

一文搞懂赝势、基组和交换关联函

1. 基组

基组定义：基组是用于描述体系波函数的若干具有一定性质的函数。求解 Kohn-Sham 方程其实就是求解波函数在一定基组上的展开系数。理论上讲，基组的选取并没有什么物理意义，仅仅是为了构造一个希尔伯特空间，给系统的哈密顿算符有一个在改希尔伯特空间下的矩阵表示。但通常，我们要求基组数学上尽量简单，能够以较少的基组精确地展开波函数，减少计算量。

Kohn-Sham方程	
$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$	$\varepsilon_i = \text{Kohn-Sham 本征值}$
$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$	称有效势
$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}' = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r})$	经典Coulomb势
$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n}$	交换关联势
$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}) ^2$	电子密度分布

基组种类：

不同的波函数展开方法对应不同的基组。基本的波函数展开方法有三种：**平面波方法** (plane waves)、**局域轨道** (localized orbitals)、**缀加化方法** (Augmented method)。

- ◆ **平面波方法**通常计算量较大，对原子核附近波函数展开较为困难，所以通常将平面波方法和赝势方法（或者 PAW 方法）结合起来，以降低计算量；
- ◆ **局域轨道方法**的基组收敛性不如平面波，精度较低，一般也和赝

势方法结合使用；

- ◆ **缀加化方法**可以兼顾前两个方法的优点，精度较高，一般都是全电子的方法。

基组选取的建议：

根据体系的不同，需要选择不同的基组，构成基组的函数越多，基组便越大，计算的精度也越高，计算量也随之增大。因此应该在保证有足够精度的情况下选取尽可能小的基组。描述一般体系时可根据该原子在元素周期表中的位置从左到右依次增大基组。基组应该平衡，对分子中不同原子，应该选择逼近程度相似的基组，不要对一部分原子很精细，对另一部分原子很粗糙。

2. 赝势

赝势定义：赝势（pseudopotential），或叫有效势（effective potential），是指在对能带结构进行数值计算时所引入的一个虚拟的势。

所谓“赝”就是假的意思，也就是说赝势不是真实的势。引入赝势是为了减少基组数目。简单的说就是为了计算方便，将内部电子（非价电子）的贡献都化为一个势函数，放在哈密顿量里，从而简化计算。

赝势种类：

计算中用到的三种赝势：**模守恒赝势**（US），**超软赝势**，**PAW 赝势**。

- ◆ 对于化合物（不同原子半径的元素混合）来说，**PAW 赝势**比**超软赝势**精确度高。

- ◆ **US 赝势**所需截至能较小，计算速度快。

- ◆ PAW 赝势截至能通常较大，而且考虑的电子数多，计算慢，但精确度高。

赝势选取的建议：

本来人们一直用的是全电子的计算，但这种方法太麻烦，计算量非常大。后来发现内部电子势没什么用处，就把它们和核一起打包做个准离子，内部换成一个假的势来简化计算。赝势适用于重元素，对于含第四周期之后的元素一般都要用赝势基组，否则会非常耗时。

3. 交换关联函

交换关联函定义：交换关联函(exchange-correlation functional)是 KS 方程里除了动能项、势能项的第三项，其他所有的相互作用都包含在这一项中。

在 KS 方程中，关于多电子系统的问题可以在形式上转化为单电子问题，并且解释的更为简单严密。然而由于多粒子系统的复杂性仍然包含在交换关联泛函里，因此只有得到更准确的表达形式才具有实际意义。



常用交换关联泛函分类和选取建议：

- ◆ **局域密度近似**，local density approximation (LDA)，是最简单的交换关联泛函近似。局域密度近似阐述了交换关联泛函仅和电子密度在空间中的取值有关。若考虑电子的自旋极化情况，可用局域自旋密度近似 (LSDA)。局域密度近似在许多材料模拟计算中都能给出较为准确的结果，但对于电子密度相对空间变化较大的电子气体系，LDA 就会出现较大误差。
- ◆ **广义梯度近似**，generalized gradient approximation (GGA)，把电子密度的梯度加入到交换关联泛函里。常用的 GGA 泛函包括 Perdew-Wang 91 (PW91) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式等。这类近似为半局域化的，通常能够提供比 LDA 近似更为准确的能量和结构描述。尤其是在半导体材料的结构计算中，GGA 泛函给出的半导体带隙值通常比 LDA 给出的值更加接近实验真实值。

- ◆ **杂化泛函**就是用 Hartree-Fock 方法中的交换能与 DFT 方法中的交换能做线性组合得到计算体系的交换关联泛函。比如目前常用的 HSE06 杂化泛函，它能更加准确的计算出固体材料电子结构方面的信息。但杂化泛函的使用是计算量急剧增加。