

计算谱学

李震宇 (USTC)

Outline

- ▶ 原子振动
 - ▶ 点阵动力学
 - ▶ 红外光谱
- ▶ 电子激发
 - ▶ 吸收光谱
- ▶ 化学位移
 - ▶ 光电子能谱
- ▶ 电子输运
 - ▶ 扫描隧道显微图像与谱

振动激发

- ▶ Hessian矩阵 $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$ 可以通过有限差分得到
- ▶ 质量权重的Hessian矩阵 $F_{ij} = \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$
- ▶ 在谐振子近似下，振动频率为F矩阵本征值的平方根，简正模为F矩阵的本征矢量。
- ▶ 非谐性效应可以通过分子动力学模拟，由偶极矩关联函数得到



密度泛函微扰理论

▶ 线性响应-->Hessian矩阵

▶ 2n+1定理：从波函数n阶导数可求能量2n+1阶导数

▶ 自洽方程
$$\begin{cases} \Delta n(r) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \Psi_n^*(r) \Delta \Psi_n(r) \\ (H_{SCF} - \epsilon_n) | \Delta \Psi_n \rangle = -(\Delta V_{SCF} - \Delta \epsilon_n) | \Psi_n \rangle \end{cases}$$

▶ 直接对二阶能量微扰变分求解

$$\begin{aligned} E_{el}^{(2)} &= \sum_{k,n} [\langle \Psi_{k,n}^{(1)} | H^{(0)} - \epsilon_{k,n}^{(0)} | \Psi_{k,n}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{k,n}^{(1)} | V^{(1)} | \Psi_{k,n}^{(0)} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{k,n}^{(0)} | V^{(1)} | \Psi_{k,n}^{(1)} \rangle] + \sum_{k,n} \langle \Psi_{k,n}^{(0)} | V^{(2)} | \Psi_{k,n}^{(0)} \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(r) \delta n(r')} n^{(1)}(r) n^{(1)}(r') \end{aligned}$$



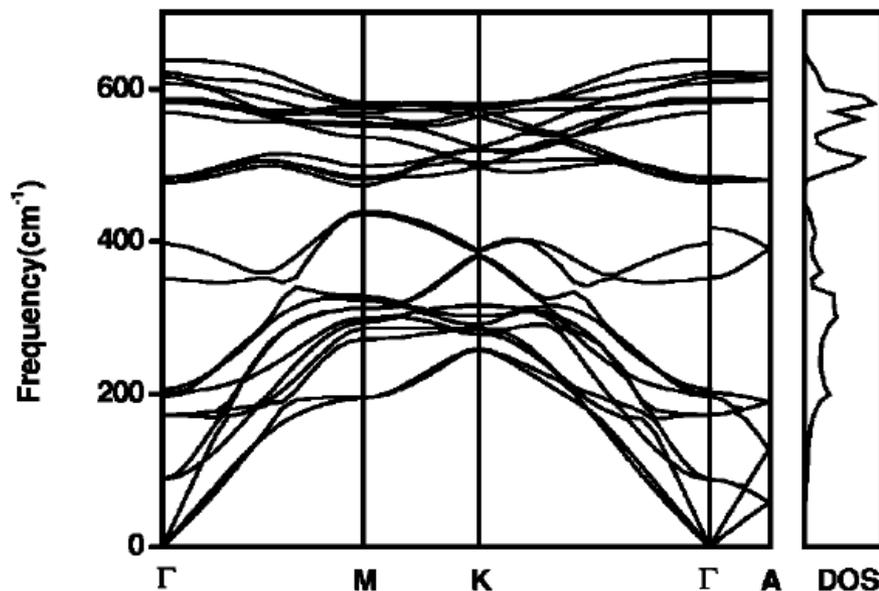
点阵动力学

- ▶ 而对于周期性体系

$$H_{ij}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{T}} H_{i,j+\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$$

其中 \mathbf{T} 为晶格平移矢量， \mathbf{k} 为第一布里渊区的矢量

- ▶ 声子带结构
- ▶ 红外、拉曼活性分析



红外光谱

- ▶ 红外强度可通过原子极化张量 A 得到。 A 是总能量对笛卡尔坐标和偶极距的二阶微分

$$A_{ij} = \frac{\delta^2 E}{\delta q_i \delta \mu_j}$$

- ▶ 振子强度可通过跃迁偶极距写成

$$I_i = \left(\sum_{j,k} F'_{ij} A_{jk} \right)^2$$

F' 为简正模的本征矢量

- ▶ 也可通过密度泛函微扰方法计算体系中所有原子的波恩有效电荷从而得到强度
-

介电响应

- ▶ 实验上：静态和频率依赖的介电响应函数可用来模拟实验上观测到金属和半导体的光学性质，如吸收、反射及能量损失等。
- ▶ 理论上：在很多post-DFT理论框架中都用到频率依赖的极化矩阵：
 - ▶ GW
 - ▶ 频率依赖的微观介电响应
 - ▶ 自能中库伦奇点(Coulomb singularity)的解析积分需要用到频率依赖的宏观介电张量



介电张量与极化率

- ▶ 宏观介电张量联系材料中的电场和外电场

$$\mathbf{E} = \epsilon^{-1} \mathbf{E}_{\text{ext}}, \quad \text{where } \epsilon \text{ is } 3 \times 3 \text{ tensor}$$

- ▶ 对纵向场(longitudinal), 上式在动量空间和长波极限下可写为

$$v_{\text{tot}} = \epsilon^{-1} v_{\text{ext}}, \quad \text{with } v_{\text{tot}} = v_{\text{ext}} + v_{\text{ind}}$$

- ▶ 在弱场下, 根据线性响应理论有

$$\rho_{\text{ind}} = \chi v_{\text{ext}}, \quad \text{where } \chi \text{ is the reducible polarizability}$$

$$\rho_{\text{ind}} = P v_{\text{tot}}, \quad \text{where } P \text{ is the irreducible polarizability}$$

- ▶ 上面这些量满足如下关系

$$\epsilon^{-1} = 1 + \nu \chi, \quad \epsilon = 1 - \nu P, \quad \text{and} \quad \chi = P + P \nu \chi \text{ (a Dyson eq.)}$$

where $\nu = 4\pi e^3 / q^2$ is the Coulomb kernel in momentum space.



宏观量和微观量

- ▶ 宏观介电函数在实空间和动量空间分别表示为：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \epsilon_{\text{mac}}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{\text{mac}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$$

- ▶ 微观介电函数在实空间和动量空间分别写做：

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega)$$

$$\mathbf{e}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)$$

- ▶ 微观量和宏观量的联系为

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega(\mathbf{R})} \mathbf{e}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}$$



局域场效应

- ▶ 假设外场的变化尺度远大于原子间距，则有

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{0,0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$$

$$\epsilon_{\text{mac}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{0,0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$$

$$\epsilon_{\text{mac}}(\mathbf{q}, \omega) = (\epsilon_{0,0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega))^{-1}$$

- ▶ 对于微观尺度上各向同性的材料， $\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ 非对角元素为0

$$\epsilon_{\text{mac}}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{0,0}(\mathbf{q}, \omega)$$

忽略局域场效应



微观介电函数

▶ 纵向微观介电函数

$$\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q},\omega) := \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}||\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \frac{\partial \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)}$$

$$\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) := \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}||\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \frac{\partial \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)}$$

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) := \frac{\partial \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)} \quad P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) := \frac{\partial \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)} \quad \nu_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^s(\mathbf{q}) := \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}||\mathbf{q} + \mathbf{G}'|}$$

▶ Dyson方程

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) = P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) + \sum_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2} P_{\mathbf{G},\mathbf{G}_1}(\mathbf{q},\omega) \nu_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}^s(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{G}_2,\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega)$$



极化率

- ▶ 独立粒子近似 χ^0 (or χ^{KS})

$$\chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) := \frac{\partial \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{\partial v_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)}$$

- ▶ 波函数表达式

$$\chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{nn'\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} (f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{n'\mathbf{k}}) \\ \times \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{r}'} | \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n\mathbf{k}} - \omega - i\eta}$$



光学性质

- ▶ 介电矩阵的长波极限($q \rightarrow 0$)决定了光学探测范围内的光学性质
- ▶ 宏观介电张量 $\epsilon_{\infty}(\omega)$

$$\frac{1}{\hat{\mathbf{q}} \cdot \epsilon_{\infty}(\omega) \cdot \hat{\mathbf{q}}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon_{0,0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$$

▶ 近似计算方法

- `LOPTICS = .TRUE.`

-) $\epsilon_{0,0}(\mathbf{q}, \omega)$ in the independent-particle (IP) picture

-) neglect of local field effects: $\hat{\mathbf{q}} \cdot \epsilon_{\infty}(\omega) \cdot \hat{\mathbf{q}} \approx \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon_{0,0}(\mathbf{q}, \omega)$

- `ALGO = CHI`

-) Including local field effects: in RPA and due to changes in the DFT xc-potential (`LRPA = .TRUE. | .FALSE.`, default: `.TRUE.`).



独立粒子近似

- ▶ 先求 $\epsilon_{\infty}(\omega)$ (3×3 tensor) 的虚部, 实部通过Kramers-Kronig变换得到

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \\ \times \langle u_{c\mathbf{k}+q\mathbf{e}_{\alpha}} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{v\mathbf{k}} | u_{c\mathbf{k}+q\mathbf{e}_{\beta}} \rangle$$

- ▶ 对q展开

$$|u_{n\mathbf{k}+q}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \mathbf{q} \cdot |\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle + \dots$$

$$|\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{n \neq n'} \frac{|u_{n'\mathbf{k}}\rangle \langle u_{n'\mathbf{k}} | \frac{\partial [H(\mathbf{k}) - \epsilon_{n\mathbf{k}} S(\mathbf{k})]}{\partial \mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}}}$$



无规相近似

- ▶ 在Kohn-Sham系统中，下列关系成立

$$\chi = \chi^0 + \chi^0(\nu + f_{xc})\chi$$

$$P = \chi^0 + \chi^0 f_{xc} P$$

$$\chi = P + P\nu\chi$$

ν 为库伦Kernel, $f_{xc} = \partial v_{xc} / \partial \rho |_{\rho=\rho_0}$ DFT xc-kernel

$$\epsilon^{-1} = 1 + \nu\chi \quad \epsilon = 1 - \nu P$$

- ▶ Random phase Approximation

$$P = \chi^0$$

$$\epsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) := \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$$



空态

- ▶ 矩阵对角化迭代算法对高能带通常收敛性较差
- ▶ 三步法
 - ▶ 标准SCF计算
 - ▶ 通过直接对角化得到一定数量虚态 (ALGO=Exact)
 - ▶ 介电性质计算 (ALGO=CHI or LOPTICS=.TRUE.)

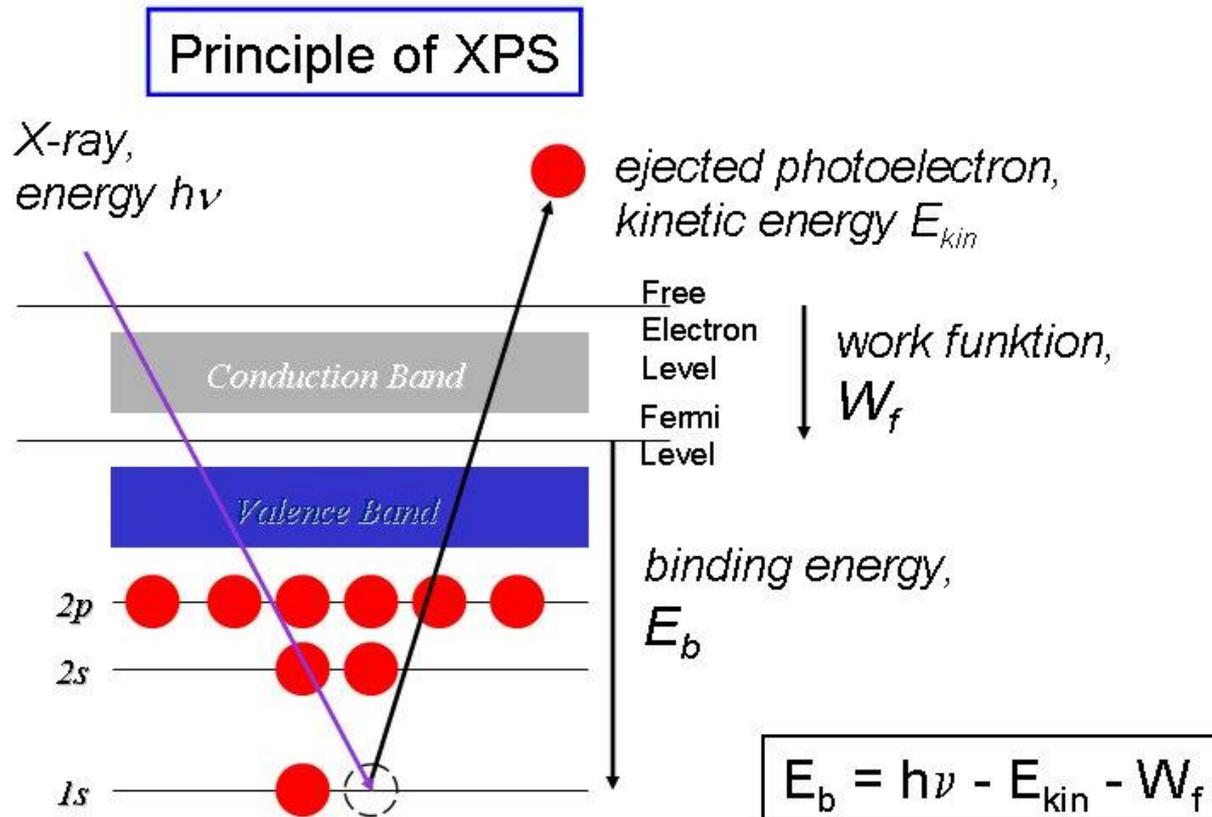


光电子能谱

- ▶ 紫外光电子谱(UPS): 入射光子能量在真空紫外能量范围, 击出原子或分子的价电子, 探测电子的能量分布。可以用来研究气体样品的价电子结构和精细结构以及固体样品表面的原子、电子结构。
 - ▶ 可近似通过计算DOS来进行模拟。
-
- 

X射线光电电子能谱(XPS)

- ▶ 芯电子的束缚能受原子周围化学环境影响，因此XPS可以探测表面物种及其局域结构。



近似模型

▶ 常见的近似:

▶ 初态近似

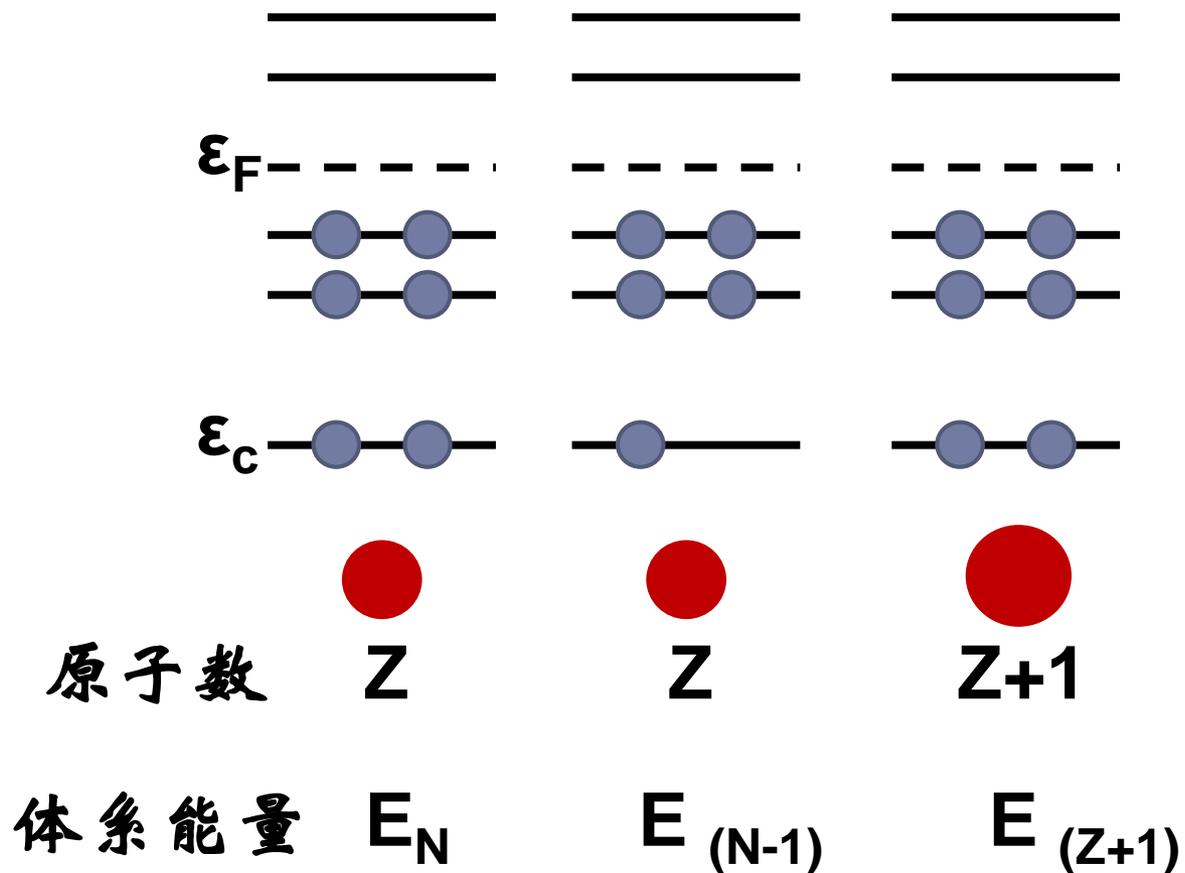
$$E_b = \epsilon_F - \epsilon_c$$

▶ 终态近似

$$E_b = E_{(N-1)} - E_N$$

▶ $Z+1$ 近似

$$E_b = E_{(Z+1)} - E_N$$



VASP计算

▶ 初态近似

- ▶ ICORELECEL = 1

▶ 终态近似

- ▶ ICORELECEL = 2
- ▶ CLNT = 所需激发原子在POSCAR中的排序
- ▶ CLN = 所激发电子的主量子数
- ▶ CLL = 所激发电子的角动量量子数
- ▶ CLZ = 所激发电子的数目 (1或者0.5)

▶ Z+1近似

- ▶ 将所激发的原子换成原子序数比其大1的元素
-

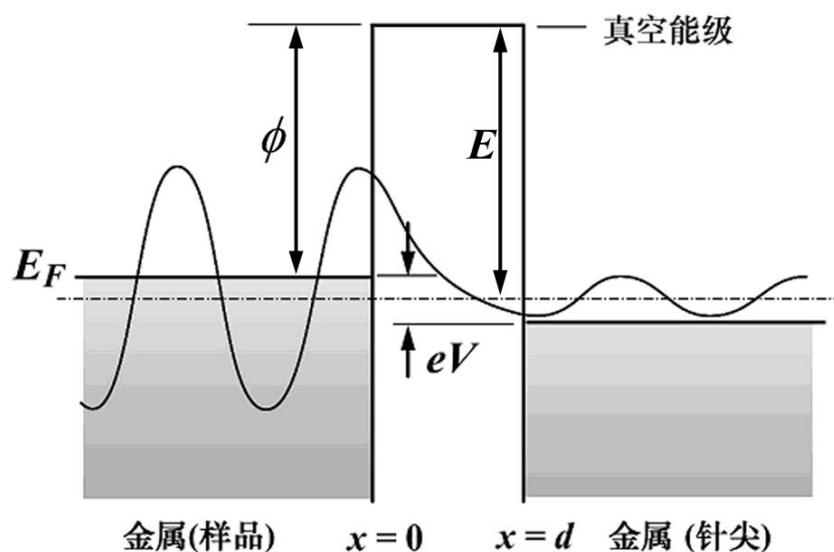


结果分析

- ▶ 初态近似，得到各KS轨道的能级，利用其与费米能级的差值作为结合能。该计算未考虑体系失去芯电子之后的弛豫。
 - ▶ 终态近似，需要和未激发的基态能量做差值，且如计算中所计算的原子在不同的体系中，需要考虑体系的功函数。 $Z+1$ 近似的分析和终态结果类似。
 - ▶ 计算所得的差值无法和实验直接对比，只有不同化学环境的相对位移和实验有可比性。
 - ▶ 计算只得到了谱峰的相对位置，没有强度，近似处理可以按照不同化学环境的原子数目做拟合。
 - ▶ 未考虑自旋-轨道耦合的作用
-

扫描隧道显微镜 / 谱

► 一维隧穿模型

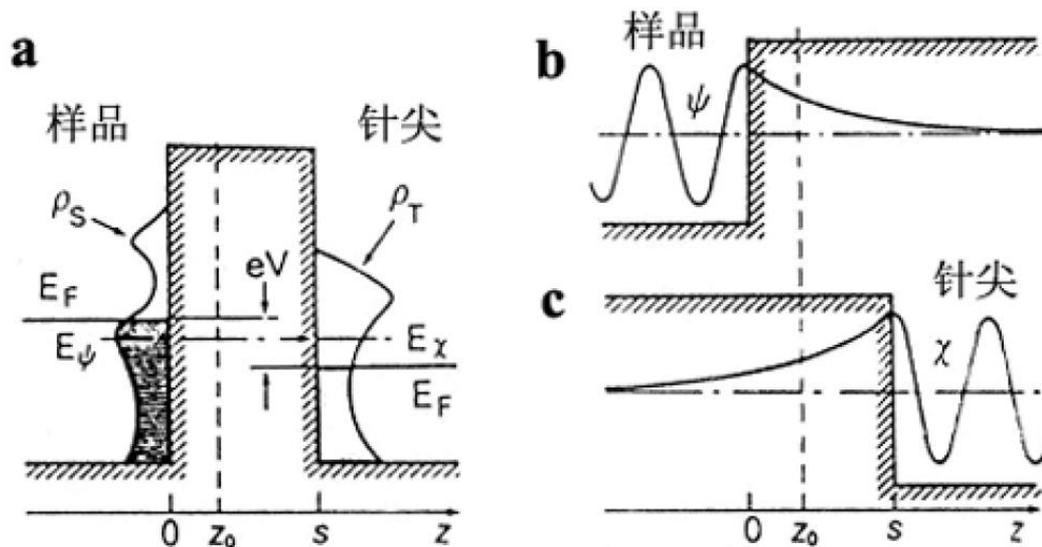


$$\omega \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2kd}$$

$$k = \sqrt{2m\phi} / \hbar \approx 0.51\sqrt{\phi}$$

$$I \propto \sum_{E_n = E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2kd}$$

Bardeen公式



$$M_{st} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} [\chi_t^*(\vec{r}) \nabla \psi_s(\vec{r}) - \psi_s(\vec{r}) \nabla \chi_t^*(\vec{r})] d\vec{S}$$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F - eV + E) - f(E_F + E)] \times \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) |M|^2 dE$$

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + E) \rho_t(E_F + E) dE$$

Tersoff-Hamann近似

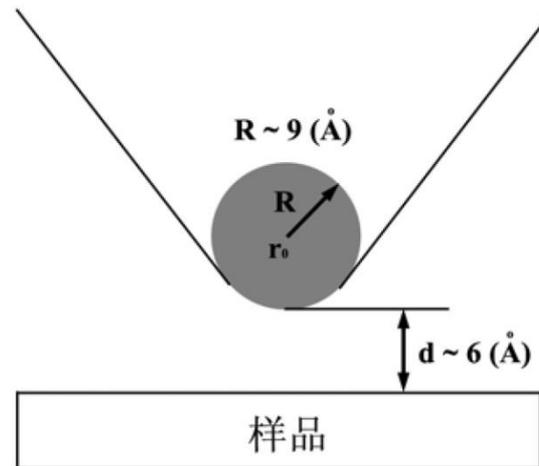
- ▶ 对针尖波函数做球形波近似

$$\psi_v = \frac{1}{\sqrt{\Omega_t}} \times \frac{\exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|)}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \times c_t \kappa \mathbf{R} e^{\kappa R}$$

- ▶ 隧穿电流正比于局域态密度

$$I \propto \int_{E_F - eV}^{E_F} \rho_s(\vec{r}_0, E) dE$$

- ▶ STS可通过分态密度来模拟



上机实践

- ▶ 体相Si
 - ▶ Lattice dynamics
 - ▶ IR、Raman 活性分析
- ▶ 石墨烯氧化物
 - ▶ XPS
 - ▶ STM (Tersoff-Hamann 近似)

