



“十二五”国家重点图书出版规划项目

Materials
Science

材料学的纳米尺度计算模拟： 从基本原理到算法实现

单 斌 陈征征 陈 蓉 编著



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>



“十二五”国家重点图书出版规划项目

材料学的纳米尺度计算模拟： 从基本原理到算法实现

单斌 陈征征 陈蓉 编著

Materials
Science



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

中国·武汉

内 容 简 介

本书主要介绍了计算材料学中比较常用的微观尺度模拟方法的基本理论,深入讨论了各种模拟方法的数值化实现、数值算法的收敛性及稳定性等,综述了近年来计算材料学国内外最新研究成果。

本书共分为六章。前两章内容包含材料模拟的理论基础。第1章介绍了必要的数学基础,包括线性代数、插值与拟合、优化算法、数值积分及群论等方面内容。第2章介绍了量子力学、晶体点群及固体理论基础。第3章介绍了第一性原理,主要包括 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论,同时详细讨论了如何利用平面波赝势方法求解体系总能和本征波函数,并简要介绍了近年来发展比较迅速的准粒子近似和激发态算法。第4章介绍了紧束缚方法,重点推导了 Slater-Koster 双中心近似下哈密顿矩阵元的普遍表达式、原子受力的计算方法,以及紧束缚模型自洽化的方法。第5章介绍了分子动力学方法,包括原子经验势的种类、微正则系综下分子动力学的实现算法,同时详细讨论了微正则系综向正则系综的变换,以及近年来发展起来的第一性原理分子动力学的理论基础。第6章介绍了蒙特卡罗方法,包括随机数采样策略及不同系综下的蒙特卡罗算法,以及连接微观与宏观现象的动力学蒙特卡罗方法。附录对正文中涉及的若干数学算法进行了详细讨论。

本书可作为材料专业、物理专业、化学专业及相关专业高年级本科生及研究生的教材或高校教师的参考书,也可作为从事计算材料学研究的科技工作者的阅读资料。

图书在版编目(CIP)数据

材料学的纳米尺度计算模拟:从基本原理到算法实现/单斌,陈征征,陈蓉编著. —武汉:华中科技大学出版社,2015.5

ISBN 978-7-5609-9682-0

I. ①材… II. ①单… ②陈… ③陈… III. ①纳米技术-应用-材料-计算-模拟 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 116367 号

材料学的纳米尺度计算模拟:

从基本原理到算法实现

单 斌 陈征征 陈 蓉 编著

Cailiaoxue de Nami Chidu Jisuan Moni:

Cong Jiben Yuanli dao Suanfa Shixian

策划编辑:俞道凯

责任编辑:姚同梅

封面设计:原色设计

责任校对:马燕红

责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321913

录 排:武汉市洪山区佳年华文印部

印 刷:湖北新华印务有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:25.25 插页:2

字 数:524千字

版 次:2015年12月第1版第1次印刷

定 价:128.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

作者简介



单斌，男，1978年9月出生，华中科技大学材料学院材料科学与技术系副主任，教授，博士生导师。兼任美国德州大学达拉斯分校材料系客座教授、中科院宁波材料所客座研究员。教育部新世纪优秀人才支持计划获得者，湖北省首届“百人计划”专家，湖北省杰出青年基金获得者，中国稀土学会催化专业委员会委员，美国材料学会、电化学学会会员。主要从事材料的计算模拟研究，先进催化材料的研发，高分子材料、梯度功能材料的3D打印研究，原子层沉积装备研制等工作。在Science、ACS Nano、ACS Catalysis、Physical Review Letters等国际权威期刊上发表论文60余篇，他引上千余次。长期担任Nano Letters、Physical Review Letters、Physical Review B、Journal of Catalysis、Journal of Physical Chemistry、Computational Materials Science等国际权威期刊的审稿人，任中国NSFC通讯评审专家。



陈征征，2006年清华大学物理系毕业，获理学博士学位，现任美国加利福尼亚州立大学北岭分校物理系助理研究员。主要研究方向为基于第一性原理计算的难熔金属辐照损伤模拟、新型催化剂设计以及表面催化的微观动力学模拟。已于Physical Review Letters、ACS Nano、Chemical Science等相关领域国际权威期刊上发表论文30篇，并任Physical Review Letters、Physical Review B以及Journal of Physical Chemistry等期刊的特约审稿人。



陈蓉，1978年8月出生，华中科技大学机械科学与工程学院教授、博导，华中科技大学柔性电子研究中心副主任，中组部首批“青年千人计划”入选者，教育部“新世纪优秀人才支持计划”入选者，国家重大科学研究计划——青年科学家专题项目负责人。围绕着原子层沉积、纳米颗粒制备、薄膜工艺与设备开发，承担了多项新能源与微电子相关项目的研究工作，是选择性原子层沉积技术研究的先驱者之一。在Advanced Materials、Energy & Environmental Science、ACS Nano等国际知名期刊上发表论文50余篇；申请微纳制造领域发明专利20余项，包括5项美国专利、3项国际专利。美国劳伦斯-伯克利国家实验室开放基金特邀专家评审组成员，并担任美国NSF基金评委，Scientific Reports编委，以及ACS Nano、Applied Physics Letters、Journal of Applied Physics等国际权威期刊审稿人。

前 言

计算材料学是一门新兴的、发展迅速的综合性基础科学。它的研究方法既区别于理论物理学采用简化模型寻找普遍规律的做法,也不同于实验物理学在真实世界里对实际体系进行观测的方法。计算材料学采用的是一种分析型的“虚拟实验”方法。它根据物质材料遵循的物理学基本方程,利用高效计算机强大的运算能力对材料的性质、功能以及演化过程等进行详细的、拆解式的模拟和预测,以深入理解材料科学实验中观察到的各种现象,并缩短新材料研发的周期,降低研发成本。这种虚拟实验既保留了实际体系适当的真实性,也避免了实验中无法消除环境因素干扰的缺点,而且可以直接“观察”微观过程,而非通过测量其他量而间接地研究隐藏在现象后面的真实物理机制。近二十年来,随着计算机性能的飞速提升,这门学科在科学研究领域已愈来愈受到重视。

计算材料学,特别是原子层面上的微观模拟,已经构成了相当丰富的理论体系,包括服从经典牛顿运动定律的经验势方法、遵循薛定谔方程的第一性原理方法以及介于两者之间的所谓半经验方法等。最近十年来,随着清洁能源技术的发展,针对激发态的理论和模拟算法也取得了长足的进步。从已公开的研究成果来看,即使是比较纯粹的实验工作,也往往包含对实验现象的微观模拟,以避免“知其然而不知其所以然”的尴尬。在这样的学科发展背景下,编写一本详细介绍计算材料学基本算法的教材是非常必要的。

本书共分为六章。前两章内容包含材料模拟的理论基础。第1章介绍了必要的数学基础,包括线性代数、插值与拟合、优化算法、数值积分以及群论等方面的内容。第2章介绍了量子力学、晶体点群及固体理论基础。第3章介绍了第一性原理,主要包括 Hartree-Fock 方法以及密度泛函理论,同时详细讨论了如何利用平面波-赝势方法下求解体系总能和本征波函数,并简要介绍了近年来发展比较迅速的准粒子近似和激发态算法。第4章介绍了紧束缚方法,重点推导了 Slater-Koster 双中心近似下哈密顿矩阵元的普遍表达式、原子受力的计算方法,以及紧束缚模型自洽化的方法。第5章介绍了分子动力学方法,包括原子经验势的种类、微正则系综下分子动力学的实现算法,同时详细讨论了微正则系综向正则系综的变换,以及近年来发展起来的第一性原理分子动力学的理论基础。第6章介绍了蒙特卡罗方法,包括随机数采样策略及不同系综下的蒙特卡罗算法,以及连接微观与宏观现象的动力学蒙特卡罗方法。本书最后有附录,对正文中涉及的若干数学算法进行了详细讨论。在编写过程中,一方面我们查阅了大量的原始文献,对涉及的方程进行了详细的推导,尽量避免由于转述他人的解释而造成的错漏,另一方面,对于每一个知识点,我们都参考了



尽可能多的国内外同类教材,再精炼出我们认为最易于理解和表述的方法在书中介绍出来,以利于初学者从不同角度来理解同一个问题。有不同方法的比较,人们才能进行全方位的理解,而不是简单地、被动地接受知识的灌输。因此,本书在讲解基本原理的章节中尽量从更为形象、直观的角度出发,在保证正确的基础上力求有别于已有教材的内容。

根据我们自己在学习和工作中的体会,计算材料学学习比较困难的一点在于基本理论与具体应用之间存在着不小的距离。以第3章讲述的密度泛函理论为例,在完成 Kohn-Sham 方程推导之后,密度泛函理论的理论基础就告一段落了,但是从该方程出发到编写出实用的软件包还是有很长的一段路要走。这个问题在其他几章介绍的方法中也比较突出。学生对此的感受可能更深。即使把书上的公式全部自己推导出来,可能还是不知道如何利用这些知识乃至应用于实际。这对于激发学习者的学习兴趣无疑是不利的。因此在本书中我们不惜牺牲了一定的可读性,而花费了大量的篇幅来介绍每一种方法的具体实现过程。虽然有些“冒天下之大不韪”的意思,但是我们仍然认为,这种处理方式是有意义的。我们希望,读者能将这本书从头到尾读下来,相信一定可以提升自己的工作和研究水平。

本书由单斌、陈征征和陈蓉编著。特别感谢国家重大科学研究计划青年项目(2013CB934800)、华中科技大学教材立项基金的大力支持。

由于水平有限,书中不可避免地会存在不完善的地方,我们衷心希望各位专家和广大读者不吝批评和指正。

编著者

2015年12月

目 录

第 1 章 数学基础	(1)
1.1 矩阵运算	(1)
1.1.1 行列式	(1)
1.1.2 矩阵的本征值问题	(4)
1.1.3 矩阵分解	(5)
1.1.4 么正变换	(8)
1.2 群论基础	(9)
1.2.1 群的定义	(9)
1.2.2 子群、陪集、正规子群与商群	(10)
1.2.3 直积群	(10)
1.2.4 群的矩阵表示	(11)
1.2.5 三维转动反演群 $O(3)$	(11)
1.3 最优化方法	(12)
1.3.1 最速下降法	(13)
1.3.2 共轭梯度法	(13)
1.3.3 牛顿法与拟牛顿法	(20)
1.3.4 一维搜索算法	(27)
1.3.5 单纯形法	(30)
1.3.6 最小二乘法	(31)
1.3.7 拉格朗日乘子	(35)
1.4 正交化	(38)
1.4.1 矢量的正交化	(38)
1.4.2 正交多项式	(38)
1.5 积分方法	(40)
1.5.1 矩形法	(40)
1.5.2 梯形法	(40)
1.5.3 辛普森法	(41)
1.5.4 高斯积分	(42)
1.5.5 蒙特卡罗方法	(45)
1.6 习题	(47)



第2章 量子力学和固体物理基础	(48)
2.1 量子力学	(48)
2.1.1 量子力学简介	(48)
2.1.2 薛定谔方程	(49)
2.1.3 波函数的概率诠释	(51)
2.1.4 力学量算符和表象变换	(53)
2.1.5 一维方势阱	(57)
2.1.6 方势垒的隧穿	(58)
2.1.7 WKB方法	(61)
2.1.8 传递矩阵方法	(62)
2.1.9 氢原子	(64)
2.1.10 变分法	(69)
2.2 晶体对称性	(71)
2.2.1 晶体结构和点群	(71)
2.2.2 常见晶体结构和晶面	(84)
2.2.3 结构缺陷	(86)
2.3 晶体的力学性质	(91)
2.3.1 状态方程	(91)
2.3.2 应变与应力	(92)
2.3.3 弹性常数	(93)
2.4 固体能带论	(96)
2.4.1 周期边界、倒空间与 Bloch 定理	(96)
2.4.2 空晶格模型与第一布里渊区	(99)
2.4.3 近自由电子近似与能带间隙	(102)
2.4.4 晶体能带结构	(105)
2.4.5 介电函数	(106)
2.5 晶格振动与声子谱	(109)
2.6 习题	(113)
第3章 第一性原理的微观计算模拟	(114)
3.1 分子轨道理论	(114)
3.1.1 波恩-奥本海默近似	(114)
3.1.2 平均场的概念	(116)
3.1.3 电子的空间轨道与自旋轨道	(117)
3.1.4 Hartree-Fock 方法	(118)
3.1.5 Hartree-Fock 近似下的单电子自洽场方程	(120)

3.1.6	Hartree-Fock 单电子波函数的讨论	(123)
3.1.7	闭壳层体系中的 Hartree-Fock 方程	(126)
3.1.8	开壳层体系中的 Hartree-Fock 方程	(128)
3.1.9	Hartree-Fock 方程的矩阵表达	(129)
3.1.10	Koopmans 定理	(130)
3.1.11	均匀电子气模型	(131)
3.1.12	Hartree-Fock 方程的数值求解和基组选取	(135)
3.1.13	X_α 方法和超越 Hartree-Fock 近似	(141)
3.2	密度泛函理论	(143)
3.2.1	托马斯-费米-狄拉克近似	(143)
3.2.2	Hohenberg-Kohn 定理	(145)
3.2.3	Kohn-Sham 方程	(146)
3.2.4	交换关联能概述	(148)
3.2.5	局域密度近似	(149)
3.2.6	广义梯度近似	(152)
3.2.7	混合泛函	(155)
3.2.8	强关联与 LDA+ U 方法	(155)
3.3	赝势	(158)
3.3.1	正交化平面波	(158)
3.3.2	模守恒赝势	(159)
3.3.3	赝势的分部形式	(162)
3.3.4	超软赝势	(165)
3.4	平面波-赝势方法	(167)
3.4.1	布里渊区积分——特殊 k 点	(167)
3.4.2	布里渊区积分——四面体法	(175)
3.4.3	平面波-赝势框架下体系的总能	(185)
3.4.4	自洽场计算的实现	(197)
3.4.5	利用共轭梯度法求解广义本征值	(198)
3.4.6	迭代对角化方法	(202)
3.4.7	Hellmann-Feynman 力	(207)
3.5	缀加平面波方法及其线性化	(210)
3.5.1	APW 方法的理论基础及公式推导	(210)
3.5.2	APW 方法的线性化处理	(215)
3.5.3	关于势函数的讨论	(218)
3.6	过渡态	(219)



3.6.1	拖曳法与 NEB 方法	(219)
3.6.2	Dimer 方法	(222)
3.7	电子激发谱与准粒子近似	(225)
3.7.1	基本图像	(225)
3.7.2	格林函数理论与 Dyson 方程	(225)
3.7.3	GW 方法	(227)
3.7.4	Bethe-Salpeter 方程	(232)
3.8	应用实例	(234)
3.8.1	缺陷形成能	(234)
3.8.2	表面能	(236)
3.8.3	表面巨势	(237)
3.8.4	集团展开与二元合金相图	(239)
3.9	习题	(240)
第 4 章	紧束缚方法	(241)
4.1	建立哈密顿矩阵	(241)
4.1.1	双原子分子	(241)
4.1.2	原子轨道线性组合方法	(242)
4.1.3	Slater-Koster 双中心近似	(243)
4.1.4	哈密顿矩阵元的普遍表达式	(248)
4.1.5	对自旋极化的处理	(253)
4.1.6	光吸收谱	(254)
4.2	体系总能与原子受力计算	(255)
4.3	自洽紧束缚方法	(256)
4.3.1	Harris-Foulkes 非自洽泛函	(256)
4.3.2	电荷自洽紧束缚方法	(257)
4.4	应用实例	(260)
4.4.1	闪锌矿的能带结构	(260)
4.4.2	石墨烯和碳纳米管的能带结构	(261)
4.5	习题	(263)
第 5 章	分子动力学方法	(264)
5.1	分子动力学	(264)
5.2	势场选取	(265)
5.2.1	对势	(266)
5.2.2	晶格反演势	(268)
5.2.3	嵌入原子势	(270)

5.2.4	改良的嵌入原子势方法	(277)
5.3	微正则系综中的分子动力学	(278)
5.3.1	Verlet 算法	(278)
5.3.2	速度 Verlet 算法	(280)
5.3.3	蛙跳算法	(281)
5.3.4	预测-校正算法	(282)
5.4	正则系综	(284)
5.4.1	热浴和正则系综	(284)
5.4.2	等温等压系综	(295)
5.5	第一性原理分子动力学	(297)
5.5.1	波恩-奥本海默分子动力学	(297)
5.5.2	Car-Parrinello 分子动力学	(297)
5.6	分子动力学的应用	(302)
5.7	习题	(304)
第 6 章	蒙特卡罗方法	(306)
6.1	蒙特卡罗方法实例简介	(306)
6.2	计算函数积分与采样策略	(307)
6.2.1	简单采样	(308)
6.2.2	重要性采样	(308)
6.2.3	Metropolis 采样	(311)
6.3	几种重要的算法与模型	(313)
6.3.1	正则系综的 MC 算法	(313)
6.3.2	正则系综的 MC 算法	(314)
6.3.3	巨正则系综的 MC 算法	(316)
6.3.4	Ising 模型	(319)
6.3.5	Lattice Gas 模型	(319)
6.3.6	Potts 模型	(320)
6.3.7	XY 模型	(320)
6.4	Gibbs 系综	(320)
6.4.1	随机事件及其接受率	(321)
6.4.2	GEMC 算法实现	(323)
6.5	统计力学中的应用	(324)
6.5.1	随机行走	(324)
6.5.2	利用 Ising 模型观察铁磁-顺磁相变	(324)
6.5.3	逾渗	(326)



6.6	动力学蒙特卡罗方法	(329)
6.6.1	KMC 方法的基本原理	(329)
6.6.2	指数分布与 KMC 方法的时间步长	(330)
6.6.3	计算跃迁速率	(331)
6.6.4	KMC 几种不同的实现算法	(333)
6.6.5	低势垒问题与小概率事件	(336)
6.6.6	实体动力学蒙特卡罗方法	(338)
6.6.7	KMC 方法的若干进展	(339)
6.7	KMC 方法的应用	(342)
6.7.1	表面迁移	(342)
6.7.2	晶体生长	(346)
6.7.3	模拟程序升温脱附过程	(348)
附录 A		(351)
A.1	角动量算符在球坐标中的表达式	(351)
A.2	拉普拉斯算符在球坐标中的表达式	(354)
A.3	勒让德多项式、球谐函数与角动量耦合	(355)
A.4	三次样条	(359)
A.5	傅里叶变换	(361)
A.5.1	基本概念	(361)
A.5.2	离散傅里叶变换	(362)
A.5.3	快速傅里叶变换	(363)
A.6	结构分析	(369)
A.6.1	辨别 BCC、FCC 以及 HCP 结构	(369)
A.6.2	中心对称参数	(372)
A.6.3	Voronoi 算法构造多晶体系	(374)
A.7	NEB 常用的优化算法	(375)
A.7.1	Quick-Min 算法	(375)
A.7.2	FIRE 算法	(376)
A.8	Pulay 电荷更新	(377)
A.9	最近邻原子的确定	(377)
参考文献		(379)

第1章 数学基础

1.1 矩阵运算

矩阵是线性代数中一种基本的数学对象。矩阵最初被引入是为了求解线性方程组,但是在其发展过程中矩阵则已出现在科学以及工程中的几乎各个方面。在本书的后续章节中我们将看到,用矩阵表示对称群的各个群元或者体系的薛定谔(Schrödinger)方程非常直观并且易于理解。因此我们首先简要介绍矩阵的最基本的性质和运算法则。

1.1.1 行列式

1.1.1.1 行列式的定义及基本性质

将若干个数按照一定的顺序排列起来就构成了矩阵,例如:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \\ 10 & 11 & 12 \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

一个矩阵的维数由行数和列数描述,一般称为 $m \times n$ 矩阵。一个矩阵的横排叫做行,纵排叫做列。如 \mathbf{A} 就是一个四行三列的矩阵。如果行数与列数相等,则该矩阵称为 n 阶方阵。对于一个 n 阶方阵 \mathbf{B} ,可以定义它的行列式为

$$|\mathbf{B}| = \det \mathbf{B} = \sum_{\sigma \in S_n} \text{sgn}(\sigma) \prod_{i=1}^n a_{i, \sigma(i)} \quad (1.2)$$

式中: S_n 是集合 $\{1, 2, \dots, n\}$ 到其自身的一一映射(即置换)的所有操作,每个操作均用 σ 表示。显然一共有 $n!$ 种操作,这几种操作也即该集合的所有排列。 $\text{sgn}(\sigma)$ 代表置换 σ 的符号,等于 $(-1)^m$, 而 m 为 σ 所包含的逆序数。逆序的定义为:给定一个有序数对 (i, j) , 若其满足 $1 \leq i < j \leq n$ 且 $\sigma(i) > \sigma(j)$, 则称为 σ 的一个逆序。例如:若 $\sigma(123) = (231)$, 则逆序数 $m = 2$; 若 $\sigma(123) = (321)$, 则 $m = 3$ 。对于每一个 σ , 都从每一行中抽取一个元素 $a_{i, \sigma(i)}$ 做连乘。从该定义式不难看出,行列式即方阵中所有不同行、不同列元素的连乘的一个线性组合。一般而言,直接从定义式(1.2)出发计算 $|\mathbf{B}|$ 比较繁杂,因此有必要归纳出行列式的若干性质以简化运算。

性质 1 行列式的行与列按原顺序互换,其值不变,即



$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

性质 2 行列式的任一行(列)拥有线性性质:①若该行(列)有公因子,可提到行列式外;②若该行(列)的每个元素均写成两个数之和,则行列式可以表示为两个行列式之和。即

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ ka_{i1} & ka_{i2} & \cdots & ka_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = k \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} + b_{i1} & a_{i2} + b_{i2} & \cdots & a_{in} + b_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{i1} & b_{i2} & \cdots & b_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

性质 3 行列式中的任意两行(列)互换,行列式的值改变符号。即

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

性质 4 若行列式中任意两行(列)元素完全相等,则该行列式的值为 0。即,若 $[a_{i1}, a_{i2}, \cdots, a_{in}] = [a_{j1}, a_{j2}, \cdots, a_{jn}]$, 则

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.7)$$

性质 5 将行列式中的任意一行(列)的每个元素同乘以一个非零常数 k , 再将其加到另一行(列)的相应元素上, 行列式的值不变。即

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} + ka_{j1} & a_{i2} + ka_{j2} & \cdots & a_{in} + ka_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \cdots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

根据上述性质, 还可以有如下几个重要的推论, 分列如下。

推论 1 若行列式任意一行(列)元素全为零, 则该行列式的值为 0。

推论 2 若行列式的任意两行(列)的元素对应成比例, 则该行列式的值为 0。

此外, 还有一个比较重要的定理:

行列式的乘法定理 两个 n 阶方阵乘积的行列式等于两个方阵的行列式的乘积, 即

$$\det \mathbf{AB} = \det \mathbf{A} \det \mathbf{B}^{[1]}$$

1.1.1.2 行列式的展开

可以将 n 阶行列式按照一行(列)展开, 将其变成 n 个低阶行列式的线性组合。设将 $|\mathbf{A}|$ 按照第 i 行展开, 则有

$$|\mathbf{A}| = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij} \quad (1.9)$$

式中: M_{ij} 称为关于 a_{ij} 的余子式, 是将行列式 $|\mathbf{A}|$ 的第 i 行与第 j 列元素全部拿掉而形成的一个 $n-1$ 阶行列式, 其具体表示为

$$M_{ij} = \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1,j-1} & a_{1,j+1} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i-1,1} & \cdots & a_{i-1,j-1} & a_{i-1,j+1} & \cdots & a_{i-1,n} \\ a_{i+1,1} & \cdots & a_{i+1,j-1} & a_{i+1,j+1} & \cdots & a_{i+1,n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n,j-1} & a_{n,j+1} & \cdots & a_{nm} \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

若定义关于 a_{ij} 的代数余子式为

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \quad (1.11)$$

则行列式的展开式有很简洁的形式, 即

$$|\mathbf{A}| = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} \quad (1.12)$$

式(1.9)和式(1.12)在第 2 章中讨论 Hartree-Fock 方程的时候将会用到。



1.1.1.3 法则

克莱默法则(Cramer's Rule)及其推论是求解 n 元一次定解线性方程组的重要方法,在本书后续章节中会经常看到。因此在这里做一下简要的介绍。

设有一个由 N 个线性非齐次方程组成的方程组,其中包含 n 个未知数 x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (1.13)$$

记其系数矩阵为 $\mathbf{A} = (a_{ij})_{N \times N}$,若 $|\mathbf{A}| \neq 0$,则上述方程组有唯一解:

$$x_i = \frac{|\mathbf{A}_i|}{|\mathbf{A}|} \quad (1.14)$$

式中: $|\mathbf{A}_i|$ 为用常数项 b_1, b_2, \dots, b_n 替换 $|\mathbf{A}|$ 的第 i 列所成的行列式,

$$|\mathbf{A}_i| = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1,i-1} & b_1 & a_{1,i+1} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & \dots & a_{2,i-1} & b_2 & a_{2,i+1} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{n,i-1} & b_n & a_{n,i+1} & \dots & a_{nm} \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

由克莱默法则可得出推论:若齐次线性方程组

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

的系数行列式 $|\mathbf{A}| \neq 0$,则该方程组只有零解。而其逆否命题为:齐次线性方程组有非零解的必要条件是该齐次线性方程组的系数行列式 $|\mathbf{A}| = 0$ 。

实际上,系数行列式 $|\mathbf{A}| = 0$ 是齐次线性方程组有非零解的充要条件^[2]。在本书后续的章节中我们将多次用到这个条件,包括近自由电子气模型、第一性原理计算方法、紧束缚方法等都会用到它。

1.1.2 矩阵的本征值问题

给定一个 N 阶方阵 \mathbf{A} 、一个 N 维的非零矢量 \mathbf{v} 及一个常数 λ ,如果满足

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \quad (1.16)$$

则称 λ 是 \mathbf{A} 的本征值, \mathbf{v} 是 \mathbf{A} 的属于 λ 的本征矢。从几何的角度来讲,方阵 \mathbf{A} 代表在 N 维空间中的一个线性变换。在该空间中给定一个矢量 \mathbf{v} ,如果将线性变换 \mathbf{A} 作用于 \mathbf{v} 上会得到一个新的矢量 \mathbf{v}' ,如果 \mathbf{v}' 与原矢量 \mathbf{v} 共线,且其内积定义下 \mathbf{v}' 的长度改变为 \mathbf{v} 的 λ 倍,则 \mathbf{v} 即为 \mathbf{A} 的本征矢。若 λ 为负数,则 \mathbf{v}' 反向。因此,矩阵 \mathbf{A} 的本征矢 \mathbf{v} 在 \mathbf{A} 的作用下除增加一个常数因子外不会改变任何信息。

按照方程(1.16)的定义,有

$$(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{v} = 0 \quad (1.17)$$

式中: \mathbf{I} 为 N 阶单位矩阵。 \mathbf{v} 即为上述齐次线性方程组的非零解。由 1.1.1.3 节中介绍的克莱默法则, 可得其充要条件为

$$\det(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad (1.18)$$

式(1.18)的左端是一个关于 λ 的 N 次多项式, 称为矩阵 \mathbf{A} 的本征值多项式。方程(1.18)有 N 个根, 代表着 \mathbf{A} 的所有本征值。高次多项式的根难以解析得到, 因此如何高效、普遍地求出矩阵 \mathbf{A} 的本征值是数值计算中非常重要的一个课题。对这个问题的详细讨论超出了本书的范围, 读者可参阅更为专业的书籍^[3]。

本征值方程(1.17)的成立有一个前提条件, 即该 N 维线性空间由一组标准正交基张开。这可以由式中的单位矩阵 \mathbf{I} 看出。但是很多情况下张开空间的基组/基函数并不满足正交条件(如第 2 章中的超软势和第 4 章中的紧束缚方法)。在这种情况下需要求解所谓的广义本征值方程:

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda \mathbf{S}\mathbf{v} \quad (1.19)$$

式中: \mathbf{S} 称为交叠矩阵。具体的表达式依赖于求解的问题, 我们将在相关章节中详细讨论。

1.1.3 矩阵分解

矩阵分解是求解线性方程组的一种重要方法。本节简要介绍两种常见的关于方阵的分解算法。

1. 方阵的 LU 分解

LU 分解本质上是高斯消元法的一种表示方式。它将非奇异的方阵 \mathbf{A} 分解成一个下三角矩阵(\mathbf{L})和一个上三角矩阵(\mathbf{U})的乘积。因此, 对于系数矩阵为 \mathbf{A} 的线性方程

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (1.20)$$

求解的任务变为两步, 即

$$\mathbf{L}\mathbf{y} = \mathbf{b}, \quad \mathbf{U}\mathbf{x} = \mathbf{y} \quad (1.21)$$

计算过程由于 \mathbf{L} 和 \mathbf{U} 结构特殊可获得显著的简化。下面介绍比较基本和常用的 Doolittle 分解法。

设 $\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{U}$, 其中

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ l_{21} & 1 & & & \\ \vdots & \ddots & \ddots & & \\ l_{n1} & \cdots & l_{n(n-1)} & & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \cdots & u_{1n} \\ & u_{22} & \ddots & u_{2n} \\ & & \ddots & u_{(n-1)n} \\ & & & u_{nn} \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

不难求出

$$u_{kj} = a_{kj} - \sum_{r=1}^{k-1} l_{kr} u_{rj} \quad (j = k, k+1, \dots, n) \quad (1.23)$$