

表面界面的第一性原理计算

-- 理论物理与实验物理的桥梁

Wei Ji (季威)

中国人民大学物理学系

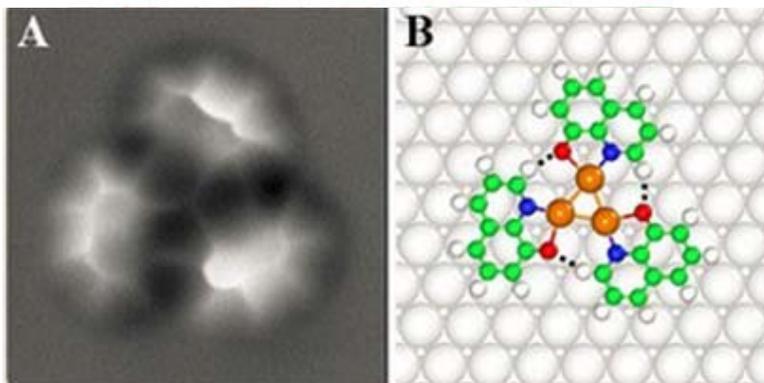
办公室：理工楼811

电话：62515597

电子邮箱：wji@ruc.edu.cn

研究组主页：<http://sim.phys.ruc.edu.cn>

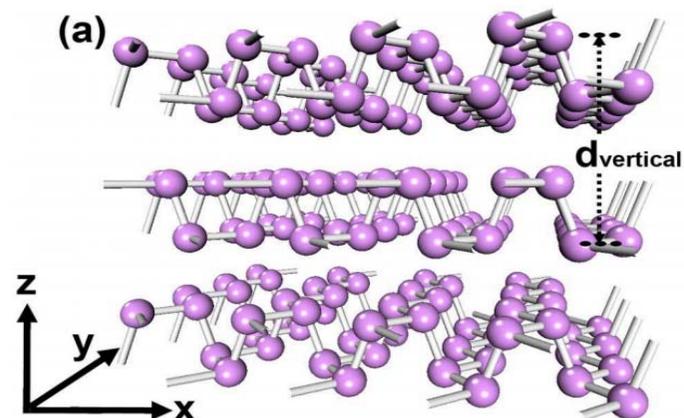
表面界面物理化学
Physics and Chemistry at
Surfaces and Interfaces



Surfaces and Interfaces are the bridges connecting the nano-world and the real-world. We are interested in various surface phenomena that were observed in experiments using STM, q-plus AFM, and HR-TEM.

[Continue Reading »](#)

新兴电子材料和器件
Emerging Electronic Materials
and Devices

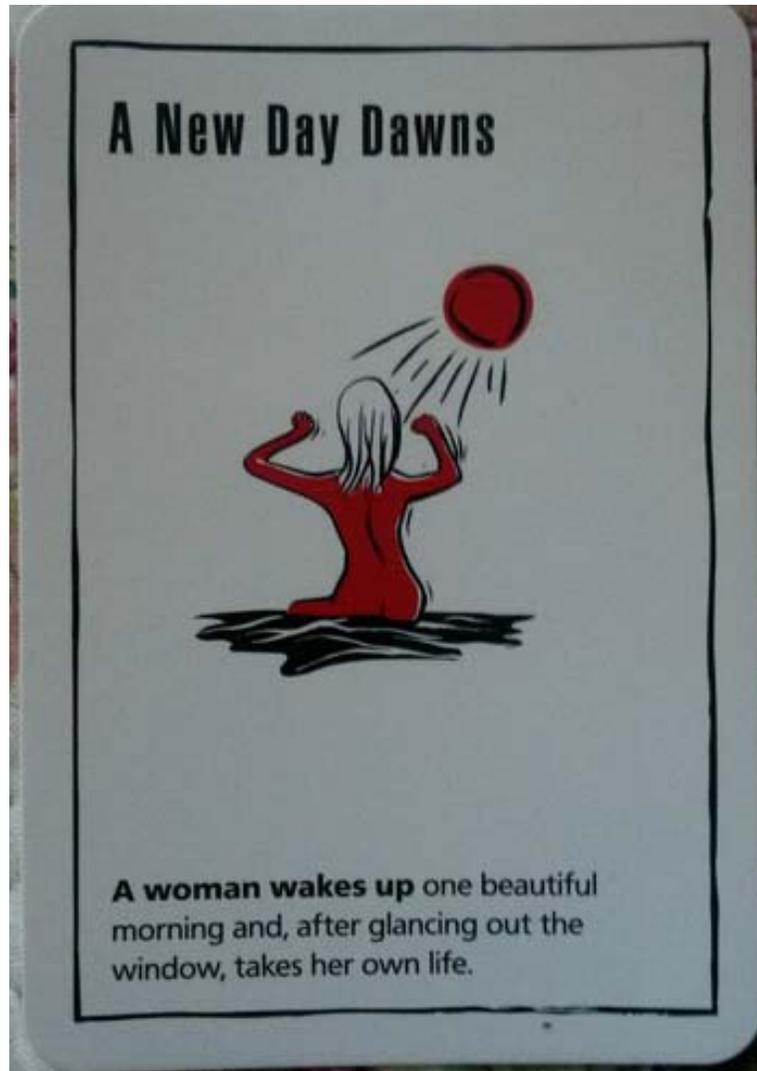


Emergent electronic materials is one the key research fields of electronics. We focus on the research or emerging electronic materials and devices, such as graphene, MoS₂, and molecules using DFT and NEGF.

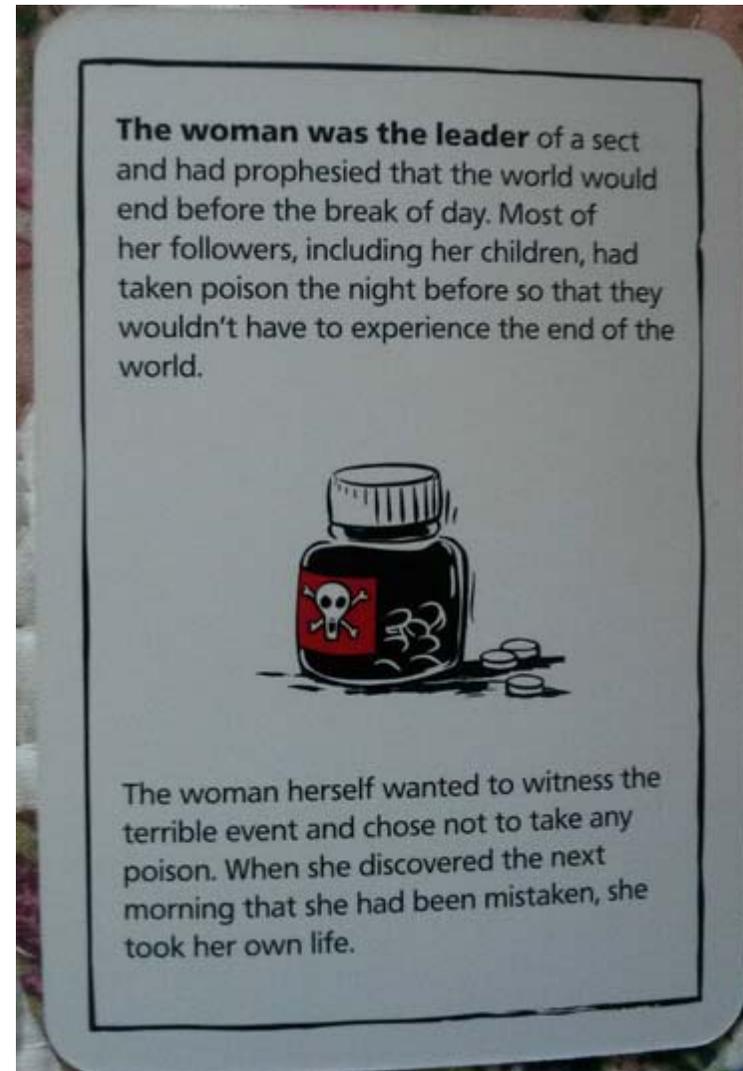
[Continue Reading »](#)

Surface & Interface Modeling (SIM)
<http://sim.phys.ruc.edu.cn>

Black stories!



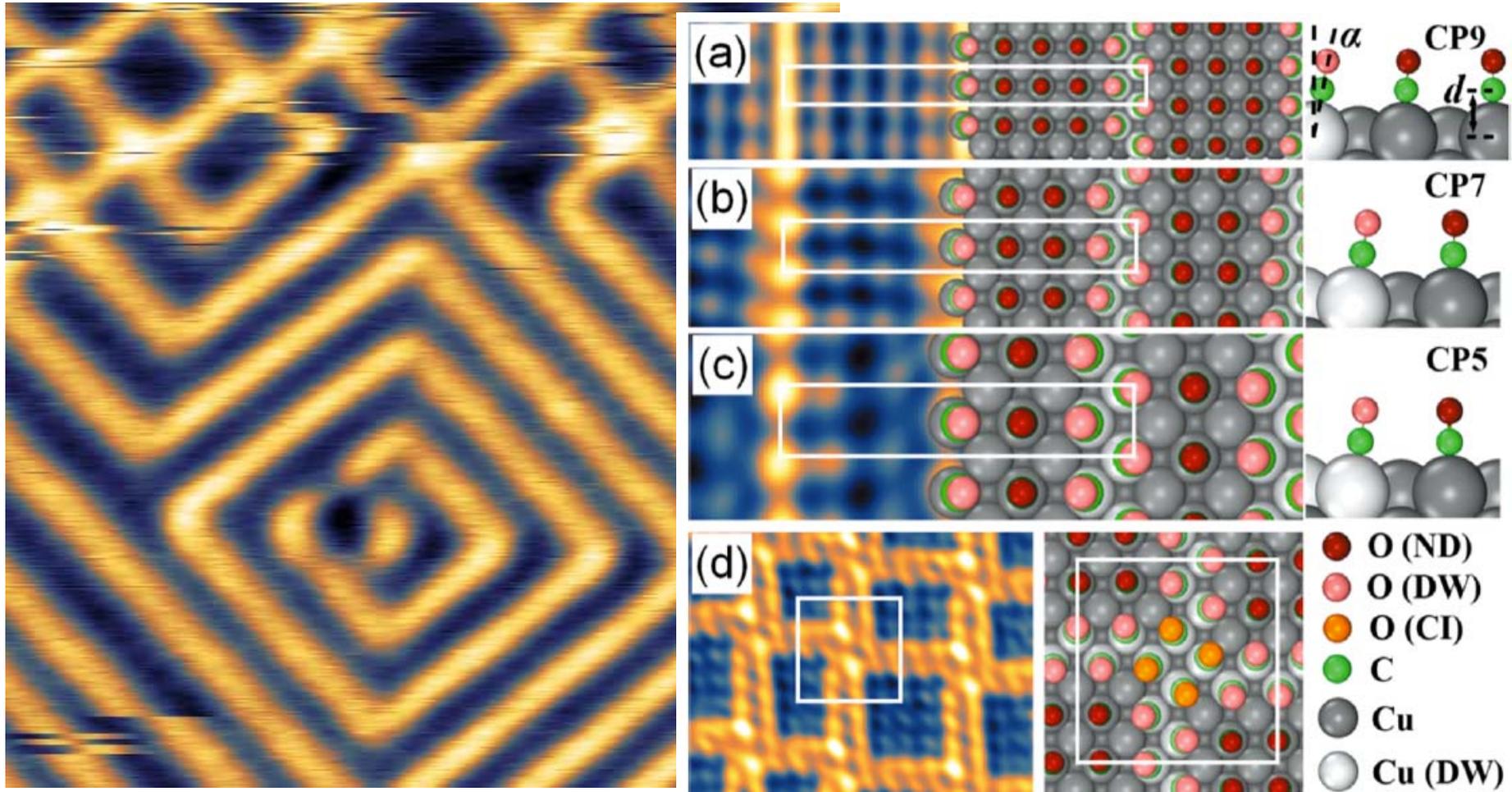
2014/12/2



PKU · Beijing · Fall, 2014

3

A black story of Surface Science

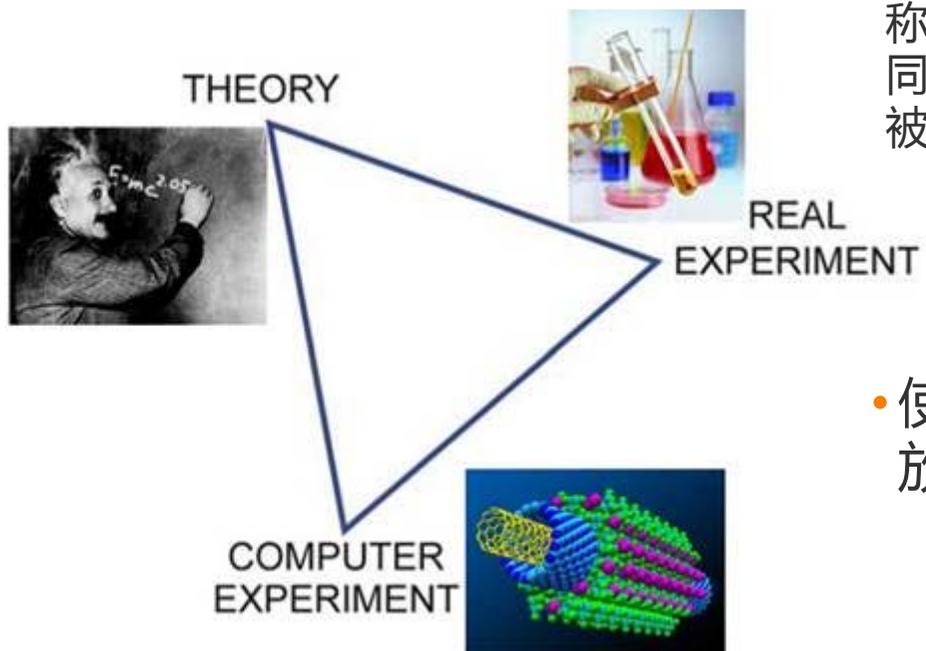


Coverage evolution of CO adsorbed on Cu(100)

– a deeper insight given by ab initio calculations – surface confinement

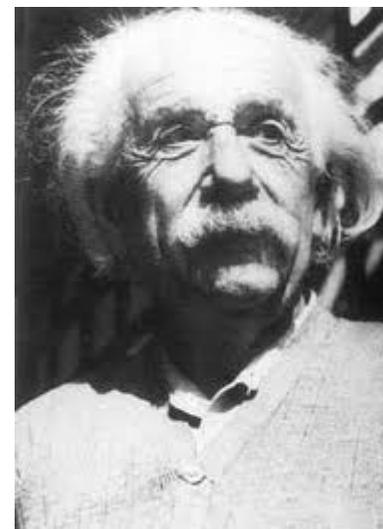
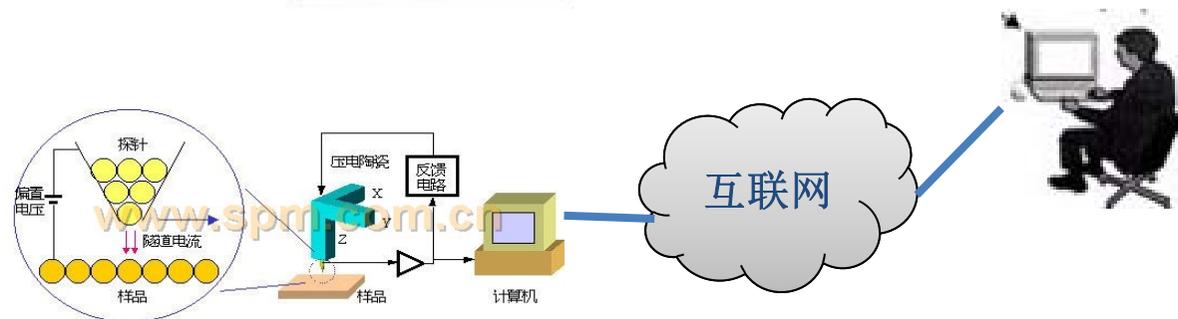
Calculation can tell you what those expensive machines cannot

三足鼎立



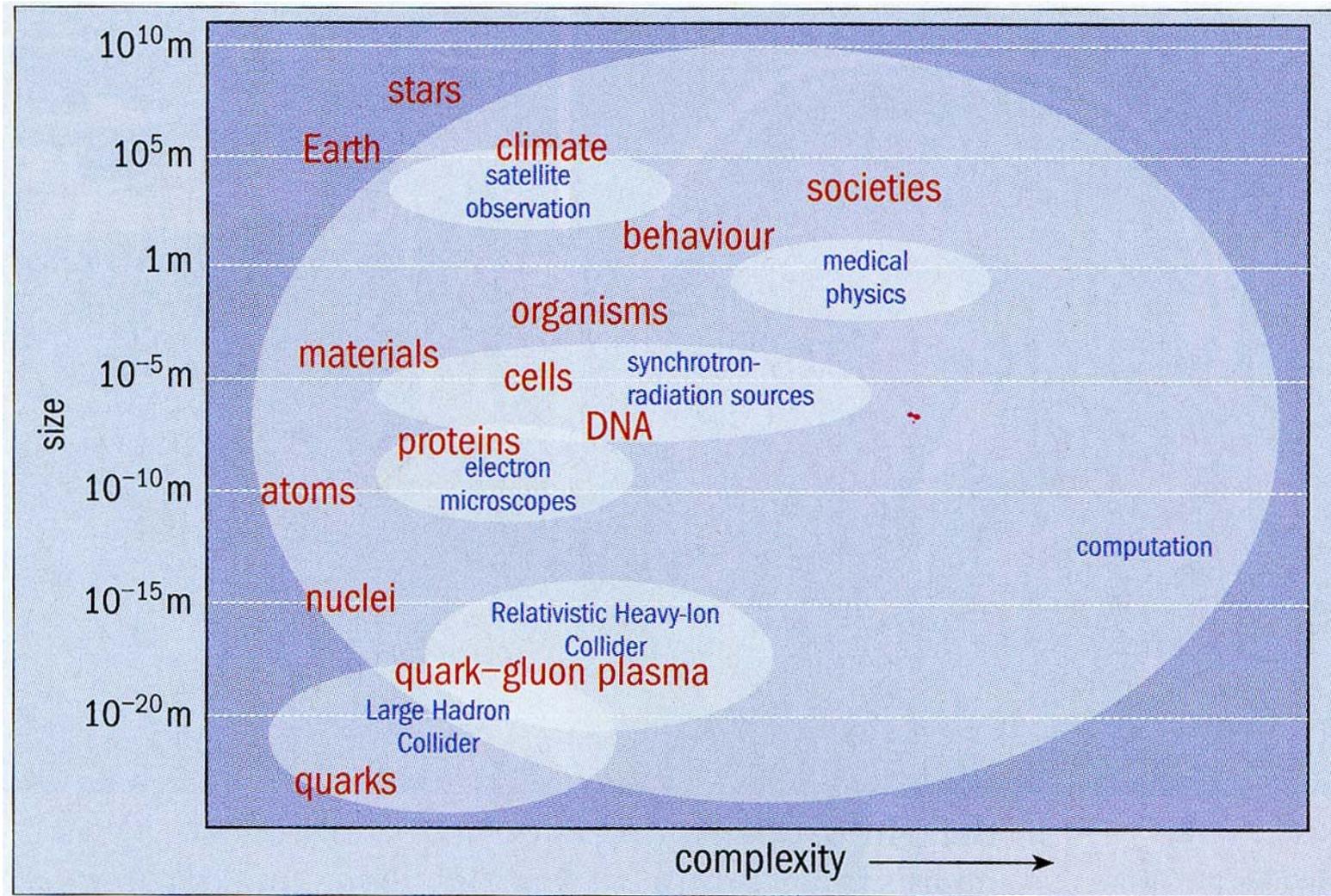
- 在某种意义上说计算物理学的研究方法以及研究风格更接近于实验科学，因此，有个把其成为“**数值实验**”是颇有根据的；有的则干脆的称为“**用计算机做实验**”（←my favorite）；同时它又是用计算机武装起来的理论物理，也被成为“**实验的理论物理**”。

- 使得理论研究从解析推理的束缚下解放出来←顶不再是理论物理学家的特征



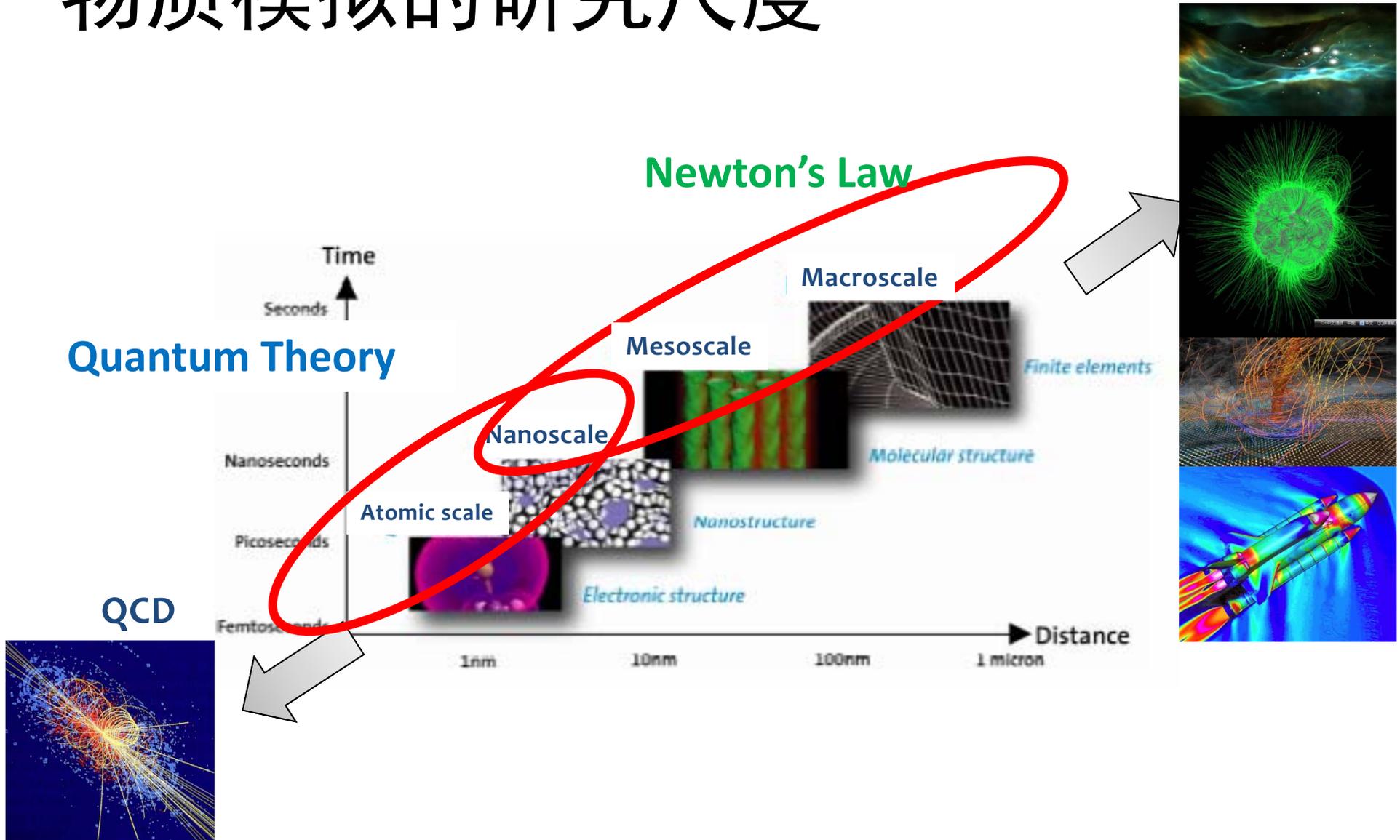
- 使实验物理的研究手段得到了根本改革←在家做实验的实验物理学家

计算科学可以涉及的问题



《*Physics World*》

物质模拟的研究尺度





EDITORIAL

Quantum description of transport phenomena: Recent progress

Exactly 67 years after the invention of transistor, here we are at the east campus of Renmin University of China in Beijing enjoying a beautiful November afternoon. Almost every student walking by is busy tapping some hand held device. In a modern city like Beijing, probably every person has a computer, a pad, a smartphone or some electronic gadget each containing billions of transistors. The materials of building transistors have evolved from a piece of germanium, plastic and gold in 1947 to today's silicon, high-k oxide and copper, and will inevitably move forward to a "post-silicon" era by emerging electronic materials. The information carrier, originally electric charge, now includes spin, possibly "valley", and perhaps other more exotic quantum degrees of freedom by the on-going effort of physicists. Profit from nanofab-

¹Departm

²Key La

⁴Centre fo

› Devices,

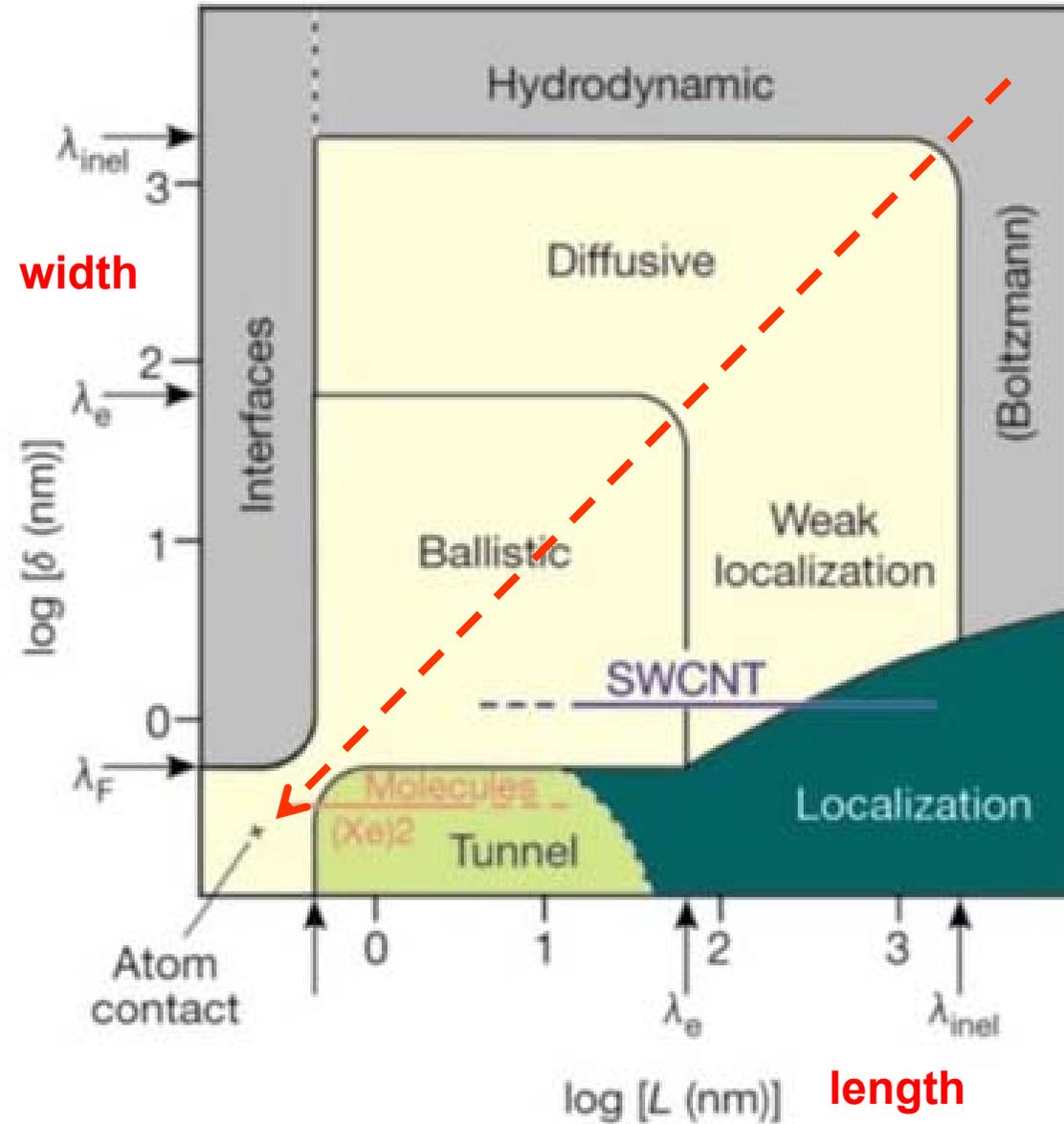
› iversity,

› H3A 2T8

New physics can arise as the linear device sizes become smaller and smaller.



Nano-electronics



How small are transistors now ?

1960 : $L \approx 10 \mu m$

2000 : $L \approx 0.1 \mu m$

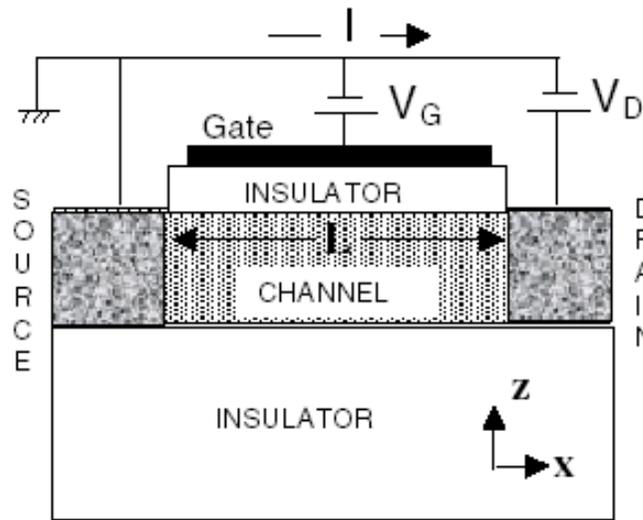
2003 : $L \approx 0.06 \mu m$

About 300 atoms long!

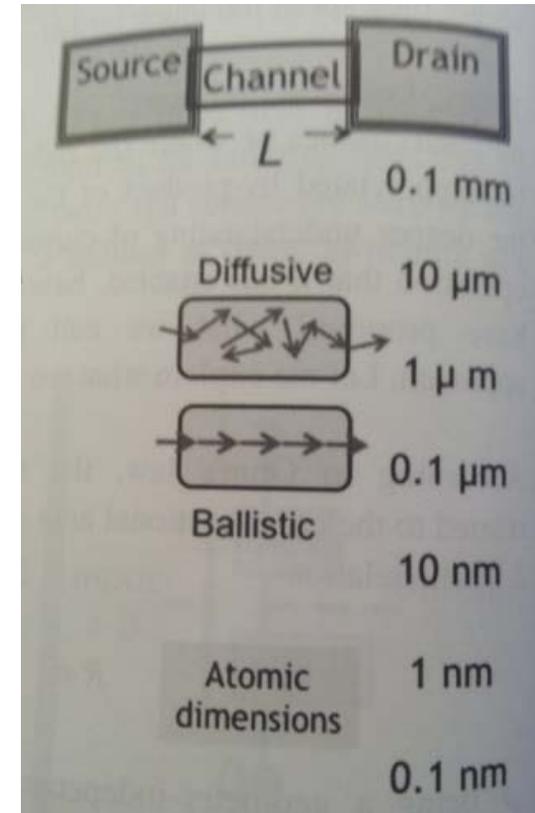
Now: 7 nm (30 atoms!)

Q: how do we describe current flow in such small systems?

Field Effect Transistor (FET)



$$\begin{pmatrix} I_D \\ I_S \\ I_G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Device} \\ \text{parameters} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_D \\ V_S \\ V_G \end{pmatrix}$$



- **Nano-scale Modeling**
 - Process modeling tools for the development of novel nanostructure devices (nanowires, carbon nanotubes, quantum dots, molecular electronics)
 - Device modeling tools for analysis of nanoscale device operation (quantum transport, resonant tunneling, spintronics, contact effects)
- **Front-end Process Modeling for Nanometer Structures**
 - Diffusion/activation/damage models and parameters including low thermal budget processes in Si-based substrate, i.e., Si, SiGe:C (incl. strain), SOI, and ultra-thin body devices
 - Characterization tools/methodologies for these ultra shallow geometries/ junctions and low dopant levels
 - Modeling hierarchy from atomistic to continuum for dopants and defects in bulk and at interfaces
- **Ultimate Nanoscale CMOS Simulation Capability**
 - Methods and algorithms that contribute to prediction of CMOS limits
 - Quantum based simulators
 - Models and analysis to enable design and evaluation of devices and architectures beyond traditional planar CMOS
 - Phenomenological gate stack models for ultra-thin dielectrics
 - Models for device impact of statistical fluctuations in structures and dopant distributions
- **Modeling of Processing and Electrical Properties of New Material**
 - Computational materials science tools to understand materials properties and operating behavior for new materials for gate stacks, predictive modeling of dielectric constant, bulk polarization charge, surface states, breakdown, leakage currents and structure, tunneling from process/materials and structure conditions
- **Compact Modeling including More Physical Models**
 - Computer-efficient inclusion of influences of statistics (incl. correlations) before process freeze, quantum/ballistic transport, etc.
- **Frequency Circuit Modeling for 5–40 GHz Applications**
 - Efficient extraction and simulation of full-chip interconnect delay
 - High frequency circuit models including non-quasi-static, substrate noise and parasitic coupling
- **Optoelectronics Modeling**
 - Coupling between electrical and optical systems, optical interconnect models, semiconductor laser modeling
 - Physical design tools for integrated electrical/optical systems

In science, atomistic modeling is gaining importance:

Atomic scale modeling R&D expenditure will grow relatively much faster than expenditures for experimental research

**Atomistic modeling (AM):
A wave on top of the
nanotechnology wave**

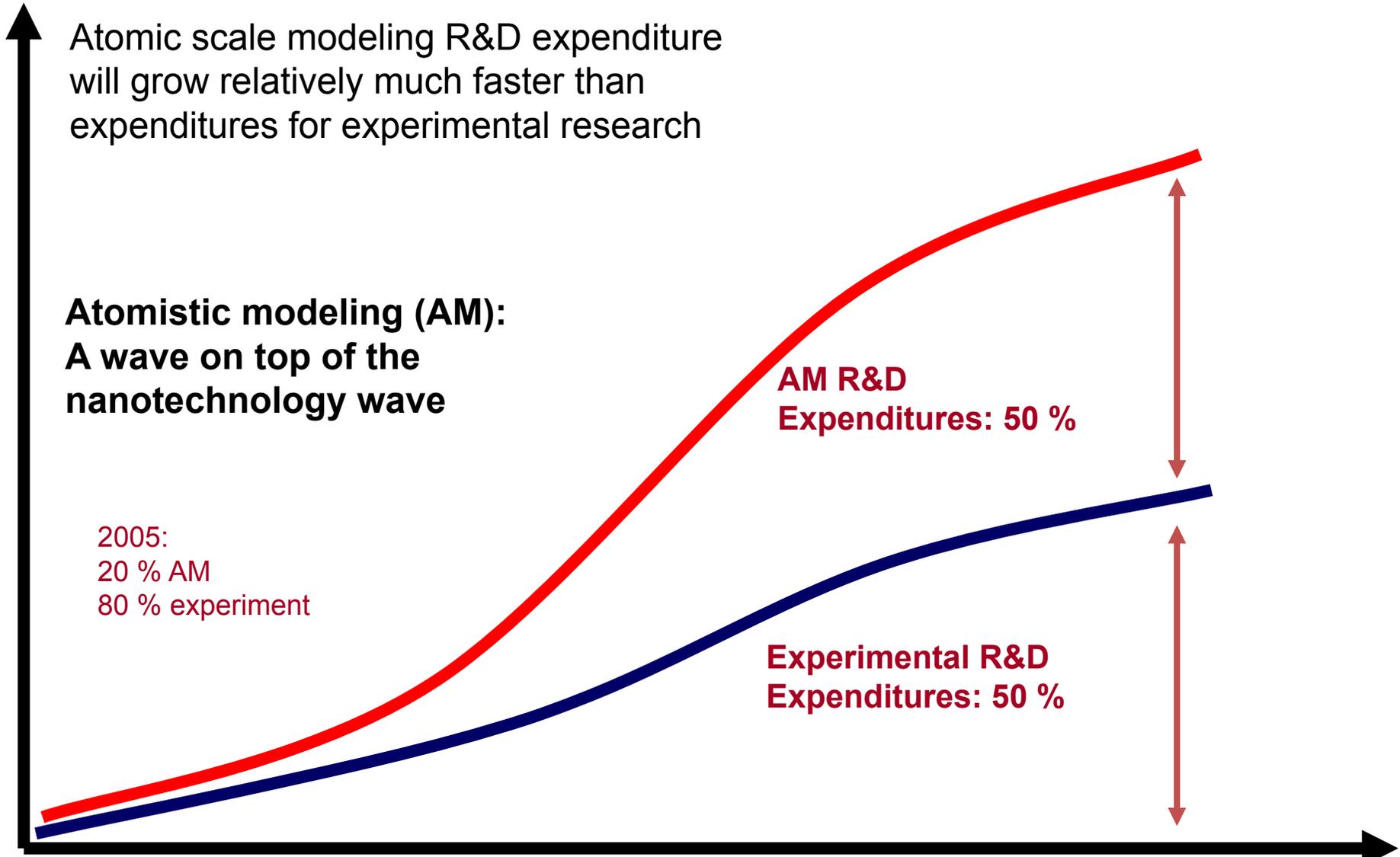
2005:
20 % AM
80 % experiment

**AM R&D
Expenditures: 50 %**

**Experimental R&D
Expenditures: 50 %**

2005

2035



多粒子系统的薛定谔方程

描述微观世界最基本的方程：薛定谔方程

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R)$$

不含时、非相对论的薛定谔方程。其中 r 是表示所有电子坐标的集合 $\{r_i\}$ ($i=1,2,\dots,N_e$ N_e 是电子数), R 表示所有原子核坐标的集合 $\{R_j\}$ ($j=1,2,\dots,N_N$ N_N 是原子核数)。

第一性原理计算：通过解Schrödinger (or Dirac) 量子力学方程，求解材料的各种性质。

Material properties

$$\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\} \rightarrow P = P(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$$

is a function of atom type and position.

$$\mu = 1, \dots, 10^{23}$$

$$Z_\mu = 1, \dots, 94$$

$$\vec{R}_\mu \in \mathcal{R}^3$$

Infinite degree of freedom !

Energy Function

$$E = E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$$

Ground States

$$E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\}_0) = \min E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$$

Low Excitation States

$$E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\}_L) < E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\}_0) + \Delta$$

Motion of Atoms - Newton's Law

$$\frac{d^2 \vec{R}_\mu}{dt^2} = - \frac{1}{M_\mu} \frac{\partial E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})}{\partial \vec{R}_\mu}$$

Atomic motion $dt = 10^{-15}$ second versus

Material life = $3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 100 = 3 \times 10^9$ seconds

Infinite time span !

Challenges

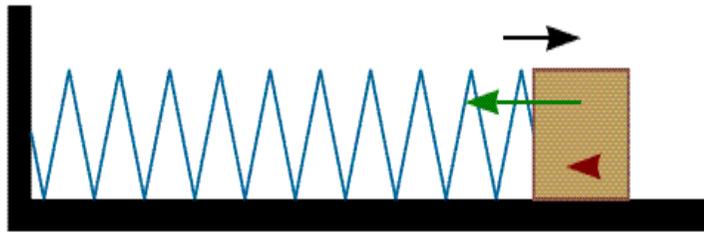
Precise and explicit energy function $E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$?

Minimize $E(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$ over infinite degree of freedom ?

Integrate the motion of atoms over infinite time span ?

Expressions of specified properties $P = P(\{Z_\mu, \vec{R}_\mu\})$?

Quantum fluctuation

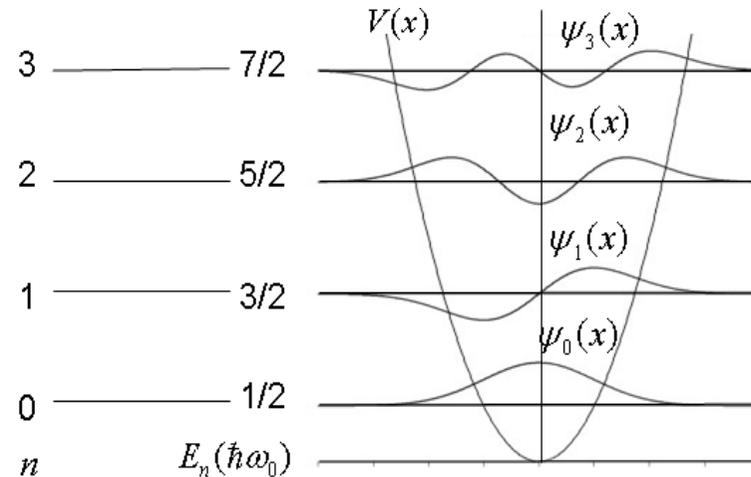


$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$$

$$E = 0 \text{ when } p_x = 0 \quad x = 0$$

Classical

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

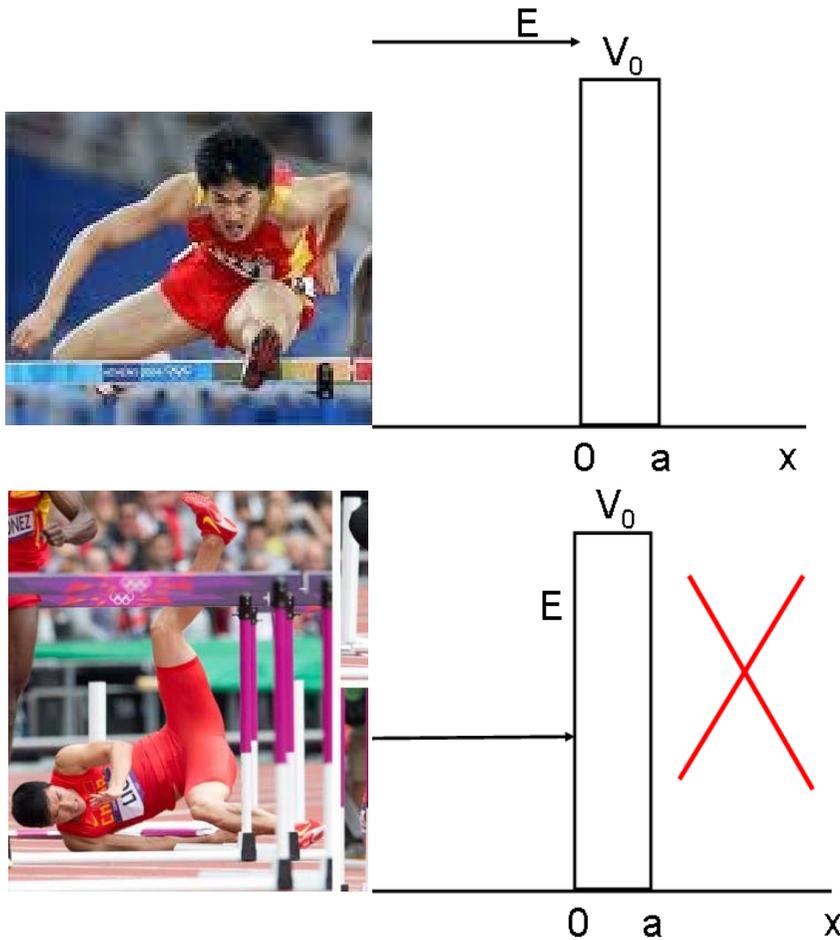


$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

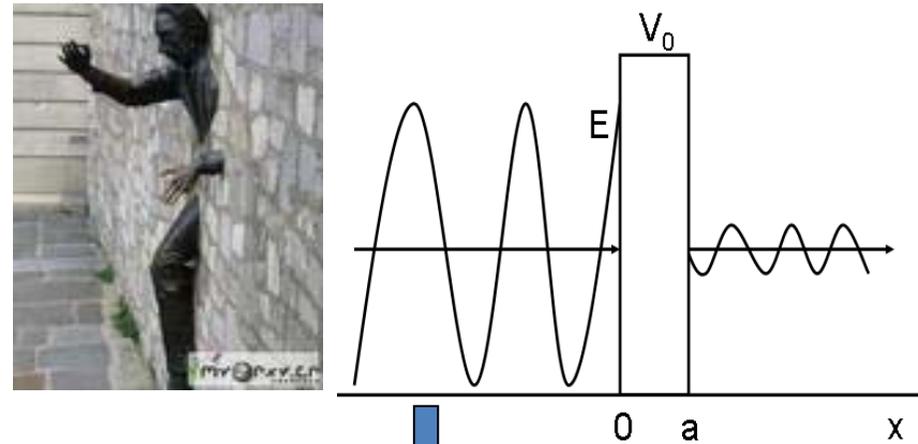
$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} \exp\left[-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2\right] \quad (\alpha = \sqrt{m\omega_0 / \hbar})$$

Quantum

Quantum tunneling



Classical



$$T = \left[1 + \frac{1}{\frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} sh^2 ka \right]^{-1}$$

$$k = \sqrt{2m(V_0 - E) / \hbar^2}$$

Quantum

Early Optimistic Prediction

P.A.M.Dirac 1928:

Quantum mechanics will make chemistry merely a branch of computation mathematics.

多粒子系统的薛定谔方程

描述微观世界最基本的方程：薛定谔方程

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R)$$

不含时、非相对论的薛定谔方程。其中 r 是表示所有电子坐标的集合 $\{r_i\}$ ($i=1,2,\dots,N_e$ N_e 是电子数), R 表示所有原子核坐标的集合 $\{R_j\}$ ($j=1,2,\dots,N_N$ N_N 是原子核数)。

如不考虑其他的外场, H 可以写成:

$$H = H_e + H_N + H_{e-N}$$

描述电子 描述核 描述核-电子
相互作用

具体各项的含义

电子项:

$$H_e(r) = T_e(r) + V_e(r) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|}$$

核项:

$$H_N(R) = T_N(R) + V_N(R) = -\sum_{j=1} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{R_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|R_j - R_{j'}|}$$

核-电子相互作用项:

$$H_{e-N}(r, R) = -\sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}$$

计算量巨大，如何进一步减小计算量？

电子运动与原子运动的分离

$$H_{e-N}(r, R) = - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}$$

仅有核—电子相互作用项中同时是 r, R 的函数，那么该项可否直接忽略呢？

不可以！！！因为跟其他的相互作用在一个数量级上

退而求其次→将核和电子的运动分开考虑，可行否？

核和电子的响应

基本问题:

电子运动可否响应核运动、核运动可否响应电子运动?

考虑核与电子的质量:

电子: m_e 核: $\sim 3000 \cdot N \cdot m_e$ (N是原子序数)

考虑他们的特征振动频率 $f \sim \sqrt{1/m}$

电子: 1 核: $1/(54.77 \cdot N^{1/2})$

响应所需时间:

电子: 1

核: $54.77 \cdot N^{1/2} \sim 173.2$ (N=10) 486.8 (N=79)

绝热近似

- 因为核和电子质量的巨大差异→

电子处于高速运动中、而原子核只是在他们的平衡位置附近振动

电子能绝热于核的运动、而原子核只能缓慢地跟上电子分布的变化

考虑电子运动时，原子核是处在他们的瞬时位置上

考虑原子核运动时，则不考虑电子在空间的具体分布

这就是M.Born和J.E. Oppenheimer提出的绝热近似(Adiabatic Approximation)也称玻恩-奥本海默近似(Born-Oppenheimer Approximation)

考虑核运动某一个瞬间的电子行为

某一个瞬间-->核相对静止, $T_N(R) = 0$

$$H(r, R) = V_N(R) + T_e(r) + V_e(r) + V_{e-N}(r, R)$$

薛定谔方程可以写成：

$$H(r, R)\Psi(r, R) = E(R)\Psi(r, R)$$

其中，总能（电子+核） $E(R) = V_N(R) + E^{el}(R)$

因为相对静止，R其实为一不变参数

移除R指标后的薛定谔方程

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \right] \Psi(r) = E^{el}(r) \Psi(r)$$

其中，电子--离子相互作用势 $V(r) = -\sum_j \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}$

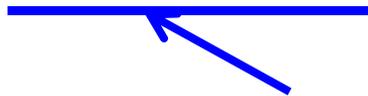
成功的把R剔除，使薛定谔方程形式上只包含r，☺

绝热近似小结

由电子和核组成的体系的理论处理通常考虑核的大质量效应而把它们耦合分开。**绝热近似**就是基于这样的直觉：电子可以跟着核运动，当核位移时，电子波函数是平滑变化的。

绝热近似可以将相互作用的电子和核的问题简化为两个不同的问题：在静止核的场中的相互作用电子动力学问题和相互作用核(离子)的动力学问题。

电子和核的运动是可以去耦合的。在最低级近似下，可以把体系视为“量子的”电子和“经典的”核所组成。



结构弛豫过程由牛顿力学支配

密度泛函的早期尝试

- 密度泛函理论可以上溯到由Thomas和Fermi在1920年代发展的Thomas-Fermi模型。他们将一个原子的动能表示成电子密度的泛函，并加上原子核-电子和电子-电子相互作用（两种作用都可以通过电子密度来表达）的经典表达来计算原子的能量。
- Thomas-Fermi模型是很重要的第一步，但是由于没有考虑Hartree-Fock理论指出的原子交换能，Thomas-Fermi方程的精度受到限制。1928年Dirac在该模型基础上增加了一个交换能泛函项。
- 然而，在大多数应用中Thomas-Fermi-Dirac理论表现得**非常不够准确**。其中最大的误差来自动能的表示，然后是交换能中的误差，以及对电子相关作用的完全忽略。

Cautious Conclusion

F. Seitz, 1940:

To calculate the cohesive energy of all elemental crystals from the first principles is a difficult task, which may not be furnished forever.

Theorems of Density Functional Theory (DFT)

P. Hohenberg and W. Kohn, PR **136**, B864 (1964)

Theorem 1. For an arbitrary non-uniform electron system, all ground state properties are uniquely determined by its electron density, e.g., its total energy could be expressed as an unique functional of electron density, i.e.,

$$E = E(\{\rho(\vec{r})\})$$

Proof: if there are two systems, $H = T + U + V$, and $H' = T + U + V'$ with different ground state wavefunction ψ and ψ' , but the same ground state electron density $\rho(\vec{r})$. So

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E' + \int d\vec{r} (V - V') \rho$$

We have also

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = E + \int d\vec{r} (V' - V) \rho$$

Add them together

$$E + E' < E' + E$$

Hohenberg-Kohn定理的提出

- 单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的，建立于H-K定理上的密度泛函理论不但给出了**将多体问题简化成单电子问题的理论基础**，同时也成为**分子和固体的电子结构和总能计算的有力工具**，因此密度泛函理论是**多粒子系统理论基态研究的重要方法**。
- 密度泛函理论(density functional theory, DFT)的基本思想：原子、分子和固体的基态物理性质可以用**粒子密度函数**来描述。这一思想源于H. Thomas和E. Fermi 在1927年的工作。

H-K定理

基于Thomas-Fermi的工作，P. Hohenberg 和W. Kohn基于非均与电子气理论基础给出了两个基本定理：

- 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函数 $\rho(r)$ 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 $\rho(r)$ 取极小值，并等于基态能量。
- 证明：略。定理一：利用变分原理，由反证法得到。
定理二：见下页

定理二证明

对于给定的 $v(r)$, 能量泛函 $E[\rho]$ 定义为

$$E[\rho] = \int dr v(r)\rho(r) + \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

再定义一个未知的、与外场无关的泛函 $F[\rho]$:

$$F[\rho] \equiv \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle, \text{ 仅仅少包含外场贡献}$$

对于 Φ' :

$$E_G[\Phi'] = E_G[\rho'] = F[\rho'] + \int dr v'(r)\rho'(r)$$

$$> E_G[\Phi] = F[\rho] + \int dr v'(r)\rho'(r) = E_G[\rho]$$

如果得到了基态密度函数, 那么也就确定了能量泛函的极小值, 并且这个极小值等于基态的能量 $E_G[\rho]$ 。

无相互作用的泛函F[ρ]

$$F[\rho] \equiv \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$
$$= T[\rho] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho]$$

分别为无相互作用粒子模型的动能项、库仑排斥项和交换关联项 $E_{xc}[\rho]$ 。交换关联项代表了所有未包含在无相互作用粒子模型中的相互作用项，包含了全部相互作用的复杂性。 $E_{xc}[\rho]$ 也是 ρ 的泛函，仍然是未知的。

悬而未决的问题

- H-K定理说明了粒子数密度函数是确定多粒子系统基态物理性质的基本变量以及能量泛函对粒子数密度函数的变分是确定系统基态的途径，但仍然存在下面三个问题：
 - (1)、如何确定粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$
 - (2)、如何确定动能泛函 $T[\rho]$
 - (3)、如何确定交换关联能 $E_{xc}[\rho]$ 。

其中第一和第二个问题，有Kohn和L.J. Sham（沈吕九）提出的方法解决，并得到了Kohn-Sham方程，第三个问题主要通过基于局域密度近似(local density approximation, LDA)的各种近似方法解决。

$T[\rho(r)]$ 的求解

求解有相互作用粒子动能一无所知，所以Kohn和Sham提出：

假定动能泛函 $T[\rho(r)]$ 可用一个已知的无相互作用粒子的动能泛函($T_s[\rho]$)来代替，它具有与相互作用系统同样的密度函数，这总可以满足。只需把 T 和 T_s 的差别中无法转换的复杂部分归入 $E_{xc}[\rho(r)]$ ，虽然其仍是未知的。

再用 N 个单电子波函数 $\varphi_i(r)$ 构成密度函数 $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$

$$\text{这样： } T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(r) (-\nabla^2) \varphi_i(r)$$

$$\text{于是可得： } \{-\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)]\} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r)$$

$$\text{其中： } V_{KS}[\rho(r)] \equiv v(r) + V_c[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

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

Kohn-Sham方程 (PR 140 A1133(1965))

$$\left\{ -\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)] \right\} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

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

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

对于单粒子波函数 φ_i 也得到了与Hartree-Fock方程类似的单电子方程，即Kohn-Sham方程。不同的是 V_{eff} 在这里成为了 V_{KS} 。

$\rho(r) = \sum_{i=1}^N n_i |\varphi_i(r)|^2$ ，其中 n_i 为态密度，根据费米统计， $T = 0$ 极限下：

$E_i < \mu, n_i = 1; E_i > \mu, n_i = 0$ 。因此 E_i 可以解释为单粒子能量

Kohn-Sham方程特点

- 核心：无相互作用粒子模型代替有相互作用粒子哈密顿量中的相应项，而将有相互作用粒子的全部复杂性归入交换关联相互作用泛函，给出了形式非常简单的单电子方程：

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

- 与H-F方程相比，密度泛函理论导出的单电子Kohn-Sham方程的描述是严格的，因为多粒子系统相互作用的全部复杂性仍然包含在交换关联能 $E_{xc}[\rho]$ 中。
- 遗憾的是 $E_{xc}[\rho]$ 的具体形式仍然是未知的！

交换关联泛函

$$V_{KS}[\rho(r)] \equiv v(r) + V_c[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

- 交换关联泛函的优劣是DFT计算准确性的关键
- 其他的部分，单粒子动能、外场（晶体周期势场、原子势场）--电子相互作用、电子—电子库伦相互作用等都是严格的，仅交换关联泛函是未知的
（ $E_{xc}[\rho]$ —交换关联能, $V_{xc}[\rho]$ —交换关联势）
- 发展新的交换关联泛函形式是密度泛函理论发展最活跃的领域
- 实际计算中需要根据计算物理量的需求选取合适的泛函。有时，需要采用不同的泛函分别进行计算，验证计算的可靠性

交换关联泛函

- 交换关联泛函包含三部分：动能修正项、交换相互作用项、关联相互作用项。
一般说来密度函数 $\rho(r)$ 是与交换关联势 $V_{xc}[\rho(r)]$ 有关的，因此，交换关联势实际是非局域的，要精确表述非常困难。

在具体计算中，Kohn和Sham提出了交换关联泛函的**局域密度近似**。这一近似是一个简单而行之有效的近似：在局域密度近似中，可利用**均匀电子气**密度函数 $\rho(r)$ 来得到非均与电子气的交换关联泛函。

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

$E[\rho]$ 这里是 ρ 的泛函，应该写成 $E_{xc}[\rho(r)]$ ，取决于 $\rho(r)$ 和 $r(r)$

也就是说对于某一点 r_0 ，所对应的 $E_{xc}[\rho(r)]$ 与所有的 r_i 处的 ρ_i 有关 ← 求解困难巨大！

近似解？：

- 假设对于某一点 r_0 处所对应的 $E_{xc}[\rho(r_0)]$ 只与该点处的 ρ_0 有关。
- 想办法求出 r_0 处的电荷密度。

有：
$$E_{xc}[\rho] \doteq \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$
 缓变或高密度情况下

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ (交换关联能密度) 是 $\rho(r)$ 的函数，相对容易求解！

近似：
$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(r_0, \rho(r)) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r_0))$$

$E_{xc}[\rho(r_0)]$ 等于中性背景下，密度为 $\rho(r_0)$ 的均匀电子气的每个粒子的局域交换关联能

求解均匀电子气的交换关联能密度

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r)) =$$

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(r)) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho(r))$$

对于均匀电子气的交换部分：

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho] = C\rho^{1/3} \quad C = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3}$$

对于关联项（非强关联）：通常采用均匀电子气的QMC模拟得到其关联形式，例如Ceperley-Alder, PRL 45, 566(1980)

定义电子半径(**Wigner-Seitz radius**)来表征多体系统中的电荷密度，见(PRB 23,5048(1981)).

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{1/3}$$

$$\varepsilon_x^{\text{LDA-CA}}(r_s) = -0.9164 / r_s$$

$$\varepsilon_c^{\text{LDA-CA}}(r_s) = \begin{cases} -0.2846 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232r_s + 0.0040r_s \ln r_s & r_s \leq 1 \end{cases}$$

LDA的计算结果

- 对于简单金属和半导体晶体，LDA的计算结果比较准确可靠，对于一些基态基本性质，如晶格常数等，误差在1%左右。
- 对于有长程关联的体系，LDA无法给出满意的结果，因为他是一个局域近似理论，例如超导库伯对等。
- 对于有较大电荷密度变化梯度的体系，LDA也无法给出满意的结果，因为在LDA中，这种变化梯度没有考虑。例如有机分子、过渡金属氧化物等。
- LDA只适用于晶体的基态物理特性；对于d电子能带和一些半导体的禁带宽度的计算存在比较大的偏差。
- 是否可以有所改进？

广义梯度近似

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}(r_0, \rho(r)) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r_0), \nabla \rho(r_0))$$

对于有较大电荷密度变化梯度的体系，有些时候可以给出比LDA好的结果。

本质上还是个局域泛函，仍然没有考虑长程关联，不解决根本问题。

对于能隙：有所改进，但无法克服根本缺陷。

对磁性体系有较大改进：例如GGA给出Fe的基态是FM、BCC而LDA给出的是NM、FCC

GGA以外？

- Meta-GGA
- Hybrid Functional
- GW & Self-Energy Correction
- Self-Interaction Correction
- LDA+U
- LDA+DMFT...

Total energies of atoms are $\sim 10^3$ eV \Rightarrow error of 1 eV is 0.1% accuracy.
DFT-LDA most accurate when comparing energy **differences** between similar things as there is often **cancellation of errors**.

Solid cohesive energies	~ 0.5 eV (10%)
Li intercalation voltages	~ 0.4 eV (10%)
Metallic alloy formation energies	~ 0.01 eV (5%)
Band gaps	$\sim 50\%$ (always too small)
Elastic constants	$\sim 5-10\%$
Lattice parameters	$\sim 1-3\%$ (always too small)
Bond lengths	$\sim 1-3\%$

交换泛函的比较

10. The Performance of Various Functionals

The functionals currently used in density functional simulations form a natural hierarchy. Although it cannot be claimed that there is a systematic approach to the exact functional it is clear that improvements are being made in the underlying functional form and that the description of ground state properties is improving. The most notable recent advances being those in which the non-local nature of the exchange potential is introduced in one form or another. The current hierarchy is summarized in Table 1.

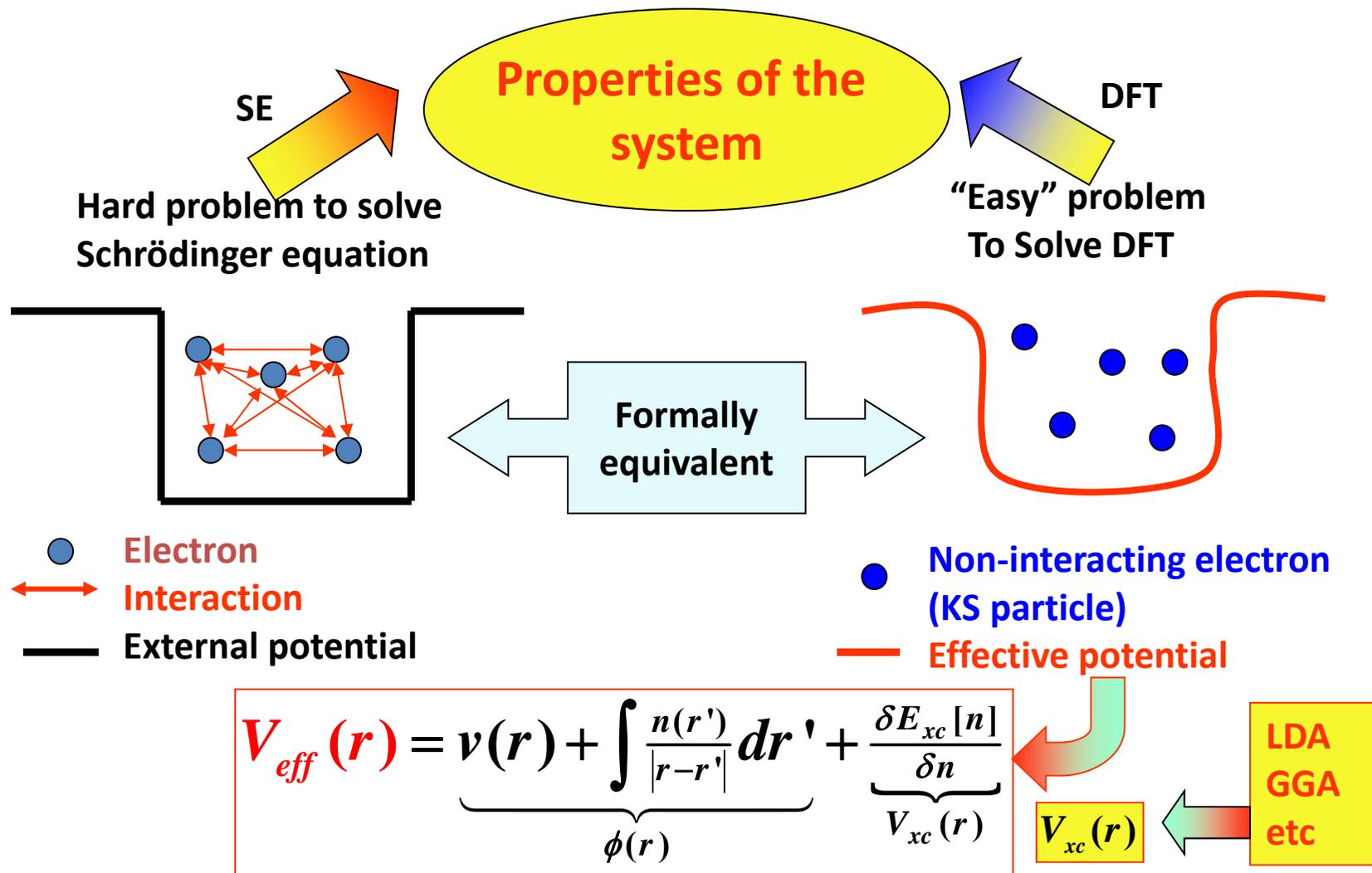
Dependencies	Family
Exact exchange, $ \nabla\rho $, ρ	Hybrid
$\nabla^2\rho$, τ	Meta-GGA
$ \nabla\rho $	GGA
ρ	LDA

Table 1 The current hierarchy of exchange correlation functionals.

不同交换泛函的参数

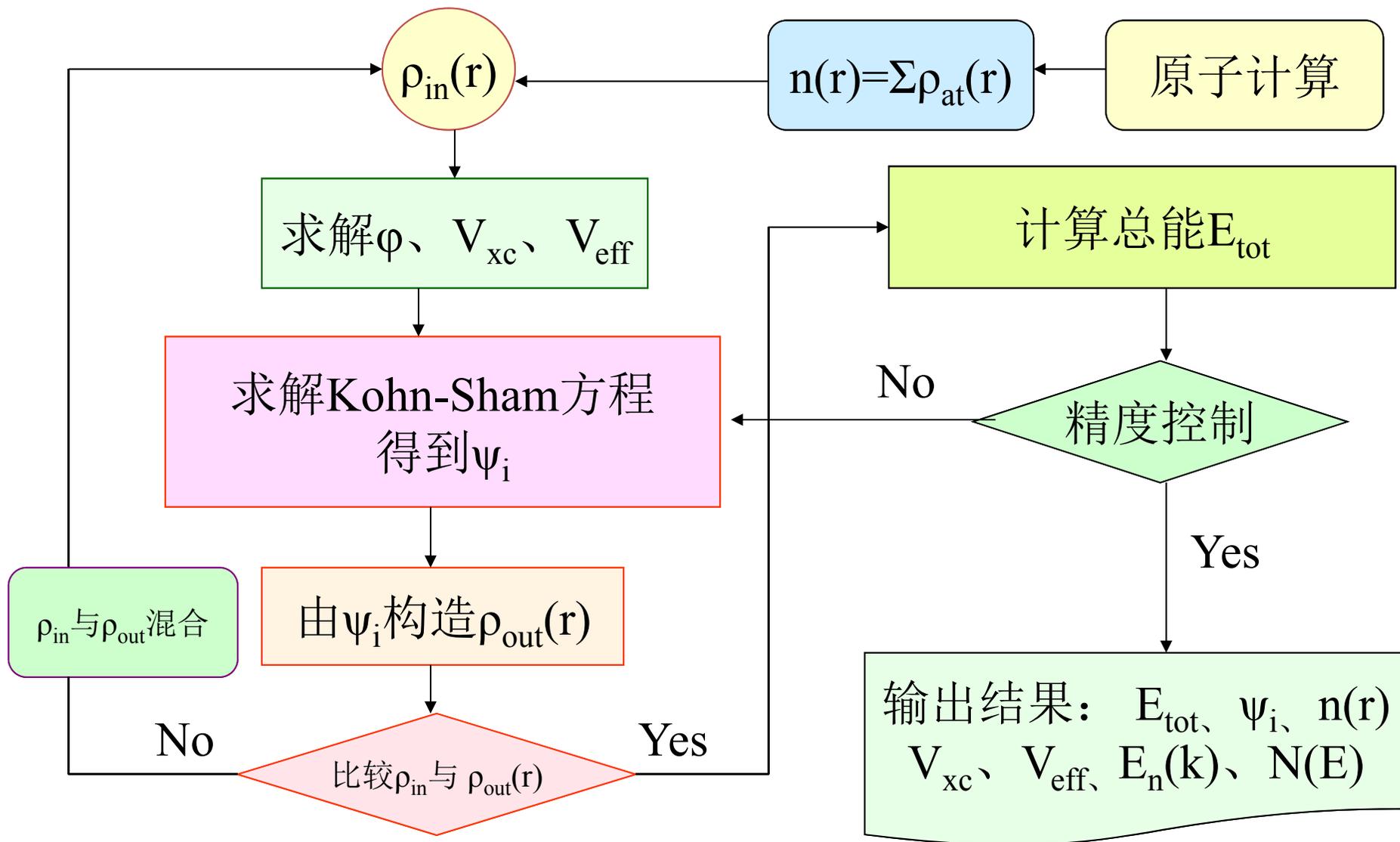
Mnemonic	Family	Parameters
LDA	Local	-
BLYP	GGA	Light
PBE	GGA	-
HCTH	GGA	18
VS98	Meta-GGA	21
PKZB	Meta-GGA	1
Hybrid	Hybrid-exchange	3

Table 2 Mnemonics used to define density functionals of various families and the number of external parameters fitted when defining the functional.



- 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。

SCF过程



小结

DFT是严格的将多体问题简化成单粒子问题的方法:

源于T-F理论, K-H定理是重要理论基础, K-S方程是现代DFT的基础, 交换关联泛函是方法发展的热点

两个近似: 绝热近似、关于交换关联泛函的近似

绝热近似: 在处理H等小质量原子运动时, 量子效应无法体现 ← TDDFT解决这一问题。

交换关联泛函 (局域的, 平均的): 逐步改进中, **LDA** → **GGA** → Meta-GGA → Hybrid Functional → DFT+G → DFT-DMFT

变分原理: DFT是一个基态方法, 对于能隙的计算出现问题 → Hybrid functional, GW方法等等。

平均场理论: DFT+U, DFT+SIC, DFT+G, DFT-DMFT



Theory



M. Planck



Louis de Broglie



E. Schrödinger



P. A. M. Dirac



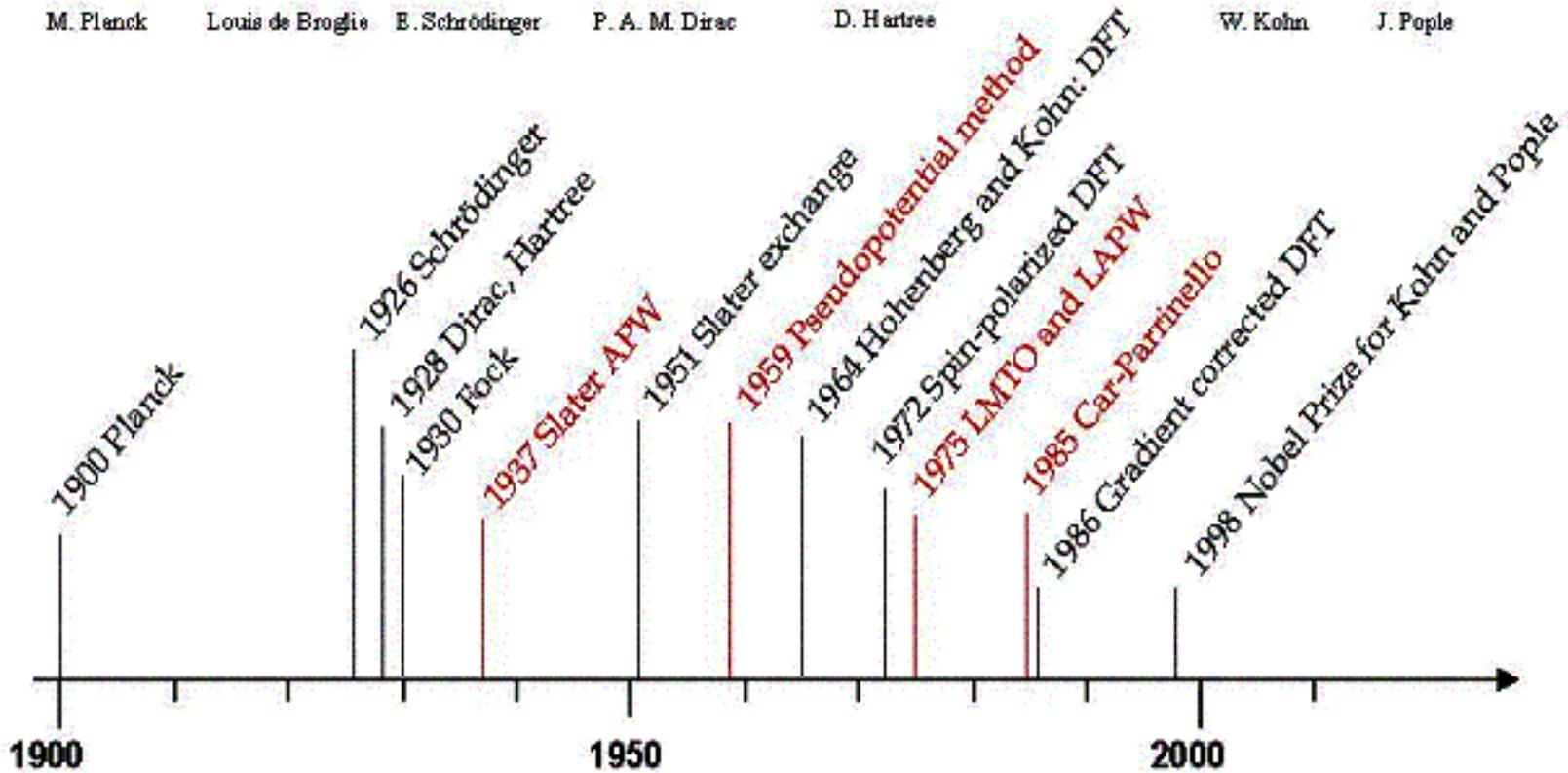
D. Hartree



W. Kohn



J. Pople



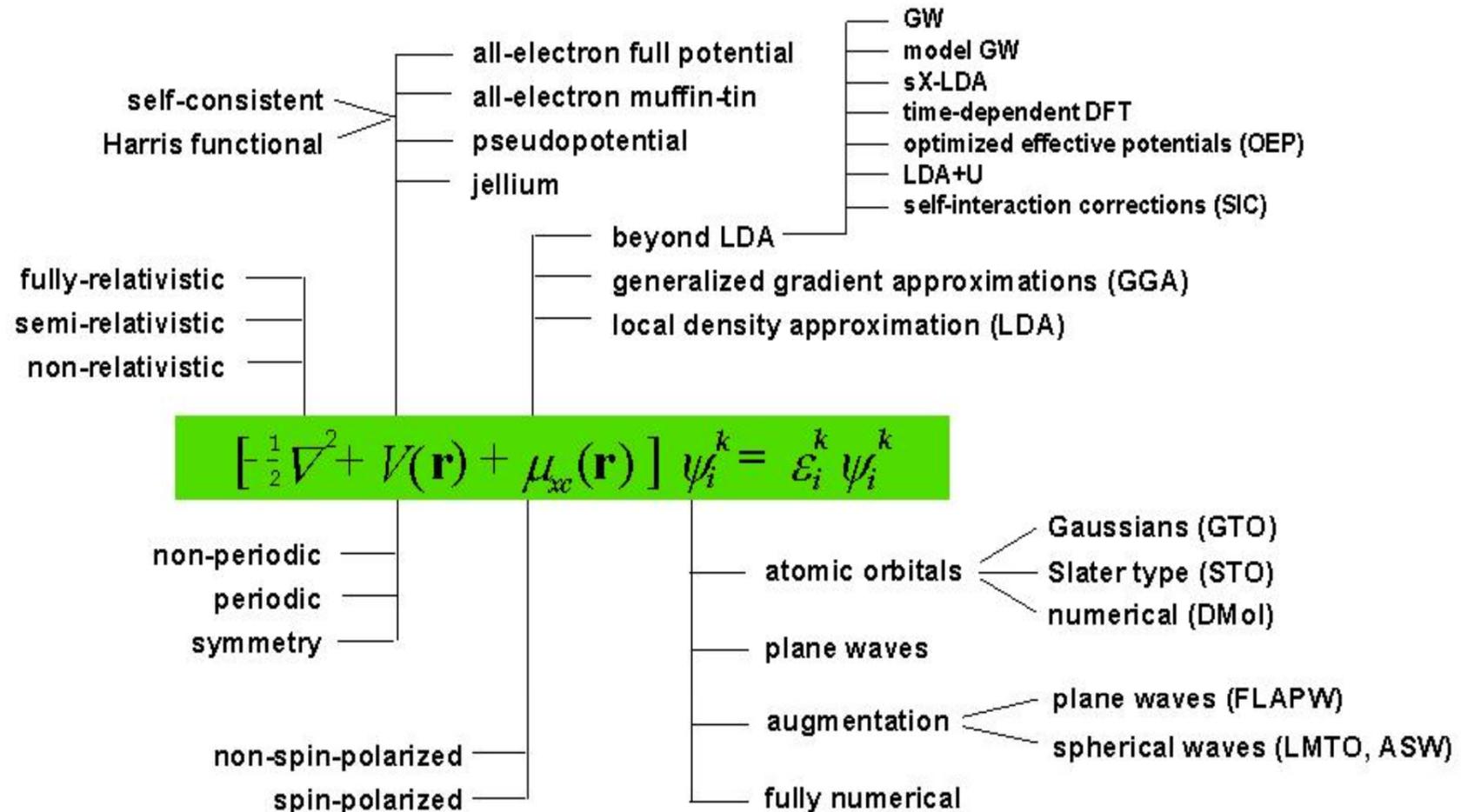
不同DFT计算方法的特征区别

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

- 从K-S方程出发，在求解过程中能做什么文章？
 - (1)、采用不同的函数集来展开波函数
 - (2)、如何描述外势场
- 对于固体能带计算而言：
 - (1)、采用不同的函数集来展开晶体波函数
 - (2)、对晶体势做有效的、合理的近似处理
- 几种典型方法：
 - (1)、赝势平面波（Pseudopotential planewave）
 - (2)、原子轨道线性组合（LCAO）
 - (3)、线性缀加平面波（LAPW）
 - (4)、线性Muffin-tin轨道（LMTO）



DFT Implementations



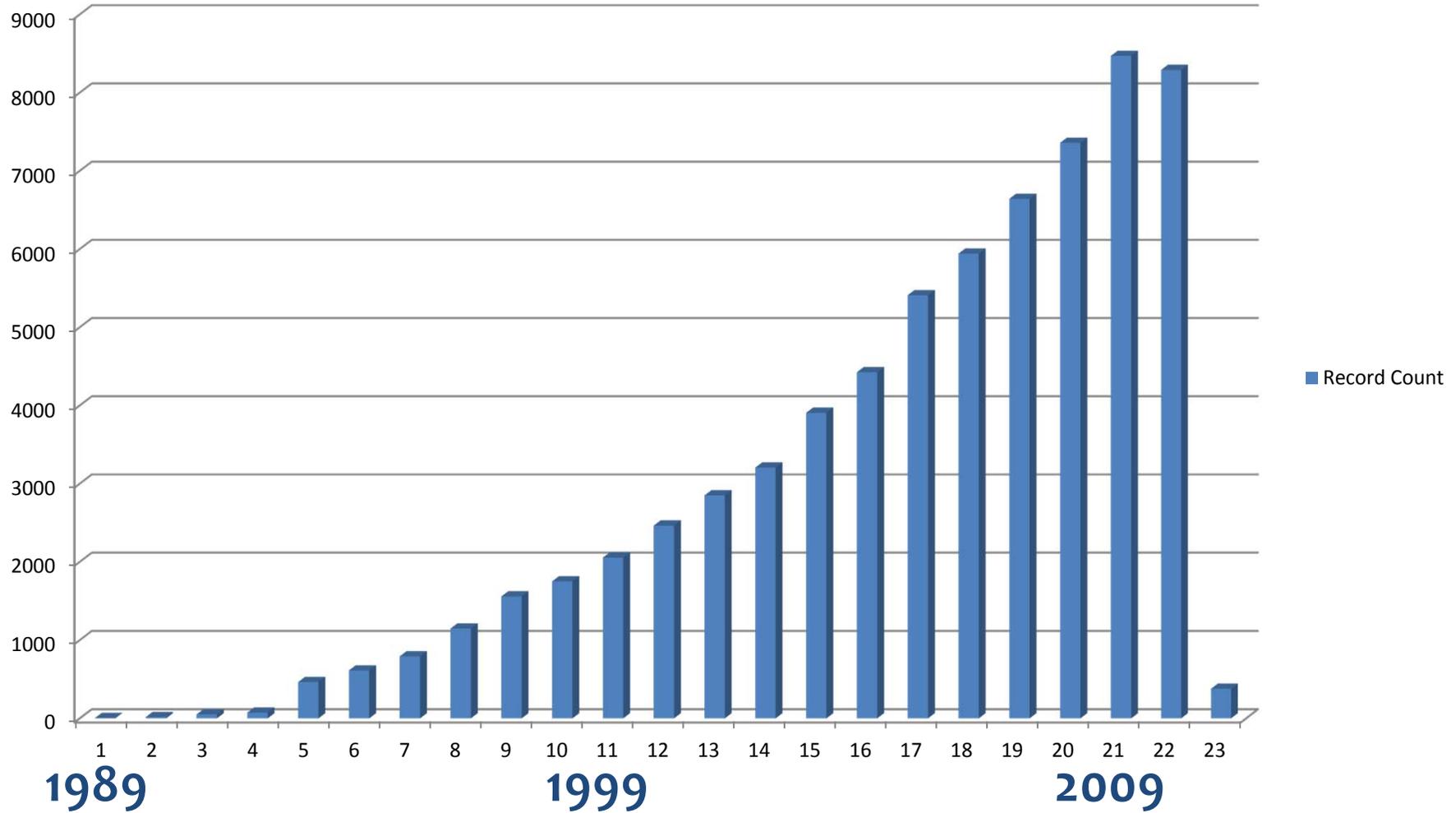
程序实现



- Ab-initio structure relaxation and MD simulation
- Plane wave basis set
- Efficient matrix diagonalization schemes and efficient Pulay mixing
- Ultrasoft Vanderbilt pseudopotential (US-PP) or the projector augmented wave method (PAW)

飞速发展

Record Count



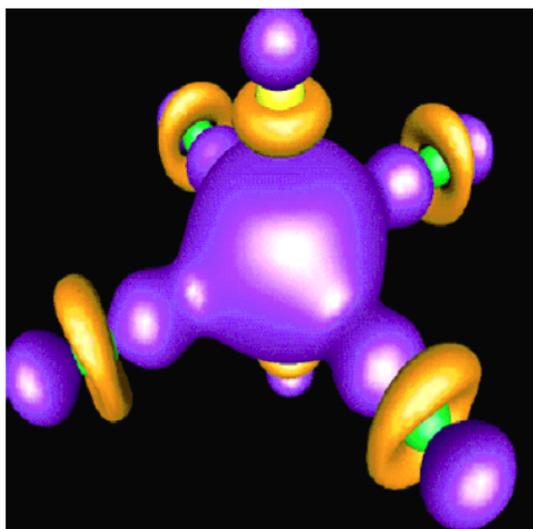
凝聚态物理 - 晶格常数预测

晶格常数的预测

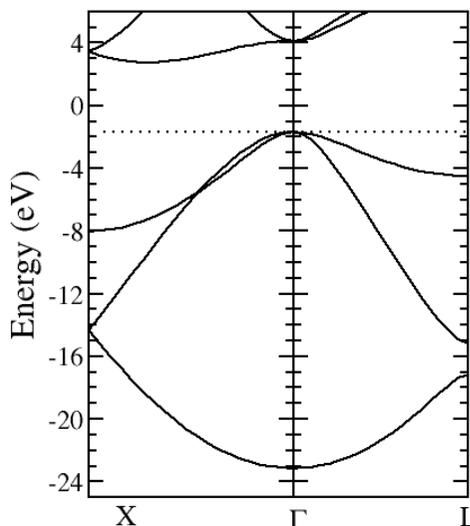
Material	Expt	Theory	Delta	Type
LaBi	6.57	6.648	1.2%	alloy
CaF ₂	5.4626	5.496	0.6%	halide
Ag	4.086	4.112	0.6%	metal
V	3.028	3.019	-0.3%	metal
ZrN	4.62	4.634	0.3%	misc
NbO	4.2103	4.2344	0.6%	oxide
GaAs	5.653	5.663	0 😊	semiconductor
CoSi ₂	5.36	5.3	-1.1%	silicide

凝聚态物理 - DFT 方法

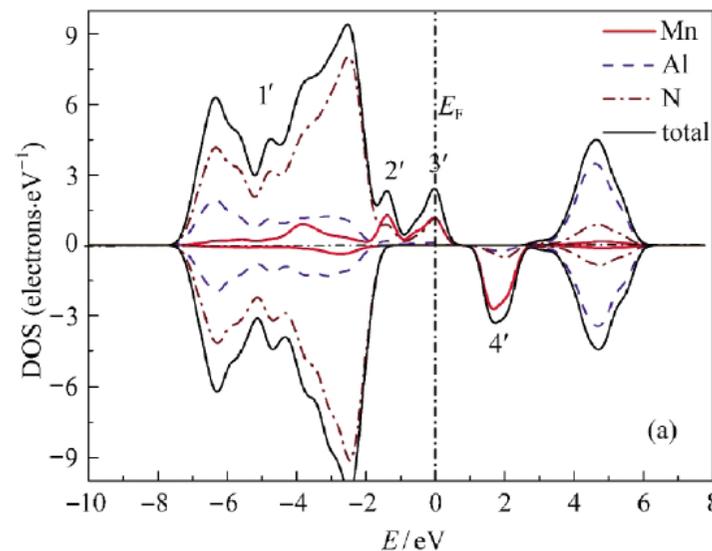
结构、电子（导电性、光学性质）、声子（热学性质）、磁性。。。



过渡金属氧化物
中O2s态的波函数
实空间分布



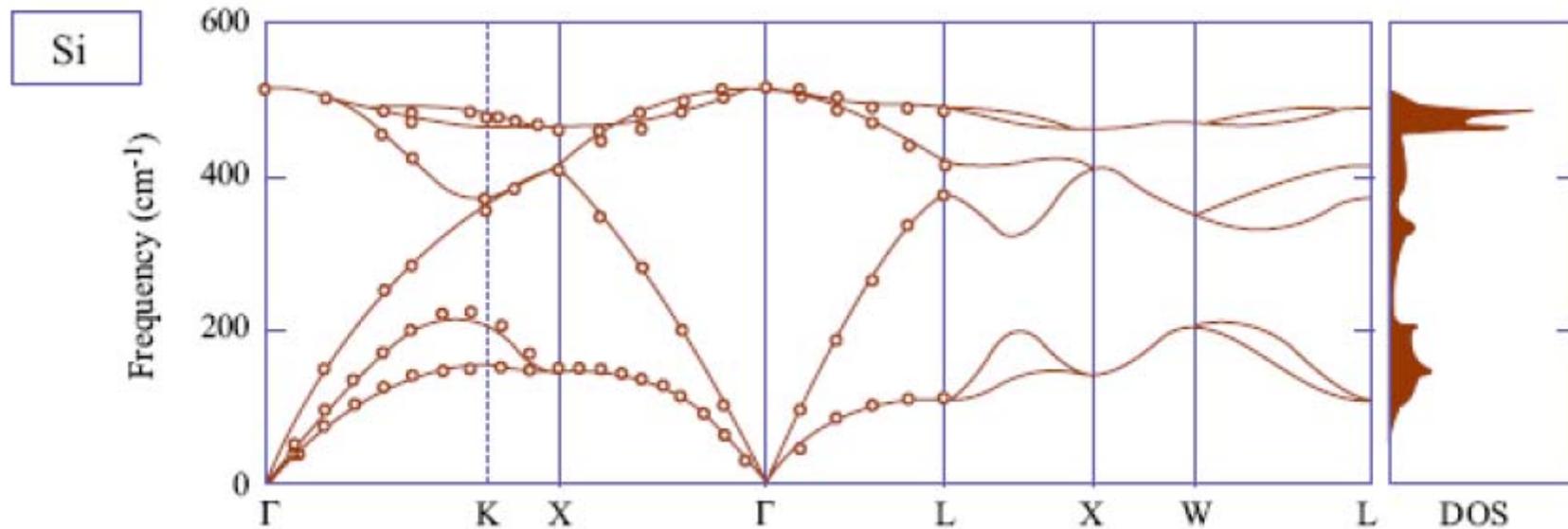
金刚石的
能带结构



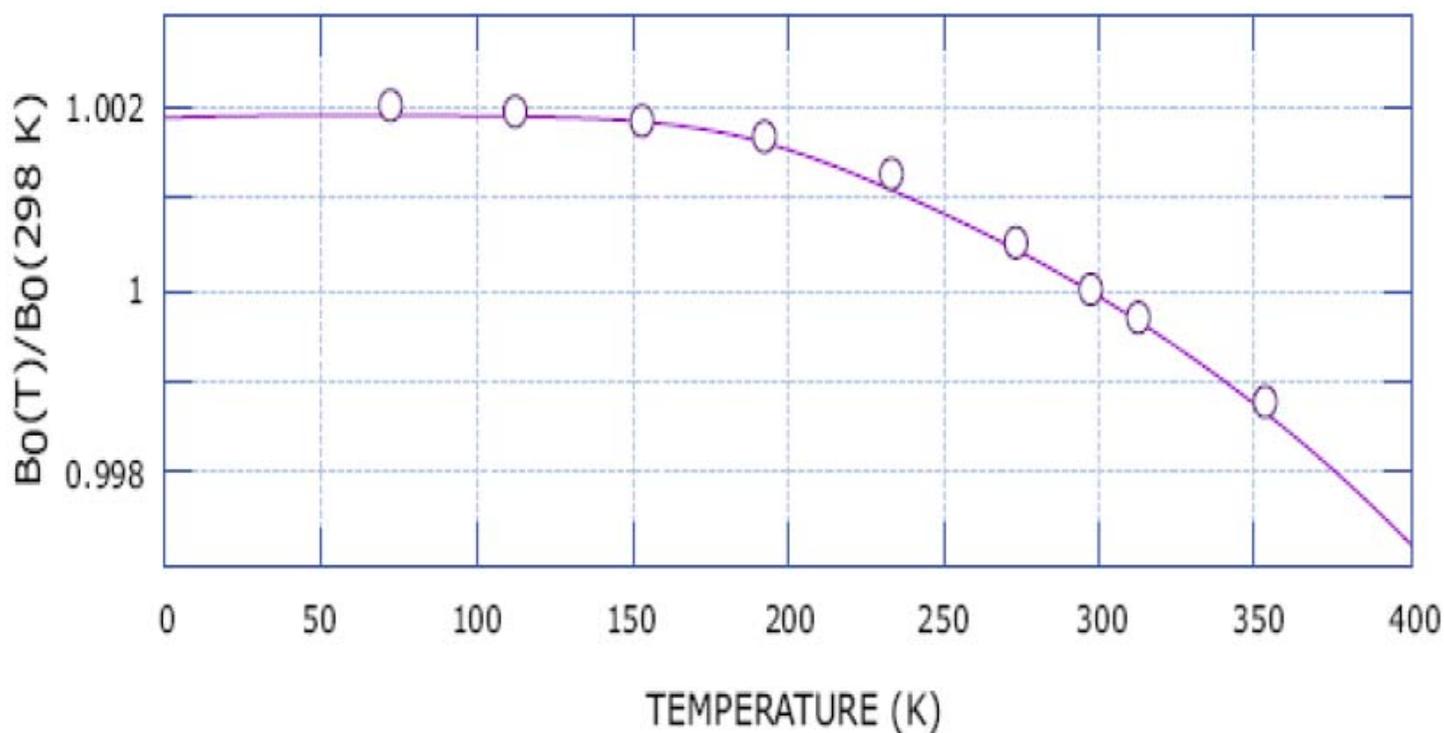
Al-Mn-N化合物的自
旋极化电子态密度
→ 半金属

声子色散 (线性响应理论)

- Exp. neutron scattering data (J.L. Warren et al, Phys. Rev. 158, 805 - 1967)
- Our GGA results



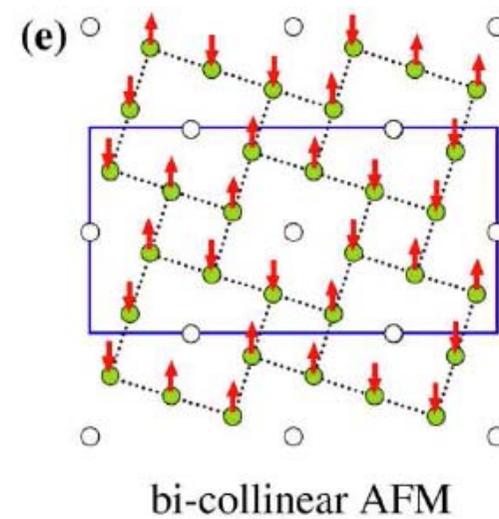
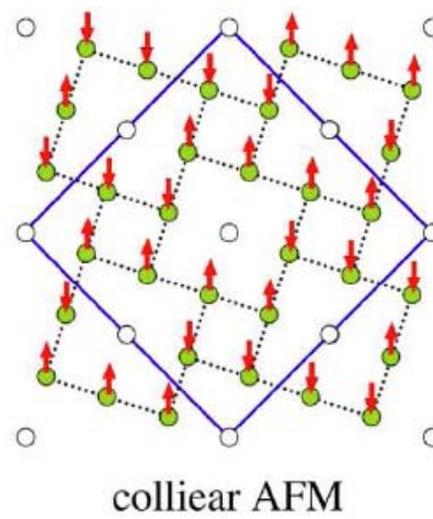
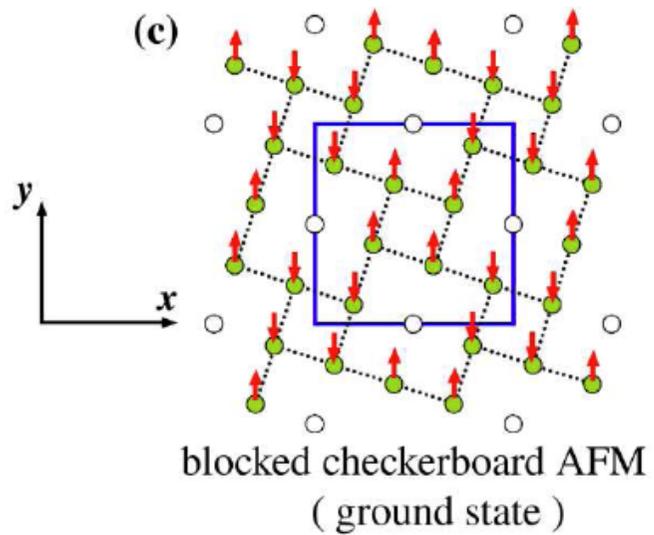
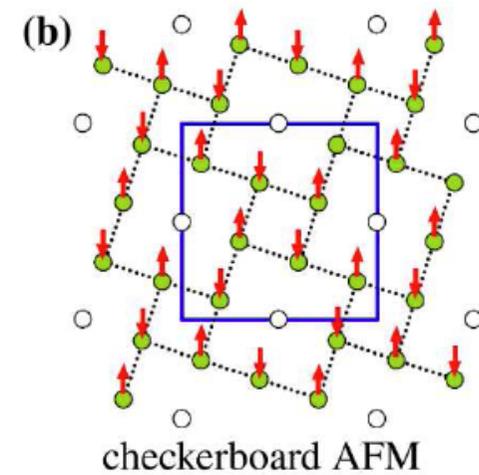
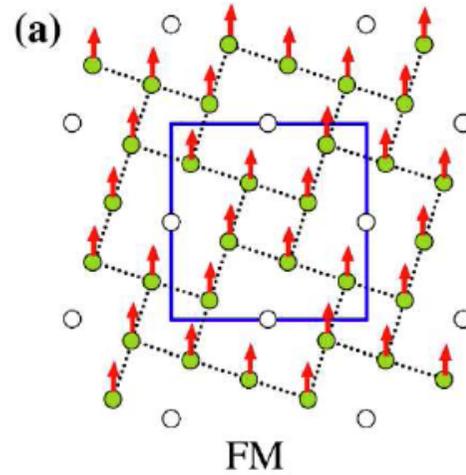
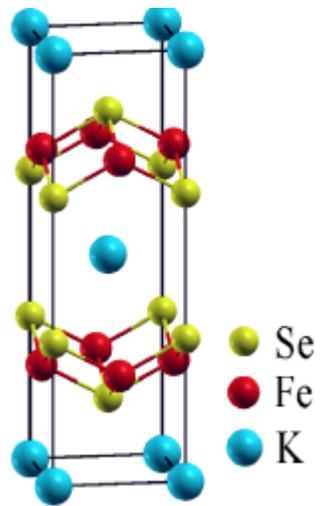
热力学性质 (自由能的振动)



— 我们的ab-initio结果

○ 实验数据 (McSkimin, H. J., et. al.
J Appl Phys 43 (1972): 2944.

磁性



化学反应过程 - DFT 方法

化学反应动力学

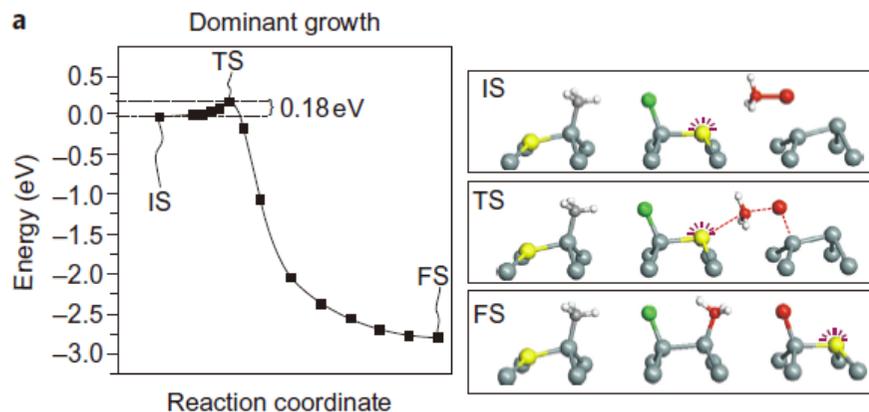
nature
chemistry

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 12 DECEMBER 2010 | DOI: 10.1038/NCHEM.930

Surface-mediated chain reaction through dissociative attachment

Tingbin Lim¹, John C. Polanyi^{1*}, Hong Guo² and Wei Ji²



化学家同物理学家合作研究了一种有机分子在Si(100)表面上的化学反应过程。

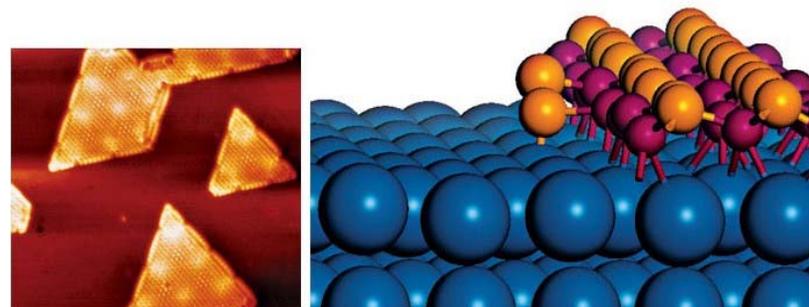
Why experimental chemists working with theoretical physicists not chemists?

表面催化

汽车天地 <http://www.autoday.com.cn>



金属纳米粒子催化氧化CO/NH/CH₄
金属纳米粒子在石油化学中的脱硫



计算物理的方向

- 发展更大、更快的计算机

计算能力的发展

单个计算机的计算能力，包括大型机、小型机、工作站、个人电脑等。

	1944	1946	~1960	~1970	~1990	~2000	~2010
CPU (flop/s)	3 flop/s	5000	~1 M	~10 M	~100 M	~2 G	~40 G
RAM					32MB	1GB	32 GB

(超级) 并行计算机

	1996	1997	2000	2003	2006	2009
CPU (flop/s)	10G	100G	1T	10T	100T	1 P
RAM	10GB	100GB	1TB	10TB	100TB	1PB

$$1M=10^6; 1G=10^9; 1T=10^{12}; 1P=10^{15}$$





[Home](#) / [Lists](#) / November 2013

November 2013

Tianhe-2, a supercomputer developed by China's National University of Defense Technology, retained its position as the world's No. 1 system with a performance of 33.86 petaflop/s (quadrillions of calculations per second) on the Linpack benchmark, according to the 42nd edition of the twice-yearly TOP500 list of the world's most powerful supercomputers. The list was announced Nov. 18 at the SC13 conference in Denver, Colo.



2014/12/2



PKU · Beijing · Fall, 2014

67

并行计算

大型机: SMP (如IBM rs6k)



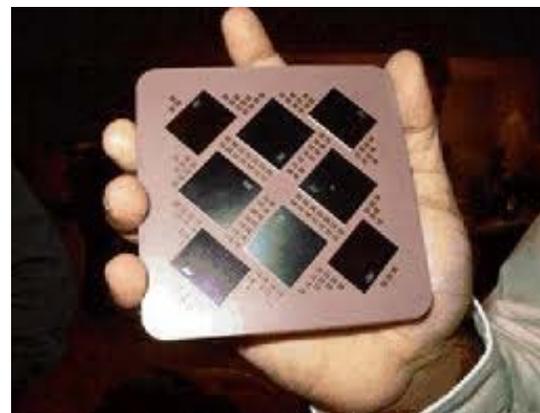
刀片服务器
多节点+多处理器
+多核心+GPU



PC Cluster: 多节点

→ +SMP

→ +多核心



硬件厂商

整机:

- 曙光: 魔方@SSC (曙光5000A)
- 联想: 深腾7000@SCCAS
- IBM: Roadrunner (**Blade Center**)
- Cray: Jaguar@ORNL (XT5)
- SGI: Pleiades@NASA (Altix)
- HP: TSUBAME@Japan
- Sun: Red Sky@NREL (Sun Blade)
- DELL
- ...

CPU+GPU:

- Intel: **Xeon**/Itanium
- AMD: Opteron
- IBM: POWER
- NVidia: Tesla
- Intel: phi

网络连接:

- QsNet
- Myrinet
- **Infiniband**
- ...

并行机的软件

操作系统:

- Linux
- Unix
- Windows
- ...

并行环境:

- MPI (消息传递)
- OpenMP (共享存储)
- ...

编译器:

- Ifort (Fortran)
- GCC (C/CPP)
- PGI (Fortran/C/CPP)
- VTune (调试器)
- ...

编程语言:

- Fortran
- C / CPP
- Matlab
- Python
- ...

数学库:

- MKL (Intel): Math Kernel Library
- ACML (AMD): AMD Core Math Library
- BLAS: Basic Linear Algebra Subprograms
- LAPACK: Linear Algebra PACKage
- ...

科学计算软件:

- PWSCF
- VASP
- ANSYS
- ...

MPI

什么是MPI:

Message Passing Interface: 消息传递库函数的**标准规范**、支持Fortran、C、Matlab等计算机语言。

1. **不是**计算机语言，具有上百个函数库可以被直接调用，实现消息传递功能
2. 是一种**技术标准、规范**的代表，**不是**特定指某个具体实现

MPI的优势:

高可移植性: 可以在所有主流计算机上，例如Unix、Linux、MacOS、Windows等，实现其并行功能，**程序无需修改**。

Windows集群？

可行但是还在初级阶段具有较多的问题

1、软件兼容性：大多的科学计算软件是在Unix、Linux系统下编写的。向Windows移植的工程量浩大、需求也不强烈。因此仅有为数不多的**商业化软件**完成了部分移植。

2、性能问题：由于Windows系统自身的特性（**牺牲性能来提高用户体验**），使得Windows集群的效率普遍不高。

3、操作系统问题：微软集群操作系统Windows Compute Cluster Server**尚不完善**，仍有较多问题

惨不忍睹的过去、卧薪尝胆的今天、（或许）无限美好的明天

未来信息技术发展的预测

(微软研究院吉姆.格瑞)

- 可伸缩性：软件/硬件能扩展一百万倍；
- 具有人一样的目标识别、记忆和自动应答能力；
- 远程临场感；
- 无故障系统：一百万台计算机，一个人管理；
- 高安全性；
- 随时可用：一百年内中断时间 < 1秒；
- 自动编程功能；
-



The Nobel Prize in Physics 2012
Serge Haroche, David J. Wineland

The Nobel Prize in Physics 2012	▼
Serge Haroche	▼
David J. Wineland	▼



Photo: © CNRS
Photothèque/Christophe
Lebedinsky

Serge Haroche

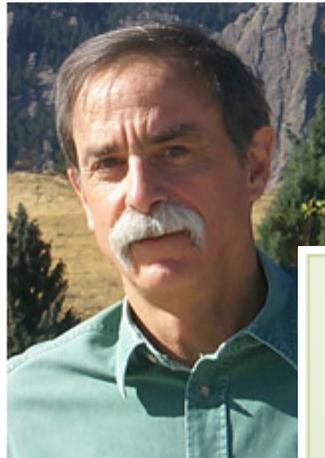


Photo: © NIST

David J. Wineland

The Nobel Prize in Physics 2012 was awarded jointly to J. Wineland "for ground-breaking experimental methods and manipulation of individual quantum systems"



Figure 1. Nobel Prize awarded for mastering particles. The Laureates have managed to make trapped, individual particles to behave according to the rules of quantum physics.

Control of individual quantum systems

Ion in a trap

2.5 MHz

$\text{Be}^+ \ 2S_{1/2}$
 $F=2, m_F=2$ $F=1, m_F=1$
 1.25 GHz

Photon in a cavity

$Q=4 \times 10^{10}$
 $T_c=130 \text{ ms}$

$n=51$
 51 GHz
 Rb, $n=50$

Fig. 1: Illustration of the two types of experiments discussed in this scientific background: On the left, an ion is captured in a harmonic trap. Its quantum state (both its internal state and its motion) is controlled by interaction with laser pulses as exemplified for the case of Be^+ . On the right, a photon is (or several photons are) trapped in a high-Q microwave cavity. The field state is measured and controlled by interaction with highly excited Rb atoms.

目前的计算机

10^{12} 次/秒

10^{10} 比特

发展的空间无限

ultimate计算机

10^{51} 次/秒

10^{31} 比特

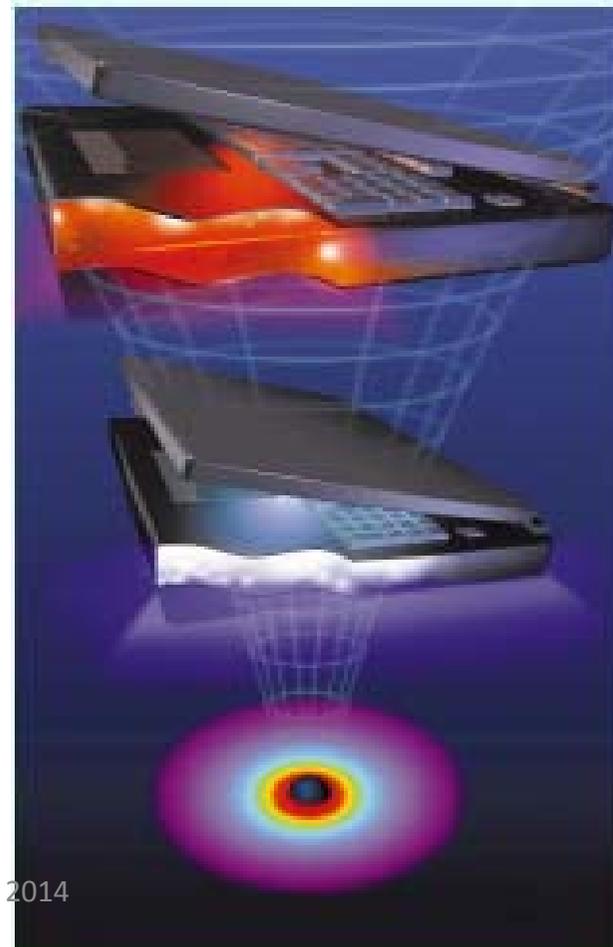
按照量子力学的原理

运算速度: $2E/\pi h$

(E是每个逻辑运算所需的能量, h为普朗克常数)

内存量: $S/K_B \ln 2$

(S是系统的熵, 为玻尔兹曼常数)



计算物理的方向

- 发展更大、更快的计算机
- 发展更强的计算程序
- 人+更清楚、准确的物理图像

Slab模型

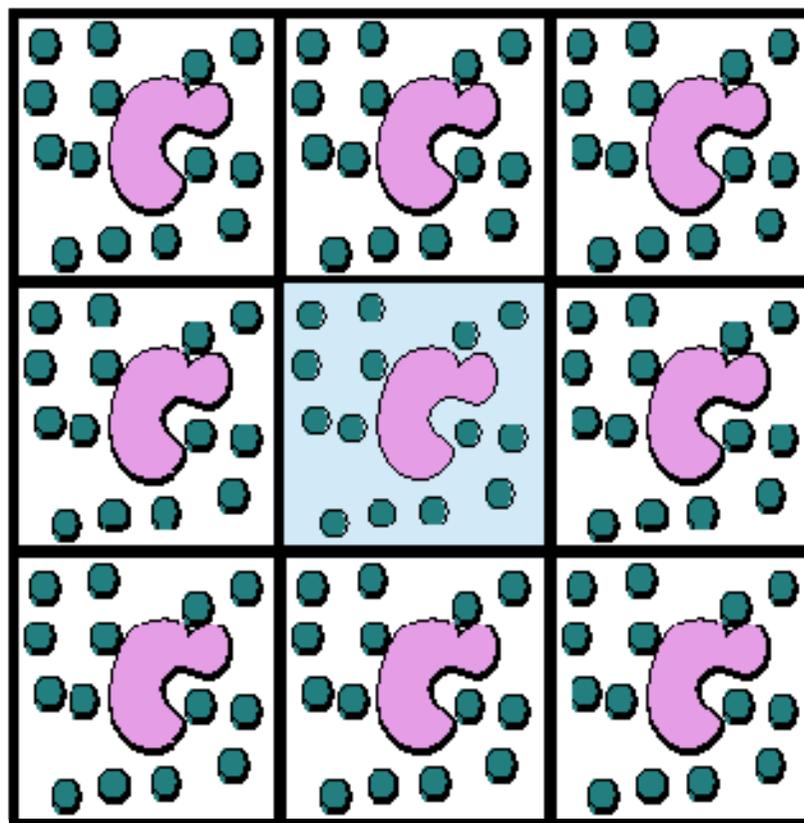
- 如何模拟一个表面呢？
- 严格的说，应该采用一个半无限的原子模型来模拟表面，可行么？
- 半无限模型中原子数无法估量，远远超出DFT的适用范围，不靠谱！
- 限制条件：
 - 有限多个原子、能模拟表面上的几何和电子行为
 - 保证计算准确性的前提下，尽量减少计算量← 王道！
- Slab Model & 周期性边界条件

周期性边界条件

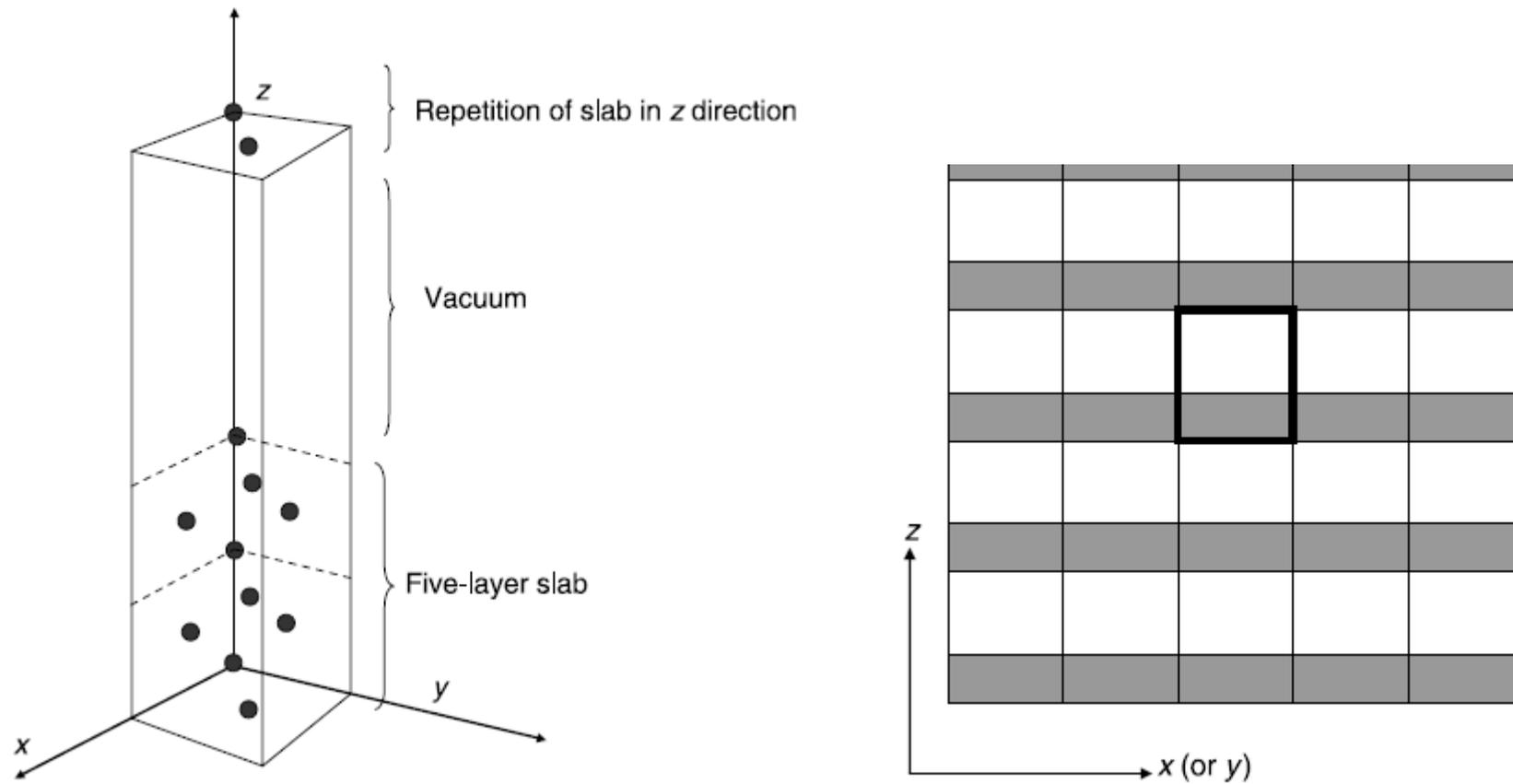
- 为了将分子动力学原胞有限立方体内的模拟，扩展到真实大系统的模拟，通常采用周期性边界条件。

- 采用周期性边界条件，就可以消除引入原胞后的表面效应，构造出一个准无穷大的体积来更精确地代表宏观系统。

- 实际上，这里我们做了一个假定，即让这个小体积原胞镶嵌在一个无穷大的大块物质之中。



Slab Model- 薄片模型



基矢选取：表面内两个，对应二维周期性，第三个垂直与表面

Vacuum Layer (真空层)

- 大小如何选取？要多大有多大？
- 保证在z方向上，超晶胞中的原子底（表）层和镜像超晶胞中的表（底）层没有显著的相互作用
- 真空层中具有电荷密度为零处。

- 如何确定足够的真空层？
- 取的足够大！ ← 有保证、但是算的太辛苦
- 检查电荷密度是否在真空层中变为0 ← 复杂
- 检查总能量变化情况 ← 要求绝对收敛，计算量大
- 经验：15-20 Å

五层原子和半无限表面

- 用五层模拟半无限表面，可行吗？

表面性质的体现在表面的三层中比较显著

- 为什么不用三层呢？

Slab model里其实是两个表面：

共用最里层，其实就是五层；一般六层更常见

- 最少层数？ 2？ 3？ 4？

4层是最少最少的层数，很多性质在4层表面上已“面目全非”

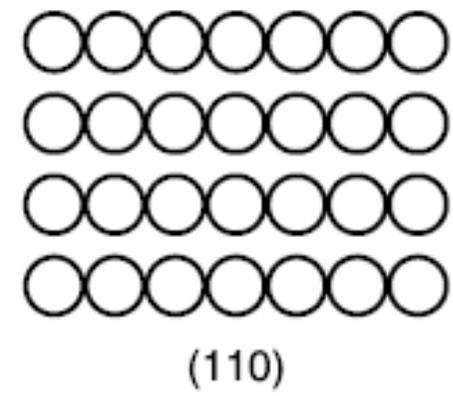
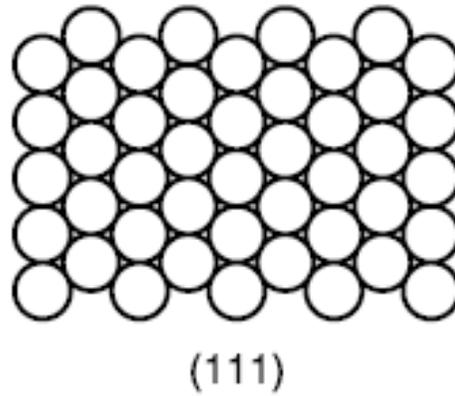
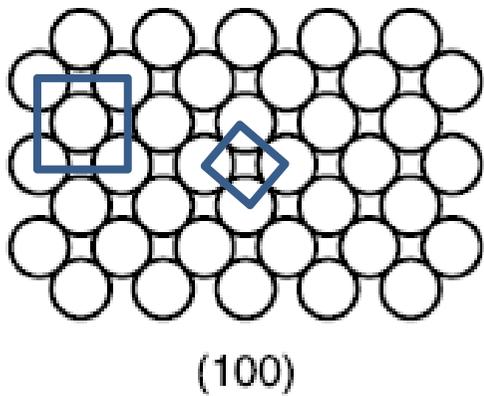
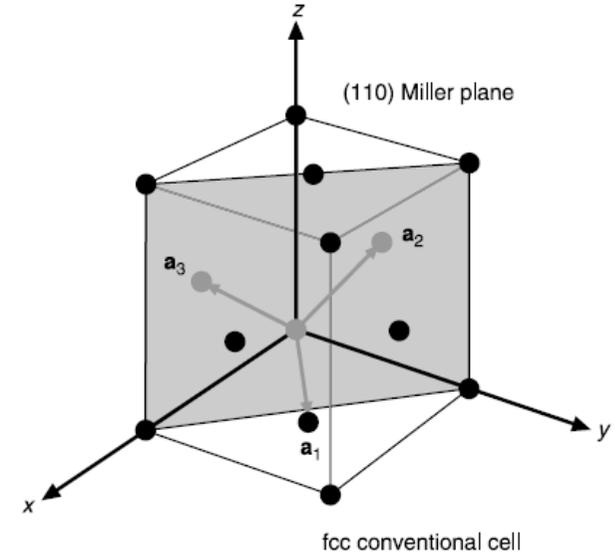
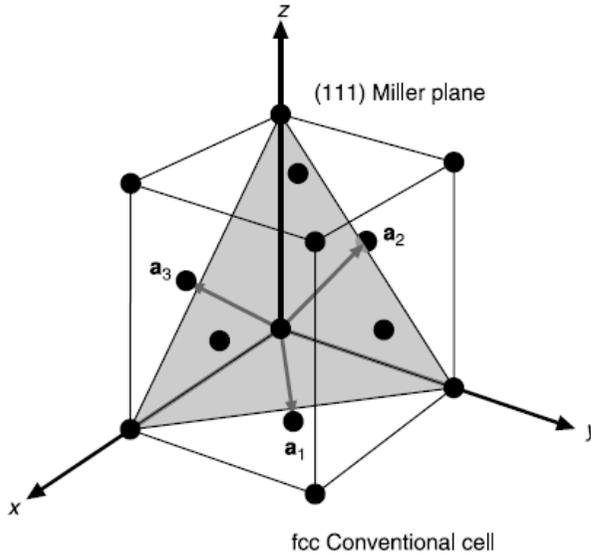
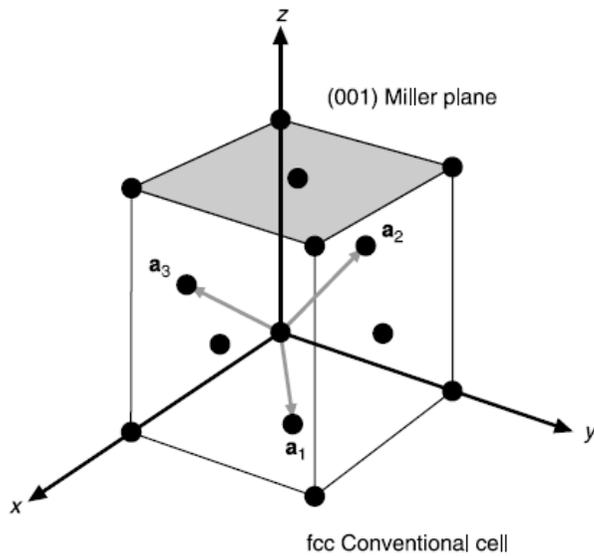
- 为什么不用更多层？

计算机伤不起；

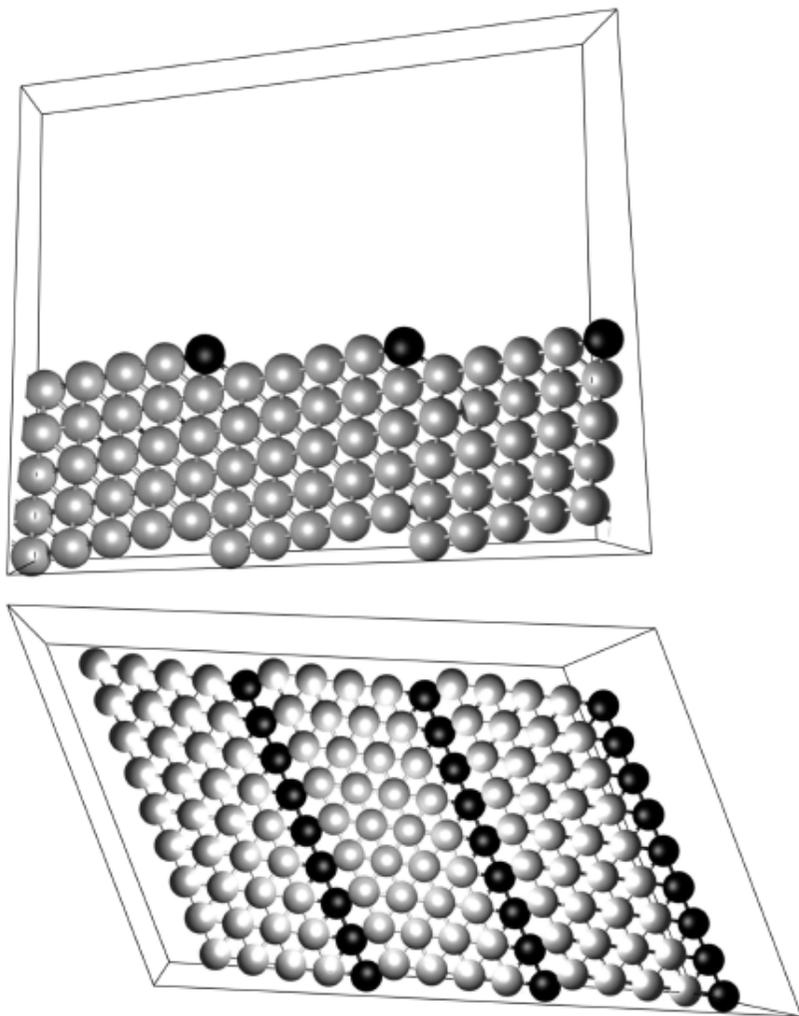
计算中任绝大多数选择都是精度和计算量的权衡结果——可接受的计算精度的前提下，尽量减少计算量。

表面命名和米勒指数

与表面垂直的基矢来命名表面

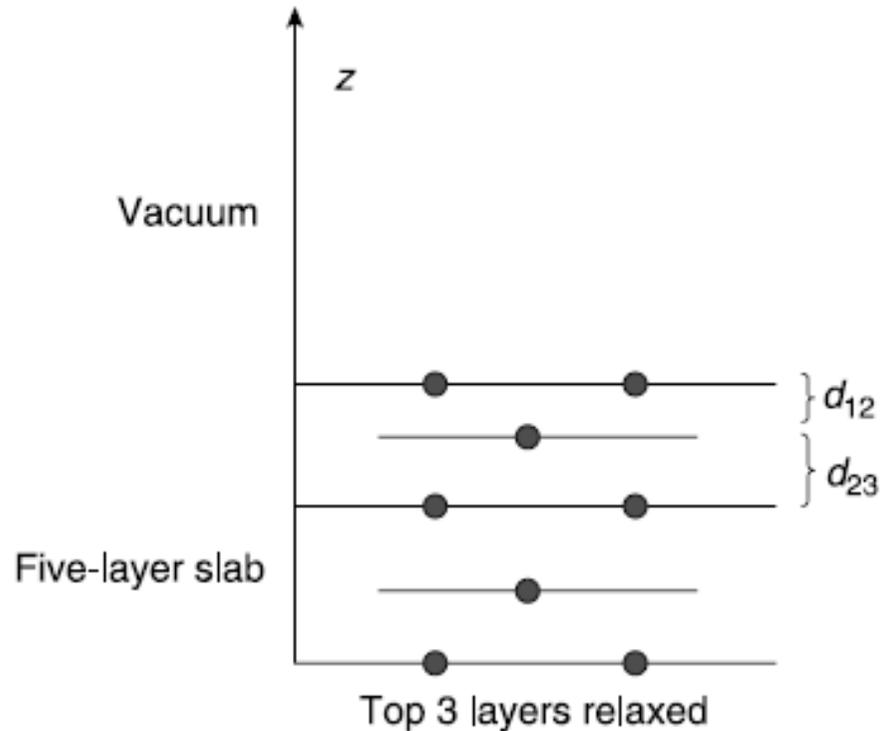


高指数面



- Cu(322)
- 有什么用处?
- 模拟台阶面和台阶边缘
- 表面上的台阶有着非常特殊的几何结构和电子结构
- 成核、催化、吸附等等
- 不同宽度和高度呢?
- Cu(755)、Cu(533)

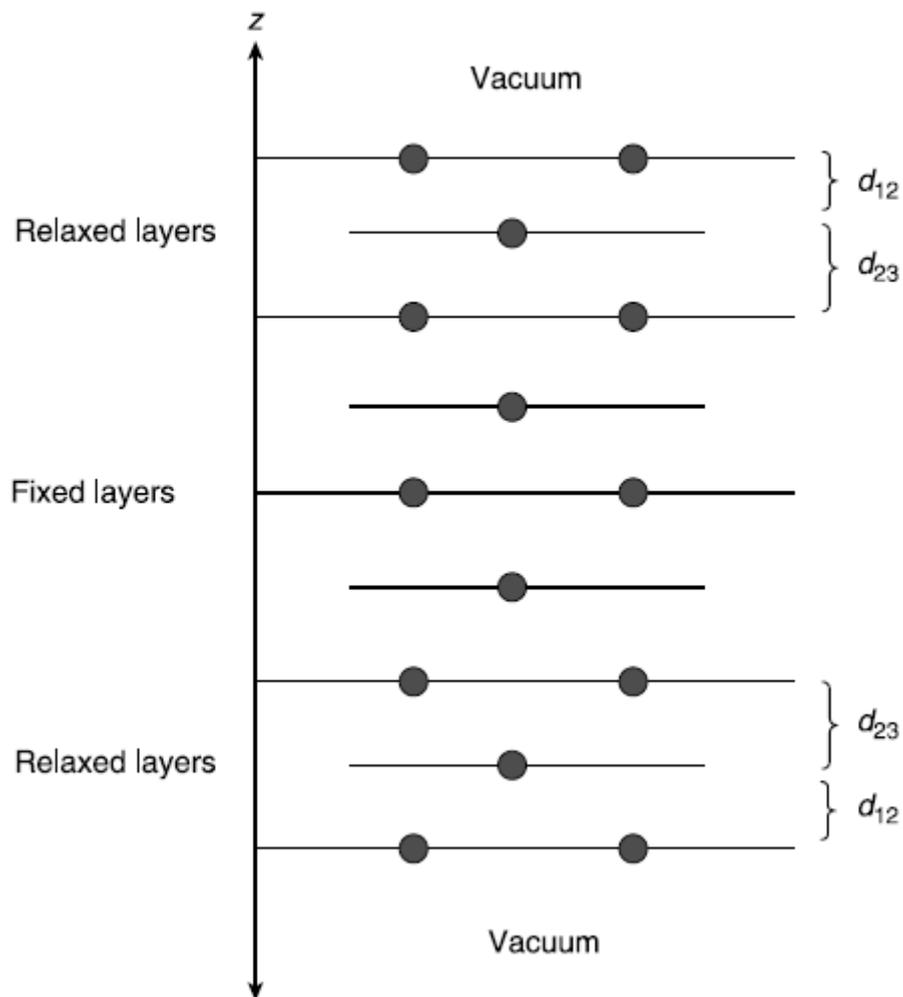
对称和非对称模型



- 两个表面不对称：一边弛豫、一边固定到体相
- 电荷分布不同，尤其是吸附情况
- 两个表面之间会产生一个偶极
- 在周期性边界条件下，产生的偶极和其镜像之间会有相互作用，对体系总能产生影响
- 修正：在真空层中加一个薄片电荷层，产生一个反向偶极，使得整个超晶胞不具有偶极。
- 偶极修正（dipole correction）



对称模型

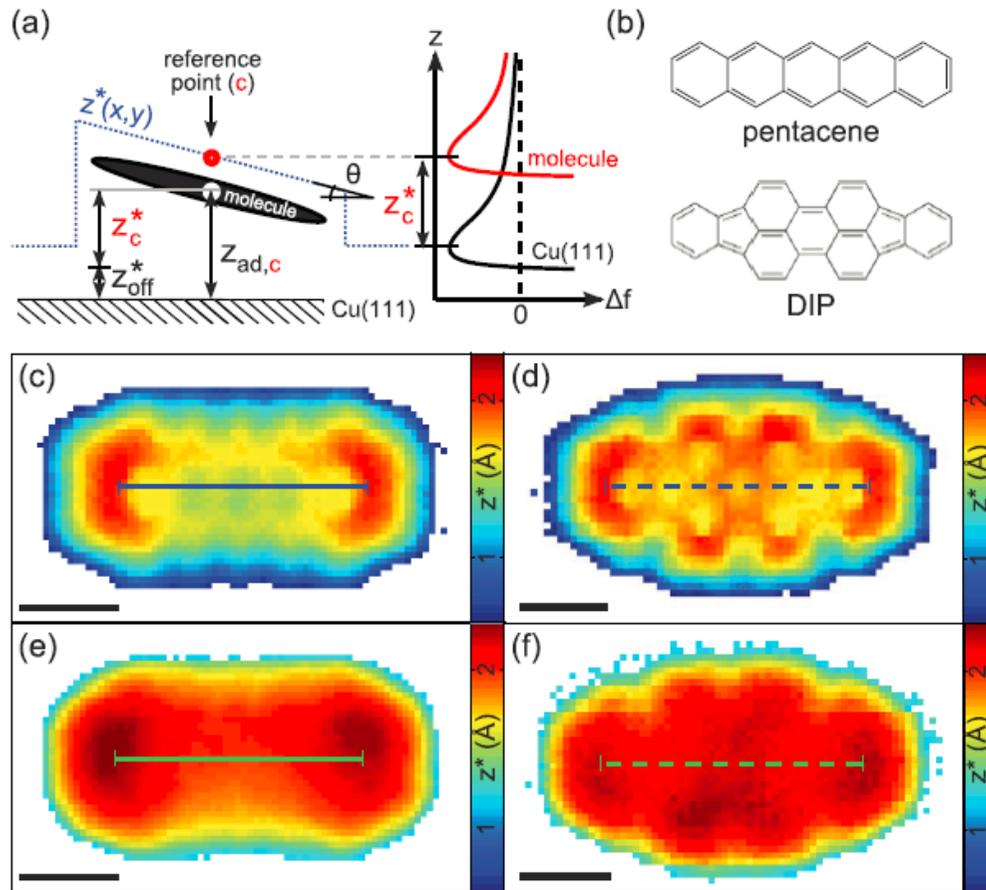


- 没有偶极修正的问题
- 不过。。。计算量增加了
- 从5层到9层
- 目前使用的不多
- 只有在特殊场合才用

Gecko's Sticky feet by van der Waals

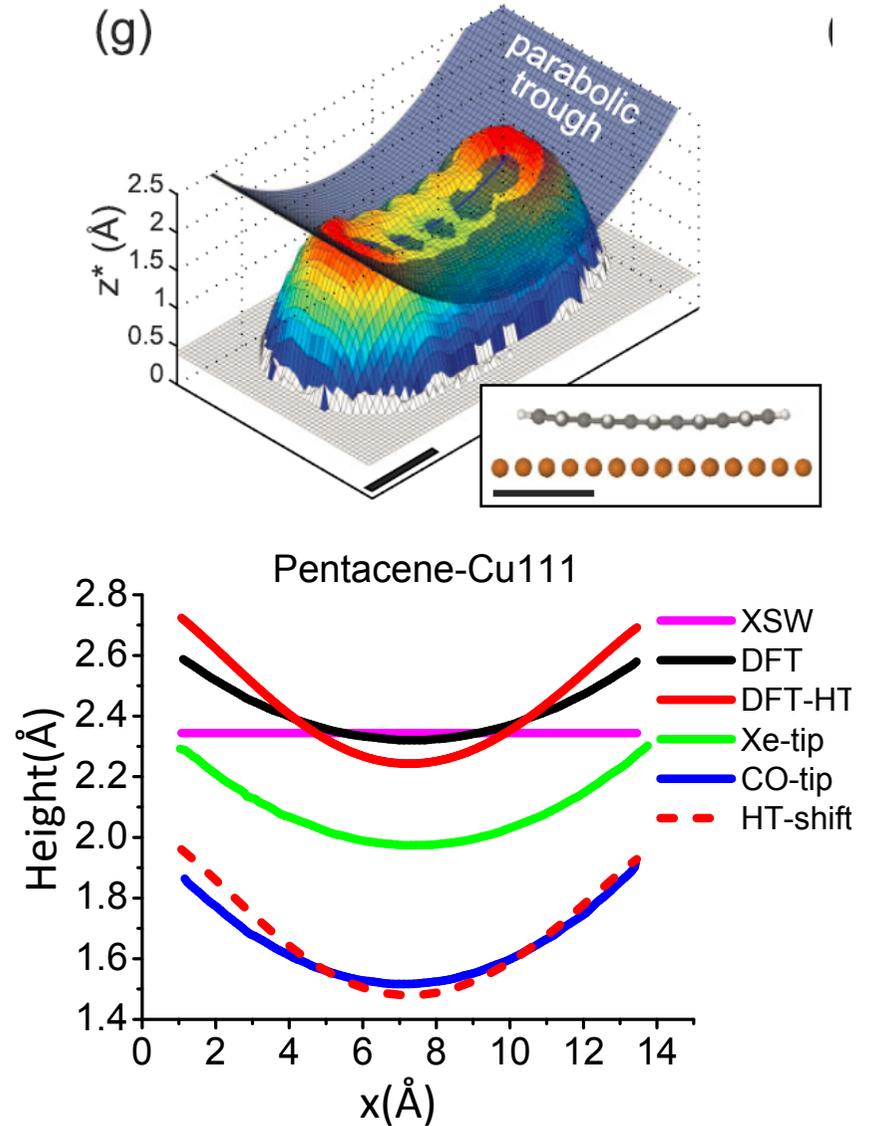


电子基态的精确构象 – qplus AFM & DFT



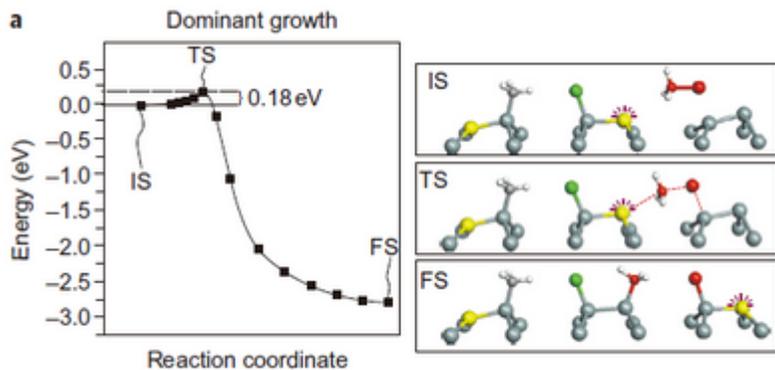
PRL 111, 106103 (2013)

2014/12/2

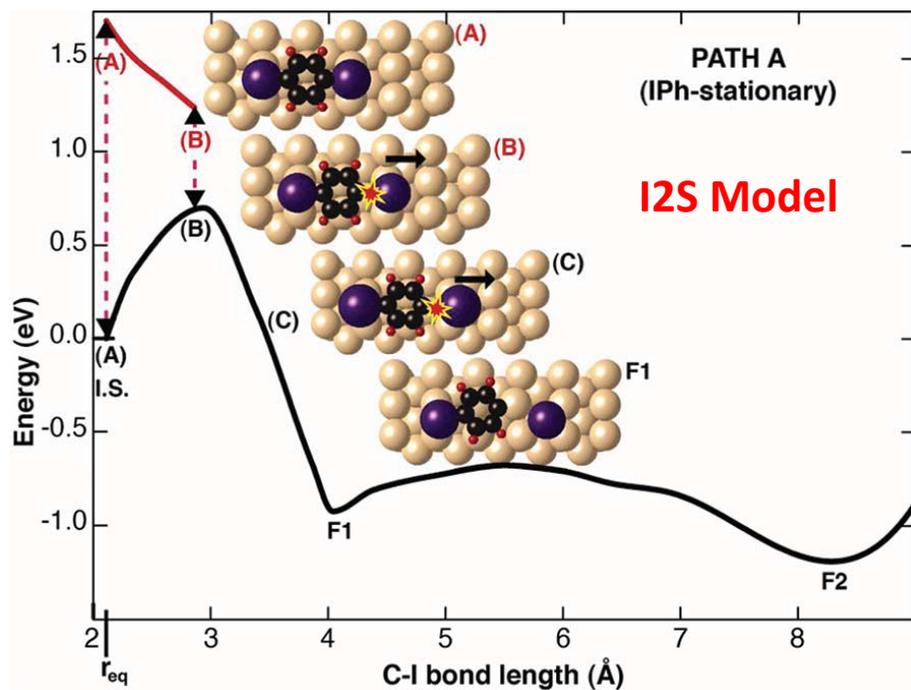


HT even better!

表面吸附物基态和激发态动力学



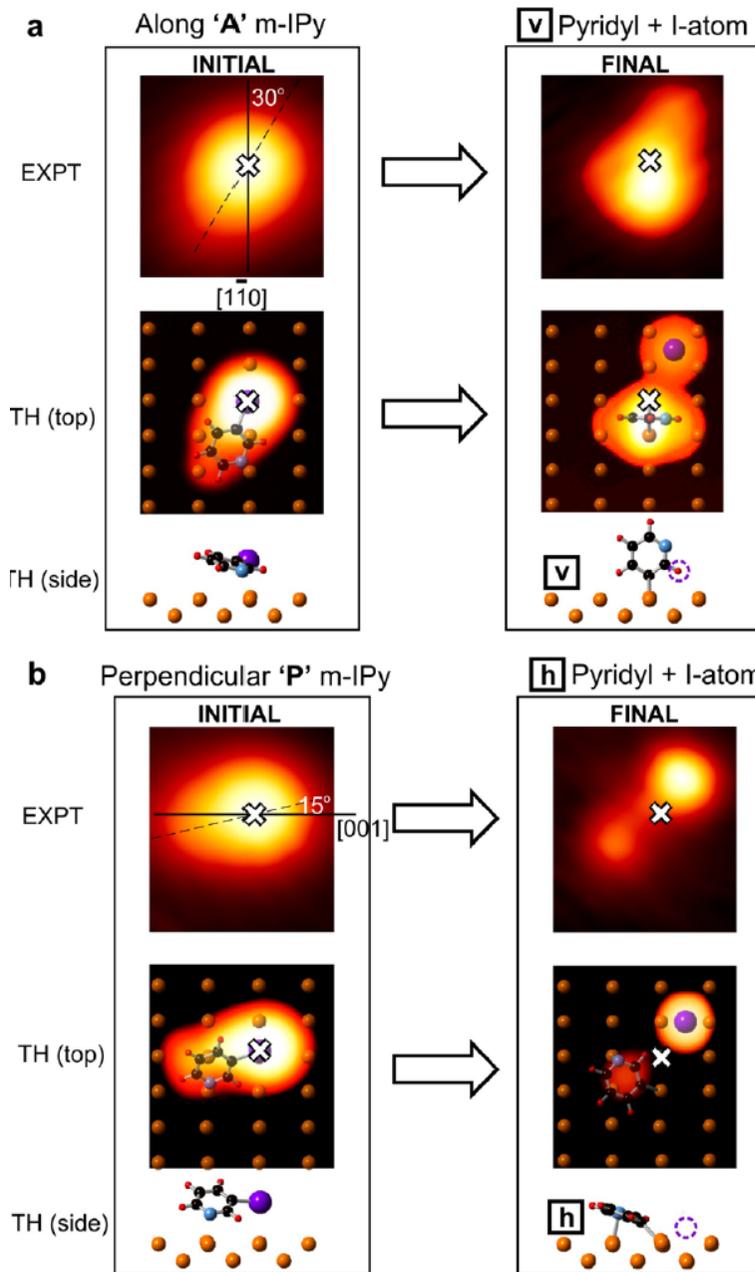
Nature Chemistry 3, 85-89 (2011)



ACS Nano, 2014, 8 (8), pp 8669–8675

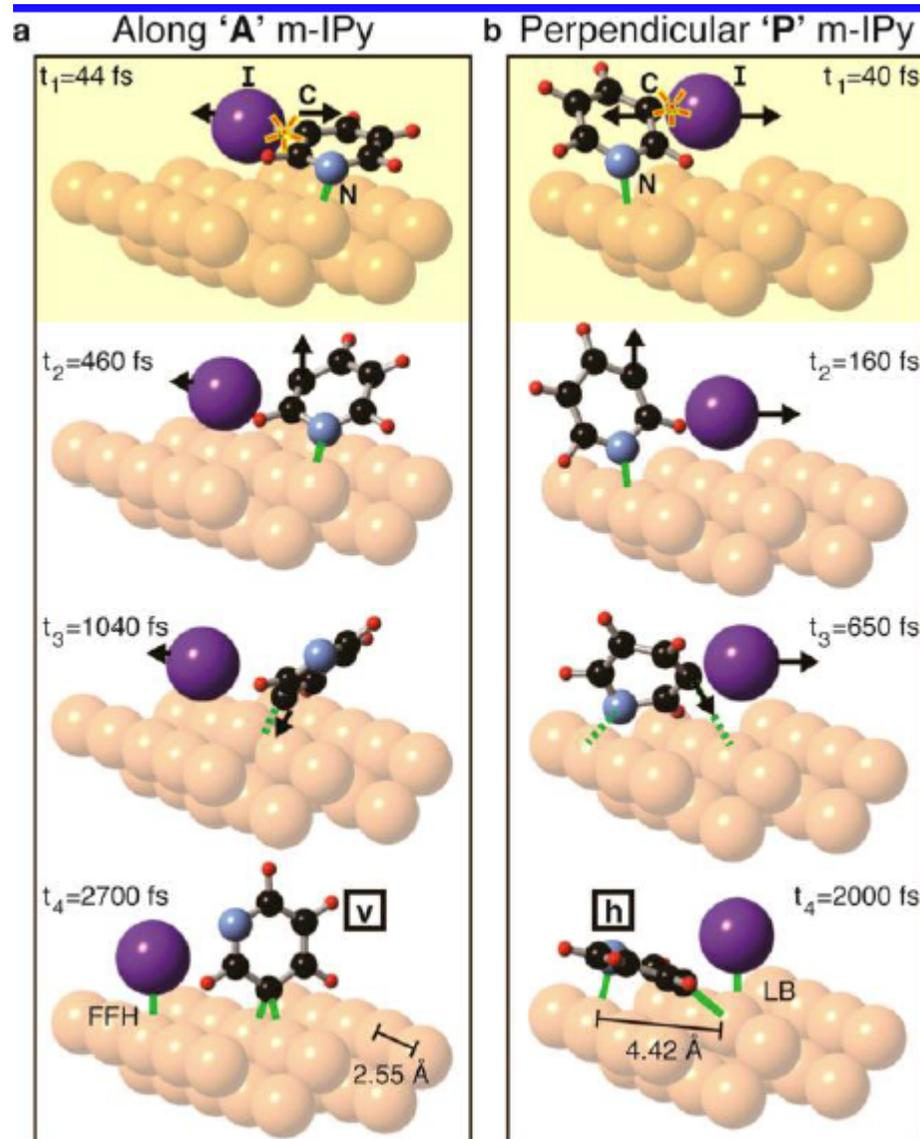
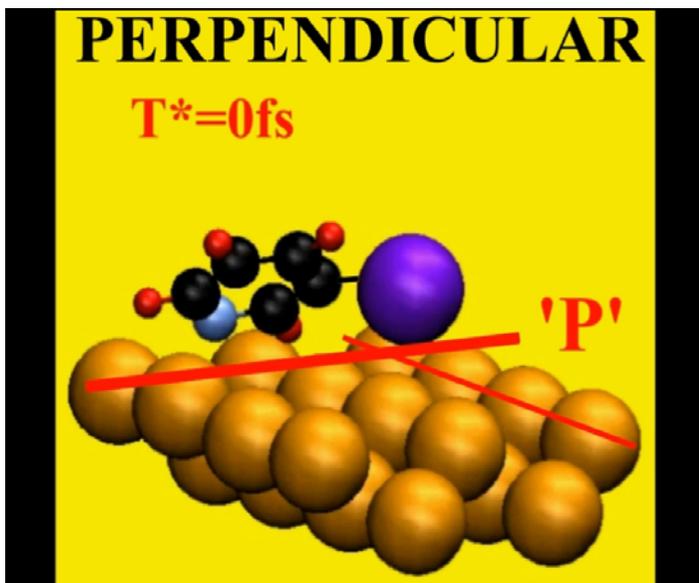
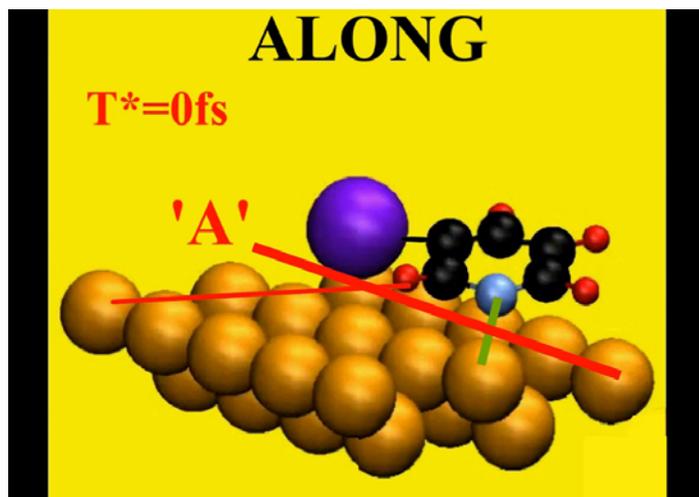
2014/12/2

PKU· Beijing



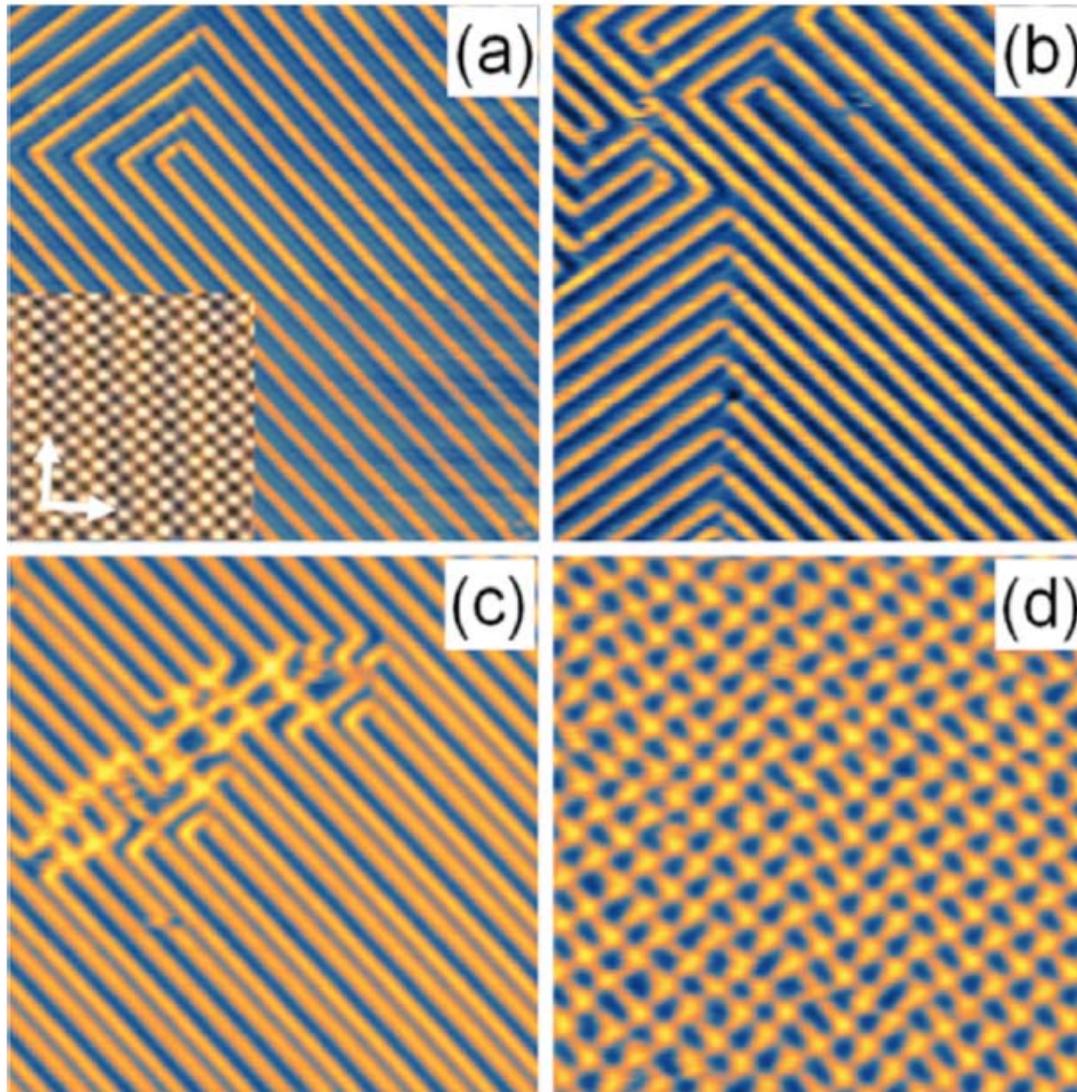
38

模拟能告诉我们什么？



ACS Nano, 2014, 8 (8), pp 8669–8675

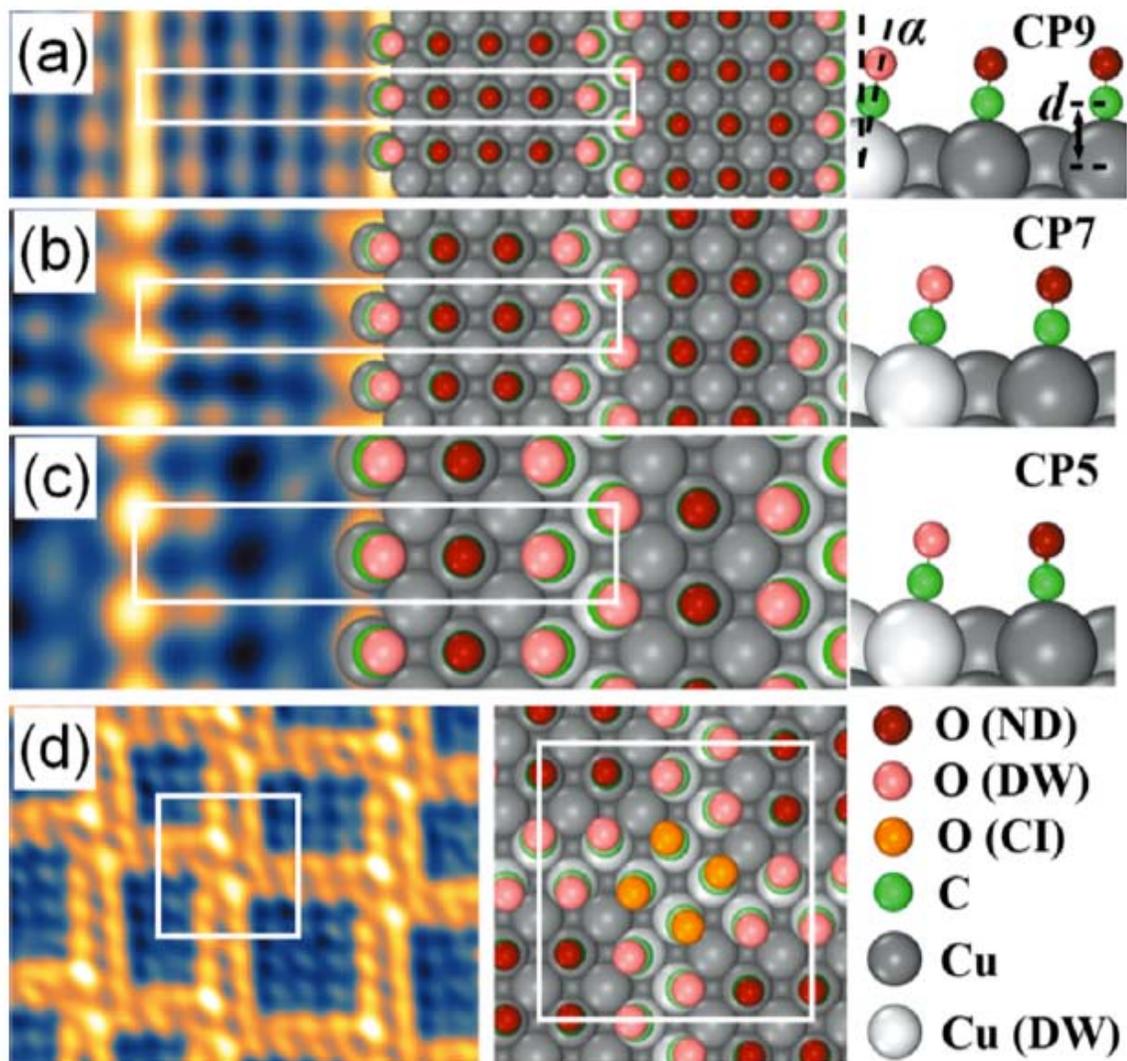
Surface energetics – CO/Cu(100)



(a) inset: $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (NP)
(a) $7\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (CP7)
(b) Mixture of CP7 and CP5
(c) a mixture of 1D and 2D
(d) 2D network

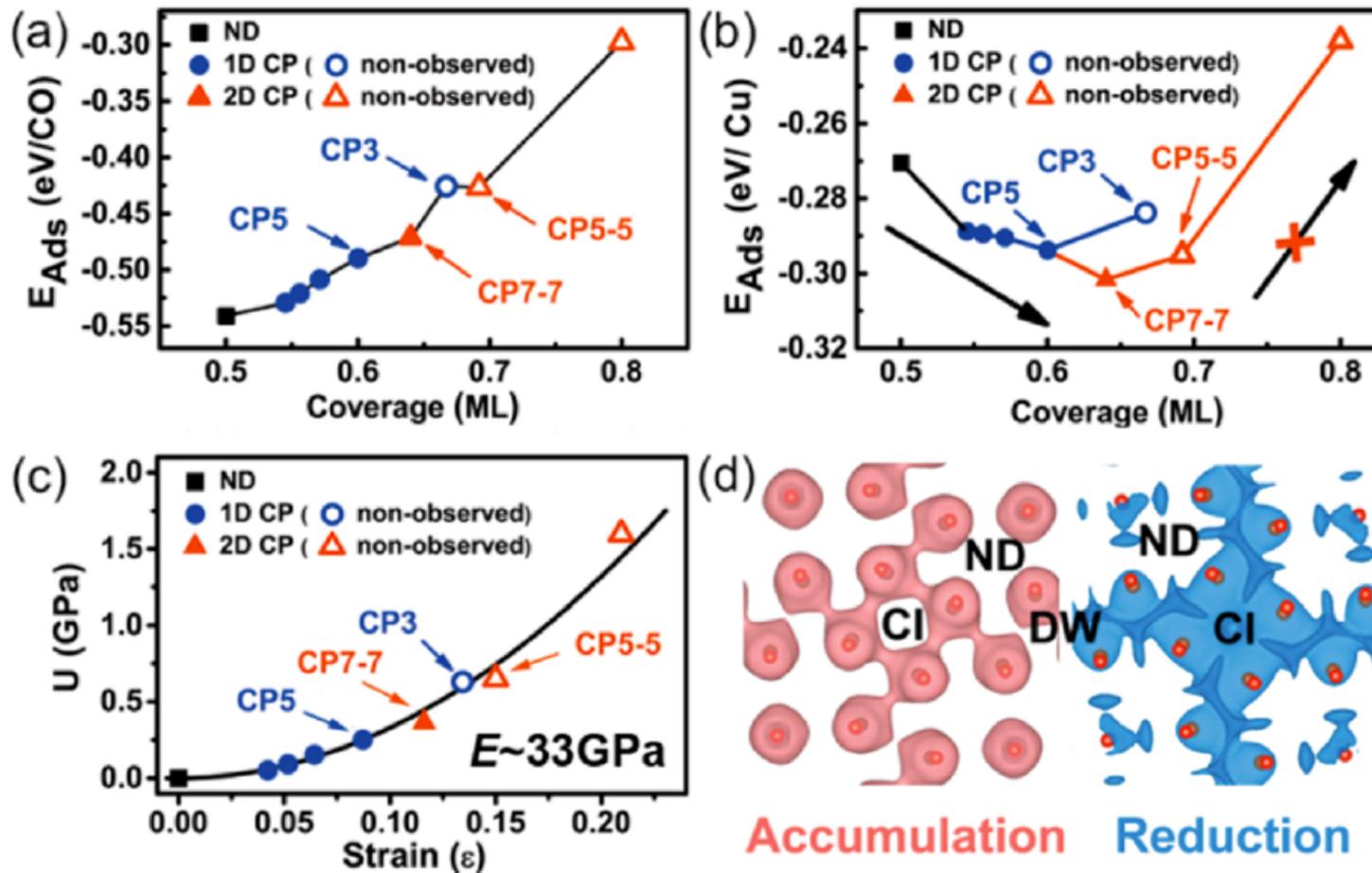
- Structure?
- Why?
- Why no CP3?
- Could be denser?

Atomic structures



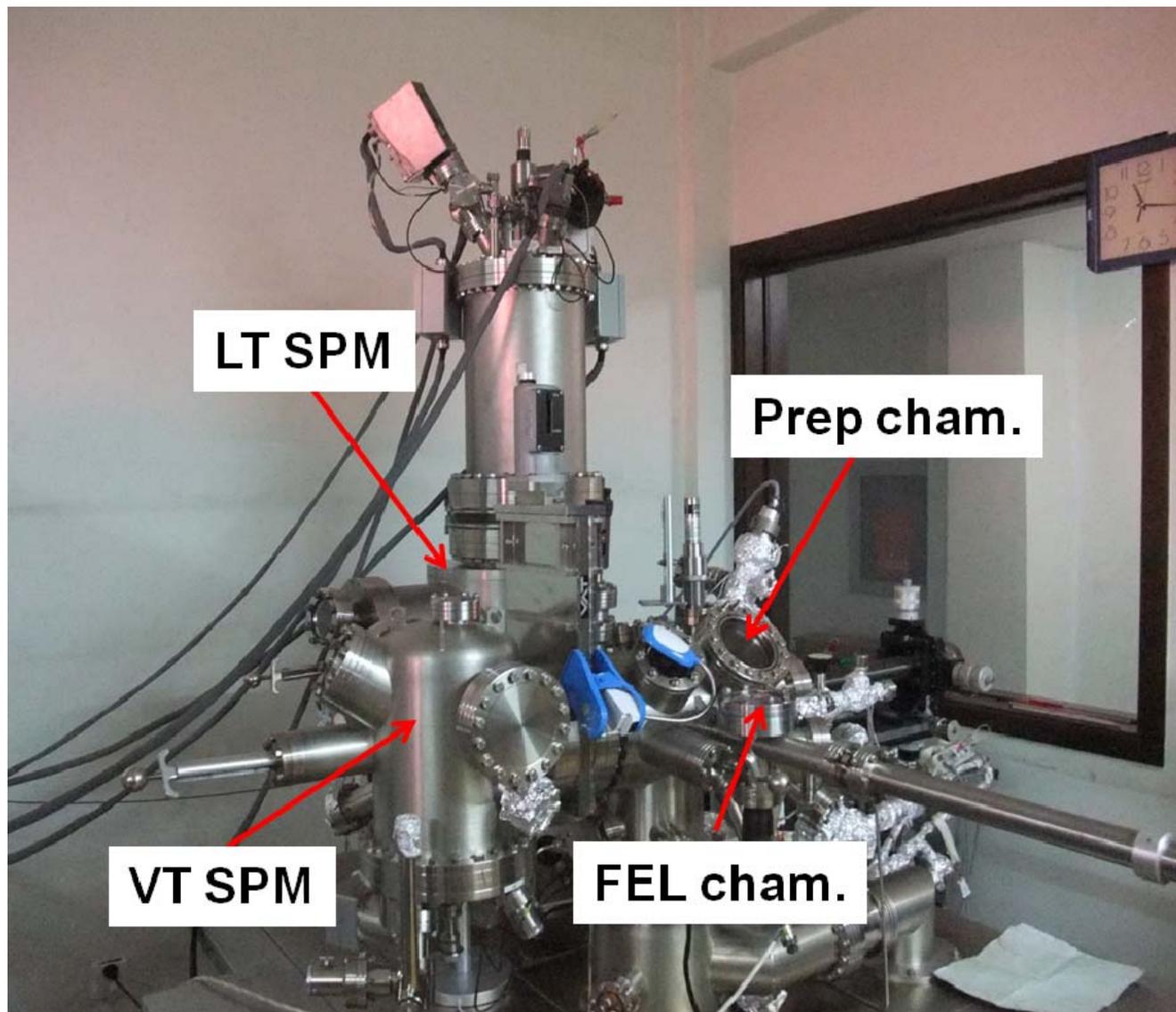
- Structure?
- Why?
- Why no CP3?
- Could be denser?

Energetics



- Structure? Why? Why no CP3? Could be denser?

原子力显微镜(AFM)



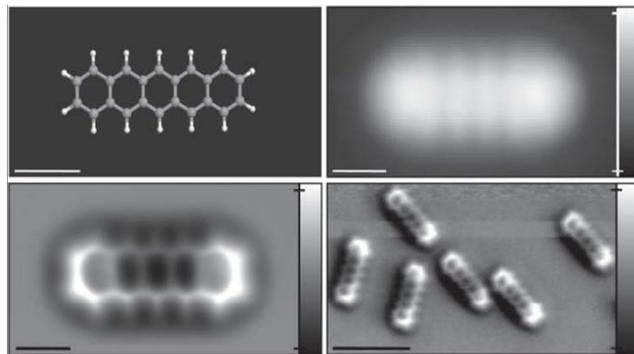
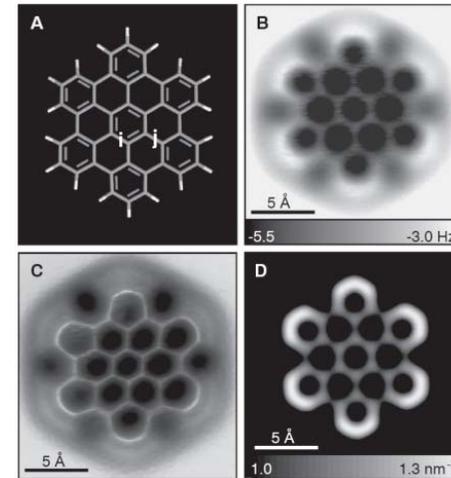
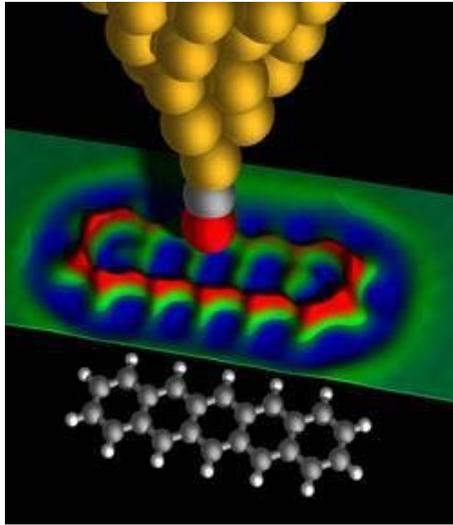
3rd generation

Q-plus

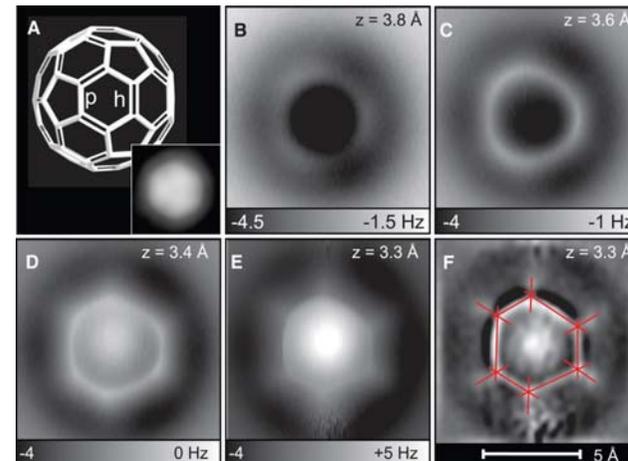
Frequency shift

en higher accuracy

From chemical structure imaging to bond order discrimination

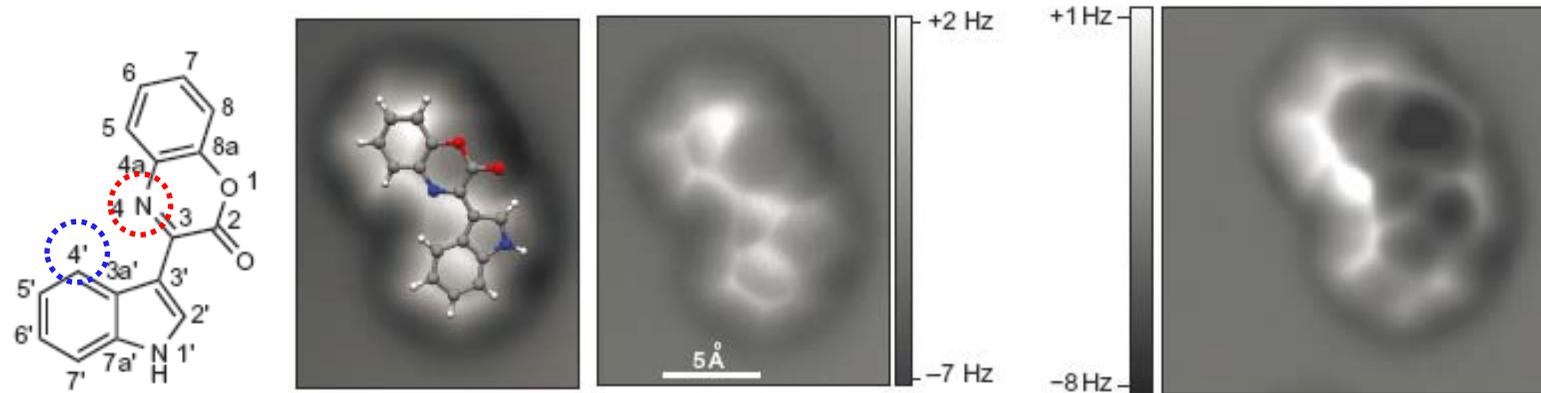


Leo Gross et al, Science 325, 1110 (2009)



Leo Gross et al, Science 337, 2012 (2012)

Weaker intra- and inter-molecular bonding ?



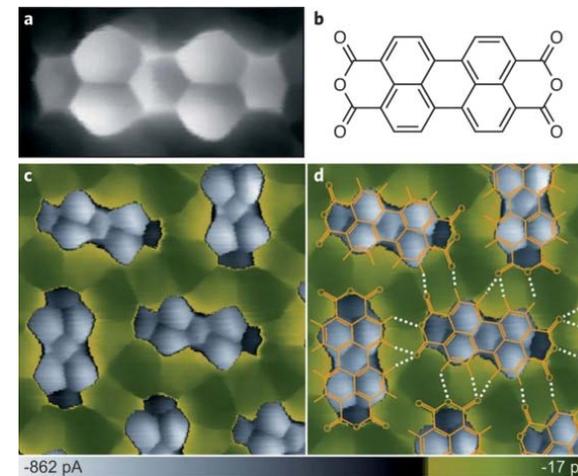
Leo Gross et al. (2010)

NC-AFM ?

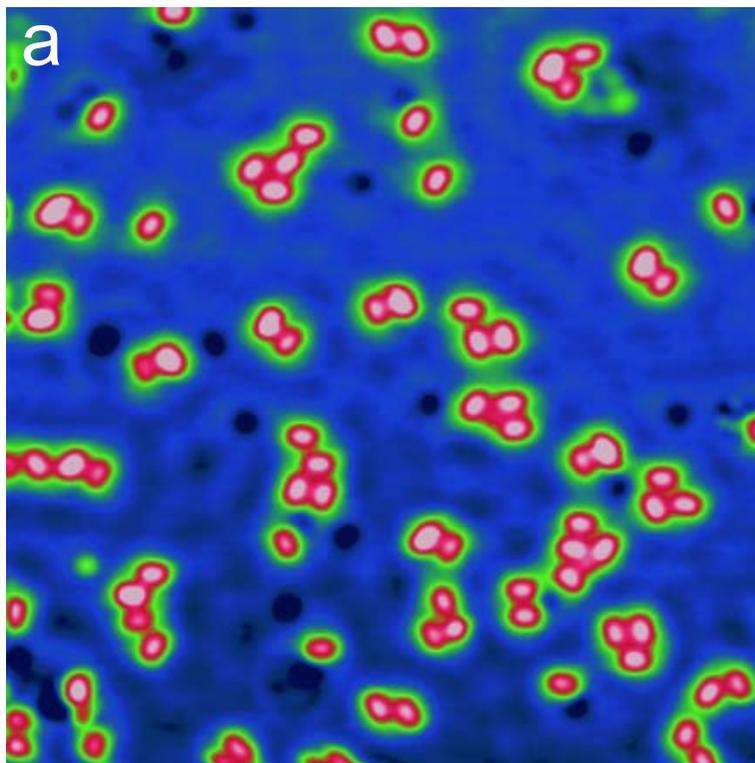
It is interesting to note that in the constant-height image (Fig. 3b) there is a bright spot between H4' and N4, and the constant-height image (Fig. 2b) shows bright contrast similar to a bond connecting C4' and N4. The chemical shift of H4' in the ^1H NMR spectrum (8.70 ppm) suggests that a dipolar interaction is taking place with N4, causing the deshielding. This indicates the imaging of a non-classical hydrogen bond. However, this interpretation remains speculative because the feature of a connecting hydrogen bond was not reproduced in the DFT simulated image, whereas the calculations agree well in the relative contrast of N4 and C4'. Confirmation of the direct visualization of hydrogen bonding as also proposed by STHM²² would be of tremendous

ing self-assembly by non-covalent interactions

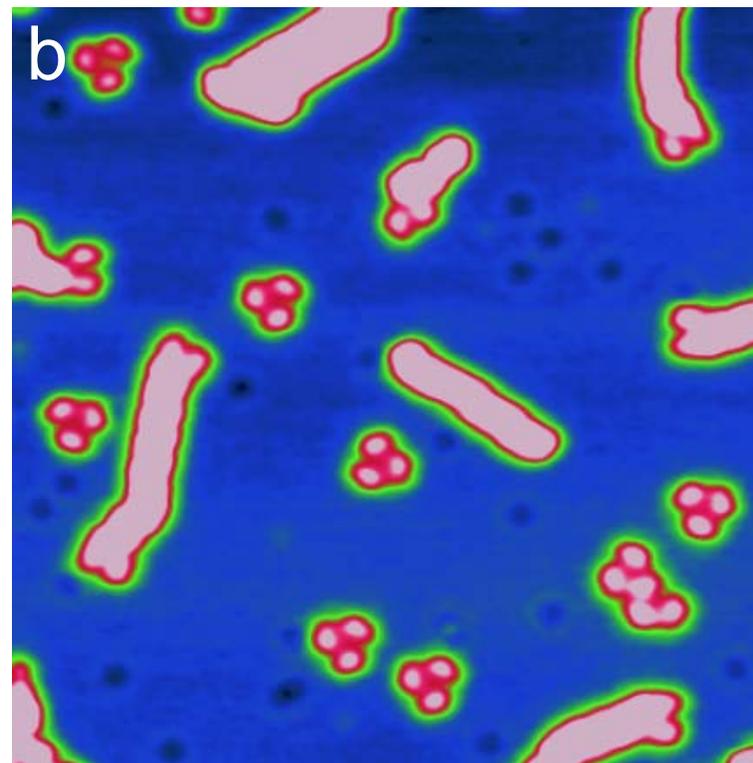
on surfaces



8-hq adsorption on Cu(111)

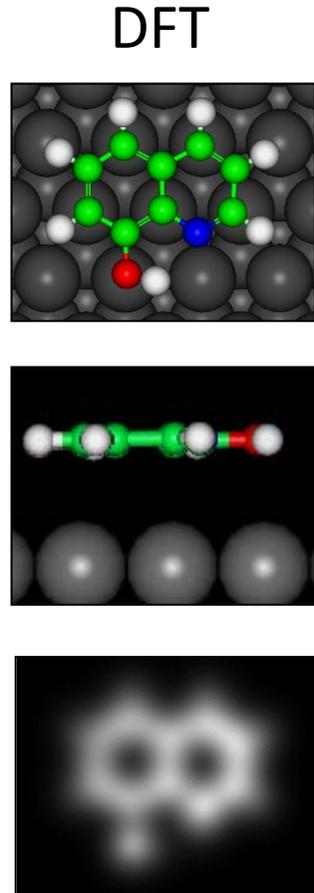
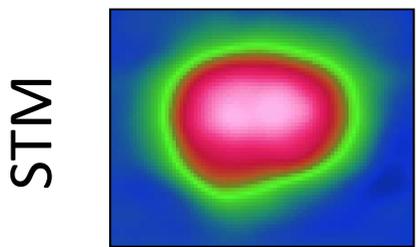
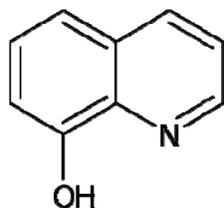


deposition at LHe

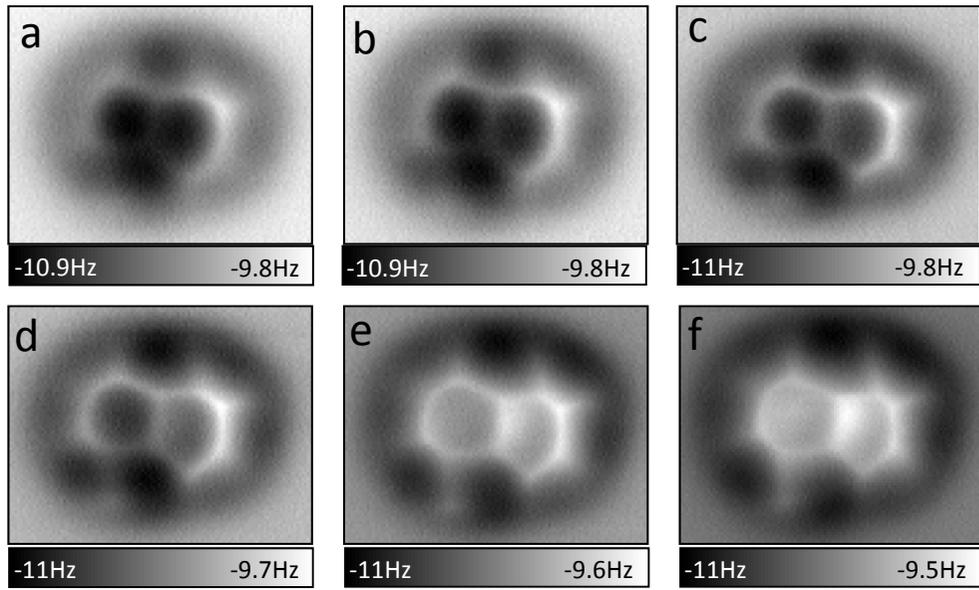


deposition at RT

Single 8-hq on Cu(111)



AFM



(a): $\Delta z = +40$ pm; (b): $\Delta z = +30$ pm; (c): $\Delta z = +20$ pm; (d): $\Delta z = +10$ pm; (e): $\Delta z = 0$ pm; (f): $\Delta z = -10$ pm.

$V=0$ V, $A=100$ pm,
 $\Delta z=0$ (-100mV, 100pA, Cu(111))

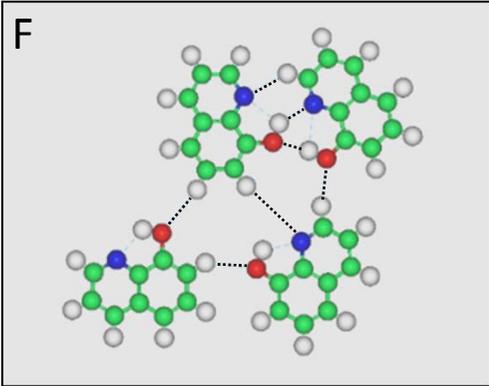
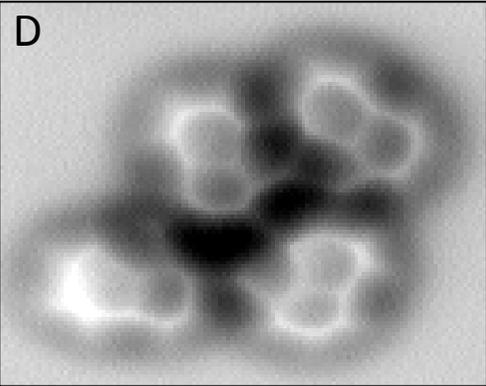
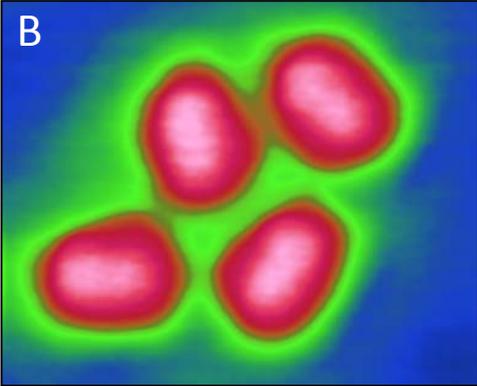
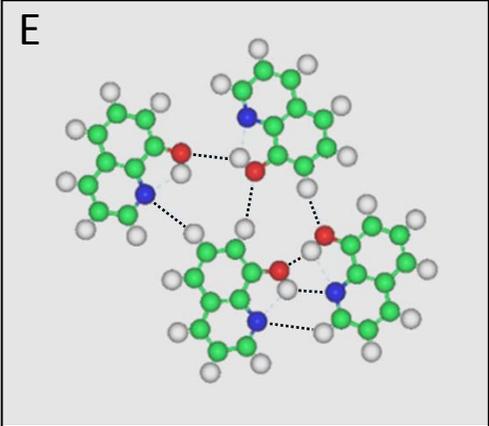
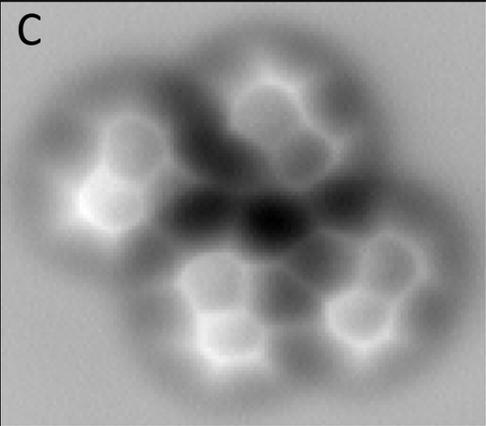
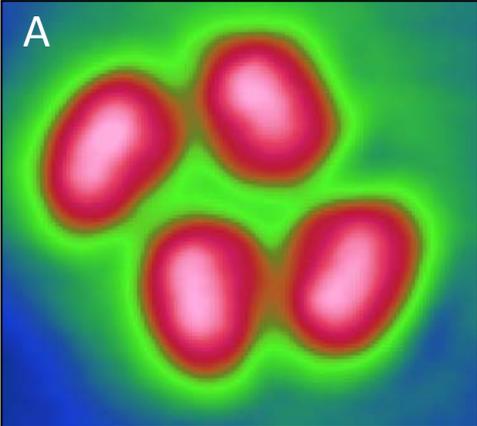
Science 342 (6158) , 611-614 (2013)

Hydrogen bonding in self-assembled 8-*hq* on Cu(111)

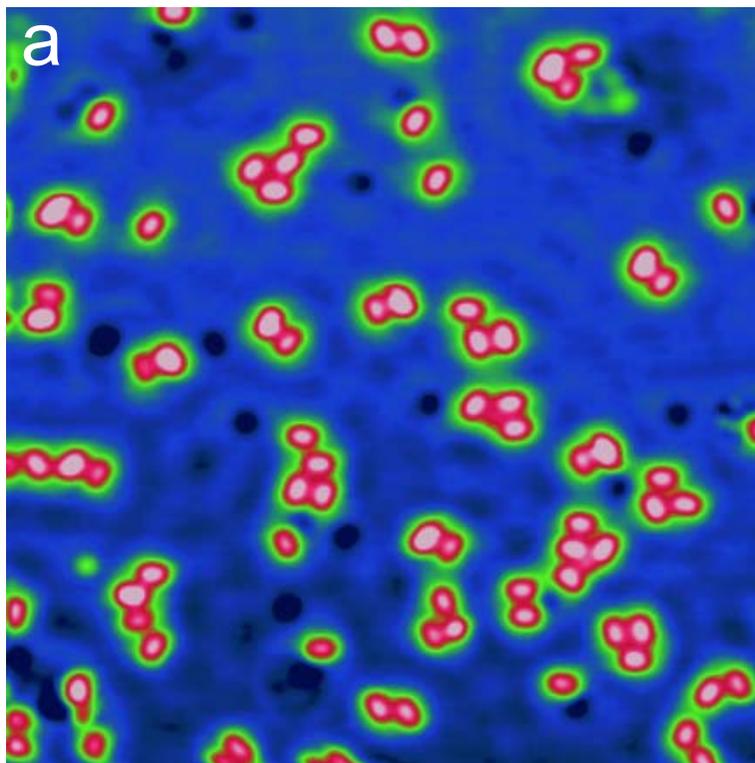
STM

AFM

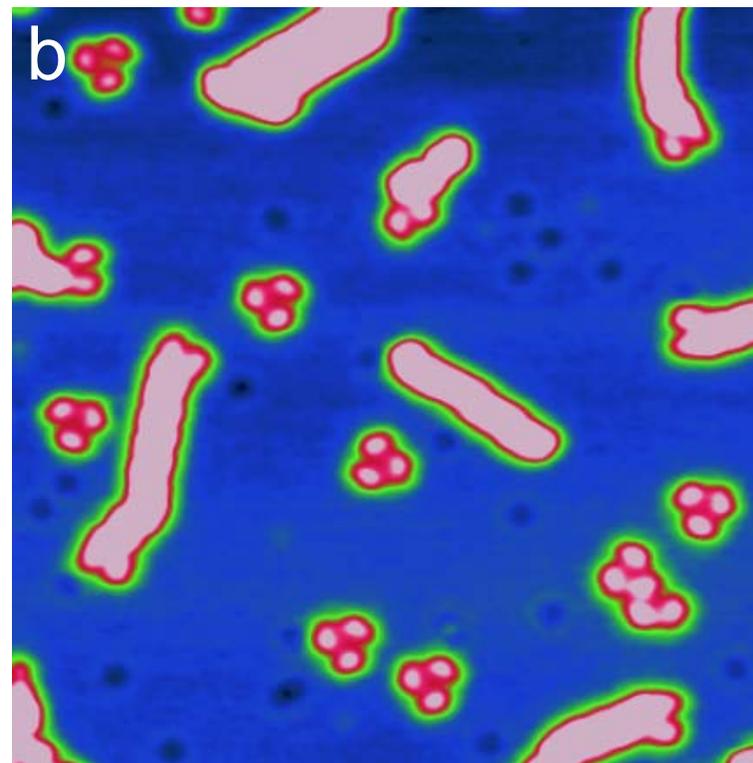
Model



8-hq adsorption on Cu(111)

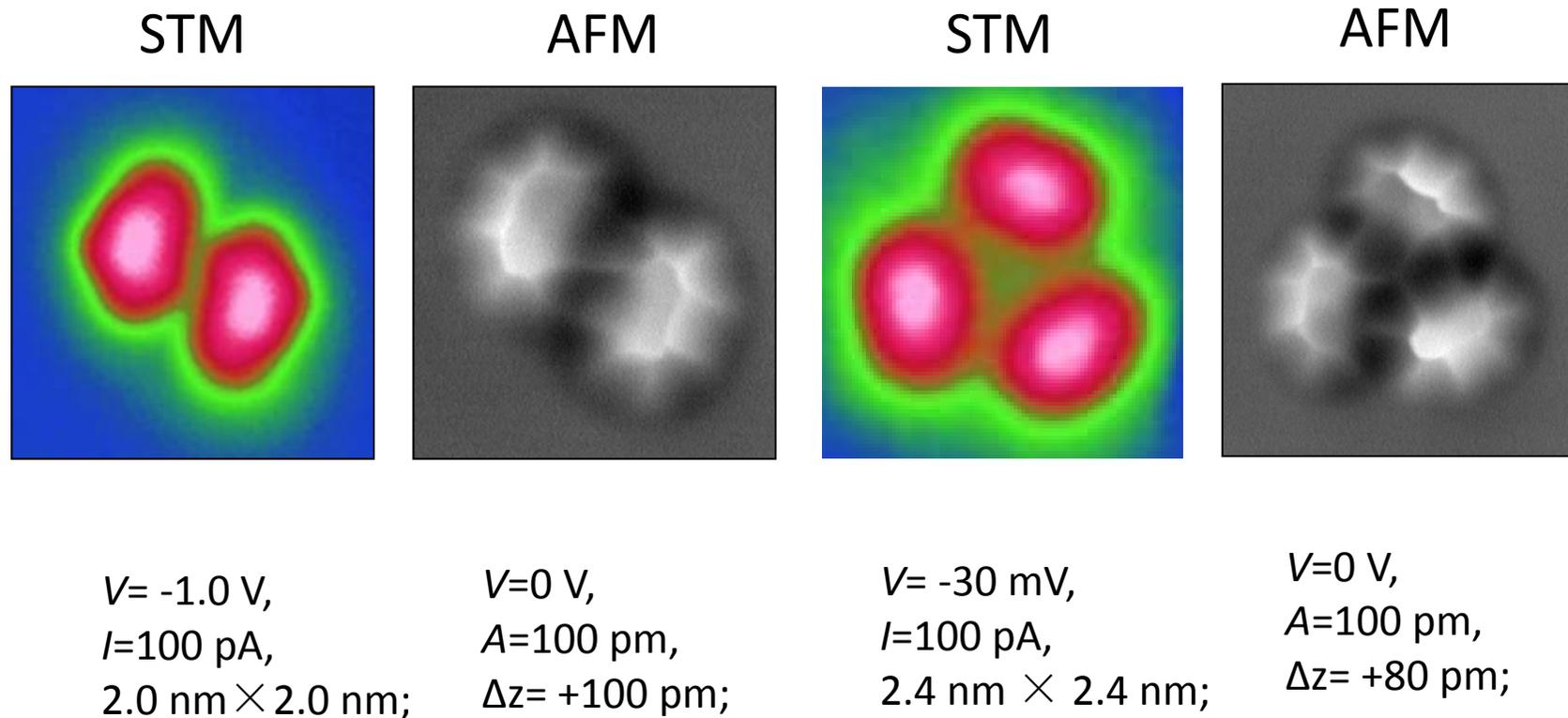


deposition at LHe



deposition at RT

8-*hq* dimer and trimer on Cu(111)

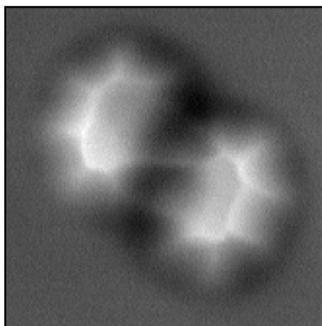


* The tip height Δz was set with respect to a reference height given by the STM set point (-30 mV, 100 pA) above the bare Cu(111) substrate.

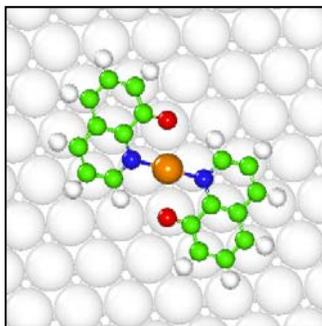
Science 342 (6158) , 611-614 (2013)

8-hq dimer and trimer on Cu(111)

AFM

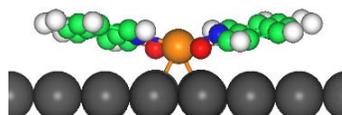


Model

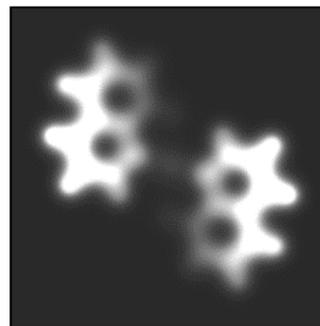


Coordination complexes

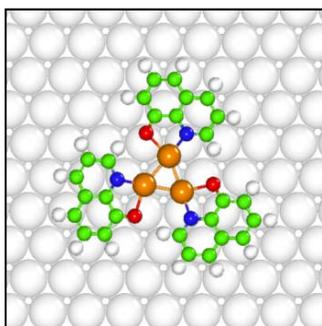
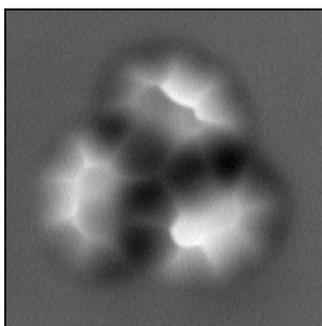
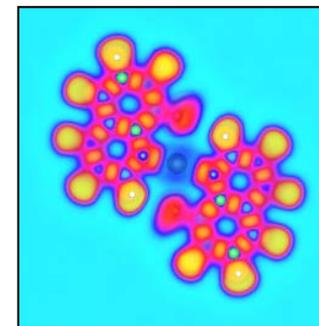
Cuq2



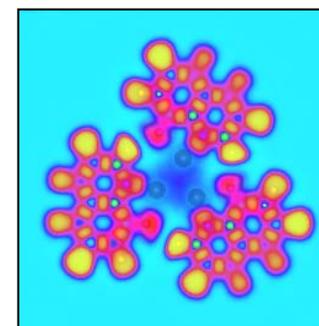
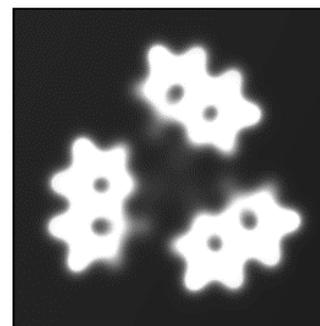
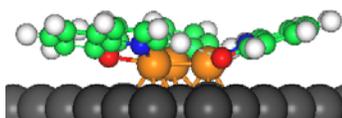
Electron density



ELF



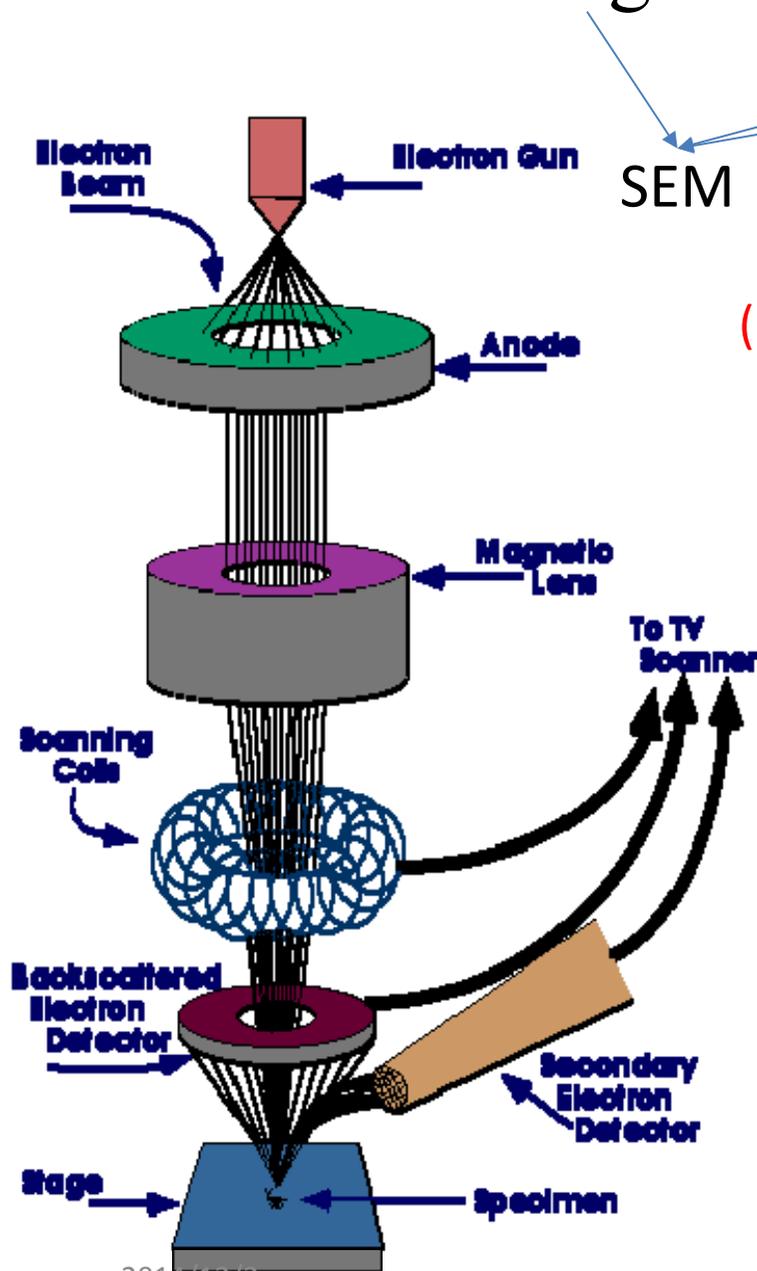
Cu3q3



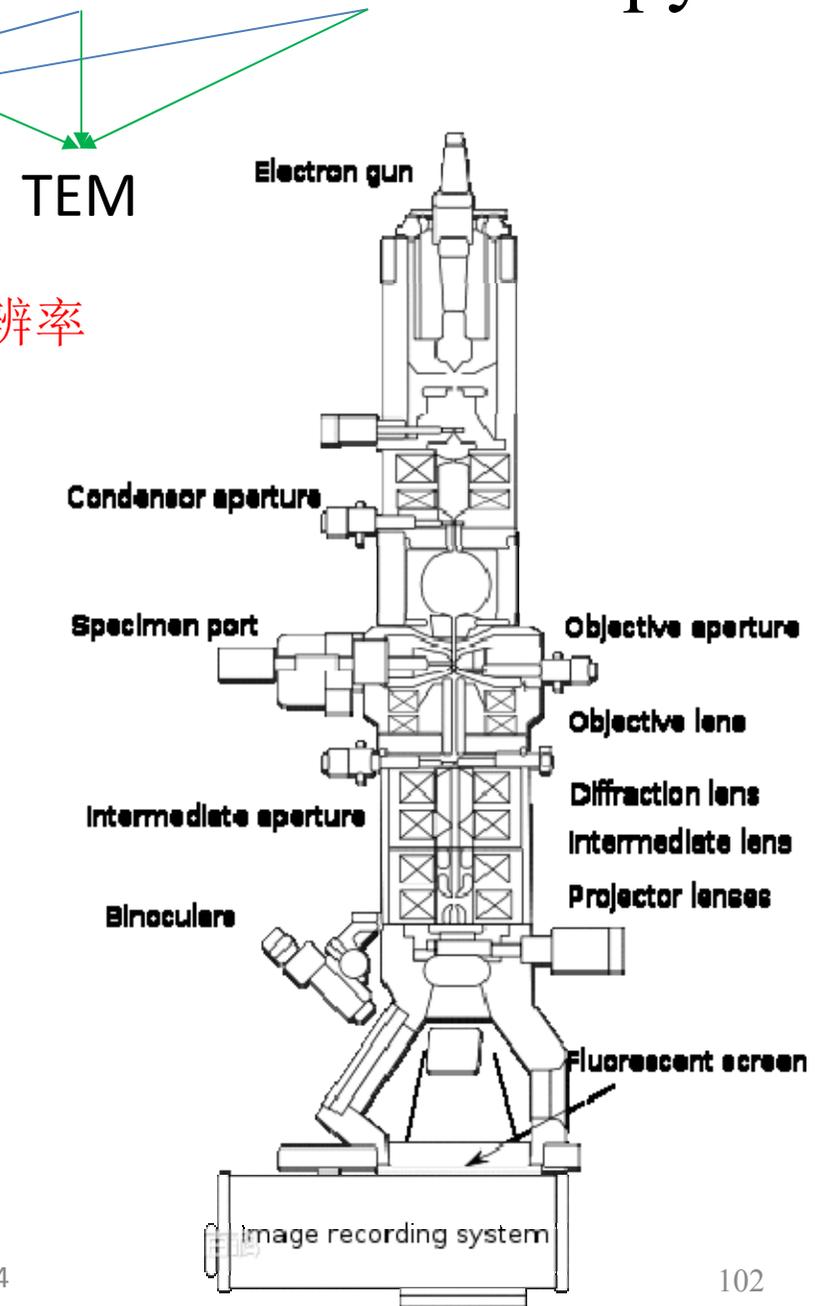
ELF: Electron Localization Function

Science 342 (6158) , 611-614 (2013)

in situ scanning transmission electron microscopy

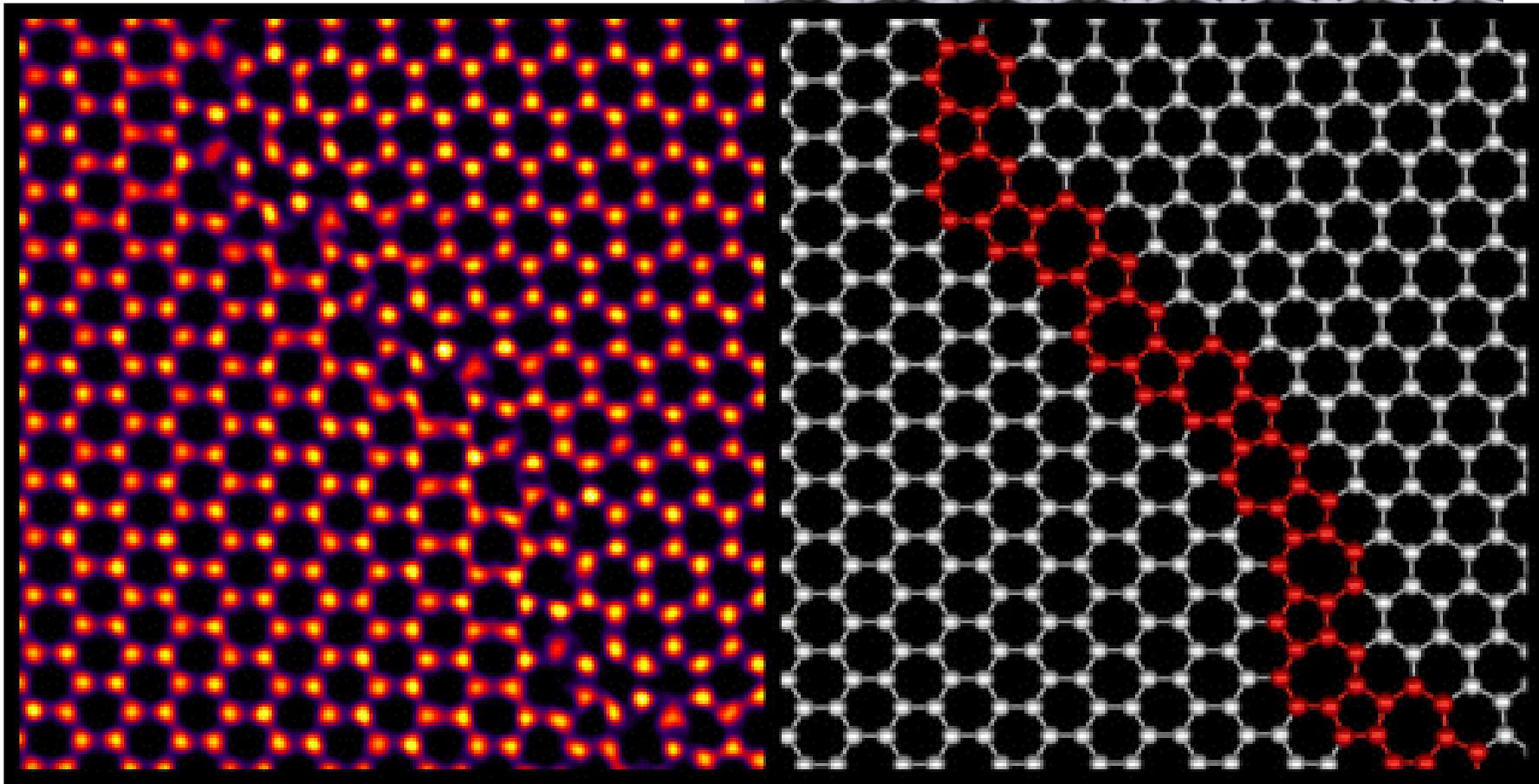
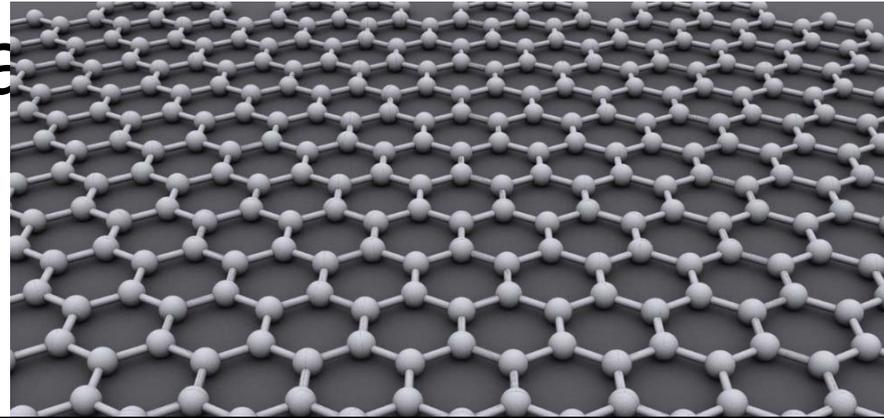


(亚)原子级别分辨率



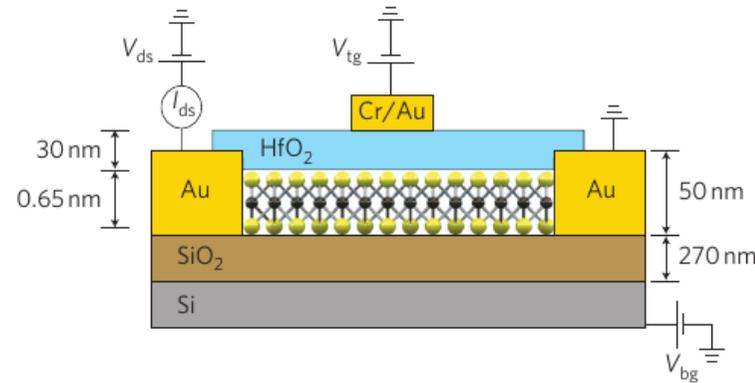
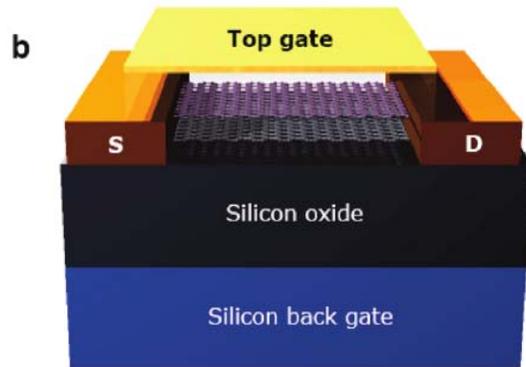
2D Materials

Graphene, since 2004



Graphene & TMDC?

One day... MoS₂ influences stock market!



Bilayer → gap induced (**130 meV**)

On/Off Ratio: **100 ~ 2000** (gate:3.5V/120 V)

Off current: **10 nA** (6.4V/120V)

DOI: 10.1021/nl9039636 | *Nano Lett.* **2010**, *10*, 715-718

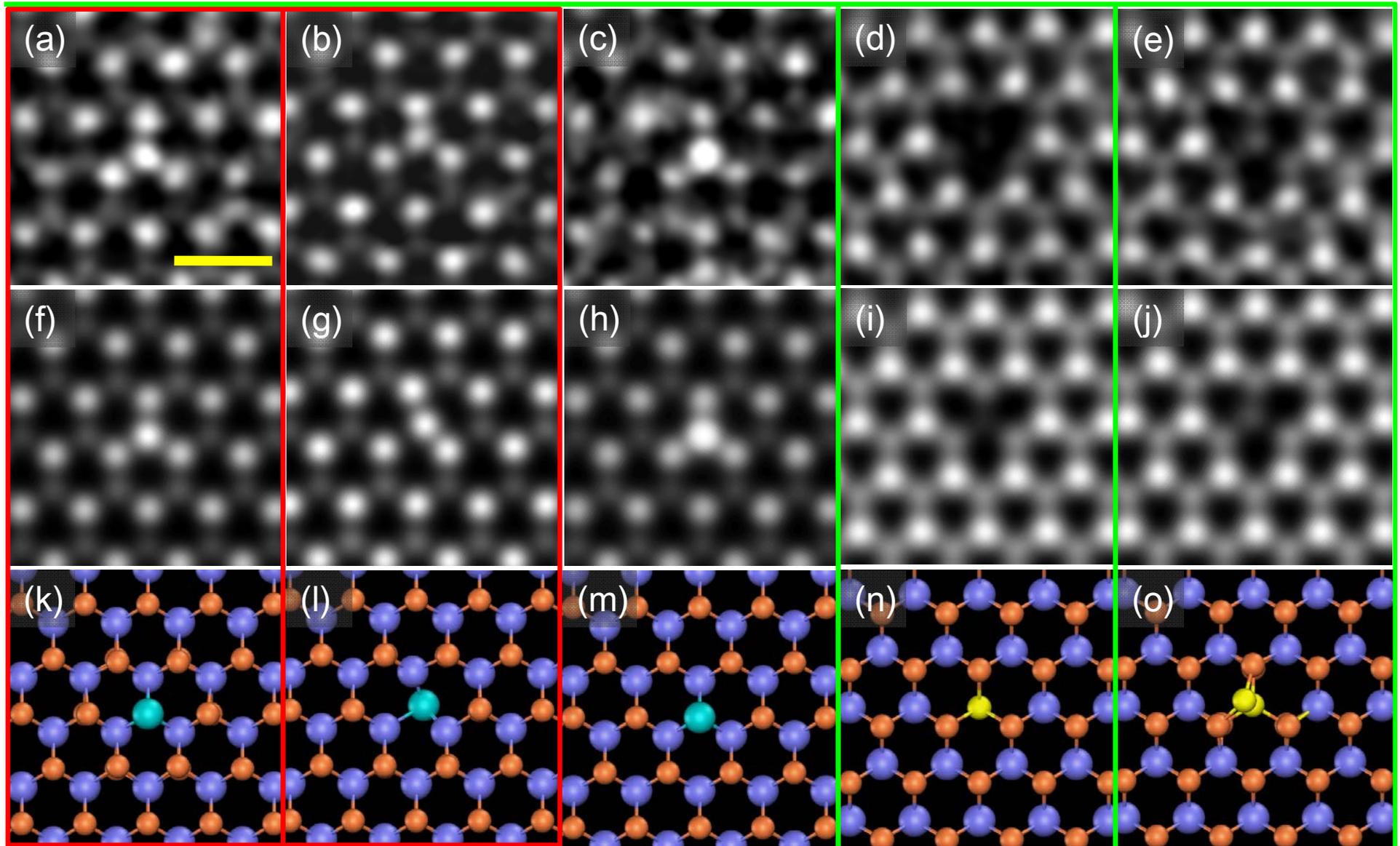
On-off ratio ~ **1 x 10⁸**
Mobility ~ **200 cm²V⁻¹s⁻¹**

Comparable with graphene nano-ribbons and ultra thin Si (2nm)

Direct bandgap (monolayer)

Wang group and Heinz group, 2010
Nature Nanotech. **6**, 147 (2011)

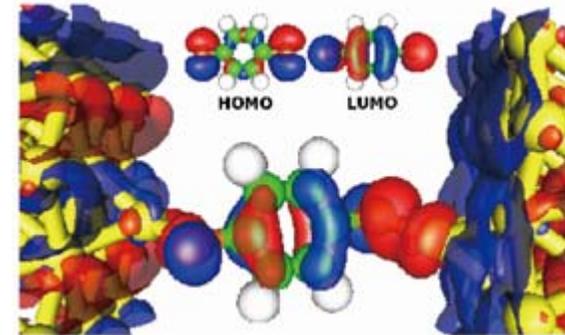
Defects -- vacancy & anti-site



Nature Communications, in revision

新兴电子材料和器件

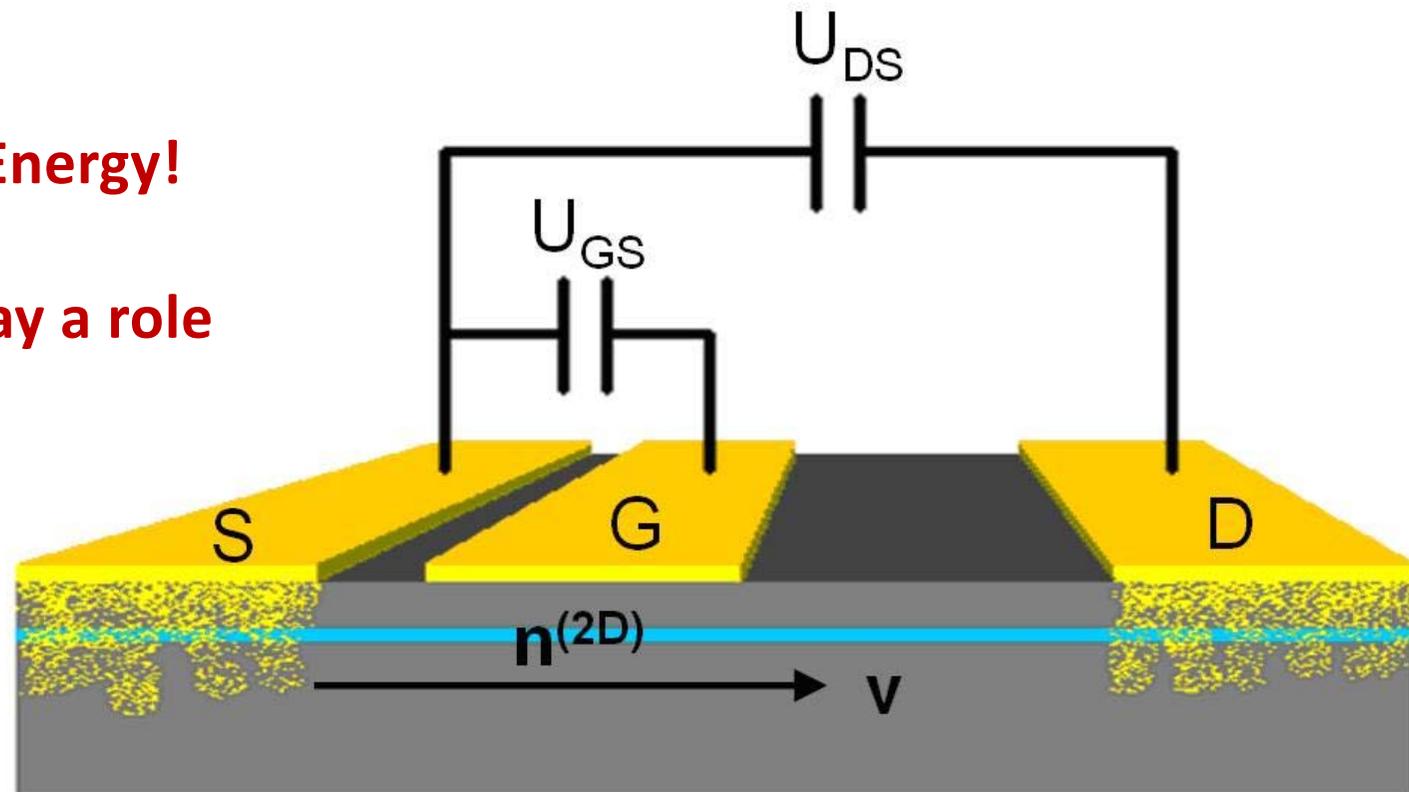
- Channel material itself
- Channel-metal contact at the electrodes
- Channel-insulator contact on the substrate
- A lesson learned from Au-BDT case:



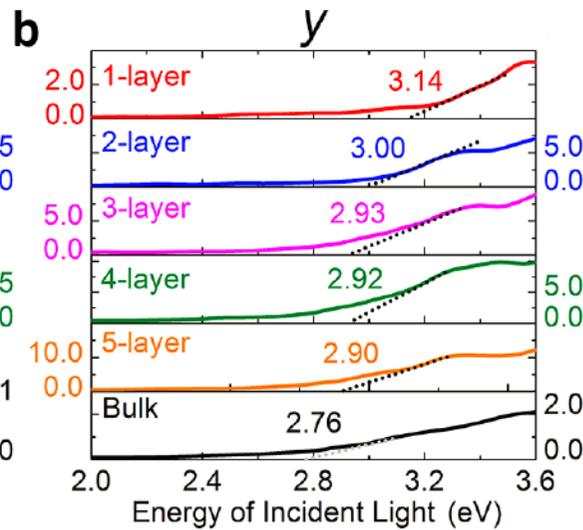
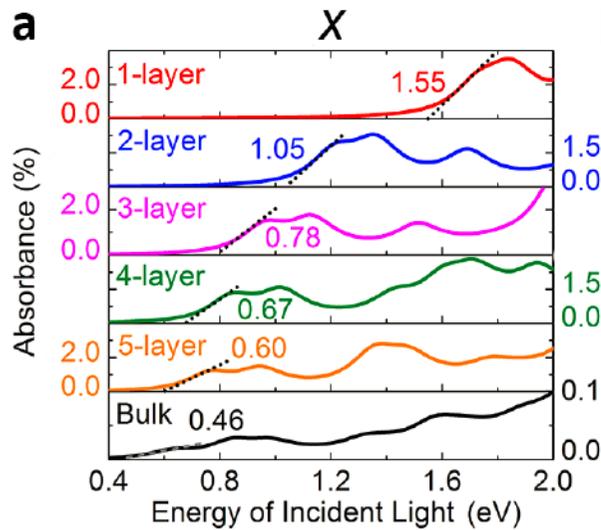
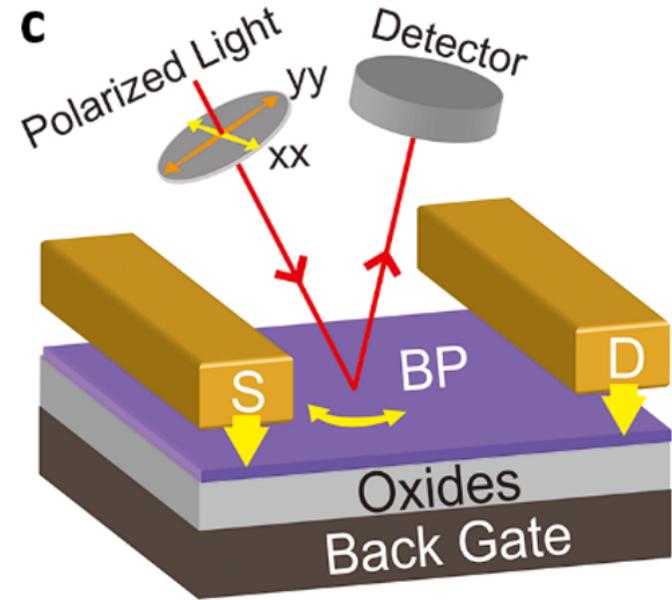
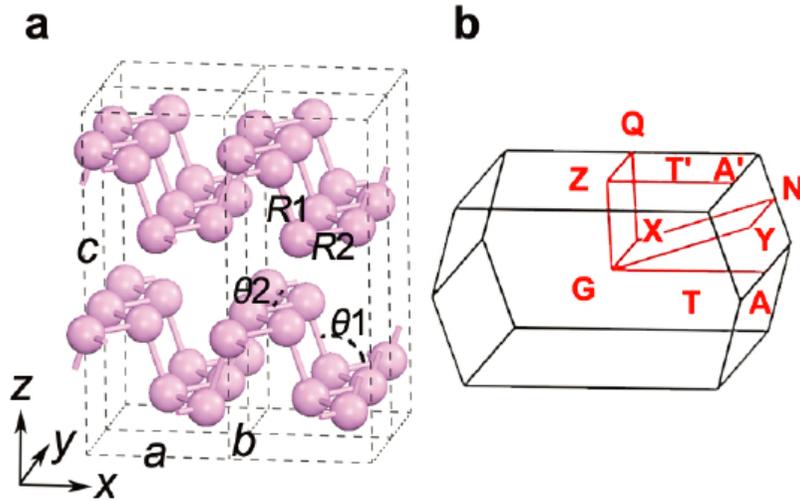
Structure & Energy first before transport modeling

Structure & Energy!

vdW does play a role



新兴电子材料和器件-黑磷-典型的孤对电子材料



理论预测电、光、力性质
(部分已被实验证实)

满足：更小、更快、更强的
沟道材料需求

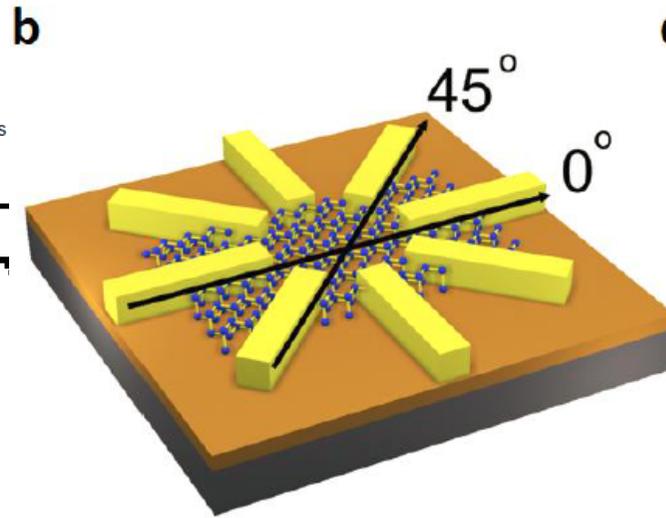
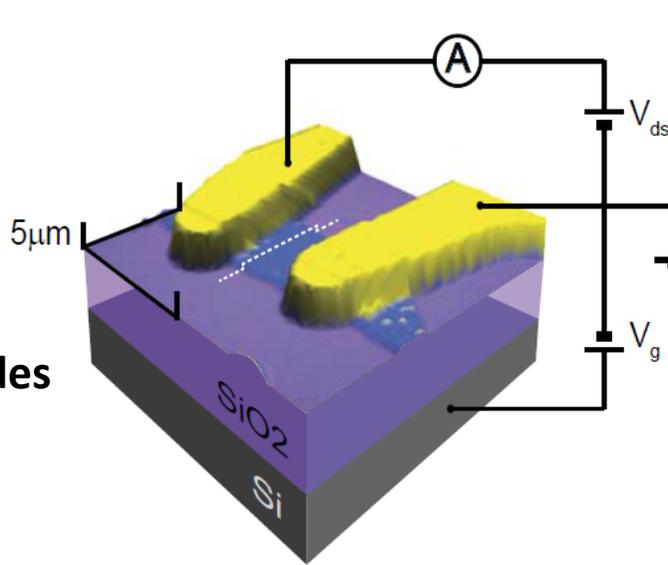
Black in human eyes

Transparent for visible light

Nature Communications 5, 4475 (2014)

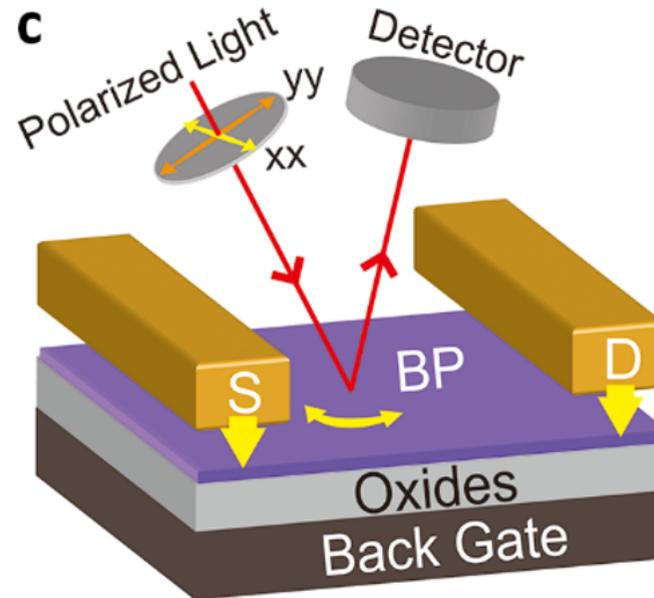
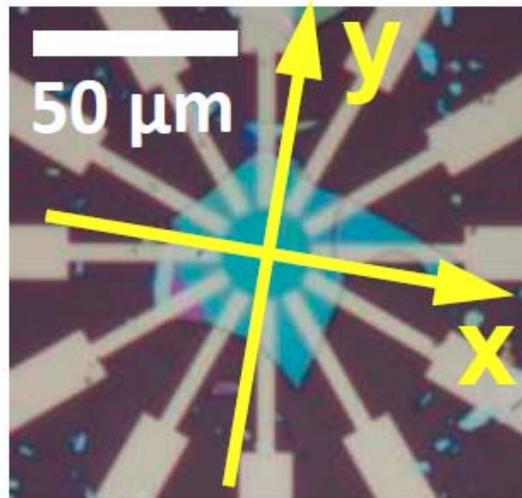
FET setup – anisotropy

Fudan U
2014.01
2 electrodes



Purdue
2014.01
8 electrodes

Yale & IBM
2014.02
12 electrodes



RUC
2014.01
Effectively
Infinite
electrodes

Nature Communications 5, 4475 (2014)

Home

Research

Publications

News

Members

Openings

Facilities



Our News

Recent Publications

Surface reaction

AFM/STEM simulation

Coverage evolution

Black phosphorus

小结和展望

- 电子结构计算是一门蓬勃发展的“新兴”学科
 - 历史悠久、发展迅猛、前景广阔
 - 广阔的应用领域：
 - 材料、化学、生命科学、清洁能源、生物医药等等
 - 任何一个领域均与人们的生活息息相关
- 还面临着很多挑战
 - 算准、算大、算快
- 希望更多的有志青年投身到这一领域之中
 - 尤其是在座的各位

Hartree近似

不含R的薛定谔方程：

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \right] \Psi(r) = E^{el}(r) \Psi(r)$$

可以写成：
$$\left[\sum_i H_i + \sum_{i,i'}' H_{i,i'} \right] \Psi(r) = E^{el}(r) \Psi(r)$$

若不考虑电子间相互作用：
$$\sum_i H_i \Psi(r) = E^{el}(r) \Psi(r)$$

且波函数也有： $\Psi(r) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n)$ (Hartree波函数)

代入无相互作用薛定谔方程：
$$H_i \psi_i(r) = E_i^{el}(r) \psi_i(r)$$

Hartree近似：不考虑 $H_{i,i'}$ 项

求解能量

假设 ψ_i 是正交归一的，即 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ ，那么有

$$E^{el} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \langle \psi_i \psi_{i'} | H_{ii'} | \psi_i \psi_{i'} \rangle$$

由变分原理：

每一个 ψ_i 描写的最佳基必给出系统能量的极小值，

于是有 E 对 ψ_i 的变分：
$$\delta \left[E - \sum_i E_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \right] = 0$$

E_i 作为拉格朗日乘子

变分

$$\begin{aligned} & \langle \delta\psi_i | H_i | \psi_i \rangle + \sum_{i'(i' \neq i)} \langle \delta\psi_i \psi_{i'} | \frac{1}{r_{i'} - r_i} | \psi_i \psi_{i'} \rangle - E_i \langle \delta\psi_i | \psi_i \rangle \\ & = \langle \delta\psi_i | H_i + \sum_{i'(i' \neq i)} \langle \psi_{i'} | \frac{1}{r_{i'} - r_i} | \psi_{i'} \rangle - E_i | \psi_i \rangle = 0 \end{aligned}$$

上式与 $\delta\psi_i^*$ 无关，因此有：

$$\left[-\nabla^2 + V(r) + \sum_{i'(i' \neq i)} \int dr' \frac{|\psi_{i'}(r')|^2}{|r' - r|} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

这就是单电子方程，称为**Hartree方程**。它描述了r处单个电子在外势场 $V(r)$ 和所有其他电子平均势中的运动， E_i 对应的是单电子能量。

更进一步—Fock近似

- Hartree近似里考虑了Pauli不相容原理，但还没有考虑到电子交换的反对称性。
- 这里引入Slater行列式：

$$\phi_S(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

满足：

交换任意两个电子相当于交换行列式的两行，行列式差一符号。

Slater行列式求解E

$$E = \sum_i \int dr_1 \psi_i^*(q_1) H_i \psi_i(q_1) + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \int dr_1 dr_2 \frac{|\psi_i(q_1)|^2 |\psi_{i'}(q_2)|^2}{|r - r'|}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,i'} \int dr_1 dr_2 \frac{\psi_i^*(q_1) \psi_i(q_2) \psi_{i'}^*(q_2) \psi_{i'}(q_1)}{|r_1 - r_2|}$$

交换项

$$\text{变分得：} \left[-\nabla^2 + V(r_1) \right] \psi_i(q_1) + \sum_{i'} \int dr_2 \frac{|\psi_{i'}(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \psi_i(q_1)$$

$$-\sum_{i'} \int dr_2 \frac{\psi_{i'}^*(q_2) \psi_i(q_2)}{|r_1 - r_2|} \psi_{i'}(q_1) = \sum \lambda_{i,i'} \psi_{i'}(q_1) = E_i \psi_i(r)$$

这就是Hartree-Fock方程

它比Hartree方程多了一项，即交换相互作用项

Hartree v.s. Hartree-Fock

$$\left[-\nabla^2 + V(r)\right]\psi_i(r) + \sum_{i'} \int dr' \frac{|\psi_{i'}(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) - \sum_{i' \parallel} \int dr' \frac{\psi_{i'}^*(r')\psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_{i'}(r) = E_i \psi_i(r)$$

$$\rho_i^H(r) = -|\psi_i(r)|^2, \quad \text{且} : \rho^H(r) = \sum \rho_i^H(r)$$

定义:
$$\rho_i^{HF}(r, r') = -\sum_{i'} \frac{\psi_{i'}^*(r')\psi_i(r')\psi_i^*(r)\psi_{i'}(r)}{\psi_i^*(r)\psi_i(r)}$$

*Hartree - Fock*方程可以写成：

$$\left[-\nabla^2 + V(r) - \int dr' \frac{\rho^H(r') - \rho_i^{HF}(r, r')}{|r-r'|}\right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

$\rho^H(r)$ 与电子位置无关，而 $\rho_i^{HF}(r, r')$ 则与相同自旋电子位置有关

求解Hartree-Fock方程

一个字：难！，两个字：很难！，三个字：非常难！

$$\left[-\nabla^2 + V(r) - \int dr' \frac{\rho^H(r') - \rho_i^{HF}(r, r')}{|r - r'|} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

1、与 ρ 有关的相互作用项里含有 ϕ ，因此只能自洽迭代求解。即假定一个 ϕ ，得到 ρ 后，求解方程得到更好的 ϕ ，重复这一过程直到自洽，即直到 ϕ 在所考虑的计算精度之内不再变化，这就是Hartree-Fock自洽场（self-consistent field, SCF）近似方法。

2、 $\rho_i^{HF}(r, r')$ 是与其他电子的位置相关的，这就需要通过求解 n 个联立方程组来求解，计算量极大。Slater给出了一个平均的方法（平均场）

平均处理

$$\left[-\nabla^2 + V(r) - \int dr' \frac{\rho^H(r') - \rho_i^{-HF}(r, r')}{|r - r'|} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

这里第二项和第三项均只和 r 有关，因此他们合并在一起，作为一个有效势场出现，即：

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

这样，我们已经将一个多电子的薛定谔方程通过Hartree-Fock近似简化成为单电子有效势场方程。

在Hartree-Fock近似中，包含了电子-电子的交换作用(严格的)，但是自旋反平行的电子间的排斥相互作用并没有被考虑。

在 r 处占据一个电子，那么 r' 处的电子密度就不再是 $\rho(r')$ ，而应减去一点点，或者说加上一点带正电的关联空穴，即电子关联作用。

平面波的优点

- 有较好的解析形式：正交归一化，无须考虑交叠积分。在大多数情况下，哈密顿矩阵元在平面波基下可以简单地用解析式表达。
- 可以加上更多的平面波，以改善基函数集合的性质
→简单便捷的控制精度
- 基函数是非定域的，不依赖于原子的位置
→省去了为特定原子优化基函数
- 原则上说，无穷多的平面波函数集才是一个完备集，而实际计算只能取有限个平面波。
- 通常的做法是确定一个能量截断 E_{cut} ，把所有满足 $(\mathbf{k}+\mathbf{K})^2 < E_{\text{cut}}$ 的平面波包含在基集内。

平面波展开的特点

一般来说，晶体波函数占有很宽的动量范围：

在紧靠原子核附近，原子核势具有很强的定域性，电子具有很大的动能，波函数很快的振荡

在远离原子核处，原子核的势被电子屏蔽，势能较浅且变化平坦，电子动量很小。

对于平面波展开来说：不但需要大动量的平面波也需要小动量的平面波，也就是说平面波展开随着平面波动量增加的收敛很慢，以至于采用现代超级计算机来直接计算也是不现实的。

而且，即使用了很多的平面波，也只是收敛到体系能里的最低能态，这个电子态往往对体系的性质没有什么贡献。

例如，Al晶体，估计要 10^{16} 个平面波才能收敛到1s态，而对晶体电子性质起重要作用的是3s、3p态。

赝势方法

从化学的观点看，芯电子与价电子是有差别的。因此在大多数情况下，芯电子和价电子的本征谱在能量上可以明显的区分。化学环境对芯电子的影响很小，而芯电子在固体能带中构成的能带非常狭窄，几乎没有色散，虽然芯电子的能量位置可以因为化学环境而有所位移（chemical shift）。而固体的电子性质主要由费米能级附近的电子态决定。

计算被填满的芯能级代价很高：

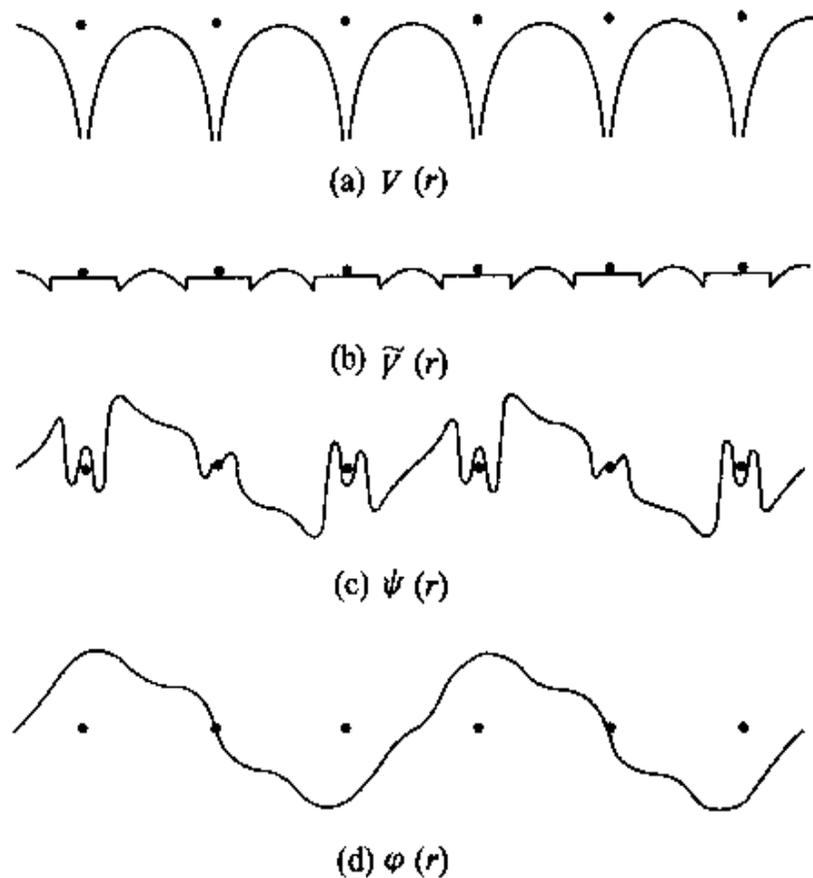
大大增加了能带数目、一个全电子、没有屏蔽的晶体势以及芯态波函数的坐标空间定域性极强，在动量空间收敛很慢。

离子实的总能基本不随晶体结构变化，因此在同样精度下，只计算价电子的总能计算要比全电子计算精度高的多。

芯电子轨道与价电子轨道的实际分配，经常取决于我们要计算的性质和所要求的精度。如Cu的价电子通常取 $3d^{10}4s^1$ 。

赝势导出

赝势的导出并不是唯一的。原始的赝势方法是建立在正交化平面波方法上的。对于一个由多个原子组成的固体，其波函数可以分为：



(1) 芯区：靠近原子核的区域，波函数有紧束缚的芯电子波函数组成，与近邻的原子波函数相互作用很小。

(2) 其他区域：价电子波函数相互交叠、相互作用。尽管芯区势很强的吸引价电子，但正交化平面波方法要求芯、价态正交。芯态对价态的贡献就如同一个排斥势。吸引+排斥的和就是对价电子的有效势，与核势比相对平缓。

图 5.10 赝势 赝波函数

赝势的基本性质

$$V^{ps} = V + \sum_c (E_v - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$$

赝势就是核的库伦吸引势 V 加上一个短程的、排斥势。两项之和使得总的势减弱，变得平坦。对这样的赝系统，用平面波展开赝波函数可以很快的收敛。

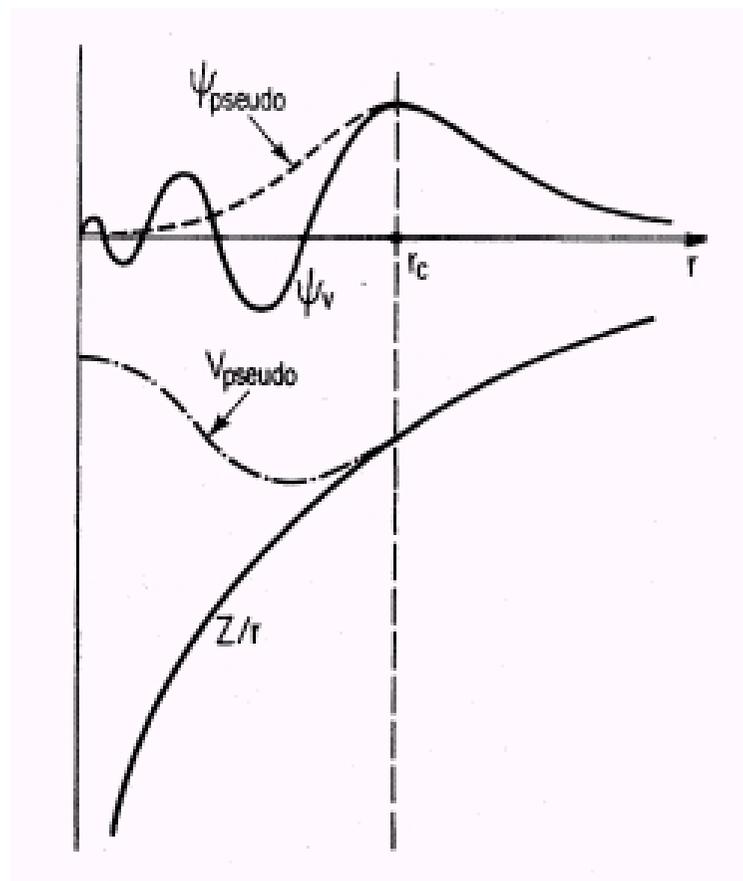
需要指出的是：虽然 $|\psi_v^{ps}\rangle$ 是赝波函数，但其本征能量并非赝能量其本征能量相当于晶体真实价带的本征能量。

赝势是非局域的，可以表示成局域和非局域两项之和

$$V^{ps}(r, r') = V_L^{ps}(r) \delta(r - r') + V_{NL}^{ps}(r, r')$$

一般的做法:

- 如图示, 实线分别是真实势 Z/r 与AE价电子波函数 ψ_v , 取距原子中心 r_c 处为划分点, r_c 以外波函数完全保留, 而 r_c 以内则对波函数加以改造。
- 主要是要把振荡剧烈的波函数改造以一偶变化缓慢的波函数, 而它须要是没有节点的, 如虚线 ψ_{pseudo} 所示。
- 少了剧烈振荡不但允许只以相对很少的平面波来展开波函数, 没有节点的(径向)波函数也意味着没有比它本征值更低的量子态来与它正交。



- 求解内层电子的需要就自动消失了。我们只需知道什么样的一个赝势 V_{pseudo} 能够在同样的本征值的情况下给出 ψ_{pseudo}

R_c 的选取

- 第一性原理赝势的产生并不是唯一的：
- 依赖于 rc 的选取
 - 大的 rc 赝势较“软”，所需要的平面波数目较少，但传递性不好，只能适用于特殊的化学环境。
 - 小的 rc 赝势较“硬”，所需要的平面波数目较多，但传递性好，可以适用于不同的化学环境。
- 依赖于原子的电子组态：
 - 例如部分芯电子做价电子（semi-core）
 - 正、负离子的赝势（增加或者减少电子）
 - 消除鬼态而使用特殊的电子组态

速度vs精度

- 在USPP下，原来的一些局域性很强的价轨道，如O的2P轨道的赝波函数也就可以选择的尽量平缓，从而大大减少了这些赝轨道平面波的基函数，从而对减小工作量十分有利。
- 但是。。。USPP需要严格的测试以满足较好的transferability。Vanderbit做了大量的测试工作。
- NCPP可以作为USPP的测试依据，当然实验结果同样可以作为其测试依据
- 测试、测试、再测试！

PAW方法(Projector Augmented Wave)

- 解决单粒子LDA近似的K-S方程普遍方法，大致分成两类：
- 一类是从电子波函数入手的线性展开方法，如
- 缀加平面波方法(LAPW)(Andersen等)
- 线性丸盒势方法(LMTO) (Korringa-Kohn-rostocker等)
- 第一种也就是软件包WIN2K中所采用的方法。

- 另一类是赝势方法，从电子的有效势出发。典型的有：
- NCPP方法(HSC)
- USPP方法(P.Vanderbilt)

- PAW方法把上述两个方法综合到一起，具有使用方便的特点。

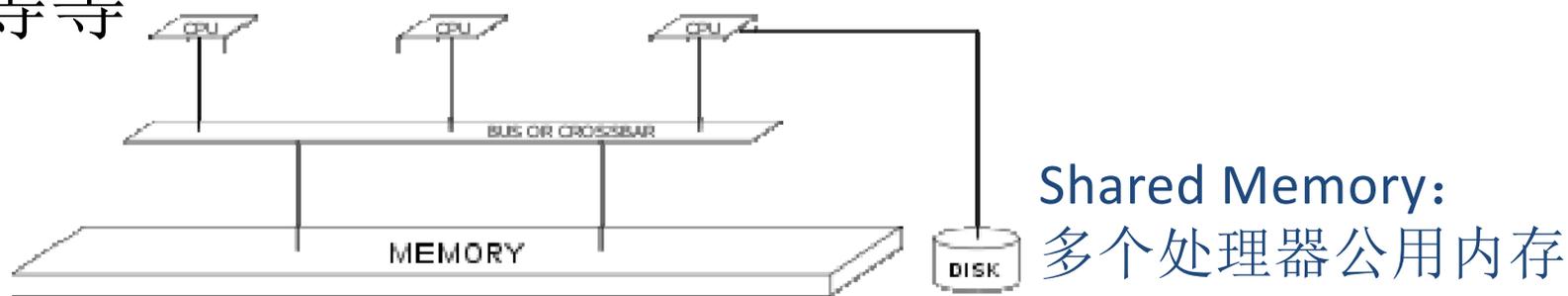
并行计算机

- 并行计算机是由多个处理器组成（在这些处理器之间可以相互通讯和协调）
- 将一个应用任务分解成多个子任务，分配给不同的处理器，
- 各个处理器之间相互协同的，同时执行子任务的过程并能够高速、高效地进行复杂计算的计算机系统。
- 并行计算机得名是相对于串行计算机而言的。
- 串行计算机只有单个处理器，顺序执行计算机程序
- 并行计算的概念是在20世纪70年代中后期提出的，已有30多年的发展历史

并行计算的必要性

1、可以大大加快运算速度，即在更短的时间内完成相同的计算量，或者解决原来根本不能计算的非常复杂的问题。

2、提高传统计算机的计算速度受到诸多限制：物理极限、量子效应、加工工艺、散热、成本，等等



3、并行计算较之SMP机器投入较低、灵活性强。

SMP = Symmetric Multi-Processing