

凝聚态物理从头计算的最新进展

韩汝珊[†]

(北京大学物理学院 北京 100871)

摘要 文章评述了凝聚态物理从头计算(ab initio calculation)的一些最新进展.分8个问题进行了介绍,它们是:(1)静态密度泛函发展的两种思路;(2)固体的泛函:晶格常数的准确确定;(3)动态(含时)密度泛函及动态密度矩阵泛函;(4)半导体电子结构的计算:带隙和带序;(5)f电子和强关联金属;(6)莫特(Mott)绝缘体;(7)非共价(弱)相互作用;(8)以波函数为基础的研究.此外,文章还提供了一些相关的背景知识.

关键词 从头计算,密度泛函理论,能带结构,关联金属,电子间弱相互作用与强相互作用.

Recent advances of ab initio calculations in condensed matter physics

HAN Ru-Shan[†]

(School of Physics, Peking University Beijing 100871, China)

Abstract Recent advances of ab initio calculations in condensed matter physics are presented, with regard to the following eight issues. 1. Two ways of thought in static density functional theory; 2. Functional forms in solid state theory; 3. Time dependent density functional theory and density matrix functional theory; 4. Calculations of band structure in semiconductors: band gap and band order; 5. f electrons and strong correlated metals; 6. Mott insulators; 7. Noncovalent (weak) interactions; 8. Wave function based research. Some background knowledge is presented also.

Keywords ab initio calculation, density functional theory, bandstructure, correlated metal, weak and strong interaction between electrons

1 引言

物理学是有层次的,从宇观到基本粒子.凝聚态物理学也是有层次的.它通常分为宏观尺度、原子运动尺度和电子运动尺度,后来又加入了人造原子——介观尺度.每个层次尺度有各自的研究对象和方法,有其特有的规律.微观层次是凝聚态中的基础层次.凝聚态物理是物理学的一个很宽的领域,约有一半以上的物理学家在这个领域中工作.凝聚态物理主要研究晶体及非晶固体的性质,但也研究液体和气体的性质,以及复杂系统(如聚合物液体和固体,超分子聚合体,生物凝聚态)的性质.起源于凝聚

态物理的许多新概念已经扩展到物理学的其他领域,甚至还扩展到了相邻的学科分支.除了对基础科学的这些贡献以外,凝聚态物理对现代技术以及对构成当代社会的产品的研发也具有极密切和深远的影响.

计算物理在物理学中是相对年轻的分支,因为这个领域依赖的自动计算工具在第二次世界大战前还不存在.现代计算机的发展是和物理学中的计算紧密相联系的,它们的发展是通过它们之间的相互作用进行的.计算物理已经成为与实验物理和理论物理并列的物理学第三分支.上世纪80年代初,一

2010-07-25 收到

[†] Email: rshan@pku.edu.cn

些计算物理专家向美国总统建言,加大对计算物理的投入,以迎接这个第三分支研究潮流的到来.计算方法和工具一直以飞快的速度不断发展.超级计算机的普及为每个国家的科学家开展计算物理的研究打开了大门.因此我们可以期待在新的世纪里,计算机模拟作为物理学的工具会有大得多的用处.

本文试图提供双重目的的综述.对本领域来说是较陌生的读者,将发现一个粗线条的简介,可一步步地了解电子结构的计算研究的概貌.对于另一类更有经验的读者,本文包含了在这个领域中的许多有意义的新进展,特别是作者认为代表发展水平的和有潜在应用前景的一些研究新进展.在选材上兼顾以上两类读者原则上是可能的和实际上是有效的,并强调物理,简化数学.

这里提供的综述是关于材料行为的、以量子力学为出发点的计算研究现状和前沿领域中尚待解决的一些挑战性课题,人们通常将其称之为从头计算或第一原理计算.材料行为的模拟是材料科学研究中的重要一支.以经验为基础的物理模型研究,直观且有时可以解析和分析,是凝聚态物理中最具特色的方法学.但是由于它的简化以及有时依赖于从简单系统的实验中抽取的参数,从而引入了各种不精确性.与之相对照的是,以量子力学为出发点的从头计算研究,可以提供独立的信息源,它更适合于研究复杂的系统.本文主要评述最近以量子力学为基础的材料模拟研究和它们的成功与限制,以及对未来的展望.

第一个要回答的问题是:为什么聚焦于以量子力学为基础的模拟?近一个世纪以来,量子力学取得巨大成功,例如量子力学联合泡利(Pauli)不相容原理,揭示了元素周期表的内在规律,量子力学联合统计力学,又对大量的实验测量给予了定性和定量的解释.人们接触了大千世界中各种材料的性质,包括在中学和大学学习阶段,从原子的、介观的和连续体的模拟中学到了许多关于材料的知识.但是这些知识往往是建筑在一些经验规律或假设的物理定律之上.这些假设可以是好的,但是它们通常是基于一些测量,这些测量是来自已知的、时常是针对简单的材料,但是应用到更复杂的材料时往往不知道它的不确定度,比如它们的精度的不确定性.举例来说,经典力学或原子水平的动力学研究,需要输入原子间相互作用势.由于这种势的选择基于泛函的形式和拟合数据,从而限制了所能预言的物理性质.事实上,对选定的原子组合,并不存在严格的普适的相互

作用势.与之相对照,原则上讲,仅需要简单地输入各元素的原子数,或再加上它们的结构,就可以进行以量子力学为基础的从头计算研究.第二个要回答的问题是什么性质是量子力学实际可以预言的?人们被告知说:任何事情量子力学都可以预言.但是实际上,每个量子力学方法都有它自己的设定的局限性,所以重要的问题是要考虑什么可以被正确地、定性和定量地预言,或者全然不能.这里要模拟的首先是材料的电子结构,它是其他性质研究的基础.下面分八个问题进行介绍,它们是:(1)静态密度泛函发展的两种思路;(2)固体的泛函:晶格常数的准确确定;(3)动态(含时)密度泛函及动态密度矩阵泛函;(4)半导体电子结构的计算:带隙和带序;(5)f电子和强关联金属;(6)莫特(Mott)绝缘体;(7)非共价(弱)相互作用;(8)以波函数为基础的研究.

2 八个问题

2.1 发展静态密度泛函的两种思路

科恩-沈(Kohn-Sham, K-S)密度泛函理论(DFT)^[1]现在已经最广泛地应用于凝聚态物理和量子化学中电子结构的计算.它是K-S本征态的、自洽的、有效的、单电子薛定谔方程的平均场理论,但是包含了基态电子密度和总能的全部的关联效应.有一派‘坚定’学者,强烈地表示不同意如下的说法:“传统的密度泛函理论已经走到‘尽头’.”实际上,密度泛函研究一直在进展中,虽然进展缓慢但在加速中.不少人使用DFT的泛函形式,并不了解它的使用范围,往往超出它的功能范围作出对数据的分析和预言.近几年关于DFT方面研究进展的文献,针对DFT的薄弱环节做出的一些改进,提示人们在使用密度泛函的形式时,先要思考为什么使用它或为什么能够使用它.具有这样的思路,才能使人们逐渐深入到DFT的内涵中去,使你的计算结果更有参考价值,做出更有意义的预言.

原则上,DFT-K-S方程是近似的,或者说交换和关联密度泛函是近似的.按照完美学科的要求,人们往往寻求去理解这些近似是什么以及它们是如何构造的?这个愿望不仅来自发展它的需求,也来自使用者的需要,甚至来自DFT反对者的需要.了解每个近似泛函的优缺点及使用范围是有意义的,虽然它往往是很难达到的.有时甚至因材料而异.

现在应用较多的泛函是B3LYP^[2],它是在量子化学中使用特别广泛的泛函,它用了8个拟合参数,

这些参数经与特殊给定的数据组全部拟合,成为固定的数.其实它是存在缺点的,这是人们在使用时应注意到的. DFT-K-S 方程的近似交换关联泛函的发展常被概括为两种不同的思路. B3LYP 属于第一种思路,它的出发点是:“因为写出精确的普适函数是没有希望的,因而较好的战略应是合理地猜测一个参数形式并优化它,用来拟合一组实验数据,确定泛函的形式”.沿着这种思路,产生了许多流行的用于原子和分子计算的密度泛函,并且它还在不断地改进着,靠增加经验参数的数目,扩展拟合程序(不仅只用能量数据拟合)和引入新的要素(如非相互作用动能密度)等办法来改进.对于给定的检验集合,泛函优化是相当精确和系统的.不幸的是,较好的拟合结果并不一定更趋向于近似的普适泛函,甚至较好的半经验构造出的泛函也可能在检验集合之外失效,本文不再赘述这方面的进展.第二种研究思路,信奉“近似泛函的发展应该从第一原理联合已知的精确约束来展开(关于约束,见后面的补充),并且如果有足够的约束被满足,全部的性质将正确地显露出来”.这种思路称为非经验的.实际上,为了强加越来越多的精确约束到泛函 $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ 上,必须展开它的一系列的局域要素,其中包括超出电子密度,包含 K-S 轨道和它们的导数构造出的其他量.这些要素组成的近似密度泛函系列已被画成 Jacob's 梯子,从哈特里(Hartree)水平直指化学精度的“天堂”(高精度).由于在实际中附加新的要素也被发现在半经验方法的宝库中, Jacob's 梯子分类法适用于两种思路的泛函.

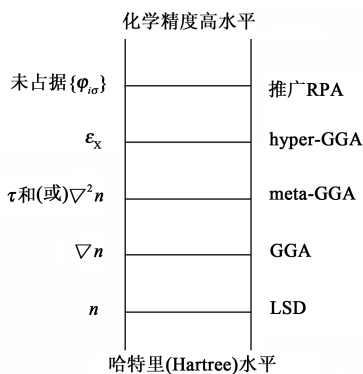


图1 Jacob's 梯子,从 Hartree 水平到化学精度的“天堂”

在非经验的研究中,梯子上的第一和第二阶梯,已分别进行了较彻底的研究,例如著名的局域自旋密度泛函(LSDA)^[3]和加有梯度修正的 GGA 密度泛函(代号为 PBE-GGA)^[4].最近十多年来,静态

密度泛函的发展更多地集中于第三阶梯,即除了电子密度和它的梯度外,交换关联泛函能还包括了 K-S 占据轨道的动能密度:

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow, \tau_\alpha, \tau_\beta),$$

其中 $\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$, 它也可以是密度的

拉普拉斯(Laplacians)算符, $\sigma = \alpha, \beta$ 表示自旋.

$\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ 是迭代计算的 K-S 哈密顿的本征函数.这类

密度泛函称为后-GGA(meta-GGA),已被许多人发展并考察.

以 PKZB(用 4 位作者姓名的首字母命名,见文献[5])泛函为例,它依照非经验思路的原理,但比其他人发展的更严格.除继承了 PBE

GGA 全部的精约约束外,它还给出了正确的交换能的

梯度展开至 ∇ 的二级、三级和四级项(PRB-GGA 中只包含了关联能的梯度项).PKZB 的基本

特性是,其中关联部分是无自相互作用的,即对于单

电子密度自相互作用的消除.然而 PKZB 在交换部分

中包含一经验参数,而且尽管计算出很好的原子

化能(例如 H_2 分离成两个 H 原子的能量),但是

平衡键长、振动频率,还有氢键复合体的分解能级及

其几何等,比 PBE-GGA 的结果还要差.这些促使

人们修订 PKZB 近似.改进的 meta-GGA 已出现,

例如所谓的 TPSS-meta-GGA(见文献[6]).

Staroverov^[7]提供了对 TPSS-meta-GGA 泛函的大

范围的评估,对 14 种泛函作了比较,其结论是:

TPSS 是计算分子电子结构的泛函中较好的非经验

泛函(他们还引入了包含一个参数的方案 TPSSh).

TPSS-meta-GGA 优于此前的全部非经验泛函.特别

是它可以计算出更精确的形成熵、振动频率和氢

键. PKZB-meta-GGA 中存在的问题如过估键长、很

差的振动频率、不精确的氢键几何等全部被解决.这

归因于从 PKZB 到 TPSS 是由于附加的约束,它消

除了在原子核处交换势的发散行为. TPSS 和

TPSSh 在某些情形中其精度好于半经验近似,如

B3LYP^[2], B3PW91^[8]和 VSXC^[9].半经验密度泛函

很少能提供出一致的操作效能.例如 B3P86(见文献

[7])对键长的计算是极好的,但是对离化势和电子

亲和能的计算却很差; VSXC 对原子化能和其他分

子性质的计算是上等的,但是对氢键聚合系统相对

差一些; B3LYP 对小分子几乎所有的性质都是好的,

但是当计算分子尺寸增加时,目前很少有人采用.

与之对照,完善的非经验泛函可提供一致的精度

来描述各种分子系统和性质,取代“不同的工作采用

不同的泛函”的状况.但它不能较好地处理固体的晶格常数及范德瓦尔斯(van der Waals)相互作用,对这两个问题的改进研究分别见本文第 2.2 节和第 2.7 节的介绍.下面简单介绍约束问题.

通过“满足约束”来构造非经验的密度泛函的研究一直吸引着人们的注意.它们使用了对交换关联能的密度泛函的许多著名的精确约束.沿着这个思路,许多研究者已完成了前 3 个阶梯的非经验泛函.他们预期的研究工作也将会在更高的阶梯中完成^[10].

作为凝聚态中研究范式的均匀密度,是可能的、最简单的一个电子密度情形.在其中, $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 和 $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ 是与位置 \mathbf{r} 无关的.这是第一个重要的约束,最早的和也是最简单的交换关联能自旋密度泛函是局域自旋密度泛函(LSDA),如果满足均匀密度极限,则可写为

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r [n \epsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})], \quad (1)$$

这里 $\epsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ 是电子气的每个粒子的交换关联能,它有均匀的自旋密度 n_{\uparrow} 和 n_{\downarrow} . (1)式在均匀密度极限情形时是精确的.这个极限的精确性在所有非经验密度泛函中都能保持,但是在许多半经验的密度泛函中却会丢失.

第二个阶梯是 GGA,它的一般形式是:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}), \quad (2)$$

式中 f 已经有许多表达式,这里介绍的是满足附加约束条件的一个,是 Perdew 组发展的(见文献[11]),类似于前面提到过的 PBE-GGA.他们对近似关联能附加了 3 个约束条件:精确满足缓变极限、迅变极限和一致标度下的高密度极限;对交换能梯度附加 4 个约束条件:一致标度下的高密度极限、自旋标度关系、有效梯度系数的相消条件和 Lieb-Oxford 约束. GGA 的这些特性保持了局域近似 LSDA 中的正确特征.计算小分子原子化能的结果示于表 1 中. PBE-GGA 的结果与半经验的 PW91-GGA^[12] 相近.表中数据以 kcal/mol 为单位 (1eV=23.06kcal/mol), ΔE 的右上标 UHF 表示采用是未限制的哈特里-福克(Hartree-Fock)方法的计算结果,列在此处以作比较.表中最下一行是平均绝对误差.

自然地附加下一组非局域成分生成 meta-GGA (MGGA),即 Jacob's 第三阶梯:

表 1 小分子原子化能计算结果

系统	ΔE^{UHF}	ΔE^{LSD}	ΔE^{PW91}	ΔE^{PBE}	ΔE^{expt}
H ₂	84	113	105	105	109
LiH	33	60	53	52	58
CH ₄	328	462	421	420	419
NH ₃	201	337	303	302	297
OH	68	124	110	110	107
H ₂ O	155	267	235	234	232
HF	97	162	143	142	141
Li ₂	3	23	20	19	24
LiF	89	153	137	136	139
Be ₂	-7	13	10	10	3
C ₂ H ₂	294	460	415	415	405
C ₂ H ₄	428	633	573	571	563
HCN	199	361	326	326	312
CO	174	299	269	269	259
N ₂	115	267	242	243	229
NO	53	199	171	172	153
O ₂	33	175	143	144	121
F ₂	-37	78	54	53	39
P ₂	36	142	120	120	117
Cl ₂	17	81	64	63	58
平均绝对误差	71.2	31.4	8.0	7.9	...

$$E_{XC}^{MGGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \times \epsilon_{XC}^{MGGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}), \quad (3)$$

其中 $\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$ (τ_{σ} 表示 τ_{\uparrow} 和 τ_{\downarrow}), 对交换关联仅有的非经验的 meta-GGA 是 TPSS(见文献[6]),它仅利用了 τ_{\uparrow} 和 τ_{\downarrow} 而没有利用 $\nabla^2 n_{\uparrow}$ 和 $\nabla^2 n_{\downarrow}$. 非经验地满足约束的研究继续工作在 meta-GGA 水平,产生的泛函完全可与半经验的泛函竞争(详细的约束条件这里不再赘述).

再上一个阶梯是 Hyper-GGA (HGGA),即 Jacob's 第四阶梯:

$$E_{XC}^{HGGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \times \epsilon_{XC}^{HGGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \epsilon_{X\uparrow}, \epsilon_{X\downarrow}). \quad (4)$$

hyper-GGA 上的研究工作正在进行,它至少保持 TPSS-meta-GGA 的精确特征;它们中最简单的是 TPSS 整体杂化泛函^[13].

Jacob's 梯子的第五个阶梯,使用了全部 Kohn-Sham 轨道(包括占据的和未占据的).在这个阶梯,导致无规相位近似(RPA)的推广.这些推广仍然基于满足约束条件,但是在一个更高的水平上.

本节只是简要地介绍非经验思路涉及到的一些

概念. 至于细节均在这里略去. 还有精确交换 (EXX), 即自相互作用修正的问题. 前 3 个阶梯没有表示出精确交换关联的长程部分, 不满足化学计算的要求, 晶格常数也计算得很差. 这是要进一步解决的问题, 或许要靠第四或第五阶梯, 或许要靠改进的自相互作用修正来解决这个问题. 预期非经验的密度泛函, 特别是 TPSS-meta-GGA, 连同修正的 rev-TPSS-meta-GGA (见第 2.2 节) 将成为在凝聚态物理和量子化学计算中使用最多的泛函.

2.2 固体的泛函

为了适用于固体, 首先要计算好晶格常数, 因为许多固态性质对晶格常数很敏感. 最近几年出现的所谓“固体的 GGA”取代高阶的 TPSS 泛函, 原因是它能给出好的晶格常数和表面能, 但同时给出很差的原子化能. 人们在凝聚态和量子化学应有统一范式的思维下, 企图修订 TPSS-meta-GGA, 将构造“固体的 GGA”的原理加之于 TPSS-meta-GGA, 构造出修订的 TPSS, 称为 revTPSS-meta-GGA. (见文献[10]). 该文作者完成了这个设想, 显示出它保持了全部正确的约束条件, 保持了好的表面能和原子化能, 同时还给出了好的晶格常数的结果.

如上节所述, 沿 Jacob's 梯子上行至第三阶梯, 即 meta-GGA, 由于它相对于 LSDA, GGA 有了一些改进, 目前有些人在使用它, 较好的是 TPSS-meta-GGA, 它的交换关联泛函是非经验(即没有拟合参数的)半局域的, 见公式:

$$E_{\text{XC}}^{\text{MGGGA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] =$$

$$\int d^3r n \times \epsilon_{\text{XC}}^{\text{MGGGA}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}).$$

这个非经验泛函可以提供一致的精度来描述各种分子系统和性质, 取代“不同的工作采用不同的泛函”. 但是它不能较好地处理固体的晶格常数及范德瓦尔斯相互作用(见第 2.7 节). 为了适用于固体, 首先要计算好晶格常数. 最近几年出现的所谓“固体的 GGA”(见文献[14], 代号为 AM05; 见文献[15], 代号为 PBE-sol)可以精确地计算晶格常数. Perdew 组将 AM05 中对交换泛函的展开引入到 TPSS-meta-GGA 中. 他们完成的这个工作, 保持了好的表面能和原子化能, 却给出了好的晶格常数的结果, 还显示出它保持了全部正确约束条件. 表 2 列出的多种方法计算结果的比较. ME 表示平均误差、MAE 表示平均绝对误差. 请注意 revTPSS(表示 revTPSS-meta-GGA)计算的晶格常数, 明显地好于 LSDA, GGA 和 TPSS. 但是与“固体的 GGA”(AM05 和

PBE-sol)可以比较, 保持了计算晶格常数的结果. revTPSS 的其他结果都优于别的方法.

表 2 多种方法计算小分子原子化能的结果比较

	LSDA	PBE	TPSS	AM05	PBF _{sol}	revTPSS
		GGA		GGA	GGA	
21 种固体晶格常数/Å						
ME	-0.079	0.054	0.033	0.014	-0.010	0.011
MAE	0.079	0.065	0.047	0.039	0.038	0.036
9 种非过渡金属和 6 种绝缘体凝聚能/(eV/原子)						
ME	0.32	-0.10	0.11	0.03
MAE	0.32	0.11	0.14	0.09
凝胶表面交换能/(%) (当 $r_s=2,3,4,6$ 时)						
MRE	45.8	-20.9	-11.9	28.8	29	-1.0
MARE	45.8	20.9	11.9	28.8	29	2.2
凝胶表面交换关联能/(%) (当 $r_s=2,3,4,6$ 时)						
MRE	-2.9	-5.6	-0.8	0.6	-0.4	0.0
MARE	2.9	5.6	0.9	0.9	1.2	0.0
6AE6 分子(6-311+G(3df,2p))原子化能/(kcal/mol)						
ME	77.4	12.4	4.1	38.7	35.9	3.3
MAE	77.4	15.5	5.9	38.7	35.9	5.9
223 G3 分子(6-311+G(3df,2p))形成焓/(kcal/mol)						
ME	-121.9	-21.7	-5.1	-3.6
MAE	121.9	22.2	5.7	4.8

Perdew 等人希望 revTPSS-meta-GGA 将成为对凝聚态和量子化学中的普通材料都能工作的半局域密度泛函, 并成为完全非局域近似泛函发展的基础.

2.3 动态(含时)密度泛函及动态密度矩阵泛函理论(TDDFT, TDDMFT)

为理解相互作用的多电子体系的电学和光学性质, 它的跃迁能量是有价值的信息源. 实验上, 通常是从光吸收谱确定这些能量. 理论上, 理想的方法是计算相关哈密顿算符的本征值和本征态波函数, 并从本征值之差获得光跃迁能. 然而, 对于相互作用多电子体系, 这是繁重复杂的工作. 代替的是采用近似的线性响应方法, 目标是获得相应的跃迁激发能量和振子频率. 沿着这条线索, 进行普遍的和成功的研究是使用线性响应区的含时密度泛函(TDDFT). 严格的现代的 TDDFT 开始于 Runge-Gross 定理^[16], 它将 H-K 定理推广到含时外势情形. 作为这个方法的输入部分, 也要依赖于静态的密度泛函(DFT)的结果. 在含时密度泛函(TDDFT)中, 相互作用的多电子问题与静态中的一样, 映射为无相互作用粒子的 K-S 系统, 它可以重生精确的电子密度. 对含时扰动的响应, 表现在交换关联势中是引入了交换关联核 f_{XC} . 在交换关联核的傅里叶变换的帮助下, 与跃迁能相连. 这个核是含时交换关联势对基态密度的泛函导数, 即

$$f_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{\delta v_{XC}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n_0}, \quad (5)$$

它也需要近似。像交换关联势那样,交换关联核是空间和时间中非局域依赖的、密度的唯一泛函。这种非局域的时间依赖关系,早期被称为在 f_{XC} 中存在的记忆效应。应用这个线性响应的大部分研究依赖于绝热近似,那里的 f_{XC} 被假定在时间上是局域的,记忆效应被忽略。原则上,这对应于使用静态的交换关联核 $f_{XC,0}$,即是 $v_{XC,0}$ 的泛函导数。然而因为 $f_{XC,0}$ 一般地也是未知的,人们被迫使用附加的空间近似,例如,局域密度近似,结果, f_{XC} 既是时间局域的,也是空间局域的。

当前流行使用的是绝热近似的含时密度泛函(TDDFT),在实施中显现了3个失效:(1)沿成键坐标断裂,激发态行为完全错误;(2)对双激发组态失效;(3)太低的电荷转移激发能。这些TDDFT失效的情形令人吃惊地全都显现于典型的双电子系统中,例如 H_2 和 HeH^+ 。例如对 H_2 的最低激发态,TDDFT给出的结果是错误的:当在长键距离上时, $R \rightarrow \infty$,它给出的是单调地趋于零,实际上它应该是 $R \rightarrow \infty$ 时应有极小,而后再趋于 $\sim 10\text{eV}$ 。又如 HeH^+ 从 He 向 H^+ 的电荷转移激发(CT)也是错误的。这两个简单系统显示了上述失效的所有的问题。

Giesbertz 等人(见文献[17])发现在上述这样的系统中,以前建立的简单的绝热近似,结合含时密度矩阵泛函理论(TDDMFT),处理成键—反键激发和电荷转移激发都是没有问题的。但是不能处理双激发;重新构造一个绝热近似再连同含时密度矩阵泛函理论,即可处理双激发。在他们已发展的以线性响应为基础的含时密度矩阵泛函理论的基础上^[18]进一步作了发展,严格限定在双电子系统 H_2 和 HeH^+ 。其优点是不需要引入近似泛函,因为双电子系统的精确泛函是已知的。单重态的双电子波函数的空间部分对全部时间是对称的,所以双电子乘积基组 $\chi_p(\mathbf{r})\chi_q(\mathbf{r}')$ 的展开系数矩阵 $C(t)$ 是对称的,可以在每个时间对角化,有了很好的解析的开端。他们也发展了一个精确的TDDMFT,优点是矩阵是对频率依赖的,通过迭代寻找激发能(见文献[19])。这里所谓的“精确”是指它的结果与完全波函数动力学或完全CI计算的线性响应结果一致。

是否绝热TDDMFT对于 $N > 2$ 体系可以广泛使用?它依赖于近似密度矩阵泛函所需的交换关联能的“质量”,要利用本征函数和它的占据数。相关工作正在进行中。

沿着绝热TDDFT的原有思路继续发展,这方面的工作也在进行中,其中包括:重构绝热交换核^[20]、非绝热的TDDFT^[21]、限于双电子系统考察电荷转移激发^[22]、推广至有限系统的双激发^[23]以及轨道依赖的交换关联核^[24]等。

2.4 半导体能带结构:带隙和带序

晶体中电子的微观行为最方便的是用电子能带结构确定。能带结构理论已有很长的历史。上世纪60年代和70年代,经验势理论和经验紧束缚理论结合群论(计及平移群和旋转群)取得了巨大的发展。在发展了DFT之后,使用LDA和GGA的交换关联泛函,基于K-S方程的单粒子本征值,被用来构造沿布里渊区(BZ)对称方向随 \mathbf{k} 矢量变化的电子能带结构。通常,这个能带的 \mathbf{k} 色散结果相当好地符合光电子谱(PES)的占据轨道和逆光电子谱(IPES)的空态。然而,由于纯基态理论DFT忽略了激发的后果,基本能隙和光跃迁能明显地低估被显现出来。这个低估一般地联系着交换关联XC势中的不连续性的丢失,以及在LDA或半局域GGA描述中,人为地使自相互作用不完全相消。与DFT并行的、作为基态电子密度的完全量子力学理论以及单粒子激发的多粒子理论也已被Hedin发展。作为多体微扰理论(MBPT)现在它已经成为PES、IPES和光学测量等几个谱的精确数值模拟的基础。采用近似的中心问题是用自能 $\Sigma = -i\hbar GWT$ 在 W 中的线性展开取代交换关联XC。 W 为动力学屏蔽库仑相互作用,表示系统在有激发时的响应。 G 表示单粒子Green函数,它的极点定义目标物的单粒子激发能。Hedin的GW近似现在给出了计入激发的电子结构计算的主体框架。然而,仅在80年代中期,才在ab initio框架内用显式的数值计算处理自能 Σ 。在Hybertsen M S等人的先锋工作中^[25],计算了无参数的半导体和绝缘体的能隙,与实验值可进行较好的比较。他们使用微扰论处理交换关联效应 $\Sigma - V_{XC}$, V_{XC} 是出现在LDA或GGA—K—S方程中的交换关联势。在一级微扰理论中,将准粒子波函数与K—S波函数视为同一,计算出准粒子能带结构。类似地,自能算符用K—S函数和能量描述。没有迭代和波函数更新,这个相应的准粒子研究时常被表示为单步(one shot)近似 W_0G_0 ^[26]。

对于电子壳层完全填充和不太浅的d电子系统,基于LDA或GGA的K—S带结构,通常给出正确的能带顺序和占据。结果, W_0G_0 描述给出了极好的准粒子能带结构。然而DFT—LDA或DFT—GGA能带

的错误顺序和错误的占据或能隙太小的情况也存在,对于这些情形,DFT 电子结构是很差的开始点. 在这情形中,乍一看来似乎是不可避免地要对准粒子方程自洽求解. 但是这个自洽处理的自能,存在着相互对立的争论,有方法学的,有概念上的,也有数值和技术上的原因. 实际上,人们对 GW 自洽的可靠性有怀疑. 因为自洽项忽略了顶角贡献,这样的自洽在物理上意义何在是不知道的. 一些实际计算经验表明,自洽的结果比单步结果未必好. 大量的计算所需时间也是自洽方案的主要缺点之一. 因此至今在 GW 近似内的大部分准粒子计算仍使用 W_0G_0 非自洽的,仅仅很少对 GW 自能做了迭代(见文献[26],[27]).

以 DFT-LDA 或 GGA 作为开始点可被取代,用一些电子结构方法,它们给出的本征值和本征函数已经很接近对应的准粒子量,用它们来取代. 有三个发展方向值得一提:

(1)第一个方向是基于精确交换的 DFT 计算与准粒子描述相联合[28]. 在优化有效势(OEP)中,用精确交换(EXX)处理已变成最突出的研究[29]. 因为 EXX-OEP 没有自相互作用,与 LDA,GGA 比较,能带隙是增加的,也较好地接近准粒子能量. 详细的介绍可见这方面的综述文章[30].

(2)更简明的开始点应属 GW 自能的近似处理,例如完全忽略动力学屏蔽,导致了所谓屏蔽交换加上库仑空穴的方案(COHSEX)的出现. 它也可以计算强关联材料,如 VO_2 的电子结构[31]它是完全自洽的计算.

(3)第三个方向是基于认识到打开能隙主要与屏蔽交换部分相关. 在准粒子方程中,交换关联自能被取代,用空间非局域势取代,这个势是从 XC 泛函的导数得来,XC 泛函是 H-F 联合 LDA 或 GGA,相应的泛函通常称为杂化泛函,例如 HSE03 方案(见文献[32])最后导出的本征值方程可以被解释为非局域势的 K-S 方程,这个解准粒子问题的近似开始点有时也被称为推广的 K-S 方案(gKS). 与第 2 点中的 COHSEX 比较,杂化泛函的优点是屏蔽交换核在倒易空间是对角化的,容易较快地计算.

上面介绍的准粒子方法的成功表现在对近 20 个代表性的半导体材料的电子能带结构和态密度进行计算的结果,包括能带顺序及带隙. 以带隙为例,将几种计算基本带隙的方法比较示于图 2 中. 以 HSE03 为开始点结合 W_0G_0 的计算是最好的,即 HSE03+ W_0G_0 (见图 2 中的实圈)是最好的[33].

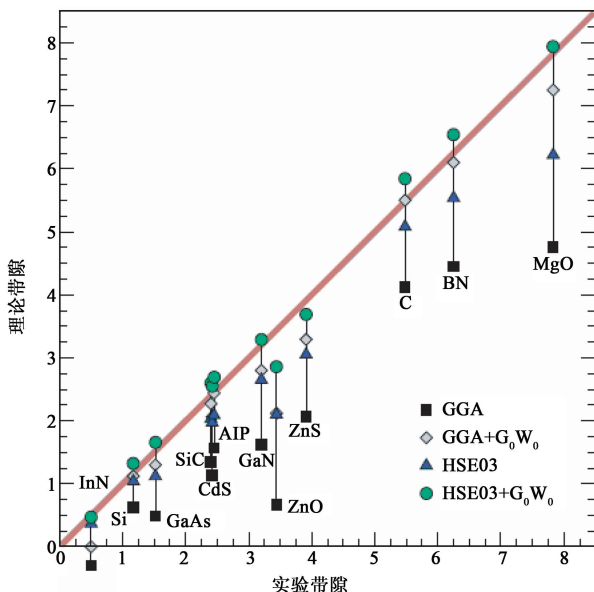


图 2 半导体和绝缘体基本带隙计算值与实验比较. 4 种方法中最不好是 GGA,最好的是 HSE03 作为 W_0G_0 开始点的计算(实圈).(取自文献[33])

这里介绍的预言半导体和绝缘体能带结构的理论方法是基于电子激发的准粒子图像. 中心的问题是对交换关联能在 Hedin 的 GW 近似内处理. 导出的准粒子方程、本征值和本征函数通常是要迭代求解的. 这里强调的重要概念之一是用完全的、正交的本征态基组开始迭代,它们的本征值已经接近所需要的准粒子激发能. 这样的基组可以通过近似处理自能算符推广,例如,使用空间非局域的交换关联势(它包含了对屏蔽非局域交换势的明显的贡献). 这个想法直接导致使用推广的 K-S(gKS)方案内的杂化泛函,从而可以检验各种非局域的屏蔽交换势(可能需要完全的自洽处理). 屏蔽交换参考点的优点是最明显的. 对于浅的、半芯 d 态材料,当它们在局域的和半局域交换关联近似内处理时,会导致非物理的能带顺序、负能隙、太高位态的芯态等等. 如果把杂化泛函生成的电子结构作为开始点,则上述问题大部分可以解决. 从图 2 中可以发现,这个 HSE03+ G_0W_0 方法在计算准粒子基本带隙上是成功的,而且也已经在 d 电子束缚能、整个能带结构以及从相伴的态密度导出的谱中获得证实. 对于半芯态,束缚能仍有些被低估. 对局域态的改进可能需要在自能中包含顶角修正. 为了证明 HSE03+ G_0W_0 方法的成功,有人计算了不同结构的 InN 和 CdO 的电子结构,打开了负能隙,得到了较好的结果. 复杂化合物 In_2O_3 的能隙问题可解决,系统对称性或自由载流子浓度与测量值的关系也已经被澄清. 对于

存在磁有序,如反铁磁 MnO 化合物,也同样适用.除了能带结构,与各种测量谱的比较也获得了令人满意的符合(详细的计算见文献[34]).在 DFT 框架下的探索也有进展,可见 Tran 等人的工作[35],他们给出一个修改了的精确交换势,对 23 个半导体或绝缘体带隙的计算总体上有很大改进.与前面介绍的 GW 方法的结果比较,虽然与实验值的偏差还稍大些,但其优点在于所用计算机时较少.

2.5 f 电子和强关联金属

精确的从头计算描述 f 电子系统(如包含 La 系和镧系元素的材料)的电子结构是当前凝聚态物理中的挑战性课题之一.有人将其归为强关联体系,实际上, f 电子的特征是同时存在巡游的(退局域的)和高度局域的 f 态以及二者之间的相互作用.当前大多数计算方法仅仅适用于其一,或是巡游的或是局域化的态.扩展系统的电子结构已被证明:最普遍使用的 LDA 和 GGA 是适当的,然而,对 f 电子系统是不适当的. LDA 和 GGA 的主要的缺点之一是退局域化(或自相互作用)误差,对于具有部分占据 d, f 态的系统误差特别严重,对于许多绝缘系统甚至给出错误的金属基态.处理局域 f 电子关联效应的一个方法是动力学平均场理论(DMFT),其中多体修正仅被局域地用到原子位,如安德森(Anderson)杂质模型的杂质位,需要输入参数,如哈巴(Hubbard)U,来描写相互作用强度.大部分现有的 DMFT 方案,连用(非自洽的)局域或半局域 DFT 计算,巡游电子的描述仍是 LDA 和 GGA 的水平.

处理 f 电子的重要进展是 Jiang 等人给出的从头计算[36],是系统地理解 f 电子的重要的一步.他们选择了一组代表性的 La 系化合物(CeO_2 和 Ln_2O_3 , Ln 是 La 系元素的代号),在 GW 框架下应用多体微扰论.与大多数以前的研究不同,这里的 GW 方案是基于 LDA+U 的基态计算,(以下表示为 $G_0W_0@LDA+U$).用 $G_0W_0@LDA+U$ 计算的 Ln_2O_3 系列给出了带隙的一般趋势,并再现了系列的特征峰.

早期 Hedin 提出的 GW 方案已变成弱关联固体系统中准粒子能带结构描述的备选方法,通过屏蔽库仑相互作用(W)俘获巡游电子的屏蔽,同时在精确交换水平处理交换(由 Hartree-Fock 表达式给出).接下来的应是局域 d, f 电子的大部分多体相互作用计入.在多体微扰体系中,强关联指的是超出精确的交换效应以及超出 GW 弱关联区的部分. $G_0W_0@LDA+U$ 方案计算给出了与目前可用的实

验数据相符合,表明 GW 方法可以较精确地处理这里选定材料的 s, p, d, f 电子,包括 f 电子的局域化带,从而向单纯地用+U 方法提出了挑战.

LDA+U 方法在概念上类似于 GW 方法,然而,对于局域态,它不是 GW 的替代方法,因为:(1) LDA+U 和 GW 近似的相似处是忽略局域与巡游间的杂化;(2) 在 LDA+U 中,依赖轨道的修正项仅对相应的局域态有直接的影响,巡游态的描述保持在 LDA 水平;(3) LDA+U 的屏蔽是静态的,然而实际中的屏蔽是动态的,对局域电子能量的依赖远强于对巡游电子的能量的依赖.人们并不看好 LDA+U 能满意地描述 f 电子系统的电子结构.

不仅 f 电子系统,实际上描述和理解电子关联效应是凝聚态中的主要挑战之一.实验谱技术的发展提供大量数据,对于理论工作既是基准又是挑战.下面结合 VO_2 和 V_2O_3 的计算做些简单的介绍.

用从头计算来描述和理解关联效应存在困难.目前用来处理关联性质的 LDA+U 和动力学平均场(DMFT)的方法提供了新的视角,似乎能够克服单粒子能带计算的限制.但其缺点是它们依赖一个或多个参数,而且对关联描述的改进通常会导致费米能级附近的电子态数目减少.因此许多关联材料的特性,不同人的计算仍然给出很不一致的预言. VO_2 是关联材料的典型代表之一.高温($T > 430\text{K}$)时为刚玉结构金属相,而 430K 以下则转变为单斜结构绝缘体,使 V 原子二聚化.长期以来争论的问题是:是否电子关联强到足以使电子局域化并且形成 Mott-Hubbard 绝缘体? 或者是否仅仅结构畸变(派尔斯(Peierls)相变模型)就可以诱导绝缘相? 近几年来实验和理论都提出,需要超出标准的单带 Hubbard 模型和 Peierls 相变模型,指出最重要的转变效应来自 V 的 3d 态的‘轨道开关’,即金属绝缘转变主要是所谓的 $d_{||}$ 态(沿刚玉结构的 c 轴)的被占据与否. LDA 和单占位的 DMFT 理论错误地预言两个结构相都是金属相.而 LDA+U 的理论甚至连高温相也预言为绝缘相.至今仅有团簇的 DMFT 方法[37]和简化的 GW 模型[38],可以给出两个相的正确特性.这里的简化的 GW 模型是对多体微扰理论的 Hedin GW 近似的有效模型.在 GW 模型中,自能 Σ 是单电子格林(Green)函数 G 和动力学屏蔽库仑作用 W 的乘积.在从头计算 $\text{GW}^{[39]}$ 中,屏蔽被计算在无规相位近似的水平.在简化的 GW 模型中,一个模型的屏蔽相互作用 W 被代替使用.特别是静电常数取自实验的参数.这个方法获得了

好的准粒子态密度,但是金属相光电子能谱(PES)实验中的卫星峰未能获得. 团簇的 DMFT 方法描述了这个峰,但该方法被限制在费米面附近的 t_{2g} d 带,以致不能很好地描述光电子能谱的其他部分的谱,并且剩余下的电子对相变的影响(它们可能是重要的)未被计入. 关联作用是通过在位参量的可调参数 U 引入的. 由于上述理由,对 VO_2 中金属绝缘相变的从头计算,尚无法得到结果. Gatti 等人^[40]使用完全无参数的 GW 计算,自洽地给出了 VO_2 在两个相中的正确的关联效应. 他们对进入 GW 动力学屏蔽的自能能量损失函数的无规相位近似结果与实验的电子能量损失谱进行比较,发现符合得很好. 特别是在刚玉相中给出 $\sim 1\text{eV}$ 的 Plasmon 响应(它是金属的表征),在绝缘相这个响应被抑制,这就解释了两相中光电子谱卫星峰的差别. 他们的从头计算提供了谱的主要特征,表明它可以用准粒子图像解释;这些结果支持实验观测的 V 的 3d 态的轨道开关是金属绝缘相变的主要原因. 对于超出准粒子图像的卫星峰,也是在 RPA 水平下处理关联效应的方案中被适当地处理了. 此后还有人做进一步的改进,如 Sakuma 等人^[41]使用全电子、全势-LMTO-GW 方法计算,给出了 VO_2 绝缘相的能隙 $\sim 0.6\text{eV}$,与实验符合. 关于 VO_2 涉及未占据态光学性质的课题仅仅处在概念性的讨论阶段(见文献[42]).

2.6 Mott 绝缘体

V_2O_3 是典型的 Mott 绝缘体. Mott 绝缘体的性质和在接近 Mott 转变的强关联金属态的性质(见图 3),不论对于实验还是理论工作都仍是个十分困难的课题. 从实验方面说,其复杂性(如磁性、晶格畸变、表面再构与表面死层等)常常掩盖了金属绝缘转变的特征. 从理论上说,困难在于 Mott 转变是个集体现象,它无法被单粒子或平均场所俘获. 对这个课题,动力学平均场理论的进展是令人瞩目的,显示出作为标准的 Hubbard 模型,并当电子-电子排斥参数 U 增加时,在 Mott 转变发生前,巡游电子金属首先演变成为强关联金属. 在强关联金属中,电子谱函数经历明显的改变,显示出 Mott-Hubbard 能带和在费米面附近的退局域的、可传输的准粒子带能很好地共存. 当 U 增至 $U=U_c$ 时,发生 Mott 转变,准粒子带消失^[43]. 这个惊人的预言十多年来激励着大量的实验工作者企图在强关联金属中来揭示这个准粒子和 Mott-Hubbard 带的共存,一直没有取得共识的结果. 在金属绝缘转变的样品(V_{1-x}

Cr_x) O_3 上,较早时期的光电子谱实验没有发现 DMFT 预言的准粒子峰,电子谱简单地被 Mott-Hubbard 带控制. 早期,相似的谜团在 f 电子材料的稀土金属中已有报道,并已被归因于存在强关联时的表面效应^[44]. 同样的结论后来在 V_2O_3 材料上也从光电子能谱获得^[45]. Mo 等人^[46]在 V_2O_3 上采用高能光电子能谱,逃逸深度较大,观察到突出的准粒子峰和非相干的 Mott-Hubbard 带的共存. 他们提供的是体敏感的高分辨光电子能谱. 在表面敏感的探测中,准粒子谱被抑制,表明表面比体内更接近 Mott 转变. 表面处的电子有较大关联的问题已被许多作者研究,他们测量 V_2O_3 的各种掺杂的样品,对于近表面处,有与体内不同的本征的准粒子性质一致的结果^[47]. 这个关于表面有更强的关联的结论,推动了最近实验和理论的姊妹篇的工作(见文献[48],[49]):前者是实验研究,在 V_2O_3 样品上,用光子能量为 5—26eV 的角分辨光电子能谱探查准粒子峰的谱特征,观察到近表面处的这个相干电子激发的衰减,并发现特征长度在接近 Mott 转变时增加,与 Borghi 等人的理论预言符合. 与常规金属不同,强关联金属确实具有长的相干尺度. 表面作为扰动在对应的尺度内应改变准粒子性质,当接近 Mott 转变时,体内的准粒子性质改变加大. 在这方面并不是先验地清楚的:体的准粒子谱性质随深度的改变是按幂律还是指数律? Borghi 等采用简单的半满 Hubbard 模型给出准粒子谱权重在表面以下有死层,而且是指指数律恢复,在体内具有的长度标度仅依赖于体的性质,并在接近 Mott 转变时发散. 这个姊妹篇的工作必将进一步推动对 Mott 绝缘体金属态及其转变前后的物性的研究,它包含表面关联的特殊问题,既需要实验工作,也需要发展从头计算的方法. Papalazarou 等人^[50]扩展了上述姊妹篇的研究,采用宽的光子能量(20—6000eV),结合 GW 方法,计算研究了 V_2O_3 的价带电子结构,企图识别 V 和 O 的贡献,他们识别了在不同的束缚能处总谱权重中轨道贡献的特征,V 的 4s 态被定位在束缚能 8eV 处. 从实验和理论计算的对比分析中,他们的结论是,顺磁金属相在接近费米能附近时的准粒子峰强度证实:体敏感的测量对探查这个相干低能激发是基本条件.

2.7 非共价相互作用与无规相位近似

非共价相互作用仍是对电子结构理论和计算的重要挑战. 例如,在生物系统中,需要精确地处理弱的长程色散力(范德瓦尔斯力),强的共价键作用和

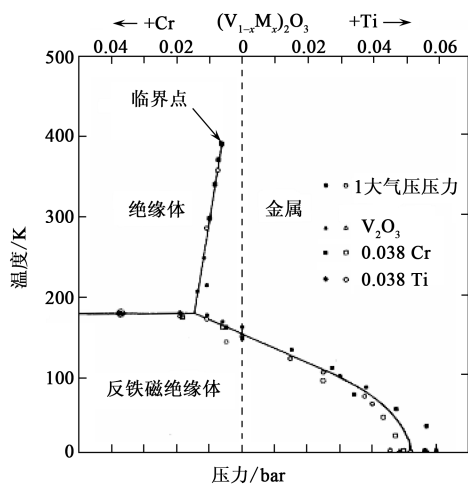


图3 V_2O_5 随掺杂 Cr 或 Ti 以及随压力变化的金属绝缘转变的实验相图. 实心符号和空心符号分别对应着增加或减少压力(或温度)的数据. 掺杂量 x 见图顶的标尺. 压力的标尺由经验公式计算给出(公式略), 单位为巴(bar)(相图取自文献[51])

氢键作用. Kohn-Sham DFT 的常规的半局域和杂化的近似的密度泛函, 可以对共价键和氢键给出适当精度且较容易的处理. 然而对非局域的色散相互作用, 结果却往往较差. 采用基于波函数的精确处理计算耗费过大, 且强烈依赖于基组的选取. 近年来各种探索取得了一些进展, 但仍是当前面临的一个问题. 在物理、化学、生物等领域中存在有许多种相互作用, 如静电的、共价键的、 π 键的、氢键的、色散力的相互作用等. 它们的强弱不同, 前两者是强的作用, 后三者较弱. 较弱的作用在某些系统中可以是主导的作用, 例如, 芳香族自组装超大分子的结构, 是由 π 键作用确定的. 人们常常将较弱的 π 键和色散力(有时也将氢键)统称为非共价键相互作用(有的文献中将其总合起来归为范德瓦尔斯作用), 成为当前计算方法学上的挑战课题. 其中不同的作用, 可能在不同系统中扮演不同的角色. 在该领域中已有一些探索和进展, 包括显式的非局域密度泛函^[52], 经验的重新标度的微扰论^[53], 经验的原子间的色散关联^[54], 渐进线性标度波函数方法^[54], 还有其他的方法(见文献[56]中的讨论). Janesko 等人^[57] 提供的区域分割杂化 DFT 的研究值得在这里介绍. 他们采用最近发展的区域分割处理的思路, 将电子-电子相互作用算符分割为短程的和长程的区域, 短程区域采用 DFT 的半局域近似, 长程区域采用无规相位近似关联, 将二者组合起来处理问题. 两分割区域的分配一般是由经验选定. 此前已有的分割方案, 典型的是(并不总是)短程区域采用半局域的交流关联结合长程的波函数近似, 如二级微扰展开(MP2)、组态

相互作用(CI)等已提供了对弱相互作用的相当精确的处理, 相对于全程波函数的处理也减少了对基组的依赖. 这是短程区采用半局域关联泛函的结果. 因为短程半局域交换关联泛函模拟了一定的非动力学关联效应. Janesko 组采用的是短程密度泛函近似与长程无规相位近似关联的结合. 他们对非共价复合物给出很精确的相互作用能的预言. 他们计算了有代表性的一组复合物, 其中包括有氢键、偶极-偶极作用、电荷转移和范德瓦尔斯作用, 显示了长程无规相位近似提供的统计误差是可以接受的.

无规相位近似概念和方法是源于 Bohm 和 Pines 在上世纪 50 年代研究电子关联的 Plasmon 理论^[58]. 将无规相位近似关联能纳入 DFT 框架内的首先是 1975 年 Langreth 和 Perdew 的定义^[59]. 第一个将它用于分子中的是 Furche^[60]. 最近几年对无规相位近似的兴趣稳步增长, 例如用于原子^[61], 用于分子^[62] 和固态^[63]. 无规相位近似模型有许多吸引人的特点:(1) 它不是微扰的. 无规相位近似关联能对于金属系统和均匀电子气没有发散的特征, 是有限的. 而常用的泛函如 MP2, B2PLYP 等对均匀电子气都给出无穷大的关联能.(2) 虽然总的无规相位近似关联能并未比 GGA 杂化方案改进很多, 但是对于原子化能量的关联贡献却比 GGA 精确 3 倍. 这是因为在无规相位近似内不需要考虑近似交换和关联的误差相消, 无规相位近似使用的是严格的交换能泛函(即是完全不包含自相互作用的交换能泛函), 这使得常用泛函中的自相互作用误差大大地减少, 这个误差是当前各种半局域泛函的中心限制.(3) 无规相位近似包含了长程范德瓦尔斯相互作用, 而且是以一种‘色散一致’(dispersion consistent)方式, 即给出分子相互作用能在大的分子间距时也是在 K-S 单体耦合的水平. 在均匀电子气中, 无规相位近似覆盖长程部分. 它提示人们: 超出无规相位近似的计算效应是短程的, 可以用半局域泛函精确地近似. 这里介绍的 Janesko 组的工作有两个主要结果: 一是无规相位近似关联能泛函可以被认为是电子零点振动能之差, 在那里, 每一个本征模对应一个电子激发. 这是一个令人吃惊的简单的结果. 揭示了对无规相位近似的简单的引人入胜的直观的物理认识. 虽然相似的结果可见于文献中, 但是在很长时间内, 人们没有认识到这个早期的 Plasmon 理论可以严格地适用于任何系统. 第二个主要结果是 Plasmon 理论可以进入到无规相位近似响应算符显式泛函中, 这个结果也是 K-S 轨道

泛函. 引入分割方法可减少几个量级的计算的花费, 可以扩大计算对象的尺度. 无规相位近似具有潜能, 具有进一步改进的空间, 将可能变成成为电子结构方法进一步推广的组成部分.

2.8 以波函数为基础的研究

人们已清楚地知道, DFT-LDA 计算严重地低估了半导体和绝缘体的能带隙的大小. 为了解决这个带隙问题, 除了采用第 2.3 节中介绍的方法外, 另一个思路是以波函数为基础的研究. 设想一个额外的电子进入导带或在价带建立一个空穴, 在它们附近的极化和弛豫应与固体中基态有不同的特征. 从无限系统中附加或移走一个电子, DFT 不能适当地描述这种关联空穴. 精确地描述额外粒子的关联空穴是在晶体中确定带隙的关键所在. 各种以 DFT 为基础的改进方案(包括 GW 方法), 不能做系统化的处理. 当前, 以现代量子化学波函数为基础的方法可以对小分子和中等分子在高精度水平上处理电子关联的问题. 把这个方法扩展到固体中, 虽然不是直接可行的, 因为它涉及到在构造晶体多电子波函数的同时, 还要适当地计入平移对称性. 尽管它是复杂的, 但已有几个研究组对在无限系统中采用以波函数为基础的方法进行了研究, 并已应用到半导体和绝缘体等固态化合物中. 在处理电子关联的这些方案中, 或是用二阶微扰理论, 或是用耦合电子对和耦合团簇方法.

实现附加电子或空穴的关联空穴问题是个局域对象, 可以使用局域算符. 局域处理的最自然的方式是建立实空间局域化瓦尼尔(Wannier)轨道(WOs). 局域化轨道通常是通过施用各种局域化方案在自洽场基态波函数 Bloch 轨道上. 这种算法最常用的是基于轨道局域化的程序, 它是为了在有限系统中处理关联而发展出来的. 有几个组^[64]已经成功地局域化判据^[65]集成进入局域化方案中.

固体中局域关联方法中使用的局域轨道基组已被广泛地研究. 这些局域关联研究, 先验地分割轨道空间成为相关的子空间或畴区. 后来有人采用线性标度技术, 以便于计算关联, 该技术现已应用于各种四面体半导体中^[66]. 一个可以成功地处理固体激发态性质并超出微扰论水平的方案是采用局域哈密顿(LHA)^[67,68]. 对于附加电子和移走电子的准粒子态的哈密顿, 其矩阵元可以计算, 当关联较强时, 使用耦合团簇或多组态和多参照组态相互作用计算. 然后, 用这些矩阵元表示准粒子能带. 使用增量(increments)方法^[69], 可以大大减少关联问题的计算工作

量. 他们将 LHA 方案用于确定关联诱导的能带结构的修正, 用于多种对象上, 如共价半导体和绝缘体, 聚合物、Be 和 H 链以及离子绝缘体等. 这里, LHA 的开始点是基态的周期 H-F 计算, 它提供一组 Bloch 轨道, 然后将它们置于产生优化局域化 WOs 的轨道局域化程序中. 还有一些别的方案, 不在此赘述. 以波函数为基础的方法的基本优点是使用了确定的和可控制的近似; 这种近似适合于系统的改进, 以保证诸如束缚能和能带有收敛的结果.

Stoyanova 等人^[70]在闪锌矿 BN 电子结构上进行了关联诱导的修正, 而且这是一项系统的研究. 他们的研究采用了以从头计算的波函数为基础的局域化哈密顿方案, 给出了严格的理论框架, 当一个额外电子或空穴放置到半导体或绝缘体材料的导带或价带上时, 计算极化和局域电荷重新分布的弛豫效应, 电子关联很容易地结合进来. 计算的 BN 的基本带隙与软 X 射线的实验符合较好.

这里的波函数依赖的研究, 不要与 K-S 轨道依赖的方法混淆. K-S 轨道依赖的方法又称为隐式密度泛函, 有人认为是前景的方法之一, 它有许多优点, 且有较大发展空间. 但是对于本节提出的目标: 在无限系统中添加一个电子或移走一个电子, 这个方法尚不能处理. 有兴趣的读者可参阅 Kummel 的综述文章^[71].

3 结束语

本文通过上述的几个问题, 概要介绍了从头计算的近期新进展, 希望对国内感兴趣的读者有所帮助. 由于这个领域涉及方面很宽, 文献又非常非常多, 不可能较充分和完全地达到原先的设想, 肯定会有重要的遗漏, 欢迎大家提出修正和补充. 这里要强调的是, 突出当前计算中时常遇到的重要问题, 如晶格常数的准确确定、半导体的带隙和带序、强关联金属、弱相互作用等. 关于使用密度泛函时, 国内同行经常出现失误, 超出相应泛函使用的范围, 这个问题我在最近出版的一本书中有所论述^[72], 这里不再重复. 本文除了沿袭密度泛函的框架介绍研究进展外, 还花费了一些篇幅介绍 GW 近似方法, 它是与含时密度泛函有竞争力的方法. 在回归严格计算的各种企图, 这里只选中了一种以波函数为基础的方法, 是适用于固体的. 这种选择也是本文的侧重点, 即凝聚态物理中的从头计算进展, 较少涉及量子化学. 可以看出, 所有的问题的研究都是开放的, 都有进一步

发展的空间。

展望未来,计算模拟将起到难以估量的作用.过去的5年在计算物理的历史上可能是最辉煌的五年,而下一个五年的进展将使过去的5年,变得黯然失色.

致谢 作者感谢中国科学院金属研究所徐东生、清华大学吴健和北京大学叶林晖各位对本文提出的宝贵意见.

参考文献

- [1] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, 1965, A140:1133
- [2] Stephens P J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1997, 98:11623; Hertwig R H *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 268:345
- [3] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev.*, 1992, B45:13244
- [4] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev.*, 1996, B54:16533
- [5] Perdew J P, Kurth S, Zupan A *et al.* 1999, RL82:2544
- [6] Tao J, Perdew J P, Staroverov V N *et al.* 2000, *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401
- [7] Staroverov V N *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2003, 119:12129
- [8] Becke A D *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1993, 98:5648
- [9] Van-Voorhis T *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1998, 109:400
- [10] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103:026403
- [11] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77:3865; *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78:1396
- [12] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev.*, 1992, B46:6671
- [13] Staroverov V N *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2004, 121:11507
- [14] Armiento R *et al.* *Phys. Rev.*, 2005, B72:085108
- [15] Perdew J P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:039902
- [16] Runge E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52:997
- [17] Giesbertz K J H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101:033004
- [18] Giesbertz K J H *et al.* *Phys. Rev.*, 2007, A75:012506
- [19] Giesbertz K J H *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 130:114104
- [20] Thiele M *et al.* *Phys. Rev.*, 2009, A80:012514
- [21] Gritsenko O V *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11:4640
- [22] Gimons T *et al.* *J. Chem. Theor. and Comput.*, 2009, 5:781
- [23] Romaniello M *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 130:044108
- [24] Hesselman A *et al.* *Phys. Rev.*, 2009, A80:012507
- [25] Hybertsen M S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55:1418
- [26] Faleev S V *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93:126406
- [27] Shishkin M *et al.* *Phys. Rev.*, 2007, B75:235102
- [28] Qteish A *et al.* *Phys. Rev.*, 2006, B74:245208
- [29] Stadel M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79:2089
- [30] Rinke P *et al.* *Phys. Status Solidi*, 2008, B245:929
- [31] Gatti M *et al.* *Phys. Rev.*, 2007, B99:266402
- [32] Heyd J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2003, 118:8207
- [33] Shishkin M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99:246403; *Phys. Rev.*, 2007, B76:115109
- [34] Bechstedt F *et al.* *Phys. Status Solidi*, 2009, B246:1877
- [35] Tran F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:226401
- [36] Jiang H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:126403
- [37] Biermann S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94:026404
- [38] Continenza A *et al.* *Phys. Rev.*, 1999, B60:15699
- [39] Aulbur W G *et al.* *Solid State Phys.*, 2000, 54:1
- [40] Gatti M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99:266402
- [41] Sakuma R *et al.* *Phys. Rev.*, 2008, B78:075106
- [42] Tomczak J M *et al.* *Phys. Status Solidi*, 2009, B246:1996
- [43] Georges A *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 1996, 68:13
- [44] Liu L Z *et al.* *Phys. Rev.*, 1992, B45:8934
- [45] Panaccione G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97:116401
- [46] Mo S K *et al.* *Phys. Rev.*, 2006, B74:165101
- [47] Ishida H *et al.* *Phys. Rev.*, 2006, B73:245421
- [48] Rodolakis F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:066805
- [49] Borghi G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:066806
- [50] Papalazarou E *et al.* *Phys. Rev.*, 2009, B80:155115
- [51] Mcwhan D B *et al.* *Phys. Rev.*, 1973, B7:1920
- [52] Vydrov O A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2008, 129:014106; *J. Chem. Phys.*, 2009, 130:104105
- [53] Jung Y *et al.* *J. Comput. Chem.*, 2007, 28:1953
- [54] Schwabe T *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9:3397
- [55] Doser B *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 130:064107
- [56] Grafenstein J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 130:124105
- [57] Janesko B G *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 131:034110
- [58] Bohm D, Pines D. *Phys. Rev.*, 1952, 85:322; *Phys. Rev.*, 1953, 92:609
- [59] Perdew J P *et al.* *Solid State Commun.*, 1975, 17:1425
- [60] Furche F *et al.* *Phys. Rev.*, 2001, B64:195120
- [61] Fuche M *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2005, 122:094116
- [62] Hellgren M *et al.* *Phys. Rev.*, 2007, B76:075107
- [63] Harl J *et al.* *Phys. Rev.*, 2008, B77:045136
- [64] Birkenheuer U *et al.* *Phys. Rev.*, 2005, B71:125116
- [65] Foster F M *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 1960, 32:300; Boye S F *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 1960, 32:296
- [66] Pisani C *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2005, 122:094113
- [67] Birkenheuer U *et al.* *Theor. Chem. Acc.*, 2006, 116:398
- [68] Hozoi L *et al.* *Phys. Rev.*, 2007, B76:085109
- [69] Paulus B *et al.* *Phys. Rep.*, 2006, 428:1
- [70] Stoyanova A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2009, 131:044119
- [71] Kummel S *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2008, 80:3
- [72] 韩汝珊. 分子纳米电子器件学科导论. 北京: 科学出版社, 2009