

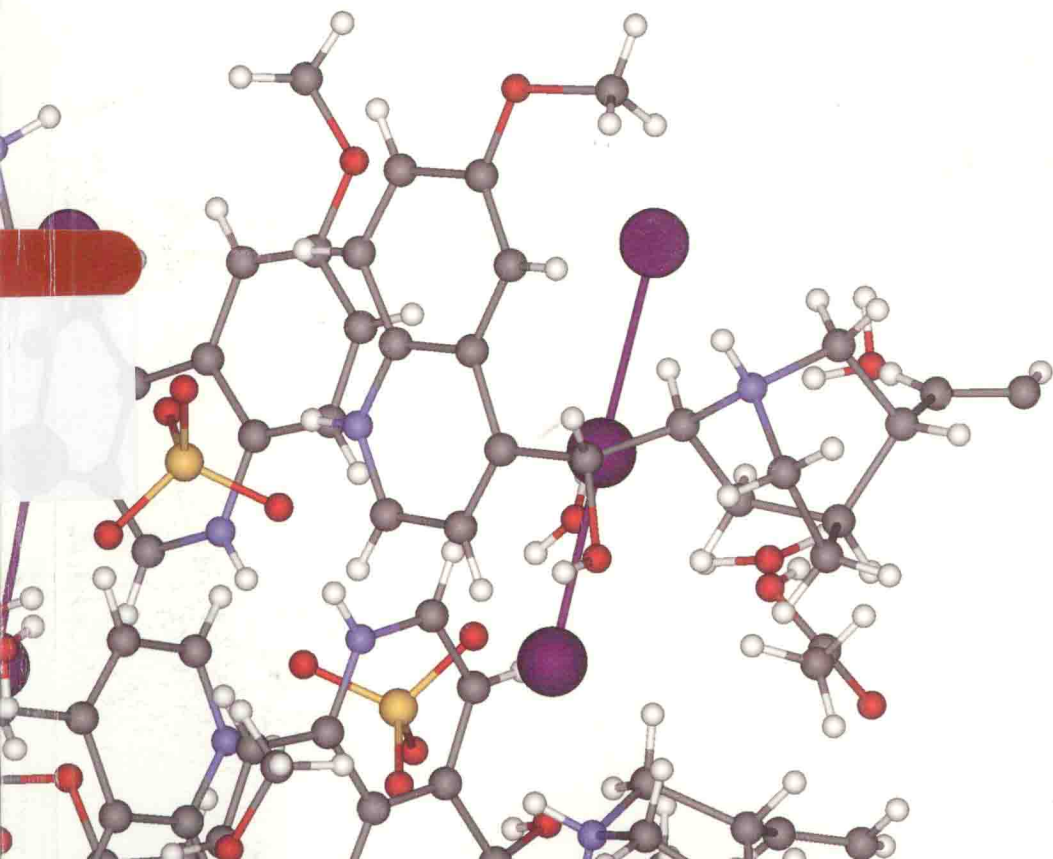
国外科技经典与前沿著作译丛

复杂材料的电子结构方法： 原子轨道正交化线性组合

Electronic Structure Method for Complex Materials:
The Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals

Wai-Yim Ching & Paul Rulis 著 武晓君 李震宇 译

中国科学技术大学出版社



国外科技经典与前沿著作译丛

复杂材料的电子结构方法： 原子轨道正交化线性组合

Electronic Structure Method for Complex Materials:
The Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals

Wai-Yim Ching & Paul Rulis 著



中国科学技术大学出版社

安徽省版权局著作权合同登记号:第 121414045 号

©Wai-Yim Ching and Paul Rulis 2012

“Electronic Structure Methods for Complex Materials: The Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals, FIRST EDITION” was originally published in English in 2012. This translation is published by arrangement with Oxford University Press and is for sale in the Mainland (part) of the People’s Republic of China only.

复杂材料的电子结构方法:原子轨道正交化线性组合(第 1 版)原书英文版于 2012 年出版。本翻译版获得牛津大学出版社授权,仅限于在中华人民共和国大陆地区销售,版权所有,翻印必究。

图书在版编目(CIP)数据

复杂材料的电子结构方法:原子轨道正交化线性组合/(美)程(Ching, W.), (美)拉伊斯(Rulis, P.)著;武晓君,李震宇译. —合肥:中国科学技术大学出版社,2015. 1

书名原文: Electronic structure method for complex materials; the orthogonalized linear combination of atomic orbitals

(国外科技经典与前沿著作译丛)

ISBN 978-7-312-03623-1

I. 复… II. ①程… ②拉… ③武… ④李… III. ①电子结构—研究 ②原子轨道—研究 IV. ① O552. 5 ② O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 275764 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥市宏基印刷有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×1000 mm 1/16

印张 20.75

字数 405 千

版次 2015 年 1 月第 1 版

印次 2015 年 1 月第 1 次印刷

定价 60.00 元

内 容 简 介

本书介绍了一种电子结构的计算方法,即“原子轨道正交化线性组合”(Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals, OLCAO),它是一种全电子的密度泛函理论方法,其基函数组采用局域的原子轨道。本书叙述了该方法的原理及其在多种复杂体系和不同材料中的应用,并讨论了其应用前景。所采用的例子均来自于作者及其研究组过去 35 年乃至当下的工作,内容翔实,论述精练。全书分为三个部分:第一部分包括第 1~4 章,其中第 1~2 章介绍 OLCAO 的历史背景,第 3~4 章介绍 OLCAO 的原理并着重分析其优越性;第二部分包括第 5~12 章,介绍 OLCAO 的具体应用。第 5~10 章介绍 OLCAO 在从简单的半导体到复杂的生物大分子体系中的应用,第 11 章介绍 OLCAO 在计算不同材料的芯能级谱中的应用,第 12 章讨论 OLCAO 的应用前景;第三部分为 4 个附录,介绍 OLCAO 的技术细节,尤其是附录 C 可作为该程序的用户手册。

本书可作为物理、化学、材料科学及其他相关领域研究生的教材,也可供凝聚态物理、材料理论、纳米技术与工程、计算生物学等领域的人员参考。

前 言

本书将系统地介绍一种特别适用于大尺度复杂体系的强劲的电子结构计算方法。这种方法基于局域原子轨道基函数的全电子密度泛函理论,被称为原子轨道正交化线性组合(OLCAO: Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals)方法。我们将通过大量的计算实例来展现 OLCAO 方法可以有效地处理各种复杂体系及不同类型材料的计算与模拟。计算实例主要选自于我们过去 35 年的研究成果以及现在的研究项目。鉴于目前已经有许多密度泛函理论书籍,本书尽量避免讨论诸如密度泛函理论本身的基本问题、各种基于密度泛函理论的计算方法的优点,以及与各种交换泛函有关的一些微妙问题等内容。此外,除了与 OLCAO 方法相关的内容外,本书也极少涉及其他基于密度泛函理论电子结构计算方法。我们撰写本书的主要目的是正式并且细致地介绍 OLCAO 方法,让大家了解它的功能、目前可以处理的体系,以及这种方法在未来的发展与应用。我们期望凝聚态物理、材料理论、纳米技术与工程学以及计算生物学等领域的专家可以在他们的研究领域中应用这种方法。本书适用于物理学、化学、材料科学与工程学以及其他应用密度泛函理论方法进行计算与模拟的相关专业的研究生使用。同时,本书中所提供的大量材料体系及其在各个领域中的应用也可以为那些对基础材料性质感兴趣的研究者提供参考。

本书共分为三个部分。第 1~4 章是第一部分。第 1 章和第 2 章将简单介绍 OLCAO 方法的发展历史和背景。第 3 章和第 4 章将详细描述 OLCAO 的原理与方法,重点介绍它在处理复杂体系电子结构计算上的优势。第 5~12 章是第二部分,主要介绍具体的材料体系研究。第 5~10 章的内容主要介绍 OLCAO 方法在从简单的半导体材料到复杂的生物大分子体系中的应用。这些材料的分类并不严格,一些内容在不同章节中可能相互交叉。本书尽量谨慎地对材料进行分类,以保持前后一致。第 11 章侧重于应用 OLCAO 方法计算各种材料体系的芯能级谱。第 12 章将介绍 OLCAO 方法目前正在开发的功能以及将来可能实现的应用。4 个附录构成本书的第三部分内容。这些内容包括 OLCAO 的具体使用方法以及一些编程方面的信息,特别是附录 C 可以看作是 OLCAO 方法的使用手册。在本书出版后,作者将在开源程序许可(Open Source License)下公开 OLCAO 源代码。

本书所引用的许多参考文献主要来自于作者自己的工作,其中有些结果尚未发表。我们可能无意中遗漏了一些研究者的工作:他们直接或者间接地涉及这一方法的发展,或者在类似方法中做出了许多贡献。我们对这些遗漏表示诚挚的歉意。

这本书的成稿离不开许多合作者的贡献,他们基于 OLCAO 方法发表了许多重要的研究成果。本书作者 Wai-Yim Ching 特别感谢他的博士生导师,已故的 Joseph Callaway 教授(路易斯安那州立大学),和指导老师 Chun C. Lin 和 David L. Huber 教授(威斯康星-麦迪逊大学),在作者研究生涯的早期将他带入这个激动人心、迅速发展的领域。此外,感谢作者过去和现在的一些合作者,尤其是 Yong-Nian Xu 徐永年, Zong-Quan Gu(顾宗权), Ming-Zhu Huang(黄明竹), Y. P. Li(李永平), GuangLin Zhao(赵光林), Xue-Fu Zhong(钟学富), D. J. Lam, Kai W. Wong, Y. C. Jean(简扬清), Jun Chen(陈军), A. N. Caruso, R. F. Rajter 诸位博士以及其他没有列出的合作者。感谢他过去和现在的学生,包括 Lee Wei Song, A. R. Murray, F. Zandiehnadem, Dong Li(李东), F. Gan, Hongyu Yao(姚宏宇), Lei Liang, Altaf Hussain, Yuxiang Mo, Sitaram Aryal, Liaoyuan Wang, Jay Eifler 和 C. Dharmawardhana。本书作者 Paul Rulis 衷心感谢他的博士生导师、指导老师、朋友以及本书的作者, Wai-Yim Ching 教授,带给他的研究激情。

本书作者特别感谢曾经一起愉快工作过的同事,包括 Bruce N. Harmon, S. S. Jaswal, Isao Tanaka, Y. Ikuhara, T. Mizoguchi, T. Sekine, M. Kohyama, M. Matsunaga, M. Yoshiya, F. Oba, K. Ogasawara, L. Randaccio, W. Wong-Ng, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, Yet-Ming Chiang, Ralf Riedel, C. Barry Carter, S. J. Pennycook, Sashi Satpathy, Anil Misra, Roger H. French, Adrian Parsegian 和 Rudolf Podgornik 等教授。Wai-Yim Ching 衷心感谢 Manfred Rühle 教授(Max Planck Institute for Metal Research),在后者实验室一年的工作中鼓励作者从事陶瓷材料微结构方面的研究。我们从他们的建议、学识、激励以及友谊中获益匪浅。

作者感谢 Lei Liang 和 Jay Eifler 在撰写本书过程中提供的技术帮助,感谢 Lizhi Ouyang 教授在生物分子体系中发展与应用 OLCAO 方面的贡献。最后,感谢国家能源研究科学计算中心(National Energy Research Scientific Computing Center)的支持。

Wai-Yim Ching 和 Paul Rulis
Kansas City, Missouri, 2012

目 录

前言	(i)
第 1 章 理论材料科学的电子结构方法	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 单电子方法	(2)
1.3 量子化学途径和固体物理方法	(3)
1.4 OLCAO 方法	(3)
参考文献	(4)
第 2 章 原子轨道线性组合方法(LCAO)的历史	(6)
2.1 早期固体能带理论	(6)
2.2 LCAO 方法的起源	(7)
2.3 在 LCAO 计算中使用高斯轨道	(8)
2.4 OLCAO 方法的起源	(10)
2.5 OLCAO 方法的现状和发展趋势	(11)
参考文献	(11)
第 3 章 OLCAO 方法的基本原理与方法	(15)
3.1 原子基函数	(15)
3.2 布洛赫函数和 Kohn-Sham 方程	(20)
3.3 格位分解势函数	(22)
3.4 高斯变换技巧	(24)
3.5 芯正交化技巧	(28)
3.6 布里渊区积分	(30)
3.7 OLCAO 方法的优势	(31)
参考文献	(33)
第 4 章 基于 OLCAO 方法计算各种物理性质	(34)
4.1 能带结构和带隙	(34)
4.2 态密度和分态密度	(35)
4.3 有效电荷、键级和局域化指数	(37)
4.4 自旋极化能带结构	(38)

4.5	标量相对论修正和自旋轨道耦合	(39)
4.6	磁学性质	(43)
4.7	线性光学性质和介电函数	(43)
4.8	金属中的电导函数	(46)
4.9	绝缘体的非线性光学性质	(47)
4.10	体性质和构型优化	(48)
	参考文献	(50)
第5章	在半导体和绝缘体材料体系中的应用	(51)
5.1	单质和二元化合物半导体	(51)
5.2	二元化合物绝缘体	(54)
5.3	氧化物	(56)
5.3.1	二元氧化物	(56)
5.3.2	三元氧化物	(60)
5.3.3	激光基质晶体	(65)
5.3.4	四元氧化物和其他复杂氧化物	(67)
5.4	氮化物	(68)
5.4.1	二元氮化物	(68)
5.4.2	尖晶石氮化物	(71)
5.4.3	三元和四元的氮化物和氮氧化物	(73)
5.4.4	其他复杂氮化物	(74)
5.5	碳化物	(75)
5.5.1	SiC	(75)
5.5.2	其他碳化物	(77)
5.6	硼和硼的化合物	(77)
5.6.1	单质硼	(77)
5.6.2	B ₄ C	(79)
5.6.3	另外一些硼化合物	(80)
5.6.4	复杂硼化合物的其他形式	(81)
5.7	磷酸盐	(81)
5.7.1	简单的磷酸盐:AlPO ₄	(81)
5.7.2	复杂的磷酸盐:KTP	(82)
5.7.3	磷酸铁锂:LiFePO ₄	(82)
	参考文献	(83)
第6章	在晶态金属和合金材料中的应用	(89)
6.1	金属单质和合金	(89)
6.1.1	金属单质	(89)

6.1.2 Fe 的硼化物	(90)
6.1.3 Fe 的氮化物	(91)
6.1.4 钇铁石榴石	(93)
6.2 永久磁铁	(94)
6.2.1 $R_2Fe_{14}B$ 晶体	(95)
6.2.2 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶体	(97)
6.2.3 R_2Fe_{17} 和其他相关相结构	(99)
6.3 高 T_c 超导体	(100)
6.3.1 YBCO 超导体	(100)
6.3.2 其他氧化物超导体	(103)
6.3.3 非氧化物超导体	(104)
6.4 在金属与合金方面的一些最新研究进展	(106)
6.4.1 Mo-Si-B 合金	(106)
6.4.2 MAX 相	(108)
参考文献	(111)
第 7 章 在复杂晶体中的应用	(115)
7.1 碳相关体系	(115)
7.1.1 富勒烯(C_{60})和碱金属掺杂的 C_{60} 体系	(115)
7.1.2 负曲率石墨型碳结构	(119)
7.2 石墨烯、石墨和碳纳米管	(121)
7.2.1 石墨烯和石墨	(121)
7.2.2 碳纳米管	(122)
7.3 聚合物晶体	(127)
7.4 有机晶体	(129)
7.4.1 有机超导体	(129)
7.4.2 Fe-TCNE	(132)
7.4.3 Herapathite 晶体	(134)
7.5 生物陶瓷晶体	(137)
7.5.1 钙磷灰石晶体	(137)
7.5.2 α -和 β -磷酸三钙	(139)
参考文献	(141)
第 8 章 在非晶固态和液态体系中的应用	(144)
8.1 无定形 Si 和 a - SiO_2	(144)
8.1.1 无定形 Si 和氢化 a -Si	(144)
8.1.2 无定形 SiO_2 和 a - SiO_x 玻璃	(145)
8.1.3 其他玻璃体系	(147)

8.2 金属玻璃	(149)
8.2.1 $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ 金属玻璃	(149)
8.2.2 其他金属玻璃	(150)
8.2.3 金属玻璃的输运特性	(151)
8.2.4 金属玻璃最新进展	(154)
8.3 晶间玻璃薄膜	(155)
8.3.1 基底模型	(156)
8.3.2 棱柱模型	(158)
8.3.3 棱柱-基底模型(Yoshiya 模型)	(161)
8.4 体相水模型	(164)
8.5 熔融盐模型:NaCl 和 KCl	(166)
8.6 混凝土模型	(169)
参考文献	(170)
第 9 章 在掺杂、缺陷和表面体系中的应用	(173)
9.1 孤立空位和取代杂质	(173)
9.1.1 孤立空位	(173)
9.1.2 单掺杂	(175)
9.2 MgAl_2O_4 (尖晶石) 中的空位和杂质	(179)
9.2.1 方法	(179)
9.2.2 反位缺陷的影响	(180)
9.2.3 孤立空位缺陷的影响	(181)
9.2.4 Fe 取代效应	(182)
9.3 杂质空位复合缺陷	(184)
9.4 晶界模型	(186)
9.4.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的晶界	(187)
9.4.2 钝化缺陷	(189)
9.4.3 SrTiO_3 中的晶界	(190)
9.5 表面	(192)
9.6 界面	(196)
参考文献	(197)
第 10 章 在生物分子体系中的应用	(199)
10.1 维生素 B_{12}	(199)
10.2 <i>b</i> -DNA 模型	(205)
10.3 胶原蛋白模型	(208)
10.4 其他生物分子体系	(213)
参考文献	(214)

第 11 章 在原子芯能级谱方面的应用	(215)
11.1 超胞 OLCAO 方法的基本原理	(215)
11.2 选择的范例	(219)
11.2.1 简单晶体	(219)
11.2.2 复杂晶体	(222)
11.2.3 不同局域环境下的 Y-K 吸收边	(227)
11.2.4 硼和富硼化合物	(228)
11.2.5 晶体中的取代缺陷	(229)
11.2.6 生物分子体系	(231)
11.2.7 在晶界和表面上的应用	(232)
11.2.8 在晶间玻璃薄膜上的应用	(234)
11.2.9 体相水的 O-K 吸收边的统计描述	(236)
11.3 谱成像(SI)	(237)
11.3.1 介绍	(237)
11.3.2 SI 处理	(238)
11.3.3 在硅缺陷模型上的应用	(239)
11.4 超胞 OLCAO 方法的未来发展	(241)
参考文献	(242)
第 12 章 OLCAO 方法的改进与发展	(244)
12.1 通用性	(244)
12.1.1 OLCAO 基组	(244)
12.1.2 OLCAO 势和电荷密度的表示	(246)
12.1.3 相对论性 OLCAO	(246)
12.1.4 交换关联泛函	(247)
12.1.5 磁性和非共线自旋极化	(248)
12.1.6 组态相互作用	(248)
12.1.7 Hamaker 常数	(250)
12.2 效率	(251)
12.2.1 分层存储体系	(252)
12.2.2 模块化	(253)
12.2.3 并行化	(253)
12.3 方便性	(256)
12.3.1 用户界面与控制	(256)
12.3.2 与第三方软件的交互	(257)
12.3.3 数据可视化	(258)
参考文献	(259)

附录 A 原子基函数数据库	(261)
附录 B 初始原子势函数数据库	(266)
附录 C OLCAO 程序组执行模型	(271)
C.1 介绍	(271)
C.2 输入生成	(272)
C.3 程序执行	(286)
C.4 结果分析	(300)
附录 D 计算统计举例	(302)
索引	(305)

第 1 章 理论材料科学的电子结构方法

1.1 引言

过去二十年中,材料科学的基础研究得到深入、广泛的发展。其中,许多重要的进展直接或间接地受益于材料电子结构计算的研究成果。计算研究之所以可以发挥如此重要的作用,主要得益于一些基于精确理论模型的先进计算方法的出现。随着计算能力的日益增强,电子结构计算方法在材料科学研究的许多领域开始逐步占据主导地位。这些计算方法起源于凝聚态物理和量子化学,而目前的核心方法基于密度泛函理论(DFT: Density Functional Theory)(Hohenberg and Kohn,1964;Kohn and Sham,1965)。现在,密度泛函理论已经成功地应用于固体物理、化学、地球科学和生物学等众多领域,而这些领域都与材料科学与工程密切相关。此外,更多先进的理论与算法的发展使得人们可以处理更加复杂的体系,从高分子聚合物材料、纳米颗粒到生物陶瓷和 DNA 链,探索其中新奇的现象和功能。例如,计算研究可以探索材料在极端热力学条件下的行为。在多数情况下,这些研究可以帮助研究者发现新的功能材料(Oganov, 2010)。

伴随着材料理论与计算方法的发展,计算机科学、硬件、软件以及网络技术的发展也起到重要的推动作用。例如,CPU 和内存工作主频的提高,硬盘数据存储能力的增加,计算机各个模块(如 CPU、缓存、内存、网络节点等)之间通信能力的提升减少了时间延迟并提高了数据吞吐能力等。此外,计算机对数据的后期处理以及图像化能力也达到了以前不可想象的地步。所以,二十年前计算机需要几年的时间才可以完成的计算任务,笔记本电脑现在往往只需要几个小时,甚至几分钟就可以完成。目前,世界各地的高性能计算中心都安装了可以进行大规模并行计算的千兆级(Petscale)高性能服务器,完成诸如材料科学、天气预测、气候变化、地球科学、宇宙和大气环境、流体力学、能源科学、生命科学、医学研究等方面的计算模拟。面对着即将到来的百万兆级计算服务器(Geist, 2010),这真是一个令人激动的“计算研究时代”。

1.2 单电子方法

材料由原子核和电子组成,其电子结构信息可以通过量子力学计算获得。本质上,这要求解多原子相互作用体系的薛定谔方程(Schödinger Equation)。除了一些小的分子体系和简单的晶体,大部分材料的电子结构计算都必须引入一些近似。这些近似包括最早提出的 Thomas-Fermi 模型,以及后来提出的 Hatree-Fock 和 Born-Oppenheimer 近似。基于局域密度近似(LDA: Local Density Approximation)的密度泛函理论(Kohn and Sham, 1965)将关注重点从波函数转移到电荷密度,并且将单电子近似作为一个坚实的理论基础。虽然这种近似非常有效,密度泛函理论方法还是将电子-电子相互作用保留在交换关联泛函中。因此,发展一个相对精确(或至少在计算误差允许范围内足够精确)的交换关联泛函形式一直是理论研究者关注的重点。近年来,密度泛函理论方法如同“爬阶梯”一样快速发展,并逐步引入不同级别的交换关联泛函:从最早的 LDA 近似、广义梯度近似(GGA: Generalized Gradient Approximation)到包含动能密度的广义梯度近似(meta-GGA),以及杂化密度泛函等(Perdew and Schmidt, 2001)。

基于密度泛函理论的计算方法可以根据一些简单情况进行分类。对于晶体和无限大的固体等体系,需要引入周期性边界条件;对于分子或者团簇体系,则不需要。对于描述周期体系 Bloch 函数的基组展开可以使用局域原子轨道函数、数值基函数或者平面波基函数。当然,也有一些非常成功的计算方法使用混合的基函数。当构造哈密顿量中的势函数时,可以采用包含原子芯能级的全电子方法或者不包含原子芯能级的赝势方法。此外,材料体系的不同,如金属还是半导体、磁性材料还是非磁材料、稀疏结构还是紧密结构、高对称结构还是完全无序结构等等,也会影响计算方法的选择、如何求解以及如何展示计算结果(实空间还是倒易空间)。例如,大的分子体系计算往往需要在实空间求解能量本征值,而描述半导体或金属材料的电子结构则需要在倒易空间中给出材料在布里渊区高对称轴上的能带分布。目前,每种计算方法中往往都包含几种交换关联泛函。可以通过进一步细化,为所研究体系寻找最适宜的计算方法。毫无疑问,目前没有任何一种计算方法可以适用于所有的体系,并且在功能、计算精度、计算效率以及方便性上都做到最好。某一个计算方法可能与其他方法在处理一些方面比较一致,而在处理另一些方面可能有很大差异。因此,如何界定不同方法的使用界限非常困难。必须依赖所研究的材料及问题选择特定的计算方法和软件。

1.3 量子化学途径和固体物理方法

区分一个计算方法是源于“量子化学途径”还是“固体物理方法”相对容易。这两种近似方法有不同的历史,它们关注的对象也并不相同。基于“量子化学途径”的计算方法采用局域轨道的概念,适合于处理分子和团簇体系。一些流行的量子化学计算软件包括: Gaussian-09 (Frisch et al., 2009), GAMESS (Schmidt et al., 1993), ADF (Fonseca Guerra et al., 1998; Te Velde et al., 2001), DMol³ (Delley et al., 1995), DV-X α (Adachi et al., 2006; Ellis and Painter, 1970), NW-Chem (Valiev et al., 2010), Multiple Scattering (Rehr et al., 2009)等等。尽管如此,使用量子化学计算方法研究固体的性质并不稀奇。

固体物理计算方法则更多地得到凝聚态物理学家欢迎。这种方法主要用于解决具有周期性边界条件的晶体和材料体系,利用倒易空间的语言描述计算结果,并主要使用平面波方法展开基函数。流行的固体物理计算软件包括: LAPW (Blaha et al., 1990, Schwarz and Blaha, 2003) (Wien2K, 等), 平面波赝势方法 [VASP (Kresse and Furthmüller, 1996b; Kresse and Furthmüller, 1996a; Kresse and Hafner, 1993; Kresse and Hafner, 1994), CASTEP (Clark et al., 2005; Segall et al., 2002), PWSCF (Paolo et al., 2009), 等], LMTO (Methfessel, 1998; Methfessel et al., 1989; Methfessel et al., 2000; Skriver, 1984; Wills et al., 2000), Crystal (Dovesi et al., 2005), LCAO (Eschrig, 1989), Layer-KKR (Maclaren et al., 1990), tight-binding (Horsfield and Bratkovsky, 2000), Siesta (Artacho et al., 2008; Soler et al., 2002), LCPAO (Han et al., 2006; Ozaki and Terakura, 2001), Quantum Simulator (Ishibashi et al., 2007), 等等。需要指出,量子化学计算方法和固体物理计算方法之间并没有明显的界限,一些方法和计算软件可以同时适用于这两方面的计算。

1.4 OLCAO 方法

本书将要描述的原子轨道正交化线性组合方法 (OLCAO) 是原子轨道线性组合方法 (LCAO) 的扩展。尽管被归类到固体物理计算方法,它实际上介于量

子化学计算方法和固体物理计算方法之间,同时具有两类方法的优点和局限性。原子轨道正交化线性组合方法是一个全电子计算方法,使用局域轨道(原子轨道)函数展开 Bloch 波函数,适用于周期性固体材料和原子团簇(大分子)。相互作用积分在实空间计算,而电子结构计算结果主要在倒易空间表述。因此,这个方法尤其适合处理包含不同元素、许多原子、低对称性或无对称性的复杂体系。在处理包含许多原子的大尺度体系时,OLCAO 方法是一个 N 或者 $O(N)$ 标度的方法。本书以后的章节将详细地介绍这些内容。

参 考 文 献

- Adachi, H., Mukoyama, T., & Kawai, J. (2006), *Hatree-Fock-Slater Method for Materials Science: The Dv-Xa Method for Design and Characterization of Materials* (Berlin: Springer-Verlag).
- Artacho, E., Anglada, E., Dieguez, O., et al. (2008), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 064208.
- Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990), *Computer Physics Communications*, 59, 399-415.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., et al. (2005), *Zeitschrift fur Kristallographie*, 220, 567-70.
- Delley, B., Seminario, J. M., & Politzer, P. (1995), *Theoretical and Computational Chemistry*, Volume 2, 221-54.
- Dovesi, R., Orlando, R., Civalleri, B., et al., *Zeitschrift fur Kristallographie*, 220, 571-73.
- Ellis, D. E. & Painter, G. S. (1970), *Physical Review B*, 2, 2887.
- Eschrig, H. (1989), *Optimized Lcao Method and the Electronic Structure of Extended Systems* (Berlin: Springer-Verlag).
- Fonseca Guerra, C., Snijders, J. G., Te Yelde, G., & Baerends, E. J. (1998), *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 99, 391-403.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. (2009), Gaussian 09. Wallingford, CT: Gaussian, Inc.
- Geist, A. (2010), *SciDAC Review*, 16, 52-9.
- Han, M. J., Ozaki, T. & Yu, J. (2006), *Physical Review B*, 73, 045110.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964), *Physical Review*, 136, B864.
- Horsfield, A. P. & Bratkovsky, A. M. (2000), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, R1.
- Ishibashi, S., Tamura, T., Tanaka, S., Kohyama, M., & Terakura, K. (2007), *Physical Review B*, 76, 153310.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965), *Physical Review*, 140, A1133.

- Kresse, G. & Hafner, J. (1993), *Physical Review B*, 47, 558.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1994), *Physical Review B*, 49, 14251.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996a), *Physical Review B*, 54, 11169.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996b), *Computational Materials Science*, 6, 15-50.
- Maclaren, J. M., Crampin, S., Vvedensky, D. D., Albers, R. C., & Pendry, J. B. (1990), *Computer Physics Communications*, 60, 365-89.
- Methfessel, M. (1988), *Physical Review B*, 38, 1537.
- Methfessel, M., Rodriguez, C. O., & Andersen, O. K. (1989), *Physical Review B*, 40, 2009.
- Methfessel, M., Van Schilfgaarde, M. & Casali, R. A. (2000), *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the Lmto Method* (Berlin: Springer-Verlag).
- Oganov, A. R. (2010), *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
- Ozaki, T. & Terakura, K. (2001), *Physical Review B*, 64, 195126.
- Paolo, G. Et al. (2009), *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502.
- Perdew, J. P. & Schmidt, K. (2001), Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: Van Doren, V. E., Van Alsenoy, K. & Geerlings, P. (eds) *Density Functional Theory and Its Applications to Materials* (Melville, NY: American Institute of Physics).
- Rehr, J. J., Kas, J. J., Prange, M. P., Sorini, A. P., Takimoto, Y. & Vila, F. (2009), *Comptes Rendus Physique*, 10, 548-59.
- Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., et al. (1993), *Journal of Computational Chemistry*, 14, 1347-63.
- Schwarz, K. & Blaha, P. (2003), *Computational Materials Science*, 28, 259-73.
- Segall, M. D. & Et Al. (2002), *Journal of physics: Condensed Matter*, 14, 2717.
- Skriver, H. L. (1984), *The Lmto Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure* (Berlin, New York: Springer-Verlag).
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A. J., Junquera, J., Ordejon, P. & Portal, D. S. (2002), *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 2745.
- Te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., Van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G. & Ziegler, T. (2001), *J. Comput. Chem.*, 22, 931-67.
- Valiev, M., Bylaska, E. J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Van Dam, H. J. J., Wang, D., Nieplocha, J., Apra, E., Windus, T. L. & De Jong, W. A. (2010), *Computer Physics Communications*, 181, 1477-89.
- Wills, J. M., Eriksson, O., Alouani, M. & Price, D. L. (2000), *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the Lmto Method* (Berlin: Springer-Verlag).