材料电子能带结构计算的密度泛函理论方法

蒋鸿*, 张旻烨

北京分子科学国家研究中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: jianghchem@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-21; 接受日期: 2020-08-12; 网络版发表日期: 2020-09-29

国家重点研发计划(编号: 2016YFB0701100)和国家自然科学基金(编号: 21673005)资助项目

摘要 材料的电子能带结构性质对其在光电能量转化中的应用具有决定性作用. 发展能准确高效地预测材料电子能带结构的第一性原理方法一直以来都是计算材料科学领域中的重要问题. 作为材料计算的“标准模型”, 局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)下的密度泛函理论(DFT)存在显著低估材料带隙的系统性误差, 即所谓的“带隙问题”. 以改进对带隙的描述为主要目标之一, 近年来DFT领域有很多重要进展. 本文阐述了在DFT框架内描述材料电子能带结构性质的理论基础, 对近年来为克服LDA/GGA局限性所发展的各种新方法进行了系统评述, 并针对仍然存在的挑战性问题的给出了一些个人思考. 此外, 本文也对基于格林函数多体微扰理论的GW方法在近年来的发展进行了讨论.

关键词 密度泛函理论, 电子能带结构, 带隙问题, 杂化泛函, GW方法, 第一性原理计算

1 引言

在当前能源危机与环境问题日趋严重的大背景下, 太阳能、氢能等清洁能源的转化与利用已成为世界性的重大课题^[1]. 在化学和材料科学领域, 科学家正从能源转化利用的不同阶段入手, 通过设计并合成满足不同需求的功能分子与材料, 帮助人类攻克这一关系到人类生存的重大课题. 从源头上, 通过开发清洁、高效、廉价的能源转化材料, 有望缓解能源短缺和传统化石能源使用引起的环境问题, 如发展高效光伏电池和光解水制氢催化剂^[2]. 在储能方面, 设计合成廉价轻便、高能量密度的储氢材料或电池, 有利于推广清洁能源汽车, 改善生态^[3]. 对性能优异材料的探索, 本质上是在寻找满足特定电子结构要求的新材料.

材料的电子能带结构对于太阳能的转化利用尤为关键. 以光催化分解水为例, 微观上, 异相光催化制氢可视为一个三步过程^[4]: (1) 半导体光催化剂在光照下吸收一定能量的光子, 电子从价带激发到导带, 形成电子-空穴对(electron-hole pair), 即激子(exciton); (2) 激子分离为电子和空穴, 两者从催化剂内部扩散到催化剂表面; (3) 在催化剂表面, 电子和空穴分别与水作用, 发生氢析出(hydrogen evolution reaction)和氧析出反应(oxygen evolution reaction), 产生H₂与O₂. 催化光解水的总体效率受这三步过程的影响, 而每一步的量子产出都与催化剂材料的电子能带结构属性密切相关. 首先, 材料需有合适的带隙才能最大程度地吸收太阳光. 其次, 电子和空穴向表面扩散的过程会伴随电子和空穴的复合, 为促使电子和空穴能有效分离, 通常需要

引用格式: Jiang H, Zhang MY. Density-functional theory methods for electronic band structure properties of materials. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1344–1362, doi: 10.1360/SSC-2020-0142

基于能带结构进行材料设计, 如引入与主催化剂存在一定带偏移(band offset)的共催化剂. 最后, 迁移到表面的电子与空穴的能量分别对应于材料的导带最小值(conduction band minimum, CBM)和价带最大值(valence band maximum, VBM)的能量; 为使氢析出和氧析出反应在热力学上能够进行, 要求CBM高于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的电极电势, VBM低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电极电势, 并且电子和空穴具有足够的能量驱动后续析氢和析氧反应. 在光伏太阳能电池、光电化学电池等其他太阳能转化技术中也包含类似的过程, 其效率也同样深刻地依赖于材料的电子能带结构性质.

近几十年来, 各种高效的材料合成技术和高分辨率表征方法的发展为新材料的发展提供了坚实的技术基础. 大量新型光电能量转换材料被合成和表征^[4]. 同时, 以密度泛函理论(density-functional theory, DFT)为基础的第一性原理电子结构理论在材料研究中也发挥着日益重要的作用. 随着理论方法的不断发展以及高效计算程序的开发, 第一性原理计算可用于预测材料的很多重要性质. 同时, 高性能超级计算机的迅猛发展使得在合理时间内实现对成千上万备选材料的高效理论筛选成为可能. 当前的理论计算已不仅作为实验研究的辅助用来解释和分析实验现象, 而且越来越多地应用于新材料的理性设计和筛选. 这一点可以从近年来“材料基因组”概念所引起的广泛关注, 以及“高通量计算”这一材料研究新模式的大量应用中很好的体现^[5,6].

本文主要关注近年来针对材料电子能带结构性质的理论方法的最新进展. 如前所述, 电子能带结构对于材料在光电能量转化中的应用起着关键性作用, 能否从理论上准确描述材料的电子能带结构, 特别是对材料带隙的高效可靠的定量预测, 是第一性原理计算材料科学中的重要基础问题. 目前使用的方法主要分为基于DFT的方法和基于格林函数的多体微扰理论方法. 限于篇幅, 我们主要讨论了前者, 对于后者, 我们只做简单讨论. 论文涵盖如下内容: 第二部分, 我们简要讨论了材料电子能带结构性质的实验和理论研究方法, 包括电子能带结构的基本特征、常用的实验检测手段及其原理、描述电子能带结构的基本理论方法; 作为对下文的准备, 我们讨论了DFT中与带隙性质描述密切相关的三个重要定理; 我们也简单讨论了基于格林函数多体微扰理论的*GW*方法. 第三部分, 我们着重讨论了在Kohn-Sham理论(即使用局域的交换-相关

势)框架内的方法发展, 包括最优有效势方法、modified Becke-Johnson势方法和GLLB方法. 第四部分, 我们主要讨论在广义Kohn-Sham理论(即使用非局域交换-相关势, 主要是杂化泛函)框架中的方法发展, 包括采用固定参数的杂化泛函和近年来研究活跃的采用体系依赖参数的杂化泛函方法. 最后进行了总结和未来发展展望.

2 电子能带结构研究方法概述

这部分我们简要讨论了材料电子能带结构的基本特征、实验检测和理论计算方法.

2.1 材料能带结构的基本特征

广义地说, 能带结构是指固体中的电子在周期性分布的原子核所形成的势场作用下, 表现出电子态在某些能量范围内可连续存在, 而在另一些能量范围内完全禁阻, 从而形成能量域上的带状分布的特征. 狭义的电子能带结构则是指费米能附近的单电子态能量关于晶格波矢 $\mathbf{k}$ 的依赖关系, 也被称为能带图(band diagram). 我们这里讨论的电子能带结构涵盖了以上两方面的含义. 不同材料有不同的电子能带结构, 根据电子填充情况, 可将材料分成金属、半导体和绝缘体. 因此, 电子能带结构是材料最为基本的物质属性之一.

具体而言, 材料的电子能带结构性质主要包含如下5个方面.

(1) 带隙的大小与属性: 带隙是指CBM和VBM之间的差值. 如果VBM和CBM对应的波矢相等, 则该带隙为直接带隙, 反之则为间接带隙. 带隙的大小和属性对于材料的光电性质有关键性的作用.

(2) 能带色散关系: 材料中单电子态能量 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ 对波矢 $\mathbf{k}$ 的依赖关系对于电子的输运性质有着重要影响, 特别的, CBM和VBM附近电子态能量关于波矢的二阶导数与晶体中电子输运的有效质量 m^* 有关^[7].

(3) 电子态密度(density of states, DOS): 即单位体积、单位能量间隔中的电子态的数目,

$$D(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) d^3\mathbf{k} \quad (1)$$

态密度与材料的输运性质密切相关.

(4) 能带波函数的轨道特征与对称性: 从根源上来说, 材料的能带结构是相邻原子的价电子轨道之间的成键与晶体对称性协同作用的结果, 这些信息都包含在能带波函数之中. 能带波函数 ψ_{nk} 的轨道组成及其对称性决定了在电子激发过程中的矩阵元大小.

(5) 绝对能带位置: 即CBM和VBM相对于真空能级的能量. 这个性质在考察不同半导体材料形成异质结时的能带偏移, 以及光催化或光电化学体系中半导体电极与电解质溶液界面处溶液物种的氧化-还原电势和半导体能带边的相对能量位置有着重要作用.

2.2 实验方法

材料电子能带结构的实验检测主要基于体系对外加光场(如光电子能谱、光吸收谱)或电子辐射(如反光电子能谱, 电子能量损失谱等)的响应^[8].

光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)^[9]基于光电效应, 其原理是: 体系中的束缚电子被处于X射线或紫外波段的光子辐照激发, 成为自由电子, 其在能量域上强度分布反映了体系的占据电子态(谱函数)信息. 根据光的能量范围, PES通常可以分为紫外光电子能谱(UV photoelectron spectra, UPS)和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectra, XPS). 一般而言, UPS能实现更高的分辨率, 适合研究价电子能带的细部特征. 同时, 由于其激发能量较小导致光电子能量低, 在材料体相激发的光电子在迁移到半导体表面前即被散射, 只有表面附近的受激电子逃逸出来, 因此UPS测得的光谱信号具有很强的表面敏感性. 相比之下, XPS由于其具有较大的激发能量, 除了检测价层电子外, 还可以检测能级较深的芯层电子态; 同时, 光电子具有较大的逃出深度, 测得的光谱能够较好地反映体相特征. 但另一方面, XPS的分辨率较差, 并且难以获得准确的角度分辨信息. 反光电子能谱(inverse photoelectron spectroscopy, IPS)对应于光电子能谱的反过程: 一定能量的自由电子辐照体系表面, 填充原先的未占据态, 以光子形式释放多余的能量, 其强度分布反映了体系的未占据电子态信息. 在IPS实验中, 通常固定入射电子能量, 通过改变光子检测器的频率来得到对应不同未占据态的信号. 相反的测量策略也存在, 即固定检测器频率, 同时调节入射电子的能量, 这被称为韧致辐射等色光谱(bremsstrahlung isochromat spectroscopy, BIS). BIS属于IPS, 但相对于固定电子能量的模式,

BIS对探测器单色性要求低, 允许在较低的检测光频率下测定高位电子态. 在PES/IPS实验中, 通过将入射光子/电子的角度和出射电子/光子的角度分布进行关联, 基于能量和动量守恒原理, 可得到材料完整的电子能带图.

光电子能谱和反光电子能谱分别检测了体系失去和得到电子所引发的激发过程. 这在Landau准粒子理论(quasi-particle theory)的框架中, 分别相当于生成了空穴准粒子和电子准粒子, 因此在文献中也被称为准粒子激发. 对于绝缘性材料, 结合PES和IPS, 即可得到其基本带隙(fundamental gap), 对应于电离势(I)和电子亲和能(A)之差

$$E_g = I - A \quad (2)$$

其中,

$$\begin{aligned} I &= E(N-1) - E(N) \\ A &= E(N) - E(N+1) \end{aligned} \quad (3)$$

这里 $E(N)$ 表示 N 电子体系的基态总能量.

检测材料电子结构性质的另一常用方法是光吸收谱. 一个材料对不同能量的光子表现出特征性的吸收强度变化. 对于绝缘性材料(半导体或绝缘体), 处于可见或紫外频段的光吸收对应于电子基态到激发态的跃迁; 从能带的角度, 这对应于将电子从价带激发到导带, 相当于同时在体系中产生了一个电子和一个空穴, 因而可以看成是PES和IPS的某种联合过程. 但另一方面, 空穴和电子各自带正电和负电, 它们之间存在一定的吸引作用, 形成所谓的激子(exciton), 其形成能对应于光吸收谱带边的能量, 即由基态产生电子-空穴对所需的最低光子能量, 常被称为光学带隙(optical gap). 在概念上, 光学带隙与基本带隙之间的差值对应于激子结合能. 激子结合能的大小与体系的属性密切相关. 对于Si和GaAs这类典型的三维sp共价型半导体, 其激子结合能很小, 往往比带隙值小1~2个数量级, 因此这时光学带隙和基本带隙可近似认为是相等的. 但对很多其他的材料, 包括有机分子晶体、离子性较强的氧化物、宽带隙绝缘体以及各种低维材料, 其激子结合能会达到0.1~1.0 eV量级, 这时光学带隙和基本带隙有显著差别. 另外, 有些材料中对应于VBM到CBM的光吸收是对称性禁阻的, 这类材料的光学带隙测量值则有可能高于基本带隙.

值得指出的是, 虽然有很多实验手段可以用来检

测一个材料的电子能带结构, 但是实验结果通常存在相当大的不确定性. 在进行实验和理论计算结果对比的时候, 有必要考虑到实验值本身存在的不确定性. 首先, 实验测量的样品一般都不可能是完美的晶体, 样品的缺陷、结晶度、形貌等因素都会对测量结果有很大影响. 其次, 包括光电子能谱和光吸收谱在内的不同实验手段直接测量的都是材料样品的表面, 取决于辐照电子或光子的透入深度, 它们有不同的表面或体相敏感性. 来自材料表面和体相的信号总是不同程度地混合在一起, 很难进行严格区分. 另外, 为了从实验图谱中解析出表征材料电子能带结构性质的关键参数, 一般都需要引入一些高度简化的模型, 比如在解析光吸收谱时, 往往需要假定只有体系的最高占据价带和最低未占据导带对光吸收有贡献^[8], 显然这样的简化模型并不总是有效的.

2.3 理论方法

材料电子能带结构的第一性原理计算在近数十年间获得了长足的发展. 在此我们对常用的理论方法进行一些概括性的讨论.

2.3.1 基于密度泛函理论的电子能带结构计算方法

原则上, 基本带隙可根据前面的定义, 通过计算总能量关于电子数的二阶差分来直接获得. 但这样的处理只适用于包含有限电子数的分子或团簇, 对包含无穷多(即宏观量级)电子的扩展体系, 如晶体或表面, 并不适合. 目前材料第一性原理计算最常用方法是基于局域密度近似(local density approximation, LDA)或广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)的Kohn-Sham (KS)密度泛函理论^[10-12]. 后者通过建立真实多电子相互作用体系和一个与其具有相同基态电子密度的虚拟无相互作用体系之间的映射关系, 将复杂的量子多体问题重新表述为一个形式上的单体问题. 所有复杂的、超越Hartree近似的非经典多体效应都包含在未知的交换-相关能泛函(E_{xc})内^[13]. 利用Levy限制性搜索表述^[14], Kohn-Sham理论可表述为如下分步最小化以获得基态能量:

$$E_0 = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \right\} \quad (4)$$

其中, Φ 表示 N 电子行列式波函数, $\hat{T} \equiv \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ 为 N 电子体系的动能算符(本文采用原子单位制), $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 为电子感受到的所有原子核电荷产生的外势场.

$$E_{\text{H}}[\rho] \equiv \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (5)$$

为电子间的经典库仑排斥能,

$$E_{\text{xc}}[\rho] \equiv \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ec}} | \Psi \rangle - \min_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle - E_{\text{H}}[\rho] \quad (6)$$

为交换-相关能泛函. 其中 $\hat{V}_{\text{ec}} = \sum_{i < j}^N v_{\text{ec}}(r_{ij})$ 表示对应于净

库仑作用 $v_{\text{ec}}(r_{12}) \equiv 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 的电子间相互作用算符. 在此基础上可得Kohn-Sham单电子方程:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{s}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$V_{\text{s}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

其中 $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ 是电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 产生的经典库仑势(也称Hartree势),

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (8)$$

$V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 是交换-相关势, 定义为

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (9)$$

为了简化符号, 这里考虑自旋非极化(即闭壳层体系, 每个空间轨道占据自旋相反的两个电子)的情形. $V_{\text{s}}(\mathbf{r})$ 一般称为Kohn-Sham势. 我们用 i 表示一般的轨道下标, 在晶体中, i 代表能带下标和晶体波矢的缩写, 即 $i=(\mathbf{n}\mathbf{k})$. 在实际应用中, 精确的交换-相关泛函 $E_{\text{xc}}[\rho]$ 未知, 必须对其引入近似. 在LDA/GGA中, 交换-相关能近似表达为电子密度的显式泛函.

基于LDA/GGA, Kohn-Sham DFT可对材料的很多方面, 特别是那些与体系基态总能量或电子密度相关的性质, 以较小的计算量给出比较准确的描述^[15]. 原则上, 在DFT中, 只有基态电子密度和总能量才有明确的物理意义, 但作为副产品, 它也提供了一套单电子轨道能量 $\{\varepsilon_i\}$ 和波函数 $\{\psi_i\}$. 后者由于其概念上的直观性, 被广泛地用于描述材料的电子能带结构性质. 这时带隙用Kohn-Sham最高占据分子轨道(highest oc-

occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能量差值来描述, 这被称为Kohn-Sham带隙. 对于很多体系, LDA/GGA可给出定性正确的电子能带结构图像, 但在定量上存在系统性的误差. 即使对于Si和GaAs这样的简单半导体材料, LDA/GGA水平上的Kohn-Sham带隙相对于实验值存在显著的低估^[16]. 对于很多小带隙半导体, 如Ge和InN, 从LDA/GGA得到的是金属态, 而不是实验上观测到的半导体. 对于包含开壳层d或f轨道的化合物, 如NiO^[17]和Ce₂O₃^[18], LDA/GGA往往给出定性错误的描述. 这便是著名的DFT带隙问题.

为了理解DFT带隙问题的根源, 需要在概念上建立基本带隙与Kohn-Sham带隙之间的联系. 基于深入的理论分析, 理论学家确立了如下三个与带隙问题密切相关的重要定理.

(1) 分段线性(piece-wise linearity, PWL)条件: Perdew等^[19]通过对有限温度密度泛函理论取绝对零度极限, 发现基态总能量作为分数电子数 $N=M+w$ (M 为整数, w 为0和1之间的分数)的函数应满足如下关系:

$$E(M+\omega) = (1-\omega)E(M) + \omega E(M+1) \quad (10)$$

因此在零K时, 体系的化学势具有不连续的特征

$$\mu(N) \equiv \frac{\partial E(N)}{\partial N} = \begin{cases} -I(M), & (N = M - \delta) \\ -A(M), & (N = M + \delta) \end{cases} \quad (11)$$

其中, δ 表示正的无穷小量. 正是因为总能量作为 N 的函数具有以上特征, 使得任何双原子分子在发生解离时总是形成两个中性的原子, 而不会是带电荷的离子. 这个条件被称为分段线性条件. 在LDA/GGA中, 体系总能量作为分数电子数的函数表现为凸(convex)函数的行为, 而在Hartree-Fock(HF)理论则表现为凹(concave)函数的行为, 由此便可解释为何LDA/GGA会低估带隙, 而HF理论会高估带隙^[20,21].

(2) Kohn-Sham Koopmans定理: 可以证明, 如果取远离体系的渐近区域的电子势能为零, 对应于精确交换-相关泛函的Kohn-Sham方程所给出的最高占据轨道能量的负值精确地等于体系的最小电离能 I , 即

$$I = -\varepsilon_N(N) \quad (\text{for exact } E_{\text{xc}}) \quad (12)$$

这里 $\varepsilon_i(N)$ 表示 N 电子体系的第 i 个KS轨道能量. 由此可得

$$\begin{aligned} E_{\text{g}} &= I - A \\ &= [-\varepsilon_N(N)] - [-\varepsilon_{N+1}(N+1)] \\ &= [\varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N)] + [\varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N)] \\ &\equiv E_{\text{g}}^{(\text{KS})} + \Delta_{\text{xc}} \end{aligned} \quad (13)$$

上式第一项为Kohn-Sham带隙, 第二项反映了交换-相关势在电子数发生改变时的不连续性变化, 因此被称为交换-相关泛函的导数不连续性(derivative discontinuity).

$$\Delta_{\text{xc}} \equiv \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} \quad (14)$$

LDA/GGA中的交换-相关泛函是电子密度的显式泛函, 其导数不连续性严格等于零. 但Perdew和Levy^[22]基于理论分析发现, 精确交换-相关泛函的导数不连续性对非金属态体系而言不为零, 其对带隙的贡献不可忽略. 由此可见, LDA/GGA显著低估带隙的理论根源是导数不连续性特征的缺失. 换言之, 精确的交换-相关泛函不可能表达为电子密度的显式泛函, 相应的Kohn-Sham带隙也不等于真正的基本带隙, 后者必须考虑 Δ_{xc} 的贡献.

(3) 交换-相关泛函的绝热连接表述: 密度泛函理论中最重要的量无疑是交换-相关泛函 $E_{\text{xc}}[\rho]$, 对其的一个具有高度启发性的表示是所谓的绝热连接(adiabatic connection, AC)公式. 绝热连接定义了如下假想过程: 给定电子密度 $\rho(\mathbf{r})$, 对电子间相互作用 $v_{\text{ee}}^{\lambda}(r_{12}) = \lambda / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 引入标度参数 λ , 令其连续无限缓慢地由 $\lambda=0$ 变化为 $\lambda=1$ (从而体系始终处于电子基态), 在此过程中保持电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 不变; 为此, 外势也必须依赖于 λ , 记为 $V_{\lambda}(\mathbf{r})$. 显然 $\lambda=1$ 对应于原相互作用体系, $V_{\lambda=1}(\mathbf{r}) = V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, 而 $\lambda=0$ 对应于Kohn-Sham非相互作用体系, $V_{\lambda=0}(\mathbf{r}) = V_{\text{s}}(\mathbf{r})$. 利用Hellmann-Feynman定理, 可得如下交换-相关能的绝热连接公式:

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int_0^1 U_{\text{xc}}^{\lambda}[\rho(\mathbf{r})] d\lambda \quad (15)$$

其中,

$$U_{\text{xc}}^{\lambda}[\rho] \equiv \langle \Psi_{\lambda}[\rho] | \hat{V}_{\text{xc}}^{\lambda} | \Psi_{\lambda}[\rho] \rangle - E_{\text{H}}[\rho] \quad (16)$$

$\Psi_{\lambda}[\rho]$ 是当电子间相互作用为 $v_{\text{ee}}^{\lambda}(r_{12})$ 且其基态电子密度为 $\rho(\mathbf{r})$ 的体系的基态波函数. 可以证明,

$$U_{xc}^{\lambda=0}[\rho] \equiv \langle \Phi[\rho] | \hat{V}_{ee} | \Phi[\rho] \rangle - E_H[\rho] \equiv E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{ee}] \quad (17)$$

这里用 $E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{ee}]$ 表示使用 Kohn-Sham 轨道 $\{\psi_i\}$ 所计算的对应于净库仑作用 $v_{ee}(r_{12})$ 的 HF 交换能, 也称精确交换(exact exchange, EXX),

$$E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{ee}] \equiv -2 \iint \left| \sum_{i \in \text{occ}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \right|^2 v_{ee}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (18)$$

后面我们用类似的符号表示采用其他有效电子相互作用所对应的 HF 交换能. 进一步使用绝热连接平均对关联函数(AC averaged pair correlation function) $\bar{g}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho])$, 可将交换-相关能表示为

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) v_{ee}(\mathbf{r}_{12}) [\bar{g}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho]) - 1] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (19)$$

为了克服带隙问题, 近年来人们在 DFT 框架内做了大量方法上的探索. 这些方法大致可以分为三类: (1) 在 Kohn-Sham 理论的框架内, 在 LDA/GGA 局域交换-相关势基础上引入一定的修正以改进对带隙的描述, 这类方法在概念上与针对精确交换的最优有效势(optimized effective potential, OEP)方法存在密切关系. (2) 将基于局域有效势的 Kohn-Sham 理论扩展到了基于非局域有效势的广义 Kohn-Sham(generalized Kohn-Sham, GKS)理论^[23], 发展了各种基于杂化^[24](即把 HF 与 LDA/GGA 混合)或屏蔽^[25](采用屏蔽库仑作用而不是净库仑作用)思想的杂化泛函. (3) 基于分段线性条件和 Kohn-Sham Koopmans 定理所发展的修正方法. 我们将对前两类方法在后文做较为详细的讨论. 对于第三类方法, 我们这里只是简单提及一些代表性的工作, 包括 Wang 等^[26]发展的 Wannier-Koopmans 方法, Ferreira 等^[27]发展的 LDA+1/2 方法, Marzari 等^[28]发展的 Koopmans-compliant functional 方法, Zheng 等^[29-31]发展的标度修正(scaling correction, SC)方法, 以及在此基础上 Li 等^[32]发展的局域化轨道标度修正(localized orbital scaling correction, LOSC)方法.

2.3.2 基于格林函数理论电子能带结构计算方法

和密度泛函理论相对照, 基于单体格林函数(one-

body Green's function) G 的多体微扰理论^[16,33-36]为材料电子能带结构的理论描述提供了一个概念上更为严格的理论框架. 在这类方法中, 居于核心位置的是交换-相关自能(self-energy)函数, 简称自能^[33]. 和 Kohn-Sham DFT 中的交换-相关势类似, 自能包含了所有超越 Hartree 近似的非经典电子间相互作用效应, 但和交换-相关势不同的是, 它是个空间非局域的、能量依赖的、非厄米的函数(算符). 从自能函数可直接获得对应于 PES 和 IPS 实验所测量的准粒子激发能谱. 精确的自能函数满足一组自洽耦合的积分微分方程, 即 Hedin 方程^[35,37], 但这组方程过于复杂, 对任何非平庸体系都难以精确求解, 因此必须引入近似才能应用于实际体系. 在最常用的近似中, 自能函数在时间-空间域上表达为单体格林函数 G 和屏蔽库仑作用 W 的乘积, 即所谓 GW 近似^[35]. 即使在 GW 近似下, Hedin 方程数值求解仍然存在程序实现复杂、计算量大的困难. 在实际研究中更常用的是所谓 G_0W_0 方法^[38], 其中 G 和 W 都是用某个平均场近似(H_0)下的单电子轨道能量和波函数计算得到. 在计算格林函数 G 时如对准粒子能量做部分自洽迭代, 但准粒子波函数仍近似为 Kohn-Sham 轨道波函数, 并且屏蔽库仑作用在迭代过程中保持为 W_0 不变, 这样的处理一般记为 GW_0 . 最常用的是基于 LDA/GGA 的 G_0W_0/GW_0 , 该方法自 20 世纪 80 年代中期以来已被确认为针对材料体系电子能带结构性质的第一性原理方法^[16,34,39]. 很多时候为了强调对 H_0 依赖性, 采用 $G_0W_0/GW_0@X$ 的符号表示, 这里 X 表示 H_0 所对应的密度泛函近似^[40].

GW 方法的计算量相对于 LDA/GGA 或杂化泛函都要大得多, 这极大地限制了其对复杂体系的应用. 另外, GW 近似对物理上比较简单的半导体材料能给出较高精度的理论预测, 但对物理上更复杂、电子相关效应更强的体系, 仍有很大的改进空间^[37,40]. GW 领域近年来无论在理论方法, 还是程序开发, 都取得了很多新进展^[37,41]. 限于篇幅, 本文不对 GW 相关方法做具体评述, 这里只是简单提及若干代表性的最新进展, 感兴趣的读者可参看有关综述^[16,34,37,42].

(1) 不同层次 GW 方法的发展: 在很长时间内 GW 方法的具体实现都是基于 LDA/GGA 的 G_0W_0 方法. 这对于大部分简单半导体而言可给出足够好的精度. 但对于强关联体系, LDA/GGA 往往给出定性错误的描述, 在此基础上做 G_0W_0/GW_0 计算也会给出错误的结

果^[43]. 为此人们发展了基于DFT+ U 或杂化泛函的 G_0W_0/GW_0 ^[17,40,44], 总的来说可以给出显著改进的结果. 显然, G_0W_0/GW_0 的结果依赖于作为出发点的参考哈密顿量. 为了克服这个局限性, 人们发展了若干自洽 GW 方法, 包括准粒子自洽 GW (quasi-particle self-consistent GW , QSGW)^[45]和完全自洽 GW 方法(fully self-consistent GW , fscGW)^[46-49]. 前者基于 GW 自能定义了一个厄米性的有效哈密顿算符来进行迭代计算, 后者则是直接自洽求解 GW 近似下的Hedin方程. 就目前计算结果而言, 对于分子体系, 自洽 GW 方法的确能给出比基于LDA/GGA的 G_0W_0/GW_0 更准确的结果. 但对于固体而言, 对大部分体系, 无论是QSGW还是fscGW, 都倾向于显著高估绝缘性材料的带隙. 进一步研究表明, 在自洽 GW 框架为了获得准确的能带结构预测, 必须超越 GW 近似, 考虑顶点(vertex)修正的影响^[50-52]. 另一方面, 自洽 GW 方法的计算量显著大于 G_0W_0/GW_0 , 考虑顶点修正会进一步提高其计算成本. 由于这些因素, 自洽 GW 方法的应用还十分有限.

(2) 对 GW 计算数值精度影响因素的新认识: 相比于DFT(特别是LDA/GGA)计算而言, GW 方法由于依赖于对所有未占据态的加和, 因此计算量比DFT有显著增加, 同时, 其计算精度也会受更多的参数的影响. 曾经引起很多关注的一个问题是赝势的使用对 GW 计算结果的影响^[53-57]. 经多个课题组的努力, 现在已基本达成共识: 与价电子处于相同壳层的半芯层电子与价电子之间(如对过渡金属元素而言, 填充在3s和3p轨道的电子与填充在3d轨道的价电子之间)存在很强的交换-相关作用, 必须做显式的理论处理才能得到合理的 GW 计算结果. 对于简单半导体的 GW 计算, 一个长期困扰人们的问题是, 对ZnO这样典型的半导体, 基于LDA/GGA的 G_0W_0 或 GW_0 带隙与实验值相比, 无论是基于赝势, 还是全电子的计算, 都低估了差不多1 eV^[58,59]. 采用自洽 GW 方法能显著改进对ZnO的描述, 但由此付出的代价是, 其他典型的sp半导体的带隙则会显著高估^[50]. Shih等^[60]在采用赝势和平面波基组的 GW 计算中发现, 增大 GW 计算中的平面波截断能和未占据态的数目(从一般使用的数百增加至数千), 可显著增加ZnO的 $G_0W_0@LDA$ 带隙, 将与实验值的偏差减小到0.1~0.2 eV左右. 但是, Stankovski等^[61]的工作发现, Shih等的发现很大程度上可归结为所用的generalized plasmon pole(GPP)模型对频率依赖性的处理; 采用数

值上更准确的contour deformation方法, 他们发现增加平面波截断能和未占据态数目只能微弱地增加ZnO的 $G_0W_0@LDA$ 带隙. 与此同时, Friedrich等^[62]在基于线性化缀加平面波基组(linearized augmented planewave, LAPW)的全电子 GW 计算中发现, 如采用通常的LAPW基组, 增加未占据态数目并不会显著增加ZnO的 $G_0W_0@LDA$ 带隙, 但如在通常LAPW基组中引入额外的高能局域轨道(high-energy local orbitals, HLOs)基函数, 增大 GW 计算中所考虑的未占据态数目会显著增大 $G_0W_0@LDA$ 的带隙. Jiang等^[63]对基于LAPW+HLOs的 GW 方法做了更为系统深入的考察, 发现HLOs的引入有两方面的影响: (1) 平面波截断能($\epsilon_{\max}^{\text{PW}}$, 一般在20~30 Ry)以下所有未占据态的数值精度有显著提高, 尽管这些态在能量上远高于费米能, 但对 GW 计算结果仍有很大的影响; (2), 在高于 $\epsilon_{\max}^{\text{PW}}$ 之外更高的能量范围引入了额外数百个(具体数量取决于HLOs函数的数量)特别高能量的未占据态, 这些单电子态尽管在数值上并不准确(其能量已超过平面波截断能, 因此在原子之间的间隙区不能很好的被表示), 但在 GW 计算中考虑这些态对于最后的带隙有很大的影响. Jiang等发现, 采用LAPW+HLOs基组, 基于PBE的 GW_0 方法可系统性地改进典型sp半导体和绝缘体体系的带隙预测. 根据对基于LAPW+HLOs的 GW 计算结果的系统分析, 我们也可获得对基于赝势的 GW 方法的有益启发: 一般赝势都是根据LDA/GGA计算的需求而构建的, 由于LDA/GGA计算只依赖于占据态, 因此一般赝势都只能保证费米能附近的电子态有比较高的数值精度, 而无法准确描述远离费米能的未占据电子态. 因此, 如果采用普通赝势, 即使保证对未占据态加和的完备性(如通过外推的方式), 也无法得到数值准确的 GW 结果, 正如Stankovski等^[61]的工作所展示的. 事实上, 与Jiang等的工作差不多同时, Kresse等^[52,64]在投影缀加波(projector augmented wave, PAW)的框架内发现, 必须构建新的PAW赝势来改进对远高于费米能处电子散射性质的描述, 并且对 GW 计算结果做关于平面波截断的外推处理, 才能获得数值上足够准确的 GW 带隙. 采用新的PAW赝势得到的 $GW_0@PBE$ 带隙与Jiang等所得的基于LAPW+HLOs的结果差别一般都在0.1 eV左右^[63]. Jiang等进一步将基于LAPW+HLOs的 GW 方法应用于开壳层d和f电子氧化物^[65]、CuX和AgX(X=Cl,

Br, I)^[66]等体系, 发现对于这类占据d或f轨道的电子发挥决定性作用的体系, HLOs的引入具有更重要的影响, 克服了之前GW计算中存在的困难.

(3) 更高效的GW实现方法的发展. 从1980年代中期开始, GW方法就确立了其作为最准确可靠的第一性原理电子能带结构方法的地位, 但是在很长一段时间内, 因其庞大的计算量, GW方法的应用一直局限于相对简单的体系. 近年来, 为将GW方法应用于更复杂体系, 人们在GW实现方法上做了很多努力^[42,67], 发展了一系列能显著减少GW计算中所需考虑的未占据态数量^[68,69], 甚至完全消除考虑未占据态加和必要性的新方法^[70~73], 或者其他能显著降低计算标度的新算法^[74~76], 使得目前直接对包含数百个原子的体系进行GW计算成为可能.

3 基于Kohn-Sham理论的方法发展

这部分我们具体讨论在Kohn-Sham(其中交换-相关势是空间坐标的局域函数)框架中所发展的几类电子能带结构计算方法.

3.1 最优有效势方法

最优有效势(optimized effective potential, OEP)方法起源于对HF方法的简化^[77,78]. 在DFT框架内, OEP方法是求解对应于轨道依赖的隐式交换-相关泛函的局域交换-相关势的一般性方法^[79]. HF方程中的交换势具有空间非局域性的特点,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) + \int V_{\text{x}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\mathrm{d}\mathbf{r}' = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (20)$$

其中,

$$V_{\text{x}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv -\frac{1}{2} \sum_j \frac{\psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (21)$$

为非局域交换势. 上式也可等价地表述为每个轨道感受不同的有效势

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{x}}^{(i)}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (22)$$

其中,

$$V_{\text{x}}^{(i)}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{1}{2\rho_i(\mathbf{r})} \sum_j \int \mathrm{d}\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (23)$$

这里引入了轨道电子密度 $\rho_i(\mathbf{r}) \equiv |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. 为了避免处理非局域势的数学复杂性, Slater^[80]提出了轨道平均交换势作为对HF非局域交换势的局域化近似

$$V_{\text{x}}^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} V_{\text{x}}^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

这在文献中常被称为Slater交换势. 在Kohn-Sham理论的框架内, 单电子轨道对应于局域势 $V_{\text{s}}(\mathbf{r})$ 定义的单电子哈密顿算符的本征函数. 由于 $V_{\text{s}}(\mathbf{r})$ 是由电子密度决定的, 因此每个轨道也都是电子密度的泛函. 对于依赖于Kohn-Sham轨道的交换-相关能泛函, 其对应的交换-相关势可通过求解如下OEP积分方程^[81]

$$\int \chi_{\text{s}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_{\text{x}}^{(\text{OEP})}(\mathbf{r}') \mathrm{d}\mathbf{r}' = Q_{\text{x}}(\mathbf{r}) \\ Q_{\text{x}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \int V_{\text{x}}^{(i)}(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r}' + c.c. \quad (25)$$

其中 $\chi_{\text{s}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \delta\rho(\mathbf{r}) / \delta V_{\text{s}}(\mathbf{r}')$ 为KS密度响应函数,

$$G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \sum_{j \neq i} \frac{\psi_j(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (26)$$

为KS格林函数. Talman和Shadwick^[78]把OEP方法应用于原子, 发现由此得到的HOMO能量可以很好地描述原子的电离势.

在轨道泛函的框架中, 最简单就是用OEP方法求解对应于HF交换(也称精确交换, exact exchange (EXX))所对应的交换势, 并和LDA/GGA相关势相结合, 这在文献中常被称为OEPx方法. 在OEPx中, 交换部分完全没有自作用误差, 其交换-相关势在有限体系中有正确的渐近行为, 可很好地满足Kohn-Sham Koopmans定理^[78]. 此外, OEPx预测的有机共轭分子的极化率也能和实验结果较好地符合^[79].

当将OEPx方法应用于固体带隙预测时, 得到了一些比较有趣的结果^[82]. 对很多典型半导体^[82,83], 基于OEPx计算得到的Kohn-Sham带隙与实验结果符合非常好, 但考虑了精确交换泛函的导数不连续性的贡献之后, 所得带隙与直接基于Hartree-Fock方程得到的带隙几乎一样, 从而显著高估带隙^[82]. Engel和Schmidt^[84]将OEPx应用于过渡金属氧化物MnO、FeO、CoO和NiO, 发现对带隙和过渡金属离子磁矩都获得了与实

验值很好的符合. OEPx KS带隙和实验值的很好符合表明, 对于很多材料体系, 对相关能泛函的近似(完全忽略或使用LDA/GGA)所导致的误差与对应于精确交换的导数不连续性的贡献相当^[85]. 这种误差抵消的物理根源还不是很清楚, 并且可预期其对不同材料有不同的表现. 的确, Magyar等^[86]发现, 对于惰性元素固体, OEPx带隙与实验值相比仍有明显的低估.

尽管在理论上, OEPx对半导体材料带隙的优异表现只能归功于误差抵消的巧合, 但同时也表明, 使用基于一定近似下的局域有效势, 也有可能获得对带隙比较准确的描述. 在实际应用中, OEPx方法相对于LDA/GGA计算量有显著增加, 并在有些情况下存在数值不稳定的困难. 为此, 人们发展了若干近似OEP方法^[79], 但其应用主要限于分子, 对固体材料的应用还较少^[87]. 针对材料体系, 近年来有几个受OEPx启发而发展的近似方法在带隙预测方面获得了较大成功, 下面我们对其作简要评述.

3.2 Modified Becke-Johnson方法

Becke和Johnson (BJ)^[88]发现, 原子体系的OEP局域交换势可用如下形式来较为准确地近似:

$$V_x^{\text{BJ}}(\mathbf{r}) = V_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (27)$$

其中,

$$t(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (28)$$

为Kohn-Sham动能密度, $V_x^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ 为Becke-Roussel势^[89]. Tran等^[90]将BJ势应用于材料带隙计算, 发现其较LDA/GGA有明显改进. 在此基础上, Tran和Blaha^[91]进一步提出如下修正BJ(modified Becke-Johnson, mBJ)势:

$$V_x^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = c V_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (29)$$

参数 c 由体系的平均密度梯度根据如下经验关系决定

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^{1/2} \quad (30)$$

$$\bar{g} \equiv \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

上式中的参数 α 和 β 通过拟合数十种常见半导体

或绝缘体的实验带隙数据来确定. Tran和Blaha^[91]发现, 使用mBJ势得到的Kohn-Sham带隙与实验带隙值符合很好, 总体精度可与GW或杂化泛函方法相媲美, 但计算量上要小好几个数量级. mBJ方法在概念上和实际应用上都存在明显的局限性^[92]: mBJ交换势不能从一定形式的交换能泛函通过求泛函导数得到, 因此其自洽迭代过程没有变分原理作为基础; 实际应用表明, mBJ计算往往需要上百次的迭代才能收敛, 对某些体系甚至出现收敛失败的情形.

为了克服mBJ计算存在的收敛性困难, Jiang^[92]发现, 在通常LDA/GGA(如PBE)的基础上做一步微扰mBJ计算(记为mBJ@PBE)所得带隙对很多半导体材料而言, 其结果甚至优于自洽计算. 相对于自洽mBJ, 微扰mBJ的计算量减小了大约两个数量级. 因此, 微扰mBJ方法可作为复杂体系带隙计算的一个更为高效实用的方法. 另外, 对具有半芯层3d电子的半导体材料而言, mBJ方法仍显著低估d电子结合能, 这个问题可通过在mBJ基础上引入Hubbard U修正的方法予以显著改进. 进一步将mBJ@PBE方法应用于一系列含Ti(IV)多元氧化物的带隙计算, 均能获得较为准确的结果, 表明这个方法有望应用于复杂材料的电子能带结构计算. 在后续工作中, Jiang等^[93]还将该方法应用于不同占据构型的合金半导体材料带隙的高效计算.

作为一个具有一定经验性并缺乏坚实理论基础的近似方法, mBJ的准确性对不同材料有不同的表现. 例如, 对于过渡金属二硫族化合物(MX_2 , $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)中的大部分体系, mBJ都能给出较好的结果, 与实验值的误差在0.1~0.2 eV范围以内, 但是对 ZrS_2 和 ZrSe_2 的误差则达到了约0.5 eV; 对于 Cu_2O , mBJ的理论预测值较实验值低估了约1 eV^[92]. 另外, mBJ对带隙之外的电子结构其他方面的描述并不是很理想^[94,95].

3.3 GLLB方法

另一个避免求解OEP方程, 同时又能在一定程度上重现OEP交换势优点并被应用于材料带隙的计算的方法是由Gritsenko等^[96]发展的GLLB方法^[97]. 这里我们对其理论基础做一些讨论.

根据式(19), 交换-相关势可以形式地写为

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) = V_{\text{scr}}(\mathbf{r}_1) + V_{\text{resp}}(\mathbf{r}_1) \quad (31)$$

$$V_{\text{scr}}(\mathbf{r}_1) \equiv \int \rho(\mathbf{r}_2) v_{\text{ec}}(r_{12}) [\bar{g}_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho]) - 1] d\mathbf{r}_2 \quad (32)$$

$$V_{\text{resp}}(\mathbf{r}_1) \equiv \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_3) v_{\text{ec}}(r_{23}) \frac{\delta \bar{g}_{\text{xc}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; [\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \quad (33)$$

当只考虑精确交换时, 第一项 $V_{\text{scr}}(\mathbf{r}_1)$ 就是之前给出的 Slater 交换势式(24), 但第二项 $V_{\text{resp}}(\mathbf{r}_1)$ 并没有简单的解析表达式, 需要通过求解之前给出的 OEP 方程来得到. 为了避免直接求解 OEP 积分方程的困难, Krieger, Li 和 Iafrate (KLI)^[98] 通过将出现在 KS 格林函数(式(26))分母中的轨道能量差近似为常数, 从而将 OEP 方程转化为如下迭代方程:

$$\begin{aligned} V_{\text{x}}^{\text{KLI}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{x}}^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) + V_{\text{resp}}^{\text{KLI}}(\mathbf{r}) \\ V_{\text{resp}}^{\text{KLI}}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N w_i \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \\ w_i &= \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 [V_{\text{x}}^{\text{KLI}}(\mathbf{r}) - V_{\text{x},i}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (34)$$

其中的轨道权重因子 w_i 需要通过迭代计算得到. 上式仍需要计算双电子积分, 因此计算量仍然比较可观. Gritsenko 等^[96] 在保留 KLI 交换势形式的基础上, 将权重因子近似表达为

$$w_i = K_{\text{x}} \sqrt{\varepsilon_{\text{H}} - \varepsilon_i} \quad (35)$$

这里, ε_{H} 是最高占据轨道能量, 对于 N 电子体系, $\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_N$. K_{x} 是个数值因子, 原则上也是电子密度的泛函, 可用交换势与电子密度之间的精确关系式来自洽计算^[96], 但在实际应用中一般采用均匀电子气模型估算, 这时 $K_{\text{x}} = 8\sqrt{2} / (3\pi^2) \approx 0.382$. 另外, 为进一步降低计算量, 他们对 Slater 势也作了半局域近似, 最终得到如下 GLLB 交换势

$$V_{\text{x}}^{\text{GLLB}}(\mathbf{r}) = 2\varepsilon_{\text{x}}^{\text{B88}}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{K_{\text{x}}}{\rho(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^N \sqrt{\varepsilon_N - \varepsilon_i} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (36)$$

这里 $\varepsilon_{\text{x}}^{\text{B88}}(\rho)$ 为 B88-GGA^[99] 所给出的平均每电子的交换能密度. 与一般 LDA/GGA 交换-相关势相比, GLLB 势最主要的特征是其包含了交换-相关能泛函的导数不连续性. 考虑到 $N-\delta$ 和 $N+\delta$ 电子体系的最高占据轨道能量 ε_{H} 分别是 ε_N 和 ε_{N+1} , GLLB 交换势在电子数改变时具有如下不连续性

$$\Delta V_{\text{x}}^{\text{GLLB}}(\mathbf{r}) = \frac{K_{\text{x}}}{\rho(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^N (\sqrt{\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_i} - \sqrt{\varepsilon_N - \varepsilon_i}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (37)$$

在计算带隙时, 除了 Kohn-Sham 带隙, 还应该加上导数不连续性的贡献,

$$\Delta_{\text{x}}^{\text{GLLB}} = \langle \psi_{N+1} | \Delta V_{\text{x}}^{\text{GLLB}} | \psi_{N+1} \rangle \quad (38)$$

对于原子体系, GLLB 方法能以比较高效的方式给出与精确交换势形式相近的势函数, 获得较为准确的交换能、总能量以及最高占据态的轨道能^[96].

GLLB 方法最初应用于原子分子体系. 为将 GLLB 势应用于固体能带结构计算, Kuisma 等^[97] 用 PBEsol^[100] 代替 B88, 并加入相关势的贡献, 这被称为 GLLB-SC 方法,

$$\begin{aligned} V_{\text{xc}}^{\text{GLLB-SC}}(\mathbf{r}) &= 2\varepsilon_{\text{x}}^{\text{PBEsol}}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{K_{\text{x}}}{\rho(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^N \sqrt{\varepsilon_N - \varepsilon_i} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &\quad + V_{\text{c}}^{\text{PBEsol}}(\rho(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (39)$$

在考虑了式(37)给出的导数不连续性贡献之后, 对于 sp 半导体和惰性气体晶体, GLLB-SC 能给出显著优于 LDA/GGA 的带隙结果, 而计算量要远小于 GW 或杂化泛函方法^[98,101,102].

与 mBJ 方法类似, GLLB-SC 同样是一个只有交换-相关势, 而没有相应的交换-相关能泛函的一个近似方法, 因此也存在与 mBJ 方法类似的概念上和实际应用上的困难. 总体来说, 两者在带隙预测上的表现有相似之处. 但 GLLB-SC 对于窄带隙或强关联体系的描述较 mBJ 有所逊色, 同时会显著高估磁性体系的磁矩^[102].

4 基于广义 Kohn-Sham 理论的方法发展

如前所述, 对于轨道依赖交换-相关泛函, 对应的局域交换-相关势必须通过求解 OEP 方程得到, 而 OEP 方程的求解一方面计算量比较大, 另一方面还存在数值稳定性问题^[79]. 对于同样的泛函近似, 更为简单直接也更为常用的策略是放开对交换-相关势的局域性要求, 而是如同在 HF 方法那样, 允许使用非局域的交换-相关势, 这在数学上等价于直接对总能量作关于单电子轨道的变分. 20 世纪 90 年代初, 两个发表于不同领域中的工作分别将非局域势的应用引入了 DFT 方法中. Becke^[103] 在针对分子体系的计算中发展了将 LDA/GGA 交换-相关能与 HF 精确交换以一定比例混合的杂

化泛函方法. 差不多同时, Bylander和Kleinman^[25]在固体能带结构计算中, 提出了将基于Thomas-Fermi屏蔽库仑作用的屏蔽交换(screened exchange, SX)与LDA结合的SX-LDA方法. 从概念上说, 非局域交换-相关势的使用意味着对Kohn-Sham理论框架的超越. Seidl等^[23]对这类使用非局域势的方法进行了系统化, 通过改变单电子参考体系的定义方式, 把这类方法以更严格的方式统一在了DFT框架中, 并称其为generalized Kohn-Sham(GKS)理论. 基于杂化泛函的方法发展近年来非常活跃, 本文限于篇幅, 只对若干代表性的工作进行评述, 感兴趣的读者可参看其他相关综述^[104].

4.1 GKS理论和杂化泛函一般形式

GKS理论的基本思想是在单电子参考系(即仍使用Slater行列式波函数)的定义中引入部分电子间相互作用, 用参数 λ 标记, 记为 $v_{ee}^\lambda(r_{12})$, 其对应的多电子算符记为 $\hat{V}_{ee}^\lambda$, 其具体形式将在下文中给出. 这里参数 λ 用来标记所包含的相互作用的大小. 应用Levy限制性最小化技巧^[14,23,105], 基态总能量可通过如下分步能量最小化(变分)得到:

$$E_0 = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left\{ \min_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee}^\lambda | \Phi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{R}}^\lambda[\rho] \right\} \quad (40)$$

其中,

$$E_{\text{R}}^\lambda[\rho] \equiv \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee}^\lambda | \Psi \rangle - \min_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee}^\lambda | \Phi \rangle \quad (41)$$

由此可得如下GKS单电子方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc},\lambda}^{(\text{DFA})}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \int V_{\text{xc},\lambda}^{(\text{NL})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (42)$$

其中非局域势定义为

$$V_{\text{xc},\lambda}^{(\text{NL})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv -\frac{1}{2} \sum_j^N v_{ee}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \quad (43)$$

$V_{\text{xc},\lambda}^{(\text{DFA})}$ 是非局域交换势之外的显式密度泛函近似(density functional approximation, DFA)所对应的交换-相关势. 对应于 $v_{ee}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 的不同选择, 可以得到不同GKS方法, 对实际体系也会提供不同的理论描述. 因此, GKS可看作是一种发展新的DFT方法的理论框架.

过去30年间, 人们发展了大量属于GKS范畴的近似DFT方法, 这些方法都可广义地称为杂化泛函(hybrid functionals). 为了涵盖不同的杂化泛函, 首先将电子间库仑作用分解为短程和长程两部分, 最常用的是基于误差函数erf进行作用程分离(range separation, RS)^[104],

$$v_{ee}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} \equiv v_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12}) + v_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) \quad (44)$$

这里 μ 为作用程分离参数. 也可采用其他形式来进行作用程分离, 如短程部分用汤川势或高斯函数来表示^[104]. 在此基础上, 对库仑作用进行重组,

$$\begin{aligned} v_{ee}(r_{12}) &= [\alpha_{\text{sr}} v_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) + \alpha_{\text{lr}} v_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12})] \\ &\quad + [(1 - \alpha_{\text{sr}}) v_{ee}^{\text{sr},\mu}(r_{12}) + (1 - \alpha_{\text{lr}}) v_{ee}^{\text{lr},\mu}(r_{12})] \\ &\equiv v_{\text{sc}}(r_{12}; \alpha_{\text{sr}}, \alpha_{\text{lr}}, \mu) + \bar{v}_{\text{sc}}(r_{12}; \alpha_{\text{sr}}, \alpha_{\text{lr}}, \mu) \end{aligned} \quad (45)$$

杂化泛函可一般性地表达为

$$E_{\text{xc}}^{\text{hyb}} = E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{\text{sc}}] - E_{\text{x}}^{\text{DFA}}[\rho; v_{\text{sc}}] + E_{\text{xc}}^{\text{DFA}}[\rho] \quad (46)$$

相应的非局域交换-相关势可表示为

$$\begin{aligned} V_{\text{xc}}^{\text{hyb},\alpha_{\text{sr}},\alpha_{\text{lr}},\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \alpha_{\text{sr}} [V_{\text{x}}^{\text{HF},\text{sr},\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - V_{\text{x}}^{\text{DFA},\text{sr},\mu}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \\ &\quad + \alpha_{\text{lr}} [V_{\text{x}}^{\text{HF},\text{lr},\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - V_{\text{x}}^{\text{DFA},\text{lr},\mu}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \\ &\quad + V_{\text{xc}}^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (47)$$

显然, 最核心的问题是如何确定参数 α_{sr} 、 α_{lr} 和 μ . 大致可将现有的方法分为两类: 第一类杂化泛函使用固定的、与体系无关的参数, 其数值的确定, 或基于简单的理论分析, 或通过拟合某些实验数据. 第二类方法则采用体系依赖的杂化参数, 其数值或基于物理模型进行估算, 或通过某些经验关系与表征体系属性的其他参数进行关联, 或通过已知的理论上的限制条件, 如之前所述的Kohn-Sham Koopmans定理或分段线性(PWL)条件等来确定. 下面我们讨论几类有代表性的杂化泛函.

4.2 固定参数杂化泛函

发展GKS泛函, 最简单的思路就是将LDA/GGA与HF精确交换进行一定比例的混合. 从经验的角度, LDA/GGA和HF对包括带隙在内的很多性质的描述上都存在相反的趋势, 因此可以预见, 通过把LDA/GGA

与HF做适当的混合, 便可得到一个折中从而更准确的描述. 从理论的角度, 杂化泛函的基础是交换-相关能的绝热连接表述. Becke^[103]提出, 如将绝热连接公式中的 $U_{xc,\lambda}$ 近似为 λ 的线性函数, 并对 $U_{xc,\lambda}[\rho]$ 做显式密度泛函近似, 便可得如下被称为Becke half-half (BeckeHH)的杂化泛函

$$E_{xc}^{\text{BeckeHH}}[\rho] = \frac{1}{2}(E_x^{\text{HF}} + E_{xc}^{\text{DFA}}[\rho]) \quad (48)$$

在此基础上, Becke对HF所占比重做经验化处理, 得到如下Becke^[24]三参数(B3)杂化泛函

$$E_{xc}^{\text{B3}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + \alpha_{\text{HF}} E_x^{\text{HF}} + \alpha_x \Delta E_x^{\text{GGA}} + \alpha_c \Delta E_c^{\text{GGA}} \quad (49)$$

其中 $\Delta E_x^{\text{GGA}}(\Delta E_c^{\text{GGA}})$ 为GGA和LDA交换(相关)能之差, 参数 $\alpha_{\text{HF}}=0.20$, $\alpha_x=0.72$, $\alpha_c=0.81$ 通过拟合实验数据决定. 最为广泛使用的B3杂化泛函是B3LYP, 分别是使用的Becke88 GGA交换泛函和Lee-Yang-Parr GGA^[106]关联泛函. Perdew等^[107]同样基于绝热连接公式进行理论分析, 提出了HF比重为0.25的PBE0杂化泛函

$$E_{xc}^{\text{PBE0}}[\rho] = 0.25E_x^{\text{HF}} + 0.75E_{xc}^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}} \quad (50)$$

直接将HF与LDA/GGA混合的杂化泛函, 可一般性地表示为

$$E_{xc}^{\text{SH}}[\rho] = \alpha_{\text{HF}}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFA}}) + E_{xc}^{\text{DFA}} \quad (51)$$

这一形式的杂化泛函有时也被称为scaled hybrid functional. 参数 α_{HF} 选取会对最终结果有非常大的影响. B3LYP和PBE0都是在绝热连接定理的启发下以某种人为的方式来确定应用于所有体系的 α_{HF} 取值, 在实际应用中, 人们已发现, 对于不同性质或不同属性的材料, 往往需要使用不同的 α_{HF} 取值才能获得最优的性能. 后文我们会看到, α_{HF} 的取值应与体系中电子间屏蔽作用的强度有关, 从而应该具有体系依赖性.

与PBE0密切相关的是近年来获得广泛关注的HSE泛函^[108]. 发展HSE泛函最初的目的是为了克服PBE0在计算上的困难. 将通常的(即把HF与LDA/GGA直接混合)杂化泛函应用于固体时, 由于库仑作用的长程属性, HF交换能和交换势的计算量很大. 为了克服这个困难, Heyd等^[109]提出在计算HF交换时采用余误差函数表示的短程库仑作用:

$$E_{xc}^{\text{HSE}} = \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{ee}^{\text{sr}\mu}] - E_x^{\text{PBE}}[\rho; v_{ee}^{\text{sr}\mu}]) + E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] \quad (52)$$

这里的参数 μ 通过拟合G2数据集集中的实验数据来确定. 在实际计算中, 一般取0.2~0.3 Å⁻¹. 虽然HSE泛函并不是为了解决带隙问题而提出的, 但在实际应用中发现, HSE对于半导体带隙的预测有非常好的表现, 这可归结为通过使用短程库仑作用, 一定程度上考虑了固体中电子间的屏蔽效应(详见下文)^[110]. HSE形式的杂化泛函在文献中常被称为屏蔽杂化泛函.

对于分子体系, LDA/GGA很多局限性是和LDA/GGA交换-相关势具有错误的渐进行为有关, 为此人们提出将长程库仑作用对应的交换能用HF方法处理, 而用LDA/GGA来处理短程部分的交换-相关能, 由此得到的交换-相关能称为长程修正(long-range corrected, LC)杂化泛函^[111~113], 可一般性地表示为

$$E_{xc}^{\text{LC}} = E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{ee}^{\text{erf}\mu}] - E_x^{\text{DFA}}[\rho; v_{ee}^{\text{erf}\mu}] + E_{xc}^{\text{DFA}}[\rho] \quad (53)$$

LC杂化泛函对分子体系的应用获得较大的成功, 但是对于固体性质, 并没有带来很显著的改进, 特别是倾向于显著高估半导体的带隙^[114].

4.3 参数体系依赖杂化泛函

HF理论高估带隙的根源是忽略了屏蔽作用, 即电子间的相互作用因大量其他电子的存在而减弱的效应. 屏蔽是多电子体系相关效应的一种表现, 对于固体体系尤为重要. 固体中的屏蔽作用在一定极限条件下可表达为非常简单直观的形式. 根据Thomas-Fermi屏蔽模型, 对简单金属, 在长程极限下, 电子间有效相互作用可简单表示为如下汤川势的形式(Thomas-Fermi屏蔽模型^[7])

$$v_s^{\text{TF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\exp(-k_{\text{TF}}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (54)$$

其中 k_{TF} 是Thomas-Fermi波矢, 对于均匀电子气模型, 由电子密度决定, 对非均匀电子体系通常根据平均价层电子密度($\bar{n}_{\text{val}}$)来估算. Bylander和Kleinman最早提出屏蔽交换(SX)方法^[25], 有时也称为modified LDA (mLDA),

$$E_{xc}^{\text{SX}} = E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_s^{\text{TF}}] - E_x^{\text{DFA}}[\rho; v_s^{\text{TF}}] + E_{xc}^{\text{DFA}}[\rho] \quad (55)$$

其中第一项为对应于 v_s^{TF} 的HF交换能, 第二项为相应的显式密度泛函近似. SX方法应用于材料电子能带结构计算, 所得结果显著优于LDA/GGA^[25,29,115,116]. SX方法的局限性之一是确定Thomas-Fermi波矢所需要的平均价电子密度的估算对很多材料存在不确定性. 比如, 对于含过渡金属元素或后过渡金属元素的体系, 是否应将所有d电子考虑为价电子, 在概念上并不是很清楚^[116].

为了在杂化泛函的框架内更系统地理解屏蔽效应的作用, 从而获得发展新泛函的启发, 我们可以将GKS与GW方法相联系. 在GW方法中, 忽略屏蔽库仑作用的频率依赖性(即其动态特征), 描述电子间非经典交换-相关效应的自能函数可近似为如下形式^[35]:

$$\begin{aligned}\Sigma_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= -\frac{1}{2}\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega=0)\right] \\ &\quad - \sum_{i \in \text{occ}} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega=0) \\ &\equiv \Sigma_{\text{COH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Sigma_{\text{SEX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\end{aligned}\quad (56)$$

上式右边第一项为空间坐标的局域函数, 称为库仑空穴(Coulomb hole, COH), 第二项称为屏蔽交换(screened Exchange, SEX), 这里 W 为屏蔽库仑作用,

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int d\mathbf{r}'' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v_{\text{cc}}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (57)$$

$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ 是微观介电函数, 表征了材料的电子间屏蔽作用的强度. Thomas-Fermi屏蔽模型是从针对简单金属的均匀电子气模型发展而来, 忽略了实际晶体材料中电子分布的非均匀性, 即局域场效应(local field effect), 将介电函数在倒空间的行为近似为如下形式,

$$\varepsilon(k) \approx \varepsilon^{\text{TF}}(k) \equiv 1 + \left(\frac{k^2}{k_{\text{TF}}^2}\right)^{-1} \quad (58)$$

理论上, 它可以从更精确的Lindhard介电函数在 $k=0$ 处做泰勒展开保留 k 的最低阶项得到^[7]. 将Thomas-Fermi模型介电函数应用于COHSEX, 并对COH项用LDA/GGA近似, 即可得到之前的屏蔽交换方法. 另一方面, 对于宽带隙绝缘体, 屏蔽效应可用宏观光学介电常数 ε_{∞} 来表征, 对这类材料, 可引入如下近似:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \simeq \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (59)$$

从而有

$$\Sigma_{\text{SEX}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx -\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \sum_{i \in \text{occ}} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}') v_{\text{cc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (60)$$

由此可得前文引入的scaled hybrid functional, 从而可以建立关系 $\alpha_{\text{HF}} = 1/\varepsilon_{\infty}$. 因此, 从屏蔽的视角来理解杂化泛函提供了确定 α_{HF} 取值的方法. 实际上, 当人们将PBE0应用于不同材料时, 已经注意到PBE0倾向于低估宽带隙体系的带隙, 而高估窄带隙材料的带隙^[110,117], 由此可以建立 α_{HF} 与 $1/\varepsilon_{\infty}$ 之间的联系^[118,119]. Skone等^[120]进一步提出了自洽介电依赖杂化(dielectric dependent hybrid, DDH)方法, 即从一个初始 α_{HF} (如 $\alpha_{\text{HF}}=0$, 即PBE)出发, 计算得到 ε_{∞} , 将 $1/\varepsilon_{\infty}$ 作为下一步的 α_{HF} , 如此迭代, 直至 α_{HF} 不再变化为止. 相比于PBE0, DDH能显著改进对带隙的描述, 但对于窄带隙半导体, 仍表现出较大的误差.

从物理的角度, 宏观介电常数和Thomas-Fermi屏蔽模型分别表征了屏蔽的两种不同的极限行为. 前者对应于定域成键电子的极化, 适用于表征宽带隙材料中的屏蔽效应, 而后者对应于离域电子的极化, 适用于表征金属性体系或窄带隙半导体中的屏蔽效应. 作为对以上方法的扩展, 使用同时包含上述两种屏蔽机制的模型介电函数, 便有可能得到更准确的杂化泛函. Shimazaki等^[119]最早提出了基于如下模型介电函数的杂化泛函:

$$\varepsilon(q) = 1 + \left[(\varepsilon_{\infty} - 1)^{-1} + \alpha \left(\frac{q}{q_{\text{TF}}} \right)^2 \right] \quad (61)$$

这是对Bechstedt等^[121]为简化半导体的GW计算所提出的模型介电函数作进一步的简化, 其中 $\alpha=1.563$ 是为了更好地重现典型半导体的介电函数所引入的半经验参数. 基于式(61), 并利用余误差函数erfc与指数函数之间的相似性^[119], 可得如下模型屏蔽库仑作用:

$$v_{\text{sc}}(r_{12}) = \frac{\varepsilon_{\infty}^{-1}}{r_{12}} + \frac{(1 - \varepsilon_{\infty}^{-1})\text{erfc}(-\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (62)$$

其中,

$$\mu \equiv \frac{2}{3} q_{\text{TF}} [(\varepsilon_{\infty} - 1)^{-1} + 1]^{1/2} / \alpha^{1/2} \quad (63)$$

Cui等^[122]对基于以上模型屏蔽库仑作用的杂化泛函做了更为系统的考察, 并为了强调其包含的两种不同屏蔽机制, 称其为双屏蔽杂化(doubly screened hybrid, DSH)泛函. 在DSH中, 交换-相关能表达为

$$E_{\text{xc}}^{\text{DSH}} = E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\{\psi_i\}; v_{\text{sc}}] - E_{\text{x}}^{\text{PBE}}[\rho; v_{\text{sc}}] + E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}[\rho] \quad (64)$$

相应的非局域交换-相关势写为

$$V_{\text{xc}}^{\text{DSH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon_{\infty}^{-1} V_{\text{x}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - \varepsilon_{\infty}^{-1}) V_{\text{x}}^{\text{HF}, \text{sr}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mu) + [(1 - \varepsilon_{\infty}^{-1}) V_{\text{x}}^{\text{PBE}, \text{lr}}(\mathbf{r}; \mu) + V_{\text{c}}^{\text{PBE}}(\mathbf{r})] \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (65)$$

其中参数 ε_{∞} 和 μ 均由计算得到. DSH方法可有两种实现方式, 一种是自洽实现, 即参数 ε_{∞} 通过迭代确定, 另一种是在PBE基础上做一步计算(记为DSH₀). Cui等^[122]基于对一系列不同材料的系统测试发现, 对涵盖宽带隙和窄带隙材料的测试集, 基于PBE的DSH₀对带隙的预测精度显著优于PBE0和HSE, 可与高精度的 GW_0 @PBE精度相当. 而对于一系列窄带隙半导体, PBE表现出严重的低估, PBE0则表现出严重的高估, 自洽DSH方法可获得非常高的精度, HSE的表现也很出色. 另外, Chen等^[123]发展了与DSH类似的杂化泛函, 对过渡金属氧化物等强关联体系也有类似的表现^[124].

与前面基于简单屏蔽模型所发展的一系列杂化泛函不同, Kronik等^[125,126]基于Kohn-Sham Koopmans定理和分段线性条件, 发展了一系列调优(optimally tuned, OT)杂化泛函. 他们首先针对分子体系, 基于长程修正杂化泛函的形式^[127,128], 参数 μ 通过要求尽可能满足Kohn-Sham Koopmans定理来确定, 即

$$\mu^* = \operatorname{argmin}_{\mu} \sum_{i=0,1} |\varepsilon_{\text{HOMO}}(N+i) + \text{IP}(N+i; \mu)| \quad (66)$$

在后续工作中^[129-132], 他们将类似策略应用于更复杂的杂化泛函形式, 在针对分子、分子晶体和一般固体中的应用也都取得了很大的成功^[133-136].

5 总结与展望

综上所述, 作为一个材料最基本的物理性质, 电子能带结构的准确高效的理论预测一直是第一性原理计算最重要的目标之一. 诞生自20世纪60年代的密度泛函理论, 现已成为材料电子能带结构理论研究的主流工具, 但其一直受困于显著低估半导体和绝缘体材料带隙的带隙问题. 为克服这个困难, 人们在密度泛函理论框架之内和之外都进行了大量探索. 在理论上, 绝热连接表述给出了交换相关泛函的精确形式, 启发

了各种具体密度泛函近似的发展. 对近似泛函施加精确泛函所应满足的分段线性条件和Kohn-Sham Koopmans定理, 对于带隙的准确预测具有格外重要的意义. 在实践方面, 近年来发展了几类新的基于Kohn-Sham理论、具有局域交换相关势的DFT方法, 在保持Kohn-Sham方案计算高效优点的同时, 显著改进了对带隙的预测精度. 在广义Kohn-Sham理论框架中发展的杂化泛函方法, 基于杂化、屏蔽以及施加精确条件等策略, 大大改进了对材料电子能带结构的描述. 特别的, 相比于早先发展的固定参数泛函, 借鉴多体理论方法、参数具有体系依赖性的新杂化泛函方法具有更少的经验性, 对不同属性的材料均能给出比较可靠的预测, 具有极大的发展前景.

尽管相对于传统LDA/GGA, 本文讨论的这些方法已取得了很大的成功, 但它们仍然存在很大的局限性. 对于在Kohn-Sham理论框架内使用局域交换-相关势的方法, 如mBJ和GLLB, 它们所使用的 v_{xc} 并不能由一定的交换-相关能泛函关于电子密度求泛函微分来得到, 因此它们只能用来改进对电子能带结构的描述, 对总能量和其他相关性质的计算仍需要结合传统的LDA/GGA. 另外, 这类方法虽然整体表现不错, 但都存在一些完全失败的实例, 并且失败的缘由也往往无从知晓, 这也极大地限制了它们对新材料的预测可靠性^[93,98,137]. 因此, 这类方法某种意义上只能看作是电子能带结构计算的一种权宜之计, 适用于高通量材料电子能带结构计算的初筛. 对于杂化泛函方法, 当泛函包含体系依赖的参数时, 与总能量相关的性质, 包括结构优化、凝聚能或化学反应能等的计算, 其表现往往逊于常用的LDA/GGA, 甚至非常糟糕^[138]. 另外, 这类方法所使用的参数都是全局性的, 对于像表面、界面等非均相复合体系, 表现往往并不理想^[139]. 值得一提的是, 局部杂化泛函(local hybrid functional)在处理非均相体系方面已取得了一定的进展^[140], 但能否准确高效地应用于材料电子能带结构性质的描述尚不明确. 最后, 在计算效率上, 采用传统算法的杂化泛函对大体系的应用仍然存在计算成本过高的困难. 近年来, 针对大体系杂化泛函计算的算法改进和程序开发研究非常活跃^[141-145]. 但这些新方法是否具有足够的普适性、鲁棒性和用户友好性, 从而进入材料计算的主流, 仍有待实践的检验.

致谢 对近10年来课题组成员王慧慧、沈钰忱、吴洋、崔智昊、王越超、许熙等在材料电子能带结构方法发展和应用研究中作出的贡献,一并致谢.

参考文献

- 1 Lewis NS. *Science*, 2016, 351: aad1920
- 2 Maeda K, Domen K. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 7851–7861
- 3 Schlappbach L, Züttel A. *Nature*, 2001, 414: 353–358
- 4 Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 5 Curtarolo S, Hart GLW, Nardelli MB, Mingo N, Sanvito S, Levy O. *Nat Mater*, 2013, 12: 191–201
- 6 Jain A, Shin Y, Persson KA. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15004
- 7 Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid State Physics*. 1st ed. New York: Cengage Learning, 1976
- 8 Yu P, Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2010
- 9 Hüfner S, Huber TW. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2003
- 10 Parr RG, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989
- 11 Dreizler RM, Gross EKH. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Berlin: Springer-Verlag, 1990
- 12 Jones RO, Gunnarsson O. *Rev Mod Phys*, 1989, 61: 689–746
- 13 Kohn W, Sham LJ. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 14 Levy M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1979, 76: 6062–6065
- 15 Martin RM. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
- 16 Aryasetiawan F, Gunnarsson O. *Rep Prog Phys*, 1998, 61: 237–312
- 17 Jiang H, Gómez-Abal RI, Rinke P, Scheffler M. *Phys Rev B*, 2010, 82: 045108
- 18 Jiang H, Gómez-Abal RI, Rinke P, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 126403
- 19 Perdew JP, Parr RG, Levy M, Balduz Jose L. J. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 1691–1694
- 20 Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W. *Science*, 2008, 321: 792–794
- 21 Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W. *Phys Rev B*, 2008, 77: 115123
- 22 Perdew JP, Levy M. *Phys Rev Lett*, 1983, 51: 1884–1887
- 23 Seidl A, Görling A, Vogl P, Majewski JA, Levy M. *Phys Rev B*, 1996, 53: 3764–3774
- 24 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 1372–1377
- 25 Bylander DM, Kleinman L. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7868–7871
- 26 Ma J, Wang L-W. *Sci Rep*, 2016, 6: 1–8
- 27 Ferreira LG, Marques M, Teles LK. *Phys Rev B*, 2008, 78: 125116
- 28 Nguyen NL, Colonna N, Ferretti A, Marzari N. *Phys Rev X*, 2018, 8: 021051
- 29 Zheng X, Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Hu X, Yang W. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 026403
- 30 Zheng X, Zhou T, Yang W. *J Chem Phys*, 2013, 138: 174105
- 31 Zhang DD, Yang X, Zheng X, Yang W. *Mol Phys*, 2018, 116: 927–934
- 32 Li C, Zheng X, Su NQ, Yang W. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 203–215
- 33 Fetter AL, Walecka JD. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. New York: McGraw-Hill, 1971
- 34 Aulbur WG, Jönsson L, Wilkins JW. *Solid State Phys*, 1999, 54: 1
- 35 Hedin L. *Phys Rev*, 1965, 139: A796–A823
- 36 Hedin L, Lundqvist S. *Solid State Phys*, 1969, 23: 1–181
- 37 Jiang H. *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26: 1017
- 38 Hybertsen MS, Louie SG. *Phys Rev B*, 1986, 34: 5390–5413
- 39 Onida G, Reining L, Rubio A. *Rev Mod Phys*, 2002, 74: 601–659

- 40 Aryasetiawan F. The GW approximation and vertex corrections. In: *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations: Beyond the Local Density Approximation*. Anisimov VI, Ed. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 1
- 41 Kotani T, van Schilfgaarde M, Faleev SV. *Phys Rev B*, 2007, 76: 165106
- 42 Golze D, Dvorak M, Rinke P. *Front Chem*, 2019, 7: 377
- 43 Aryasetiawan F, Gunnarsson O. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3221–3224
- 44 Miyake T, Zhang P, Cohen ML, Louie SG. *Phys Rev B*, 2006, 74: 245213
- 45 van Schilfgaarde M, Kotani T, Faleev S. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 226402
- 46 Stan A, Dahlen NE, van Leeuwen R. *Europhys Lett*, 2006, 76: 298–304
- 47 Kutepov A, Savrasov SY, Kotliar G. *Phys Rev B*, 2009, 80: 041103
- 48 Caruso F, Rinke P, Ren X, Scheffler M, Rubio A. *Phys Rev B*, 2012, 86: 081102
- 49 Grumet M, Liu P, Kaltak M, Klimeš J, Kresse G. *Phys Rev B*, 2018, 98: 155143
- 50 Shishkin M, Marsman M, Kresse G. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 246403
- 51 Kutepov AL. *Phys Rev B*, 2017, 95: 195120
- 52 Grüneis A, Kresse G, Hinuma Y, Oba F. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 096401
- 53 Rohlfing M, Krüger P, Pollmann J. *Phys Rev B*, 1998, 57: 6485–6492
- 54 Ku W, Eguluz AG. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 126401
- 55 Tiago ML, Ismail-Beigi S, Louie SG. *Phys Rev B*, 2004, 69: 125212
- 56 Gómez-Abal R, Li X, Scheffler M, Ambrosch-Draxl C. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 106404
- 57 Li XZ, Gómez-Abal R, Jiang H, Ambrosch-Draxl C, Scheffler M. *New J Phys*, 2012, 14: 023006
- 58 Shishkin M, Kresse G. *Phys Rev B*, 2007, 75: 235102
- 59 Dixit H, Saniz R, Lamoën D, Partoens B. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 125505
- 60 Shih BC, Xue Y, Zhang P, Cohen ML, Louie SG. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 146401
- 61 Stankovski M, Antonius G, Waroquiers D, Miglio A, Dixit H, Sankaran K, Giantomassi M, Gonze X, Côté M, Rignanese GM. *Phys Rev B*, 2011, 84: 241201
- 62 Friedrich C, Müller MC, Blügel S. *Phys Rev B*, 2011, 83: 081101
- 63 Jiang H, Blaha P. *Phys Rev B*, 2016, 93: 115203
- 64 Hinuma Y, Grüneis A, Kresse G, Oba F. *Phys Rev B*, 2014, 90: 155405
- 65 Jiang H. *Phys Rev B*, 2018, 97: 245132
- 66 Zhang M-Y, Jiang H. *Phys Rev B*, 2019, 100: 205123
- 67 Giantomassi M, Stankovski M, Shaltaf R, Grüning M, Bruneval F, Rinke P, Rignanese GM. *phys stat sol (b)*, 2011, 248: 275–289
- 68 Bruneval F, Gonze X. *Phys Rev B*, 2008, 78: 085125
- 69 Berger JA, Reining L, Sottile F. *Phys Rev B*, 2010, 82: 041103
- 70 Giustino F, Cohen ML, Louie SG. *Phys Rev B*, 2010, 81: 115105
- 71 Wilson HF, Gygi F, Galli G. *Phys Rev B*, 2008, 78: 113303
- 72 Govoni M, Galli G. *J Chem Theor Comput*, 2015, 11: 2680–2696
- 73 Umari P, Stenuit G, Baroni S. *Phys Rev B*, 2010, 81: 115104
- 74 Foerster D, Koval P, Sánchez-Portal D. *J Chem Phys*, 2011, 135: 074105
- 75 Liu P, Kaltak M, Klimeš J, Kresse G. *Phys Rev B*, 2016, 94: 165109
- 76 Kim M, Martyna GJ, Ismail-Beigi S. *Phys Rev B*, 2020, 101: 035139
- 77 Sharp RT, Horton GK. *Phys Rev*, 1953, 90: 317
- 78 Talman JD, Shadwick WF. *Phys Rev A*, 1976, 14: 36–40
- 79 Kümmel S, Kronik L. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 3–60
- 80 Slater JC. *Phys Rev*, 1951, 81: 385–390
- 81 Engel E. Orbital-dependent functionals for the exchange-correlation energy: a third generation of density functionals. In: *A Primer in Density Functional Theory*. Fiolhais C, Nogueira F, Marques M, Eds. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 56–143
- 82 Städele M, Majewski JA, Vogl P, Görling A. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 2089–2092

- 83 Städele M, Moukara M, Majewski JA, Vogl P, Görling A. *Phys Rev B*, 1999, 59: 10031–10043
- 84 Engel E, Schmid RN. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 036404
- 85 Godby RW, García-González P. Density functional theories and self-energy approaches. In: *A Primer in Density Functional Theory*. Fiolhais C, Nogueira F, Marques M, Eds. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 185–217
- 86 Magyar RJ, Fleszar A, Gross EKU. *Phys Rev B*, 2004, 69: 045111
- 87 Bylander DM, Kleinman L. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3660–3663
- 88 Becke AD, Johnson ER. *J Chem Phys*, 2006, 124: 221101
- 89 Becke AD. Density functional theories in quantum chemistry: beyond the local density approximation. In: *The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation*. Salahub DR, Zerner MC, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. 165
- 90 Tran F, Blaha P, Schwarz K. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 196208
- 91 Tran F, Blaha P. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 226401
- 92 Jiang H. *J Chem Phys*, 2013, 138: 134115
- 93 Xu X, Jiang H. *J Chem Phys*, 2019, 150: 034102
- 94 Singh DJ. *Phys Rev B*, 2010, 82: 205102
- 95 Koller D, Tran F, Blaha P. *Phys Rev B*, 2011, 83: 195134
- 96 Gritsenko O, van Leeuwen R, van Lenthe E, Baerends EJ. *Phys Rev A*, 1995, 51: 1944–1954
- 97 Kuisma M, Ojanen J, Enkovaara J, Rantala TT. *Phys Rev B*, 2010, 82: 115106
- 98 Krieger JB, Li Y, Iafrate GJ. *Phys Rev A*, 1992, 45: 101–126
- 99 Becke AD. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 100 Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, Zhou X, Burke K. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 136406
- 101 Hüser F, Olsen T, Thygesen KS. *Phys Rev B*, 2013, 87: 235132
- 102 Tran F, Ehsan S, Blaha P. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 023802
- 103 Becke AD. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 104 Zhang M-Y, Cui Z-H, Wang Y-C, Jiang H. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020: e1476
- 105 Baer R, Livshits E, Salzner U. *Annu Rev Phys Chem*, 2010, 61: 85–109
- 106 Lee C, Yang W, Parr RG. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 107 Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K. *J Chem Phys*, 1996, 105: 9982–9985
- 108 Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8207–8215
- 109 Heyd J, Peralta JE, Scuseria GE, Martin RL. *J Chem Phys*, 2005, 123: 174101
- 110 Henderson TM, Paier J, Scuseria GE. *Phys Stat Sol*, 2010, 248: 767–774
- 111 Leininger T, Stoll H, Werner HJ, Savin A. *Chem Phys Lett*, 1997, 275: 151–160
- 112 Iikura H, Tsuneda T, Yanai T, Hirao K. *J Chem Phys*, 2001, 115: 3540–3544
- 113 Toulouse J, Colonna F, Savin A. *Phys Rev A*, 2004, 70: 062505
- 114 Gerber IC, Ángyán JG, Marsman M, Kresse G. *J Chem Phys*, 2007, 127: 054101
- 115 Asahi R, Mannstadt W, Freeman AJ. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7486–7492
- 116 Clark SJ, Robertson J. *Phys Rev B*, 2010, 82: 085208
- 117 Alkauskas A, Broqvist P, Pasquarello A. *Phys Stat Sol*, 2011, 248: 775–789
- 118 Marques MAL, Vidal J, Oliveira MJT, Reining L, Botti S. *Phys Rev B*, 2011, 83: 035119
- 119 Shimazaki T, Asai Y. *Chem Phys Lett*, 2008, 466: 91–94
- 120 Skone JH, Govoni M, Galli G. *Phys Rev B*, 2014, 89: 195112
- 121 Bechstedt F, Del Sole R, Cappellini G, Reining L. *Solid State Commun*, 1992, 84: 765–770
- 122 Cui Z-H, Wang Y-C, Zhang M-Y, Xu X, Jiang H. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 2338–2345
- 123 Chen W, Miceli G, Rignanese GM, Pasquarello A. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 073803
- 124 Liu P, Franchini C, Marsman M, Kresse G. *J Phys-Condens Matter*, 2020, 32: 015502
- 125 Kronik L, Kümmel S. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706560
- 126 Kronik L, Stein T, Refaely-Abramson S, Baer R. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 1515–1531

- 127 Stein T, Eisenberg H, Kronik L, Baer R. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 266802
- 128 Sharifzadeh S, Biller A, Kronik L, Neaton JB. *Phys Rev B*, 2012, 85: 125307
- 129 Refaely-Abramson S, Sharifzadeh S, Govind N, Autschbach J, Neaton JB, Baer R, Kronik L. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 226405
- 130 Brumboiu IE, Prokopiou G, Kronik L, Brena B. *J Chem Phys*, 2017, 147: 044301
- 131 Egger DA, Weissman S, Refaely-Abramson S, Sharifzadeh S, Dauth M, Baer R, Kümmel S, Neaton JB, Zojer E, Kronik L. *J Chem Theor Comput*, 2014, 10: 1934–1952
- 132 Refaely-Abramson S, Baer R, Kronik L. *Phys Rev B*, 2011, 84: 075144
- 133 Kronik L, Neaton JB. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67: 587–616
- 134 Liu ZF, Egger DA, Refaely-Abramson S, Kronik L, Neaton JB. *J Chem Phys*, 2017, 146: 092326
- 135 Ramasubramaniam A, Wing D, Kronik L. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 084007
- 136 Manna AK, Refaely-Abramson S, Reilly AM, Tkatchenko A, Neaton JB, Kronik L. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 2919–2929
- 137 Borlido P, Aull T, Huran AW, Tran F, Marques MAL, Botti S. *J Chem Theor Comput*, 2019, 15: 5069–5079
- 138 Karolewski A, Kronik L, Kümmel S. *J Chem Phys*, 2013, 138: 204115
- 139 Thygesen KS, Rubio A. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 046802
- 140 Borlido P, Marques MAL, Botti S. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 939–947
- 141 Wu X, Selloni A, Car R. *Phys Rev B*, 2019, 79: 085102
- 142 Gygi F, Duchemin I. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 582–587
- 143 Marsili M, Umari P. *Phys Rev B*, 2013, 87: 205110
- 144 Carnimeo I, Baroni S, Giannozzi P. *Electron Struct*, 2019, 1: 015009
- 145 Lin P, Ren X, He L. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 3082–3088

Density-functional theory methods for electronic band structure properties of materials

Hong Jiang^{*}, Min-Ye Zhang

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

^{*}Corresponding author (email: jianghchem@pku.edu.cn)

Abstract: Electronic band structure of a material plays a dominant role for its application in photoelectronic energy conversion. The development of highly accurate and efficient first-principles approaches to electronic band structure of materials has been a long-standing challenge in computational materials science. Density-functional theory (DFT) in local density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA), currently “the standard model” for first-principles computational materials science, suffers from the so-called band gap problem, *i.e.*, systematic underestimation of band gaps of insulating systems. There have been active developments in the field of DFT that aim at improving the description of the band gap prediction. In this work, an overview is given on the conceptual foundation for theoretical treatment of electronic band structure in the DFT framework. A systematic review is presented on various approaches that have been recently developed to overcome the DFT band problem. Some personal perspectives are also presented regarding remaining issues and possible solutions to them in the future. In addition, a concise review is also presented on the recent developments in the field of *GW*-based quasi-particle theoretical approaches to electronic band structure of materials.

Keywords: density-functional theory, electronic band structure, band gap problem, hybrid functionals, *GW* method, first-principles calculation

doi: [10.1360/SSC-2020-0142](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0142)