

电子结构计算程序中电子态密度的各种计算方式

整理：侯柱锋

houzf@etang.com

2006 年 6 月 22 日

摘 要

本文收集了一些电子结构计算程序中对电子态密度的计算方式或定义，其中包括了总态密度、局域态密度或分波态密度以及角动量投影态密度。各种的定义出处请参考原始文献。

目 录

§1	总态密度, TDOS	2
§2	局域态密度, LDOS	2
§3	角动量(s, p, d)投影态密度	2

§1 总态密度, TDOS

$$N(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (1)$$

其中 n 求和遍历所有的态(包括占有态和空态), $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ 是Kohn-Sham本征值 [1]。

§2 局域态密度, LDOS

它是将总态密度分解到每个原子球上在某个半径内的分波态密度 [1]:

$$N_{\mathbf{P}_R}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{k} \in BZ} A_{n\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2)$$

其中 \mathbf{P}_R 表示位于 \mathbf{P} 点的原子, 在以半径为 R 的球内进行态密度分解。相应权重 $A_{n\mathbf{k}}$ 的定义为:

$$A_{n\mathbf{k}} = \int_{\mathbf{r} \in \mathbf{P}_R} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3)$$

它表示在以 \mathbf{P} 点为中心半径为 R 的球内对波函数进行积分。

§3 角动量(s, p, d)投影态密度

方式1、与上面的局域态密度的计算类似, 只是权重系数的定义不同, 如下 [1]:

$$A_{n\mathbf{k}} = \int_{\mathbf{r} \in \mathbf{P}_R} \sum_{m=-l}^l |\langle \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | R_{nl}(r) S_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle|^2 d\mathbf{r} \quad (4)$$

其中 $S_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ 是角动量为 $l = 0, 1, 2$ 的球谐函数。

方式2、通过把局域原子轨道投影到Kohn-Sham本征波函数 $\psi_{i,k}$ 上 [2]:

$$N_{\mu}(\epsilon) = \sum_k \omega_k \sum_i F(\epsilon - \epsilon_{i,k}) |\langle \phi_{k,\mu}^{\omega_{\mu}} | \frac{1}{e^{(r-d_{\mu})/\omega_{\mu}} + 1} |\psi_{i,k}\rangle|^2 \quad (5)$$

由于本征值是离散的, 因此在计算态密度时需要选取某个展宽函数 $F(\epsilon)$ 来内插能量值, 比如采用高斯函数:

$$F(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\omega} \exp(-\epsilon/\omega)^2 \quad (6)$$

或采用Lorentzian函数:

$$F(\epsilon) = \frac{\omega}{\pi} \frac{1}{\epsilon^2 + \omega^2} \quad (7)$$

其中 ω_k 是与 k 点所对应的权重。 $\phi_{k,\mu}^{\omega_{\mu}}$ 是原子的展波函数。径向权重系数 $\frac{1}{e^{(r-d_{\mu})/\omega_{\mu}} + 1}$ 是确保径向函数在某个切断半径之外为0, 以避免相邻原子之间出现交叠。

方式3、采用Löwdin布居分析来进行角动量投影态密度的计算 [3]:

$$N_{\eta}(\epsilon) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}n} |\langle \phi_{\eta}^L | \psi_{\mathbf{k}n} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - \epsilon) \quad (8)$$

其中 $|\phi_{\eta}^L\rangle = \sum_{\eta'} [\mathbf{S}^{-1/2}]_{\eta,\eta'} |\phi_{\eta'}^a\rangle$ 是正交的Löwdin轨道, $|\phi_{\eta'}^a\rangle$ 是原子轨道, $S_{\eta,\eta'} = \langle \phi_{\eta}^a | \phi_{\eta'}^a \rangle$ 。Kohn-Sham本征值和本征波函数分别为 $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ 和 $|\psi_{\mathbf{k}n}\rangle$ 。

参考文献

- [1] lev00: <http://www.cmp.ucl.ac.uk/~lev/codes/lev00/index.html>
- [2] A. L. da Rosa, S. M. Lee and E. Penev, **The FHIMD Toolkit User's Manual**,(2002).
- [3] M. Calandra and F. Mauri, **cond-mat/0506082** (2005).