

能帶計算理論

—量子力學在材料科學上的應用

某小胖

我們都知道天下材料，不外乎由那些在週期表上找得到的元素所組成。既然原子的各種性質（如原子能階、磁性）可以用量子力學來解釋，那麼由數莫爾（！）之多的原子所組成的晶體，也可以由量子力學來解得晶體的能帶、晶格大小、電性磁性、彈性係數等物性嗎？用量子力學描述巨觀的物體，似乎並不是那麼容易的事。如果一個系統有 n 個電子，那麼電子的波函數將會有 $3n$ 維。光是一個含有 1000 個電子的小分子，就需要 3000 維的波函數來描述。若要解這系統的 Hamiltonian，就同等於要對角化一個 3000 乘 3000 的矩陣！除非我們能對材料裡電子的描述做進一步的簡化，才可以在有意義的時間內解出材料性質。最普遍的近似方案稱之為 **Hartree-Fock approximation**，它假設電子波函數可化成彼此獨立單電子波函數的乘積。從這種假設出發，可以大幅簡化 Hamiltonian 的計算，但是仍無法化約矩陣的大小。

如果我們的材料是晶體，那它有一個很好的特性可以幫我們簡化問題：空間週期性。套用週期條件，只要解出原始晶胞內的電子組態，就同等於解出整體的物性。雖然這樣的近似可以把矩陣維度從數莫爾等級降至數百的等級，但是解這樣的 Hamiltonian 仍然是一大挑戰。一開始大家多半往「局域軌道」的方向嘗試。這個方向基於一個假設：那就是各原子上的電子比較喜歡停留在該原子附近，兩鄰近原子之間的價電子波函數只有少許的重合，如此在 Hamiltonian 中只需要處理那些含有波函數交疊部分的耦合項就可以了！雖然這種方法很直觀，但是要如何在適度簡化耦合與求解合理答案之間作平衡，甚至是如何選取合理的基底軌道，都是相當大的問題。由這種觀點所延伸的能帶計算方法有「原子軌道線性組」(**linear combinations of atomic orbitals, LCAO**) 或「緊束近似」(**tight-binding approximation**)。不過現在這些計算方法都已受到「密度泛函理論」的影響。

1964 年 Hohenberg 與 Kohn 發表著名的 Hohenberg-Kohn 定理：在外位能下之束縛態電子系統，其電子密度唯一決定此位能。簡單來說，不一定要知道完整的波函數形式，只要知道電子密度函數的分布，就可以決定這個系統的 Hamiltonian！這是個巨大的突破，原本需要 $3n$ 維波函數描述的系統，現在只要 3 維的電子密度泛函就可以了。這種理論被稱之為「密度泛函理論」(**density functional theory, DFT**)。這種理論本質上與 Hartree-Fock approximation 彼此獨立，而且所須計算量也差不多，但是密度泛函理論是可以求出「精確解」的，不像 Hartree-Fock approximation 在一開頭就已經取

了近似。雖說是可以嚴格求解，但是在實用上卻難以找出滿足精確解的 Hamiltonian，這問題出在「交換關聯項」。

所謂「交換關聯項」，分成兩部份：交換項是指 Hartree-Fock 位能項中不同種單電子波函數的交換積分；而關聯項則是 Hartree-Fock 的動能項與真實動能項的差。爲什麼密度泛函理論還是又跟 Hartree-Fock approximation 扯上關係？因爲 Hartree-Fock 的動能與位能項有明確的表示式，是一個好的出發點。從密度泛函理論中我們知道：交換關聯項也是一種密度泛函，但是它的形式究竟是什麼？1965 年 Kohn 與 Sham (沈呂九) 發表 Kohn-Sham 方程式，他們將交換關聯項當作一種特殊的位能，可以如庫倫位勢那樣地放入式子中。在實用上交換關聯泛函仍須取近似，一般可分爲兩種：local density approximation (LDA) 與 generalized gradient approximation (GGA)，其分別在於 LDA 中交換關聯泛函只考慮到密度泛函數值的大小，而 GGA 還考慮了密度泛函在空間中的梯度分佈。就算是 LDA 那樣簡單的近似，對於材料性質的預測卻也可以相當準確，如晶體中各原子間的鍵長，理論預測與實驗誤差往往僅有數個百分點的大小。若考慮 GGA，對於材料電性磁性的預測與實驗結果更是吻合。

目前有許多知名的材料計算程式是基於 DFT 所開發的，如使用 LCAO 的 SIESTA、原子軌道並線性綴加平面波 (linearized augmented plane waves, LAPW) 修正的 wien2k、以及投影綴加波 (projector augmented wave, PAW) 的 VASP 等等。不同的程式對 DFT 的實作採取不同的策略，在波函數基底的選取上各具千秋，而計算的精確度與速度上也各有擅場。這些程式都可以得出材料的能帶結構、電性磁性、最穩定的晶格結構、甚至是特徵光譜的計算。不同的使用者可以依照自己的需求選用這些程式來進行研究。

■ 編者注：

■ 關於 density functional theory 可以參考物理雙月刊第 23 卷第 5 期，
或參閱 1998 年諾貝爾化學獎：

■ <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1998/index.html>

■ 其中有更多詳細的介紹及連結。