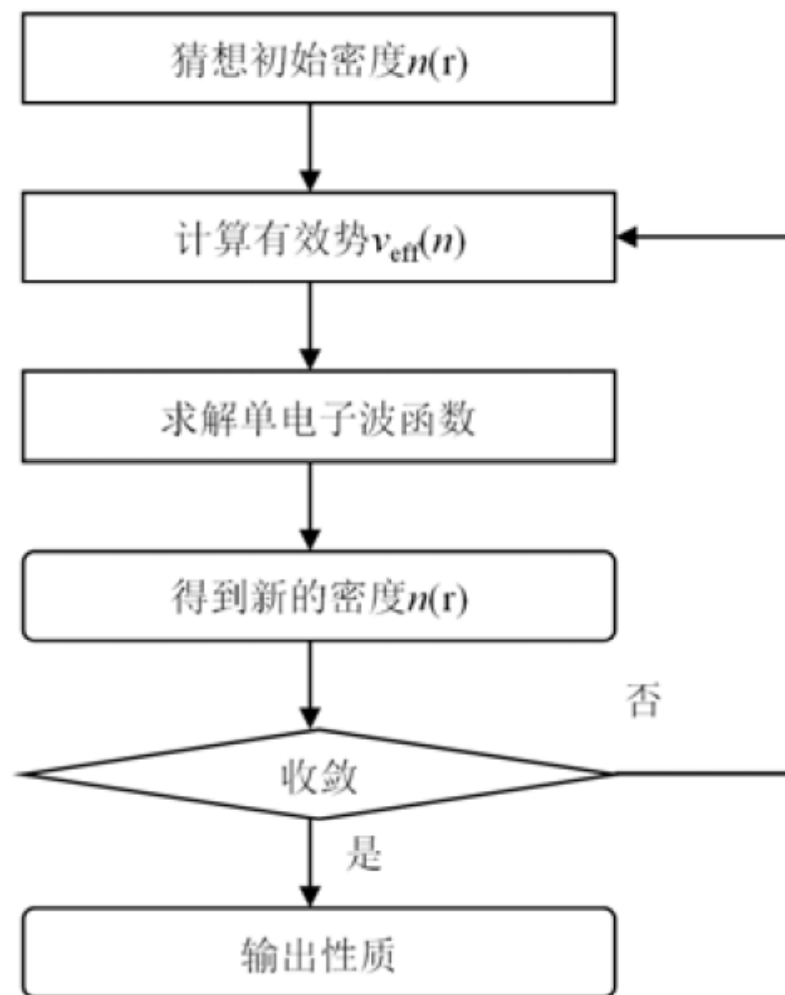


含原点，需计算6个点



不含原点，只需计算3个点

3、自洽场计算



4、分析结果

电荷密度相关：电荷分布、电荷转移、磁性...

分子轨道相关：能带结构（能隙及色散关系）、能级结构、能态密度...

总能量相关：原子受力、声子色散关系、应力...

DFT小结

1. **DFT**是当今处理相互作用多电子体系电子结构和几何结构最有力的工具。所谓从头算或第一性原理方法就是基于**DFT**框架建立起来的。它独立于实验，只需很少几个熟知的基本物理参数便可运作。
2. **DFT**并不要求原子的周期性排列，它具有十分广泛的适应性。已经在计算凝聚态物理、计算材料科学、量子化学、量子生物学和许多工业技术部门获得成功的应用
3. **DFT**最基本的应用依赖于**LDA**近似，**DFT-LDA**理论在原子、分子和（有机、无机）固体的基态性质研究中同样获得巨大成功。
4. **DFT**理论也存在明显的缺点。在处理半导体材料的电子结构中，存在著名的带隙偏小问题；它在研究有电子强关联效应的材料，如高温超导材料、某些磁性材料和过渡金属氧化物等的电子性质时，也存在严重问题；对于超大体系（如纳米材料和生物体系）的研究仍然需要发展新的辅助方法和提高计算机能力。
这些缺点的来源主要是**DFT**作为基态理论不能满意地描述激发态造成的。其中最重要的是必须解决激发态的交换关联能问题。
6. 最近已经提出了不少新的理论方法，它们正朝着解决上述各种困难深入发展。如准粒子**GW**方法，和含时间密度泛函理论(**TDDFT**)等。