

《密度泛函理论及应用》习题 2

hidden

2026 年 5 月 21 日

1 Question 1

说明赝势方法的理论基础，并列举构造模守恒赝势的四个条件

1.1 理论基础

金原子总共有 79 个电子，在绝热近似下有 3081 项电子相互作用，直接求解没有希望。

但实际经验总结中得到，对金原子物性起决定性作用的只有 11 个价电子，其余 68 个芯电子不参与化学反应，外界环境对于它们的影响也非常小，如果计算中不考虑芯电子，对于整体的计算将会节省很多资源。

在研究固体或者分子中的电子结构时，不直接去处理原子核和所有内层电子的复杂影响，而是用一个简化的、等效的势函数来代替他们。

这个等效的势函数就是赝势。

赝势方法通过“伪装”内层电子和原子核的作用，让我们只需要关注价电子的行为，从而大大简化了计算。

1.2 构造模守恒赝势的四个条件

1. 价电子的赝波函数在原子核附近没有径向节点（与 r 轴的交点）：以减少计算量
2. 在截断半径外，对给定角动量的价电子赝波函数与全电子的价电子径向波函数相同

$$R_i^{PP}(r) = R_i^{AE}(r) \quad r > r_c$$

3. 在截断半径内，赝波函数与全电子波函数给出的总电荷数要相同 [模守恒特有条件]

$$\int_0^{r_c} |R_i^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_i^{AE}(r)|^2 r^2 dr$$

4. 对给定角动量的赝波函数与全电子波函数要有相同的价电子本征值

$$E_i^{PP} = E_i^{AE}$$

2 Question 2

使用赝势方法为什么需要核修正

在使用赝势时，不再考虑内层电子和原子核的全部复杂结构，而是使用一个简化的势代替。

在这个过程中，为了确保计算的准确性，我们需要对原子核的部分做一些修正或者调整，让这个赝势在描述价电子行为的时候更加合理。

核修正的目的势让这个简化的模型更加精确，让赝势在很好的处理外层电子时，依然能够很好的反映出原子核的影响。

来源于交换关联势在原子核附近的非线性效应。

$$V_{xc}[\rho_v + \rho_c](r) \neq V_{xc}[\rho_v](r) + V_{xc}[\rho_c](r)$$

解决方案是在计算交换关联势是，需要把芯电子加上去；考虑到芯电子在原子核附近是震荡的，所以在原子核附近使用平滑函数替代

使用构造赝势时为什么需要去屏蔽?

从波函数得到的势函数是 Kohn-Sham 有效势，包含了价电子的贡献。

当使用赝势计算时，所有原子的价电子都是待解问题而会被明确处理，故价电子的效应并不会是赝势的一部分。

构造赝势所需要的是只含有原子核与内层电子的离子赝势，而不能包含其他价电子对正在处理的那个价电子的相互作用（即屏蔽效应）。

$$V_{ion,l}^{PPP}(\rho_{val}) = V_{scr,l}^{PPP}(\rho_{val}) - V_H^{PPP}(\rho_{val}) - V_{xc}^{PPP}(\rho_{val})$$

3 Question 3

写出平面波基组下的 Kohn-Sham 方程，详细说明其中每一项的物理意义

3.1 平面波基组下的 Kohn-Sham 方程

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G'|^2 \delta_{GG'} + V_{kGG'}^{eff} \right] \Phi_j(G') = \epsilon_j \Phi_j(G)$$

where,

$$V_{kGG'}^{eff} = V_{coul}(G - G') + \hat{V}_{XC}(G - G') + S(G' - G) \left(V^{core}(G - G') + \sum_{\ell} V_{\ell,k;G,G'}^{NL} \right)$$

3.2 各项物理意义

1. $\frac{1}{2} |k + G'|^2 \delta_{GG'}$ 为动能项：
平面波基底动能为 $T = \frac{1}{2} |k + G'|^2$ ，
而动能算符 $-\frac{1}{2} \nabla^2$ 在平面波下是对角的，所以有 $\delta_{GG'}$

2. $V_{kGG'}^{eff}$ 为有效势的矩阵元，可以分为 4 项

(a) $V_{coul}(G - G')$ 为库伦项 (Hartree 势)

来自电子密度 $n(r)$ 产生的 Hartree potential:

$$V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr'$$

傅里叶变换后得到 $V_H(G - G')$ ，表示电子-电子平均库伦排斥。

(b) $\hat{V}_{xc}(G - G')$ 为交换-关联势

来自交换关联泛函的变分:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$$

在平面波表象下变为矩阵元 $\hat{V}_{xc}(G - G')$ ，描述量子多体效应（交换、动相关、自旋极化等），是 DFT 中最关键的项之一。

(c) $S(G' - G)$ 为重叠矩阵

数学形式与晶体学结构因子的傅里叶展开相似，但物理意义完全不同。此项源于超软赝势/PAW 的基底非正交性修正，或补偿电荷项的傅里叶系数。

(d) $V^{core}(G - G')$ 为外势中的局域部分 (local PP)

近似核库仑势以及 core-electron 屏蔽后的“光滑核势”，对价电子给出径向对称的局域吸引势。

(e) $\sum_{\ell} V_{\ell,k;G,G'}^{NL}$ 为外势中的非局域部分 (nonlocal PP)

通过投影子 (projectors) 编码原子在不同角动量通道下的散射特征，是赝势最核心的修正项。

写出平面波基组的表达式，证明平面波基组满足布洛赫定理。

3.3 平面波基组的表达式

$$\Phi_G(r) = e^{i(k+G)\cdot r}$$

3.4 平面波基组满足布洛赫定理

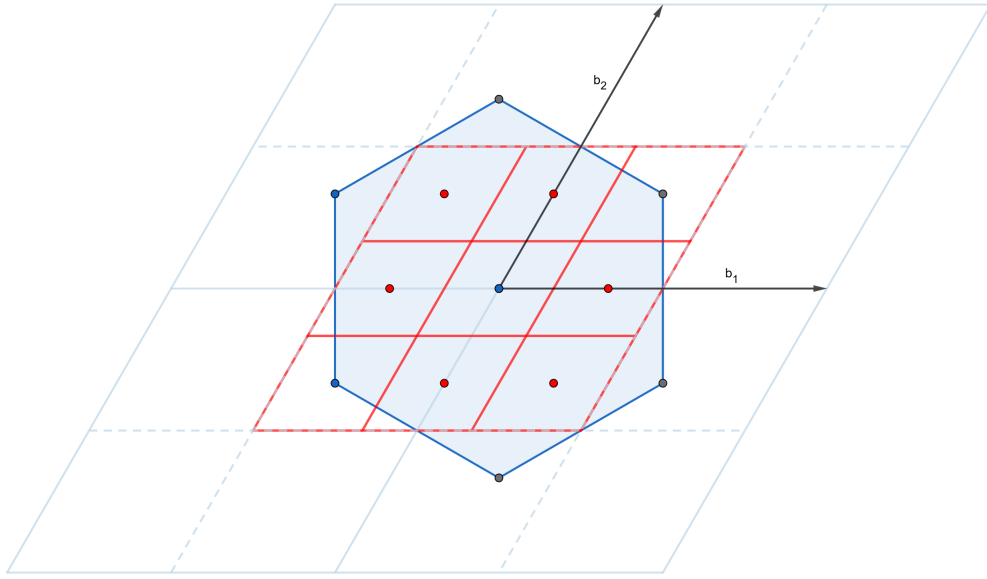
$$\begin{aligned} \Phi_G(r + t_n) &= e^{i(k+G)\cdot(r+t_n)} \\ &= e^{i(k+G)\cdot t_n} \Phi_G(r) \end{aligned}$$

4 Question 4

石墨烯是二维六角晶格，如果晶格基矢 a_1, a_2 之间的夹角是 120° ，写出以倒格矢 b_1, b_2 为单位的 3×3 MP 抽样的 k 点坐标及权重

因为正空间中晶格基矢 a_1, a_2 之间的夹角是 120° ，所以倒易空间中倒格矢 b_1, b_2 之间的夹角是 60°

以二维六角晶格的正中心作为倒易原点，那么这个夹角为 60° 的倒格矢基矢将会分别经过这个二维六角晶格的两条临边的中点。因为正格矢 a_1, a_2 具有相同的模长，所以倒易之后的倒格矢也具有相同的模长。

图 1: 石墨烯二维六角晶格的 3×3 MP 抽样的 k 点分布图

这样，倒格矢基矢构成密铺的等边平行四边形。作图：

k 点坐标：

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3}, \frac{1}{3} & (0, \frac{1}{3}) & (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}) \\ -\frac{1}{3}, 0 & (0, 0) & (\frac{1}{3}, 0) \\ -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3} & (0, -\frac{1}{3}) & (\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}) \end{pmatrix}$$

$k = (0, 0)$ ，有 1 个等价 k 点， $w_k = 1/9$

$k = (\frac{1}{3}, 0)$ ，有 6 个等价 k 点， $w_k = 2/3$

$k = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ，有 2 个等价 k 点， $w_k = 2/9$

5 Question 5

原子受力分为 Hellmann-Feynman 力和 Pauly 力，说明这两种受力的来源

经典力学中对于受力的求解，是通过对势能做梯度变分得到的。在原子模拟中，势能就是系统的总能量 E_{tot} ，其中总能量包含核-核相互作用 E_{nn}

总能量对于原子坐标 R_μ 、电子波函数 Φ_j 以及其共轭 Φ_j^* 相关，经过对波函数的变分后，得知电荷密度的改变对于力没有贡献，只需对显含的原子核坐标做微分，于是有下式：

$$F_\mu = -\frac{dE_{tot}}{dR_\mu} \quad (1)$$

$$= -\frac{dE_{nn}}{dR_\mu} - \int dr \rho(r) \frac{\partial V_{ext}(r)}{\partial R_\mu} - \int dr \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho(r)} \frac{\partial \rho(r)}{\partial R_\mu} \quad (2)$$

$$= F_\mu^{HF} + F_\mu^{el} \quad (3)$$

上式中第 1、2 项中的 E_{nn} 和 V_{ext} 明确依赖于原子坐标 R_μ ，而电子密度 ρ 不是显式依赖于原子坐标 R_μ 。

前两项被称为 Hellmann-Feynman 力，这部分来源于经典电磁势；第三项来自电荷密度的贡献，被称为变分力。

上式中提到电荷密度的改变对于力没有贡献，但当展开波函数的基函数跟原子坐标有关时，这项不为零。

即，对于平面波 (PW) 基函数来说，变分力与原子坐标无关，为零；

对于原子轨道基组 (AO) 来说，不为零，这部分对于原子受力的贡献被称为 Pauly 力。

6 Question 6

说明 Car-Parrinello 分子动力学的原理，并画出计算流程图

对于最基本的分子动力学，他们是用经典牛顿运动方程，让原子在给定势能面上按受力运动，通过数值积分得到原子随时间演化，从中统计宏观物性。

$$m_i \ddot{R}_i = \nabla_i V(R)$$

其中 V 来自经验力场，比如 LJ 势、EAM 势等

使用 DFT 方法后，产生了两条分支：

其一为 Born-Oppenheimer 分子动力学。它的每步动力学演化都需要通过自洽计算得到原子受力，电子始终存于基态。其方程依然源自牛顿力学。

$$m_i \ddot{R}_i = - \frac{\partial E_{DFT}}{\partial R_i}$$

其二则为 Car-Parrinello 分子动力学。它把电子波函数和原子坐标一起演化，不需要每步动力学演化都通过自洽计算得到原子受力，电子不是处于严格的基态。

Car-Parrinello 分子动力学的计算流程图如下图所示：

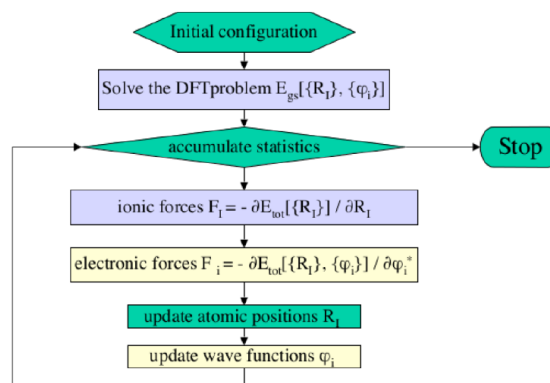


图 2: Car-Parrinello 分子动力学计算流程图

7 Question 7

证明高斯型轨道下双中心积分可以化简为单中心积分

因为 Gaussian 型函数具有加法特性,

$$e^{-\alpha_1 r_1^2} e^{-\alpha_2 r_2^2} = e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} r_{12}^2} e^{-(\alpha_1 + \alpha_2) r_p^2} \quad (4)$$

其中, r_{12} 是在两个中心 1,2 间的距离。

$$\begin{aligned} r_1 &= |r - R_1| \\ r_2 &= |r - R_2| \\ r_p &= \left| r - \frac{\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right| \\ r_{12} &= |R_1 - R_2| \end{aligned}$$

因此, 两中心积分可以约化为单中心积分, 这意味着所有的多中心积分都可以约化。

8 Question 8

中性原子势包含哪些项? 为什么中性原子势是短程的?

中性原子势定义为:

$$V^{NA}(r - R_I) \equiv V^{core}(r - R_I) + \int \frac{n_{at}(r' - R_I)}{|r - r'|} dr' \quad (5)$$

(1) V^{core} : 核与内层电子的有效势

V^{core} 包含:

1. 原子核的库仑吸引势

$$-\frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}$$

2. 冻结内层电子对外层电子的有效作用, 也称为“核心势”。在赝势与 PAW 方法中, 该项通常为已经软化后的有效势; 在全电子方法中, 则包含核库仑势与内层电子的 Hartree 与交换相关贡献。

因此 V^{core} 描述了“核 + 不参与成键的内层电子”对空间中电子所产生的全部静电作用。

(2) 中性原子电子密度的库仑势

第二项为中性原子的电子密度 n_{at} 所产生的 Hartree 势:

$$V_H^{at}(\mathbf{r}) = \int \frac{n_{at}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

这里的 n_{at} 通常是孤立原子的价电子密度, 有时也包含半芯态。该项的作用是补上价电子的库仑排斥, 从而使整个原子势成为“电中性”的背景势。

如果只有 V^{core} , 原子势将带正电; 加入 V_H^{at} 后, 核与电子的电荷相互抵消, 从而形成中性的原子势, 用作赝势和 PAW 的参考势。

为什么中性原子势是短程的？

中性原子势是局域赝势和参考电荷共同作用下的势场，在电中性的情况下把长程库伦相互作用的发散项相抵消。因为在截断半径之外总电荷为零，所以势场在截断半径之外也为零。因而中性原子势是短程的。

9 Question 9

写出原子轨道基组下的 Kohn-Sham 方程，详细说明其中每一项的物理意义

Kohn-Sham Equation

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left(V^{core}(r - R_I) + \sum_l V^{NL}(r - R_I)P_l \right) + \sum_I \int \frac{n_{at}(r' - R_I)}{|r - r'|} dr' + U_{cl}^\delta(r) + \hat{V}_{xc}(r) \right] \Phi_i^{KS}(r) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(r) \quad (6)$$

(1) 动能算符 $-\frac{1}{2}\nabla^2$

表示价电子的量子动能，是 Kohn-Sham 单电子哈密顿量的基本组成部分，对所有电子均相同，对应自由粒子的拉普拉斯算符。

(2) $V^{core}(r - R_I)$: 核与冻结内层电子的势

该项包含原子核的库仑吸引势与内层电子的有效屏蔽作用。在赝势方法中，此势已被软化；在全电子方法中，则包含核库仑项以及核心电子的 Hartree 与交换相关贡献。

(3) $V^{NL}(r - R_I)P_l$: 非局域赝势项

非局域赝势通过投影算符 P_l 实现轨道角动量依赖的修正，用以再现价电子在不同角动量通道中的散射特征，是赝势构造中不可缺少的部分。

(4) $\int \frac{n_{at}(r' - R_I)}{|r - r'|} dr'$: 中性原子电子库仑势

n_{at} 为孤立原子的电子密度，其产生的库仑势用于与核势配合，构成中性原子势，使原子整体电中性，是赝势与 PAW 构造的参考背景势。

(5) $U_{cl}^\delta(r)$: 补偿电荷项 (PAW/USPP)

在 PAW 或超软赝势中使用，用以修正平面波不能充分描述原子心附近电荷的误差，实现总能与力的严格可微性，并保持电荷守恒性质。

(6) $\hat{V}_{xc}(r)$: 交换相关势

由密度泛函中的交换相关能量函数导出，是决定电子结构与自旋极化性质的重要项，反映电子多体相互作用的有效场。

10 Question 10

列出课题组常用的第一性原理计算模拟软件，简单说明其理论方法和主要功能等特性

1. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)

基于密度泛函理论，采用平面波基组与 PAW 方法。支持 LDA/GGA/meta-GGA、DFT+U、杂化泛函以及 GW、RPA 等高级方法。主要功能包括结构优化、能带与态密度、声子、分子动力学、表面吸附、缺陷、扩散以及过渡态搜索等，是固体材料研究中最成熟与广泛使用的平面波软件。

2. Quantum ESPRESSO

基于平面波与赝势 (USPP/PAW/NC)，完全开源。实现 DFT、DFPT、NEB、AIMD、Wannier 化等工具。适用于周期体系的能量、力、声子谱、电子-声子耦合以及介电与光学性质计算，是高性能并行环境下常用的开源第一性原理平台。

3. ABINIT

采用平面波与赝势框架，支持 LDA/GGA/meta-GGA、DFT+U、PAW、GW 与 BSE。其优势在于激发态电子结构、光谱以及声子、热力学性质的统一处理框架，适合研究半导体与绝缘体的高级电子结构与光学响应。

4. LAMMPS (结合第一性原理势)

虽为经典分子动力学软件，但常与机器学习势 (如 DP、GAP、SNAP、MTP) 结合，实现具有第一性原理精度的大规模动力学模拟。适用于缺陷演化、辐照损伤、热输运以及大体系结构弛豫等多尺度材料问题。

5. WIEN2k

基于全势 LAPW+lo 方法，是严格的全电子计算程序。无需赝势，直接处理价电子与芯电子，适合高精度能带、磁性、电荷密度、微观电子结构以及强关联体系研究，是固体能带理论中精度最高的方案之一。

11 Question 11

附加题：写出 STO 基组和 GTO 基组的表达式，列举它们的优缺点。

11.1 STO 基组

$$\frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

以 $e^{-\zeta r}$ 趋于零，作为基函数更符合实际。不过计算算法复杂，计算量大。

11.2 GTO 基组

$$\left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(4\alpha)^{n+1/2}}{(2n-1)!!} \right]^{1/2} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

以 $e^{-\alpha r^2}$ 趋于零, 作为基函数不符合实际。可以直接解析计算多中心积分, 算法简单计算量小。