

# CASTEP / Materials Studio 计算化学高级训练课程

(原授课于国家高速网络与计算中心：2004年8月)

李明宪

淡江大学物理系

第一天

上午

Materials Studio 与 CASTEP 快速入门

认识晶体结构与 ICSD 数据库

模型建构技巧 与 接口之标准 3D 功能

下午

密度泛函理论与 CASTEP 平面波赝势方法

预测基本物性 (I) :

原子轨域、分子结构、化学键键级、键能、晶胞参数、弹性系数张量、表面重构、功函数

实习 预测基本物性 (I)

第二天

上午

能带结构理论简介 (group 能带结构简介 )

超晶胞、倒空间、布里渊区、k-取样、费米面、分数占据态、投影态密度

预测基本物性 (II)

能带结构、态密度、投影态密度、导体、半导体、绝缘体、磁性、光谱、声子谱

实习 预测基本物性 (II)

下午

CASTEP 实战守则

模型选定、赝势选择、精确性测试、收敛性测试、重要参数调控、CASTEP 文献数据库

高级功能

分子动力学、过渡态搜寻、能阶修正、其它发展中之研究工具介绍

(EELS、NLO、NMR/EPR)

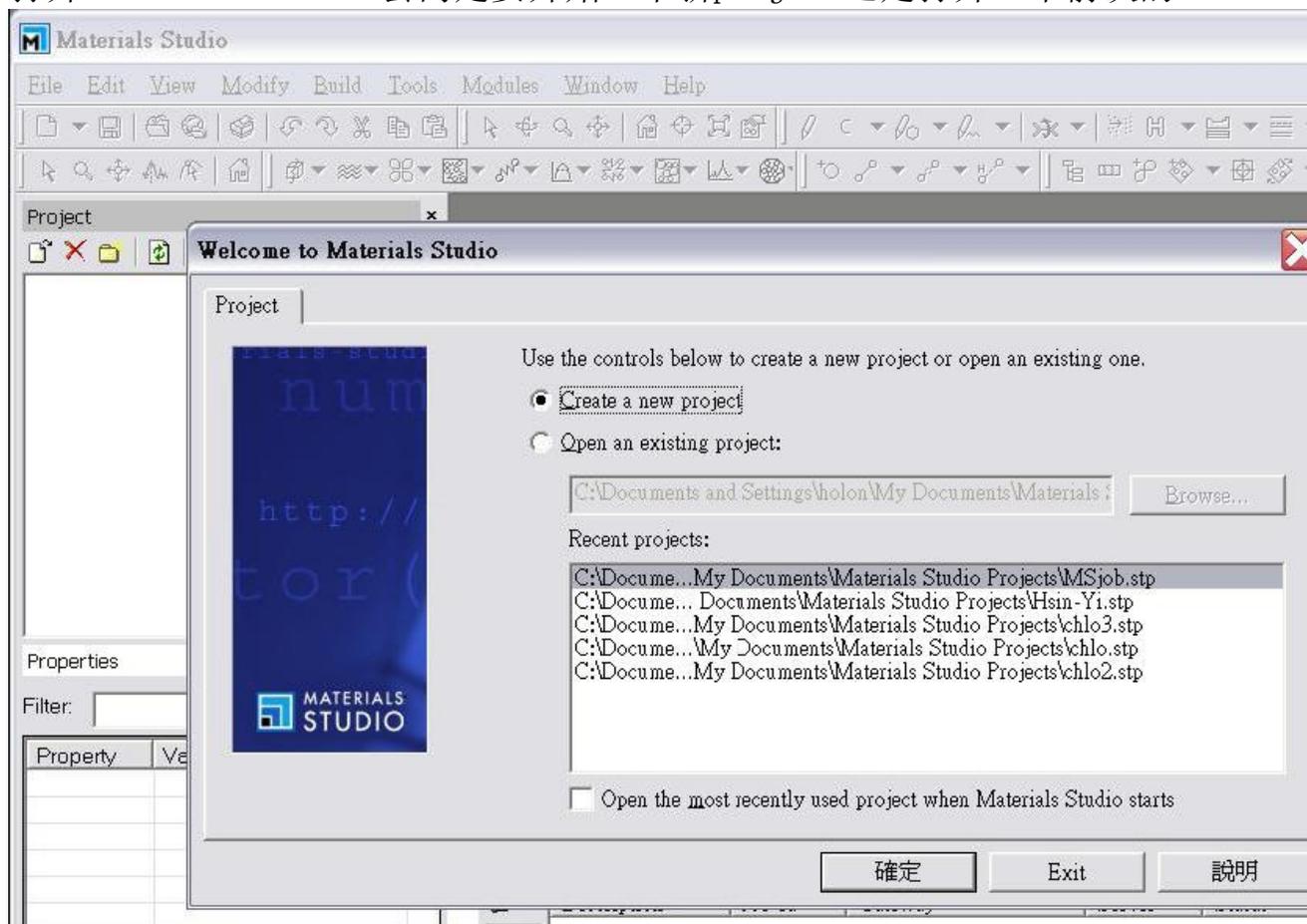
自由实习与个案讨论

待做事项

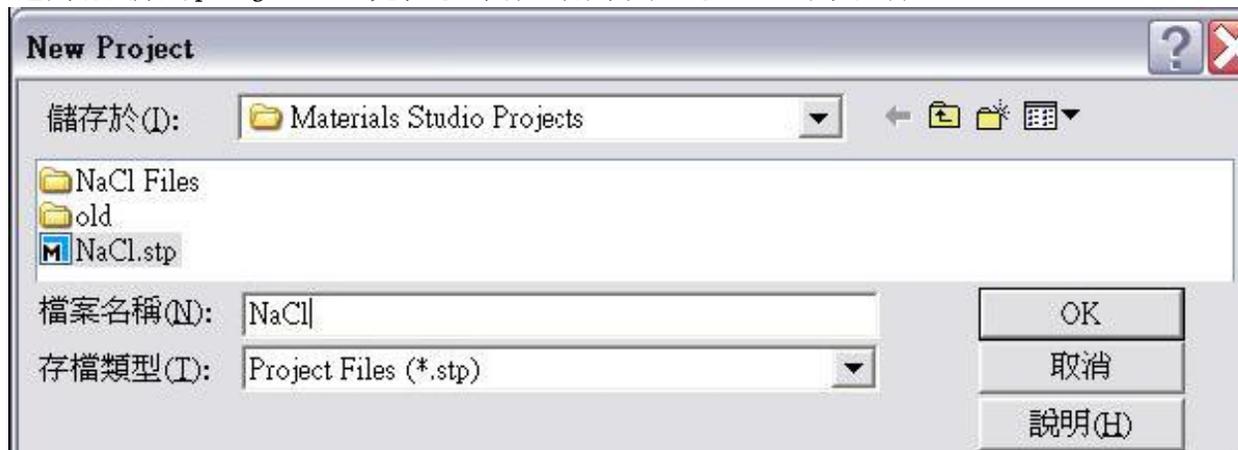
# 第一部分 Materials Studio 与 CASTEP

## 新建工程:

打开Materials Sautio会问是要开始一个新project还是打开一个前次的。



选开启新的project，现在以氯化钠为例，以NaCl为名称



## 三个 Explorer

几个重要的窗口，可分为这三类：一、job，已完成的、正在跑的；二、project，各种输入与输出文件，可以查看结果、修改输出入的相关设定；三、property，材料的原子及电子结构3D模型等物性数据，例如晶体晶胞边长、原子元素种类等等。从Veiw的Explorer可见：jobExploroer、project explorer、property explorer。



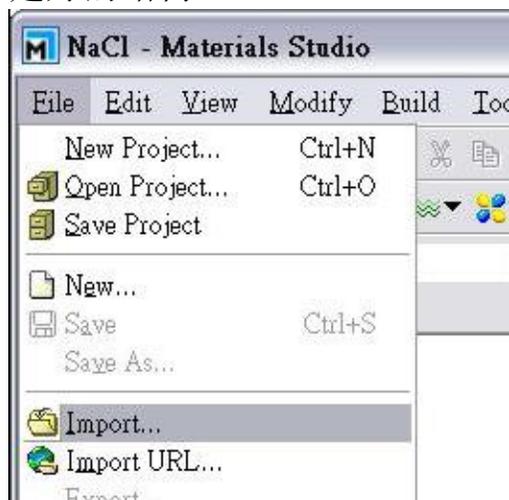
job explorer显示运行的job，近端远程的状态都可以显示。

project explorer默认值是开着的，project的相关对象，如文字输出、3D结构等等，job相关的目录、文件等。

property explorer，在MS相对Cerius2而言是新的东西。只要是3D对象有呈现的状况之下，可以直接在上面显现出各种可以看得见的特性还有可以改得到的选项。

## 手工输入氯化钠的晶体结构

1、要跑CASTEP的任务，首先要有晶胞，里面建立原子结构；可以通过file==>import打开进入structure内建的分，选已经建好的结构。



也可手工输入氯化钠的晶体结构。先打开new document，选3d atomistic document，确定之后会给出一个空的3d对象的工作稿



## 2、手工输入晶体结构:

跟据icsd查询NaCl晶体的参数，输入进去：

space group-点群：225

把鼠标在别的地方点一下它就会显示出225的fm-3m结构。

attice parameter，填写晶格常数，比如a,b,c的值，以及三个角度  
NaCl的a是5.64

option里面基本上是预设就可以。

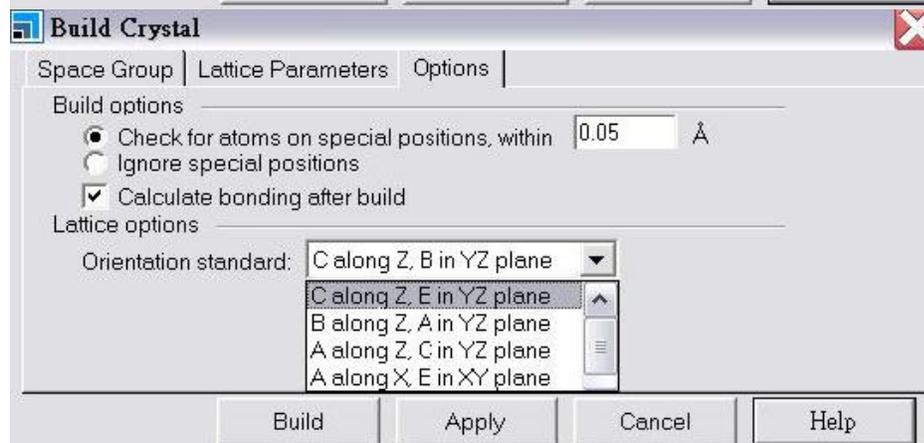
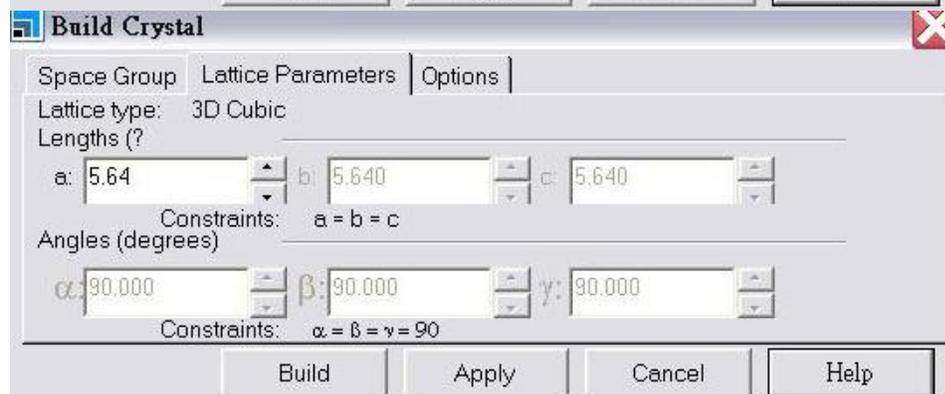
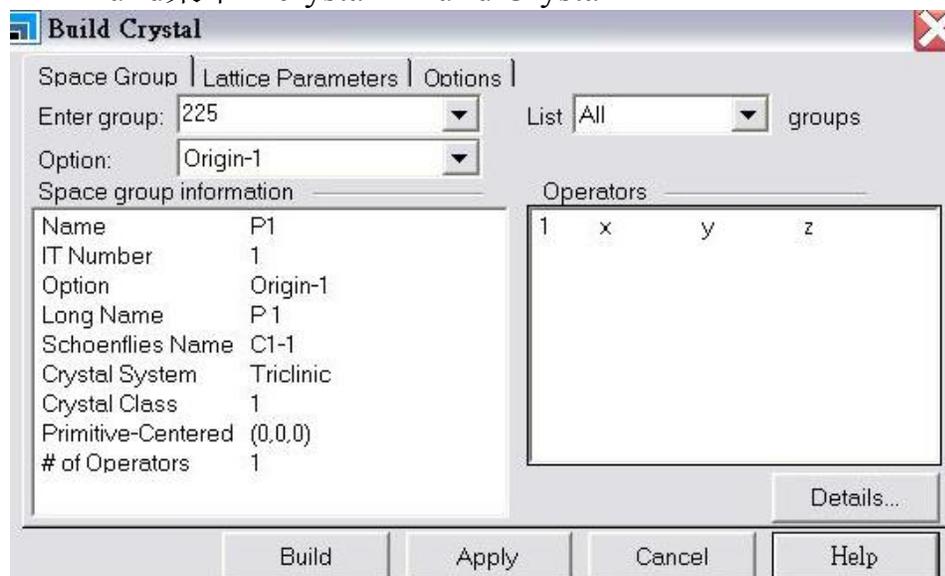
lattice option里的orientation standard指晶胞在绝对坐标中的方向

按Build或者Apply就可以生成该结构的晶格模型了

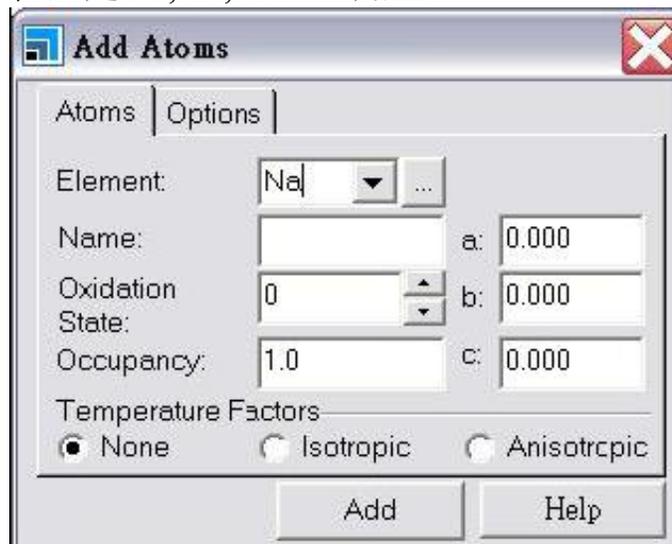
## 3、添加原子

在刚才的model中加入原子。从选单上+蓝色球按下去，就可以加原子

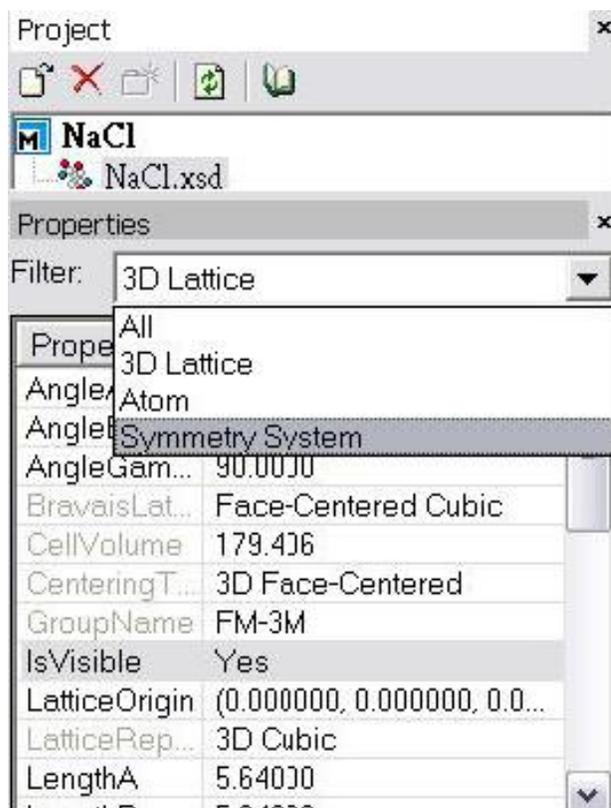
## Build菜单→crystal→Build Crystal



选原子Na, 名字自己会补, abc用分数坐标, 根据icsd是零, 按add就添加了Na原子。Cl位置是0.5,0.5,0.5, 也加上。

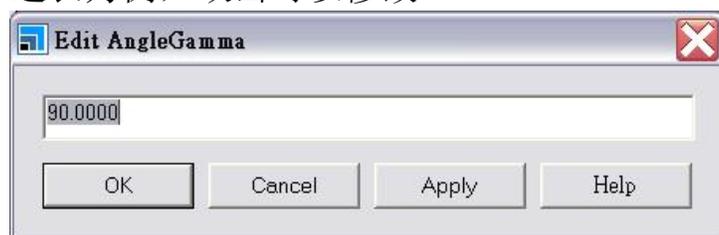


在3d model里可以看到这个氯化钠晶体。property explore的filter选单选有3D lattice, atom和symmetry system等



选symmetry system, 从cell formula可以看到Na 4 Cl4, 目前晶胞是一个八颗原子的氯化钠晶胞, 比例是1:1; 还可以看见密度体积等。

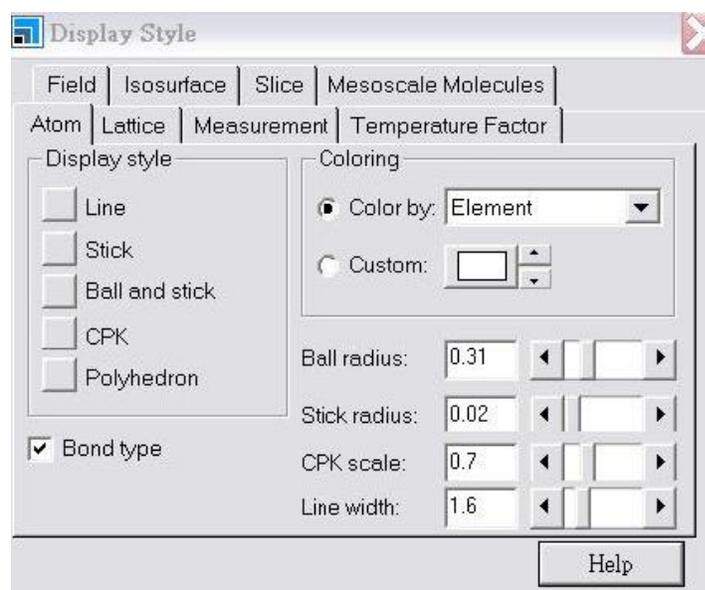
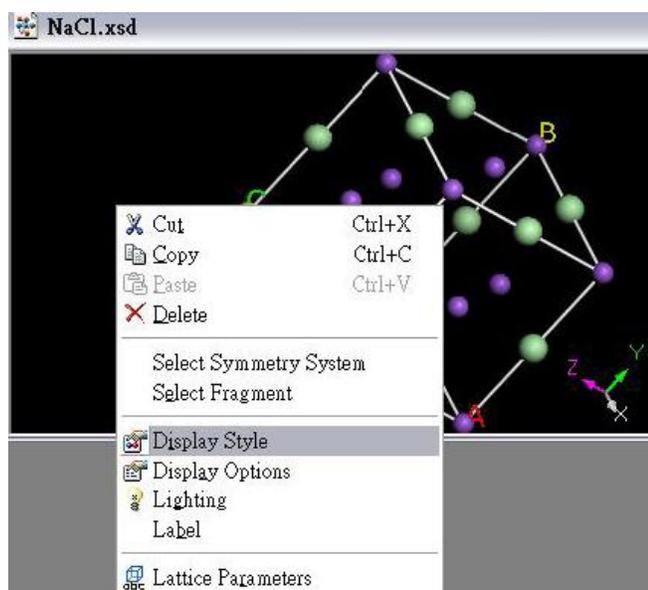
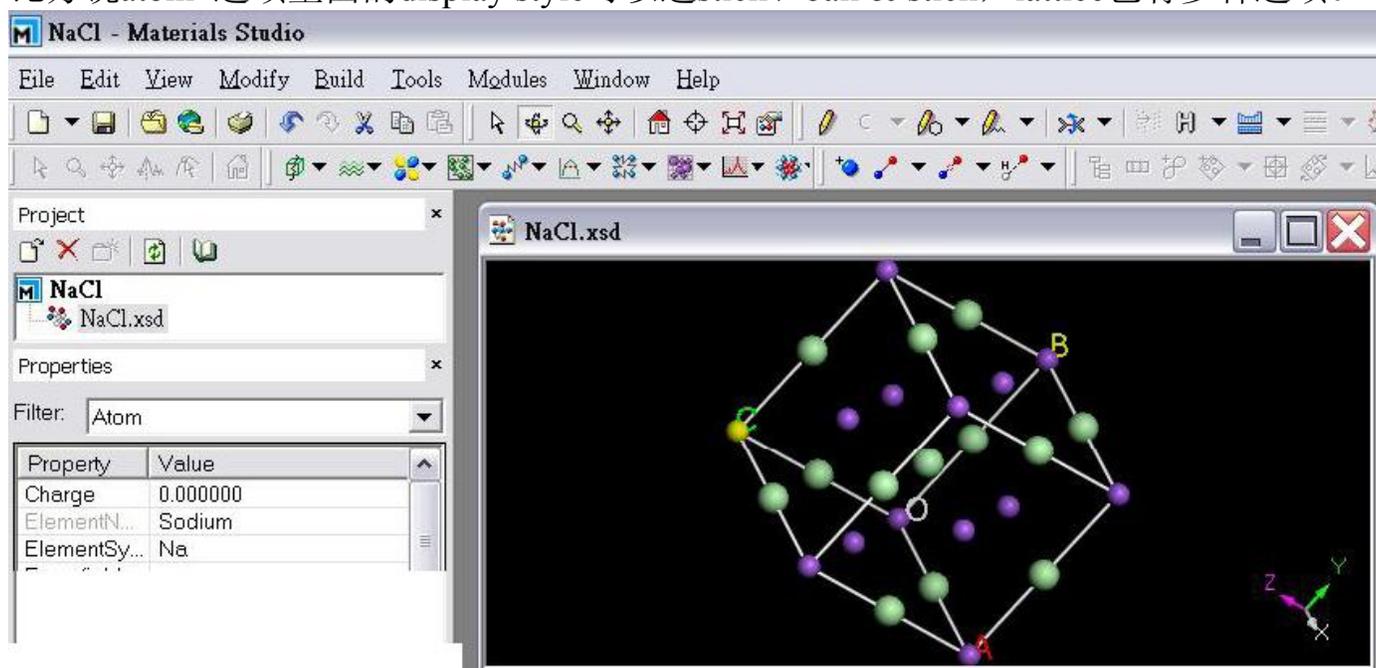
filter里的3d lattice显示晶格信息: 角度  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ 、对称性、晶胞边长、空间群等, 以晶胞边长为例, 双击可以修改



Property	Value
AngleAlpha	90.0000
AngleBeta	90.0000
AngleGamma	90.0000
BravaisLattice	Face-Centered Cubic
CellVolume	179.406
CenteringType	3D Face-Centered
GroupName	FM-3M
IsVisible	Yes
LatticeOrigin	(0.000000, 0.000000, 0.000000)
LatticeRepresentation	3D Cubic
LengthA	5.64000
LengthB	5.64000
LengthC	5.64000
Name	FM-3M
NumberOfOperations	192
Orientation	C along Z, B in YZ plane
SpaceGroup	m-3m
SpaceGroup	Cubic
SpaceGroup	225
SpaceGroup	m-3m

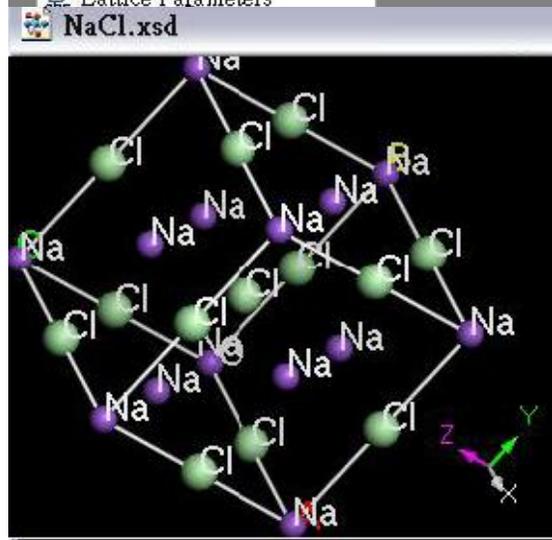
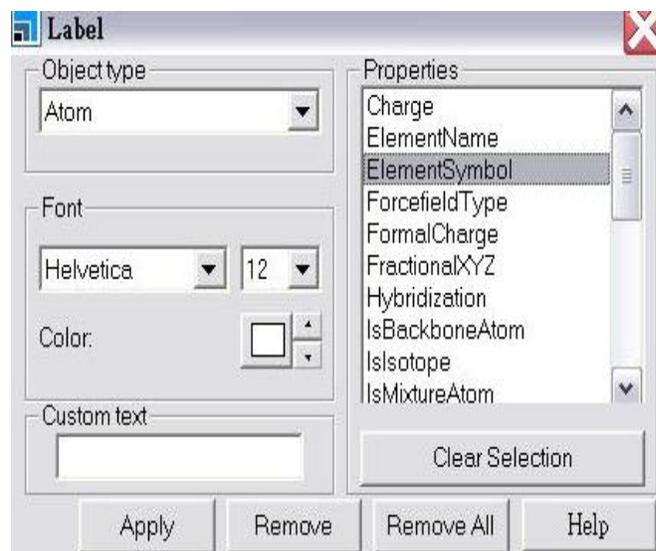
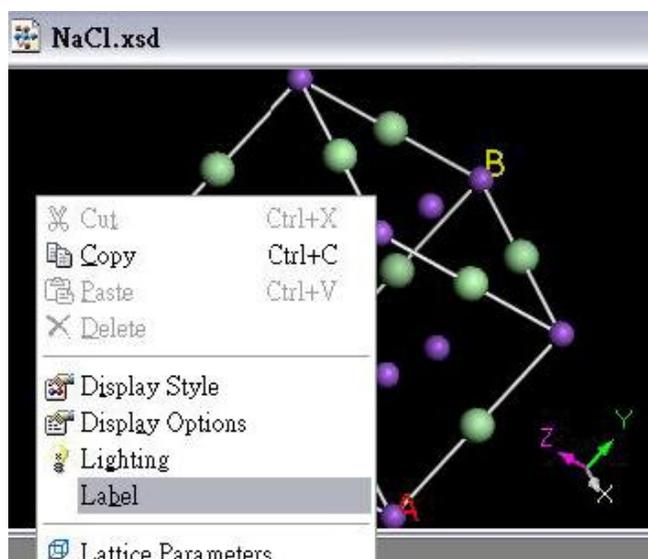
## 更改 3D 显示形式

在3d工作稿里按右键打开一个弹出菜单，里头display style设置3d对象显示方式。比方说atom 选项里面的display style可以选stick、ball & stick，lattice也有多种选项。



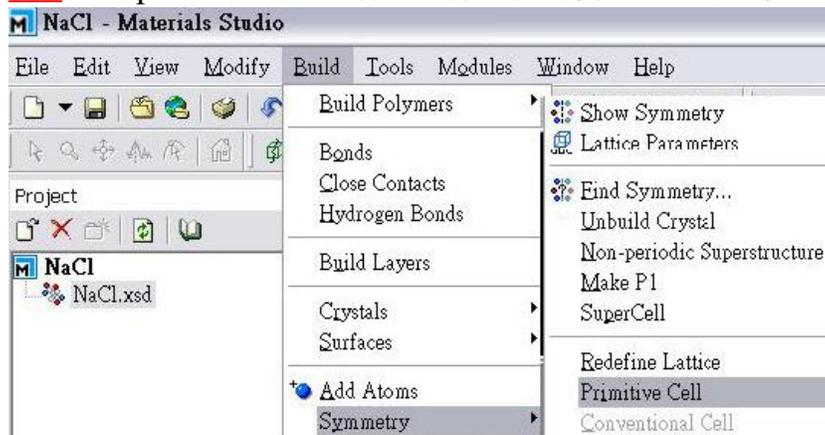
## 更改 LABEL

3d工作稿里按右键选择Label，可以选择显示多种标签，比如说某个或全部原子的化学符号，(element symbol)，还可以选择字形的大小；可以设置，也可以remove掉标签。还可以输入一些文字。



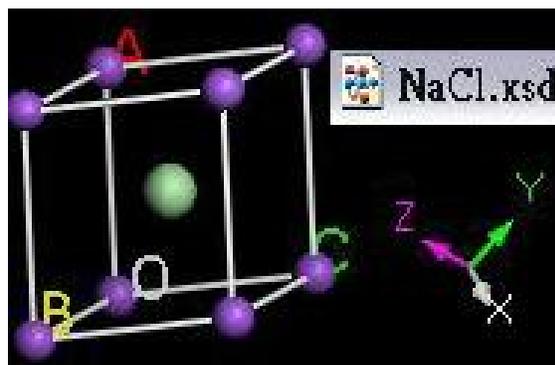
**单胞**

做出来的晶胞并不是 **primitive unit cell**，最小体积的晶体，可以在 **build** 菜单 **symmetry** 里面选 **primitive cell** 转成 primitive，这样进行光学计算会提高速度



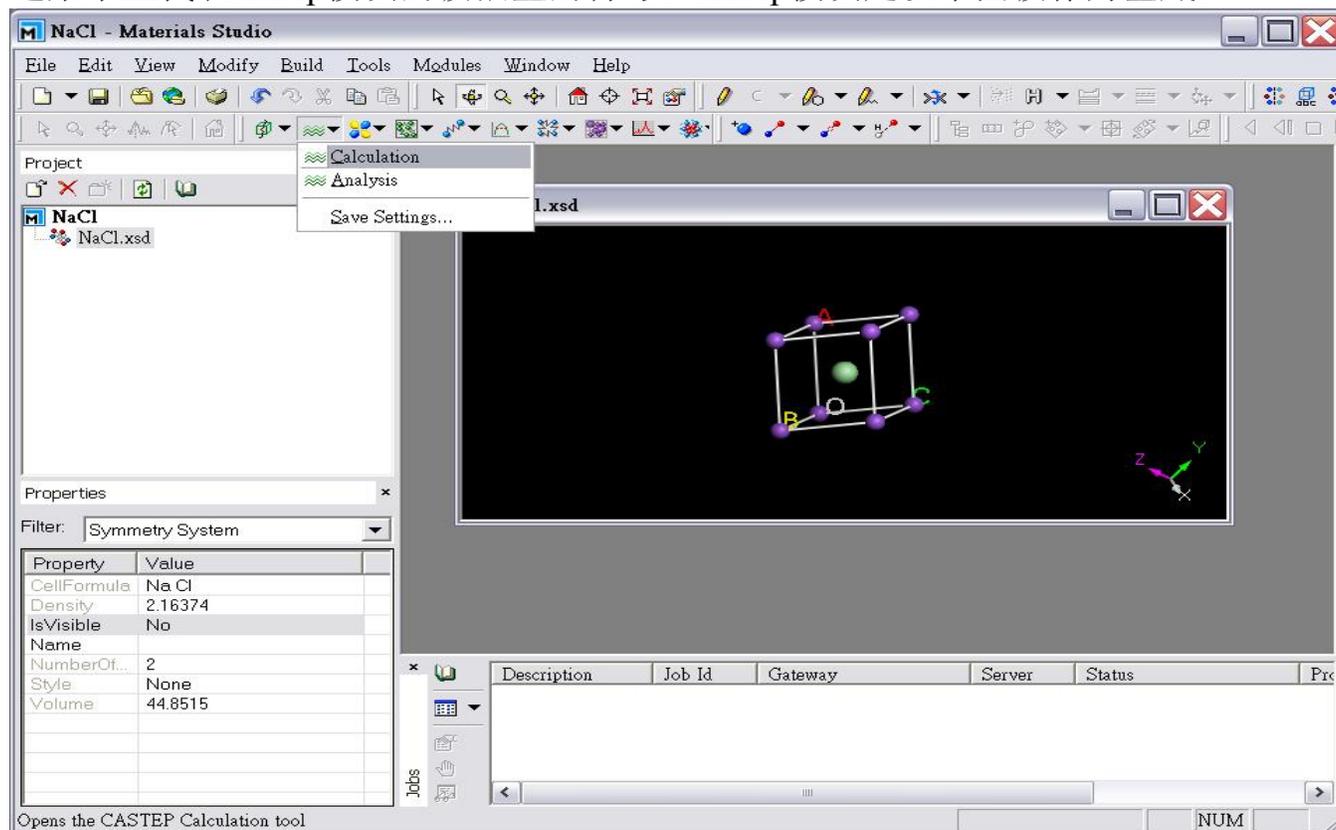
Filter: Symmetry System

Property	Value
CellFormula	Na Cl
Density	2.6374
IsVisible	No
Name	
NumberOf..	2
Style	None
Volume	44.8515



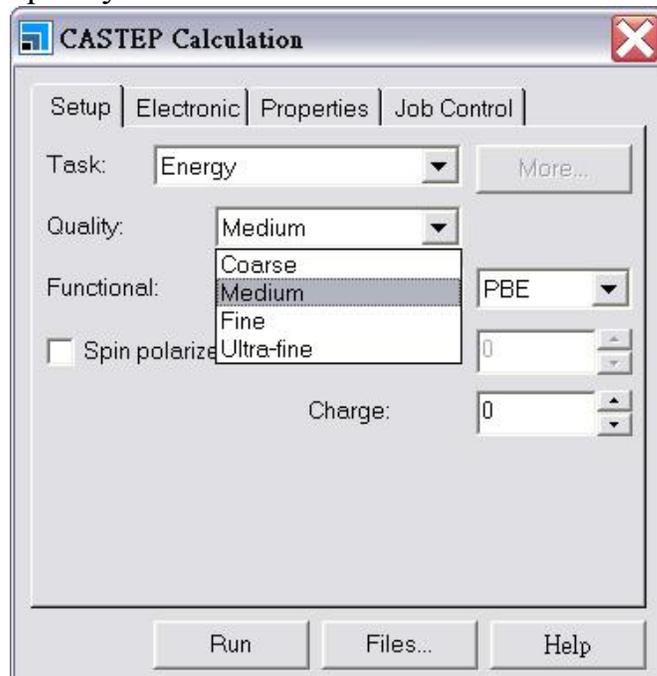
## CASTEP 计算

选菜单上代表castep模块的波浪型的符号。castep模块是以平面波作为基底。



## 设定任务质量控制

setup里可以设置多种task，我们选择Energy；quality选medium。



## 设定任务

electronic选单控制计算精确度，点里面的more按钮弹出electronic option选单，有basis、kpoint、scf、potentials等选项，可以设置来增加计算效能。

在scf这里勾选fixoccupancy。fix occupancy只能用在绝缘体，可以节省绝缘体的计算时间，不然它会当作金属来算。

这个选单里面有许多属于专家级的微细调控，当未来你所需要的精确度跟你所能允许的计算时间性能要有一个权衡的时候你就要靠这些相关数值的调控来做到花最少时间来做到最精密的计算。

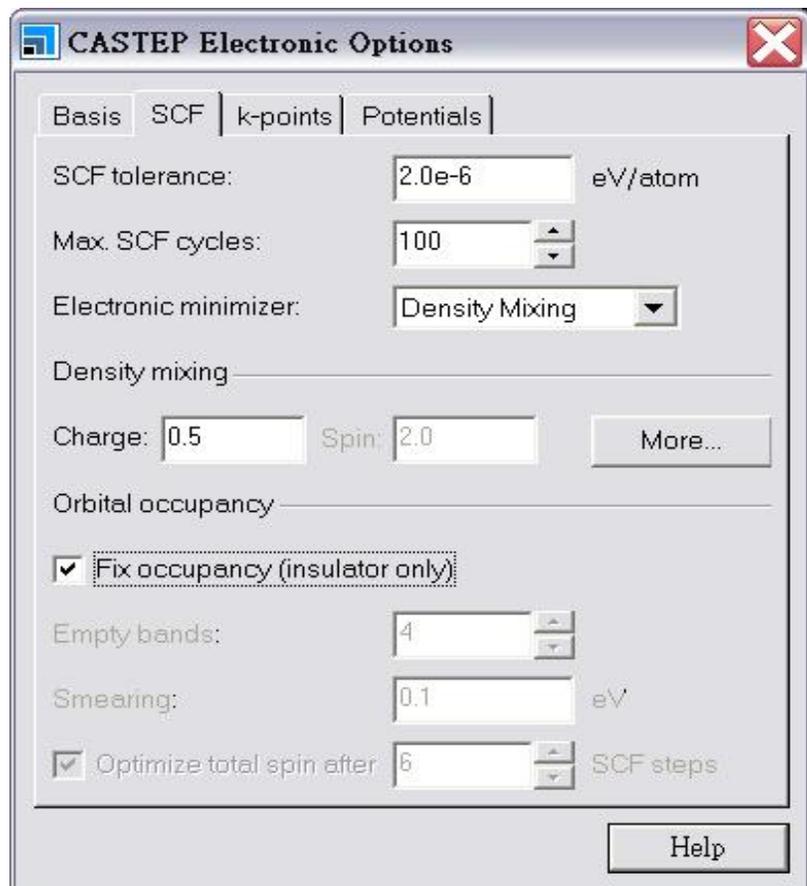
重要的一点现在我们来到 property 这里，刚刚在 setup 选项里面选了 tasks 的 energy，那么在 property 里进可以进一步指定我要附加计算哪一些特性：

比如说

- 能带结构
- density of state
- 光学性质

有与趣可以试试不同种类计算。注意，phonon dispersion 跟 phonon density of state相当耗时间，pc 机有可能需要计算三两天甚至一两周，看你不同的晶胞大小；其它都还算是比较不会太费时。

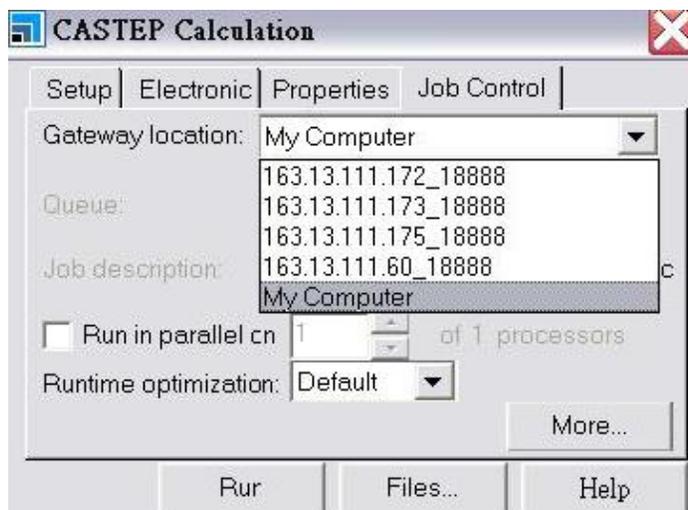
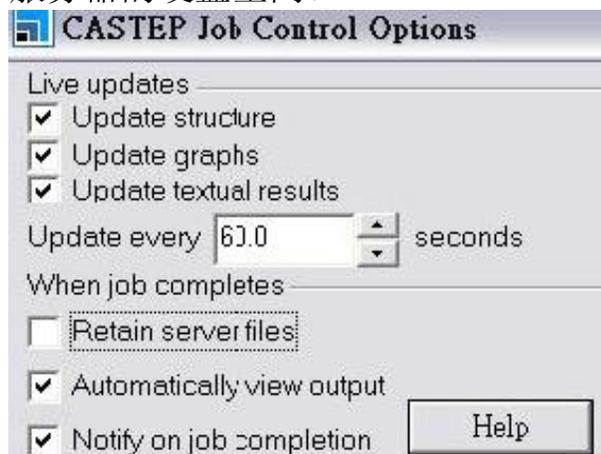
现在为了示范光学计算，只选择能带结构，态密度跟optical property，其中态密度这个部份我进一步还要选择要求计算投影态密度，projected density of state，那这个其它的就用默认值。



## 在本机运行

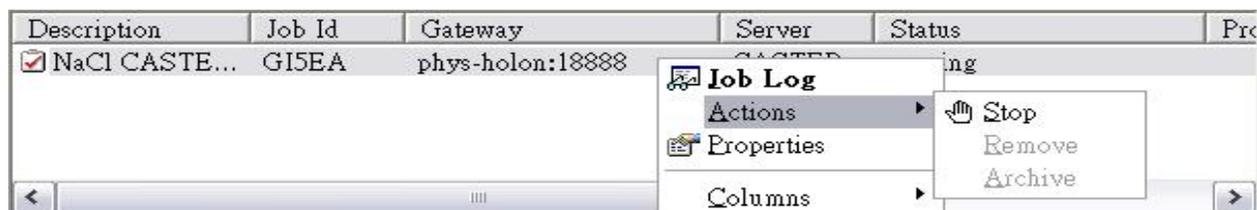
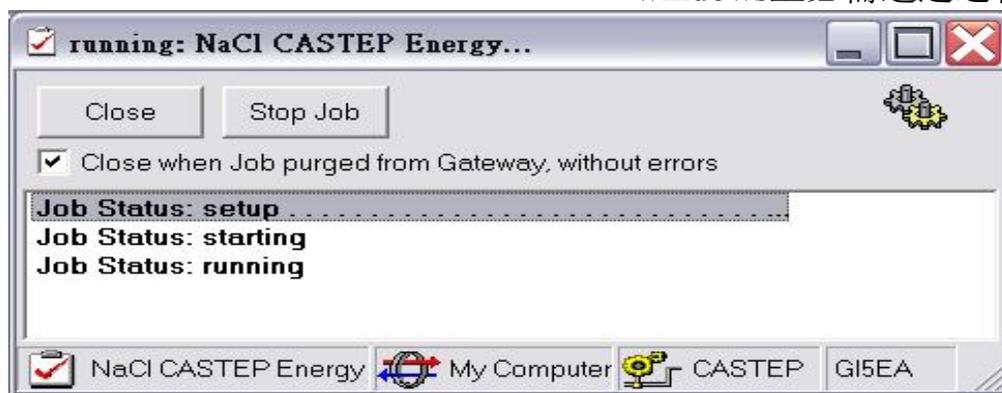
在job control里gateway location指定在哪一台计算机运行；选my computer在本机运行；

为了将来管理方便最好自己指定job description名称。把automatic的勾取消掉，取名称NaCl，然后就可以按底下的run。如果是在远程的机器上运行，如果勾选more选单里面的retain server file，完成的时候文件会在server上留一份而不会被删除，但是这样会占用服务器的硬盘空间。



按run，2.2版本会跳出报告计算情况的选单，3.0这个选单可能不会出现；

在job description的地方可以看到job以及随机数取出来的id，在哪一台机器上跑，用了什么东西跑server，就是用什么东西跑castep，状态等等，如果能让它中止可以用鼠标点选该job，按右键有一个action可以看可以做什么。目前因为job正在跑，唯一能做的就是stop它，在unix环境下可以把它直接kill掉，但在windows上必需透过这种方式来把它停住，



## 查看运行状态

根据刚才所选，**电子结构算完后接着**进行能带以及光学计算；另外，提交任务后关掉materials studio的图形界面，程序还继续在远程或本机后台跑。可以安全的退出materials studio的图形界面；同时，不关的话就会消耗一个license。这个job设置了medium需要时间较长，用了330这个精确度对于一些初步的具有学术探讨价值的一些物理量是已经不错了。打入”机器名:18888”，可以看到目前你正在运行的任务。

The image shows two screenshots of a web browser displaying the LOCAL GATEWAY interface for phys-holon\_18888.

**Top Screenshot: Server Gateway Home Page**

This is the entry point to the information pages for the gateway phys-holon\_18888. Gateway phys-holon\_18888 provides access to the following list of server programs. Click on any item to view or edit the specific server information.

Server Programs
<a href="#">AmorphousCellConstruct</a>
<a href="#">CASTEP</a>
<a href="#">DMol3</a>
<a href="#">DPD</a>
<a href="#">Discover</a>
<a href="#">Equilibria</a>
<a href="#">MesoDyn</a>
<a href="#">PowderIndexing</a>
<a href="#">PowderSolve</a>
<a href="#">VAMP</a>
<a href="#">test</a>

**Bottom Screenshot: Jobs belonging to this gateway**

The following list shows the jobs that exist on this gateway.

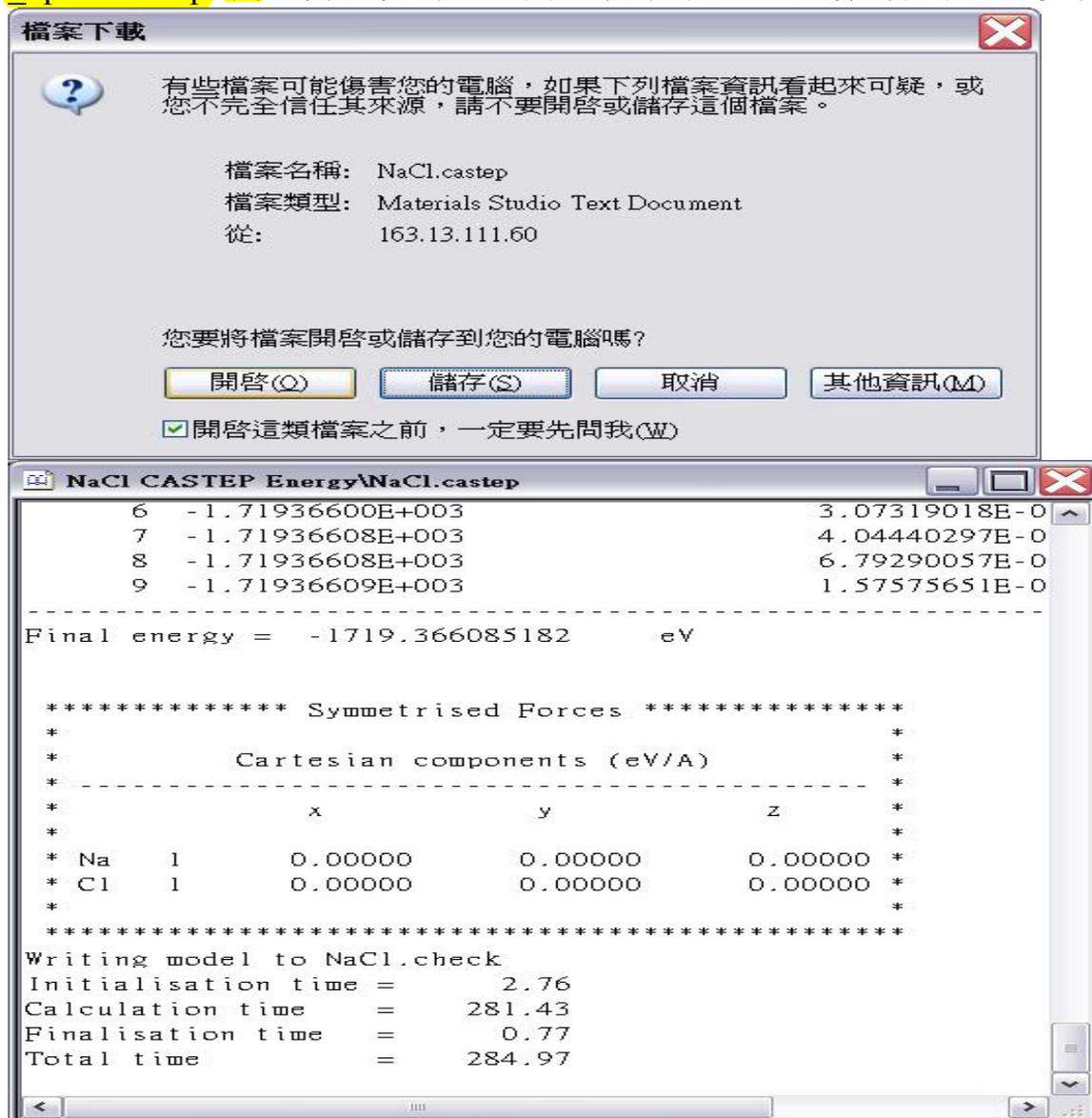
Description	Job ID	Server	Owner	Status	Queue	Remove
NaCl CASTEP Energy	<a href="#">GI5EA</a>	CASTEP	holon	running	-	-

Back to gateway home page  
Page generated on phys-holon at 17:20:14 Tue Feb 17, 2004 using gateway version 2.2.

从上面可以看到holon提交了作业G15EA，现在在running；选进去以后可以看得见目前正在计算中的castep 文件，如果我点进去的话它会因为application的定义没有设好而要求我要选择下载或开启，我刚刚选择了开启，刚刚那个单纯做电子结构计算的已经在七十几秒时结束，那另外属于能带结构计算的部份我也把它开启，能带结构的计算也是另外一个七十几秒结束，那光学计算可能现在正在进行，你们可以从上面看到名称有optics的这些就是光学计算。

## 结束计算

做完能带结构计算可以做一下分析。首先把所有的画面统统清干净，现在job explorer上面的status已经从running改成successful了，说明所有的job都已经完成，我们可以去看一下刚刚利用浏览器所看到的 gateway server 的画面，里面有 optics.castep 我下载下来以后一路拉到最后面，可以看到花了一百多秒



The image shows two overlapping windows. The top window is a '檔案下載' (File Download) dialog box with a warning icon and the text: '有些檔案可能傷害您的電腦，如果下列檔案資訊看起來可疑，或您不完全信任其來源，請不要開啓或儲存這個檔案。' (Some files may harm your computer. If the following file information looks suspicious, or you do not fully trust its source, do not open or save this file.) Below this, it lists: '檔案名稱: NaCl.castep', '檔案類型: Materials Studio Text Document', and '從: 163.13.111.60'. At the bottom, it asks '您要將檔案開啓或儲存在您的電腦嗎?' (Do you want to open or save this file to your computer?) with buttons for '開啓(O)' (Open), '儲存(S)' (Save), '取消' (Cancel), and '其他資訊(M)' (More info). A checkbox '開啓這類檔案之前，一定要先問我(W)' (Always ask me before opening this type of file) is checked.

The bottom window is a terminal window titled 'NaCl CASTEP Energy\NaCl.castep'. It displays the following output:

```

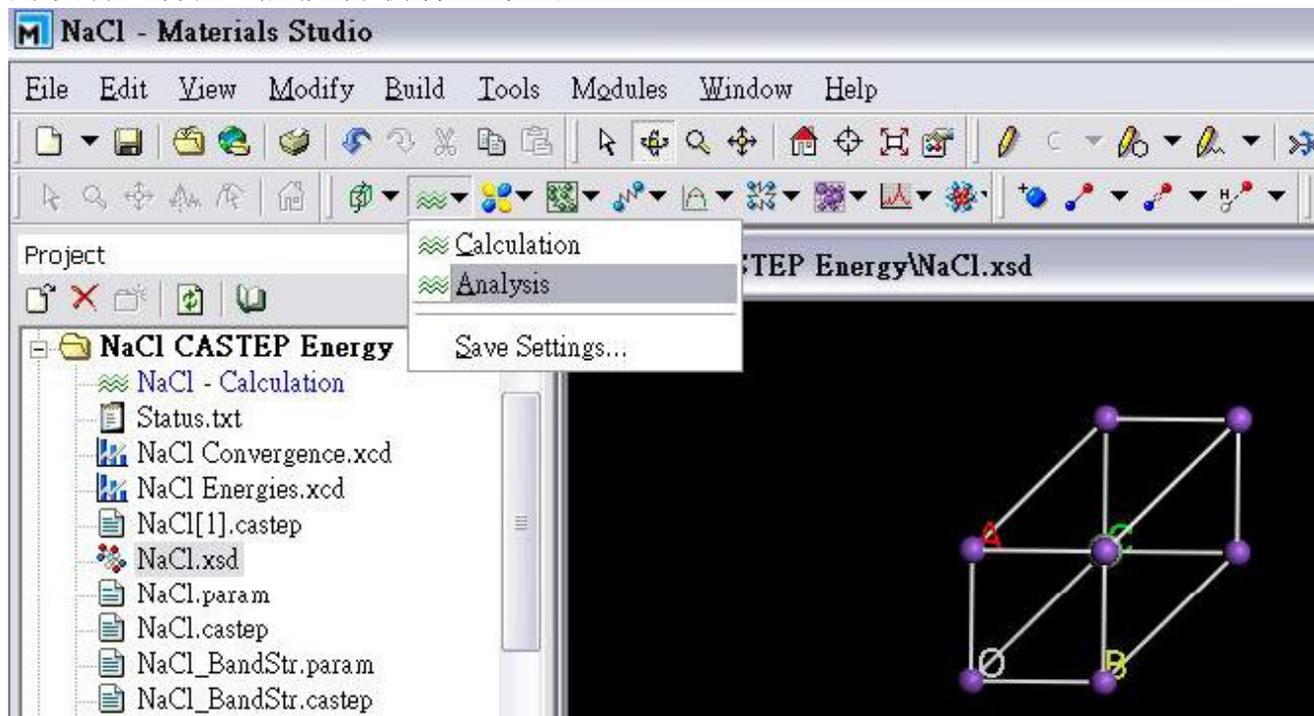
6  -1.71936600E+003  3.07319018E-0
7  -1.71936608E+003  4.04440297E-0
8  -1.71936608E+003  6.79290057E-0
9  -1.71936609E+003  1.57575651E-0
-----
Final energy = -1719.366085182      eV

***** Symmetrised Forces *****
*
*           Cartesian components (eV/A)           *
*-----*
*           x           y           z           *
*
* Na    1      0.00000      0.00000      0.00000 *
* Cl    1      0.00000      0.00000      0.00000 *
*
*****
Writing model to NaCl.check
Initialisation time =      2.76
Calculation time   =     281.43
Finalisation time  =      0.77
Total time         =     284.97

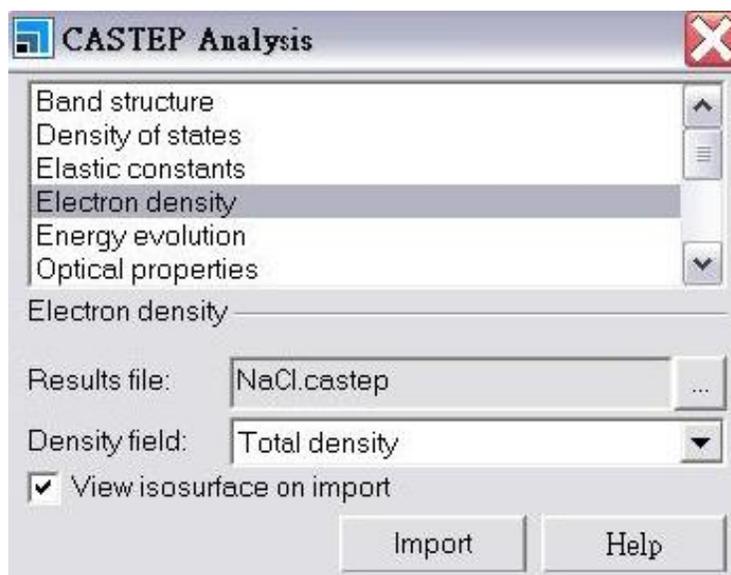
```

## 分析结果

现在把它关掉进行分析，建议在进行分析之前桌面先清干净会比较清础。在castep波浪形icon里选择analysis，会跳出要analysis什么的选项，目前result files是空的，因为没有选择是到底要分析什么东西。

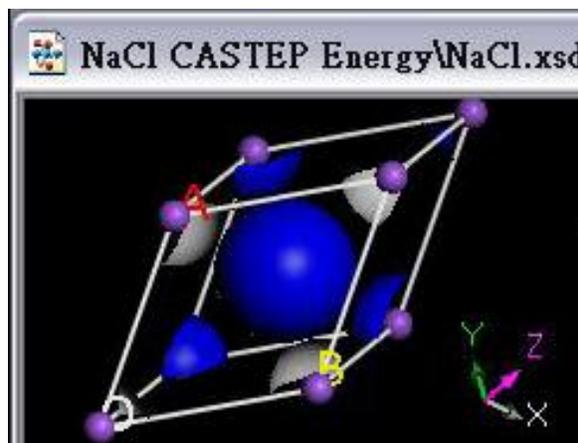


选电子云密度，打开刚刚所进行的计算的.castep文件或3d空间结构.xsd, extended structure data这一个，它知道result file是NaCl.castep。如果再把它关起来，现在又没有file available。同样如果把NaCl.castep开起来，它也晓得result files是这个，但是不同的是，一样是electron density，它会不让你import，原因是打开虽然是符合它output对象的.castep文件，但.castep是一个文本文件，不可能把电荷密度直接叠在这个文本文件上观看，必需有一个3d对象窗口才能加载电子结构。所以窗体可以提醒你要开启一个合法的3d空间文件。

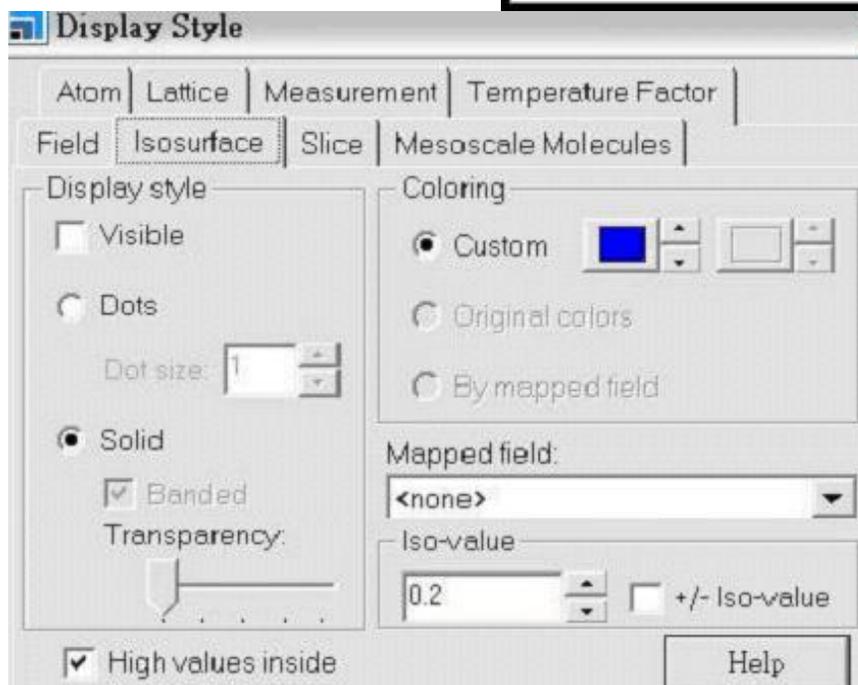
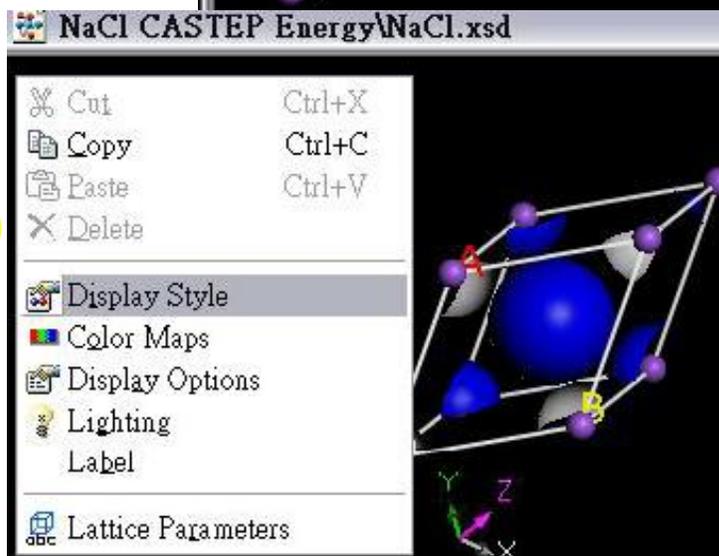


## 打开.xsd 文件

再打开这个.xsd文件，按import把电子云密度载进来，这个载进来的电子云密度可以利用不同方式显示。这是电荷密度的等高面，在analysis选单里面选electron density时，有一个view iso surface on import，默认值是勾起来的，也就是说在载进来时它就会用iso surface来显示，这比较方便。

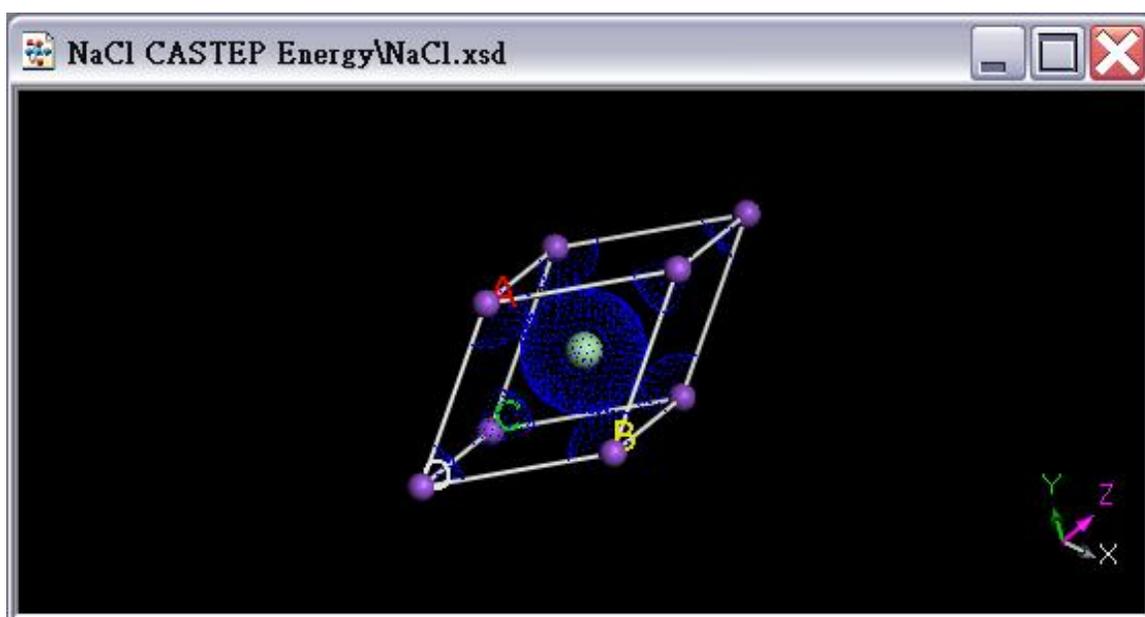
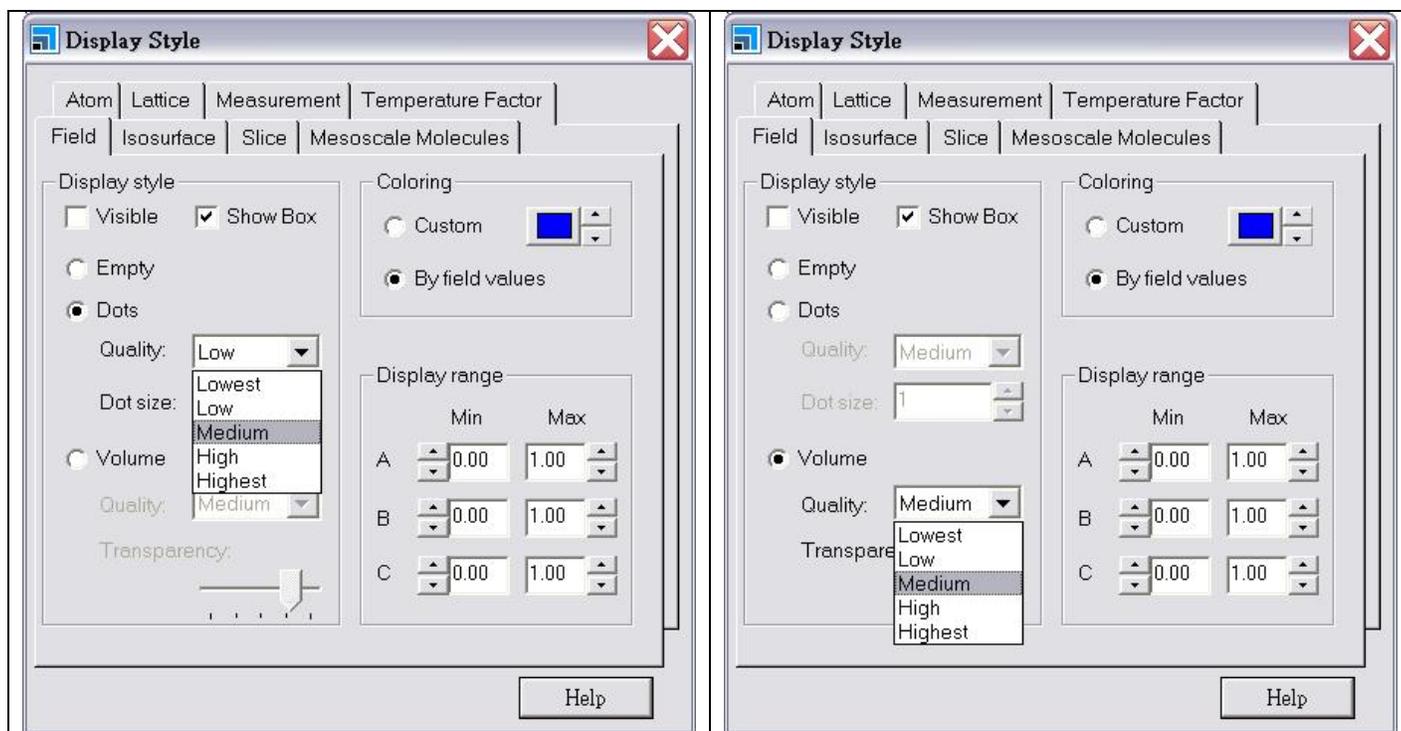


如果不要iso surface，可以在3d工作底稿上按右键，打开display style，在display style里控制iso surface的部份的visible勾除，变成not visible，就会暂时看不见。



## field 选项卡

field是3D空间显示，预设为点状方式显示电荷分布情形。可以选择5种品质的点，medium或high等；也可选volume方式；volume非常漂亮。如果在3d底稿上按右键选择display option，有一些跟3d呈现控制有关的东西的性能调整的部份。如果把fast rander on move勾选取消，这表示在移动3d对象的时候选择不要快速的光影处理，那这样的话它就会用完整品质的光影处理，在移动时速度会慢一点，在适配卡速度很快的计算机上还是可以来进行。



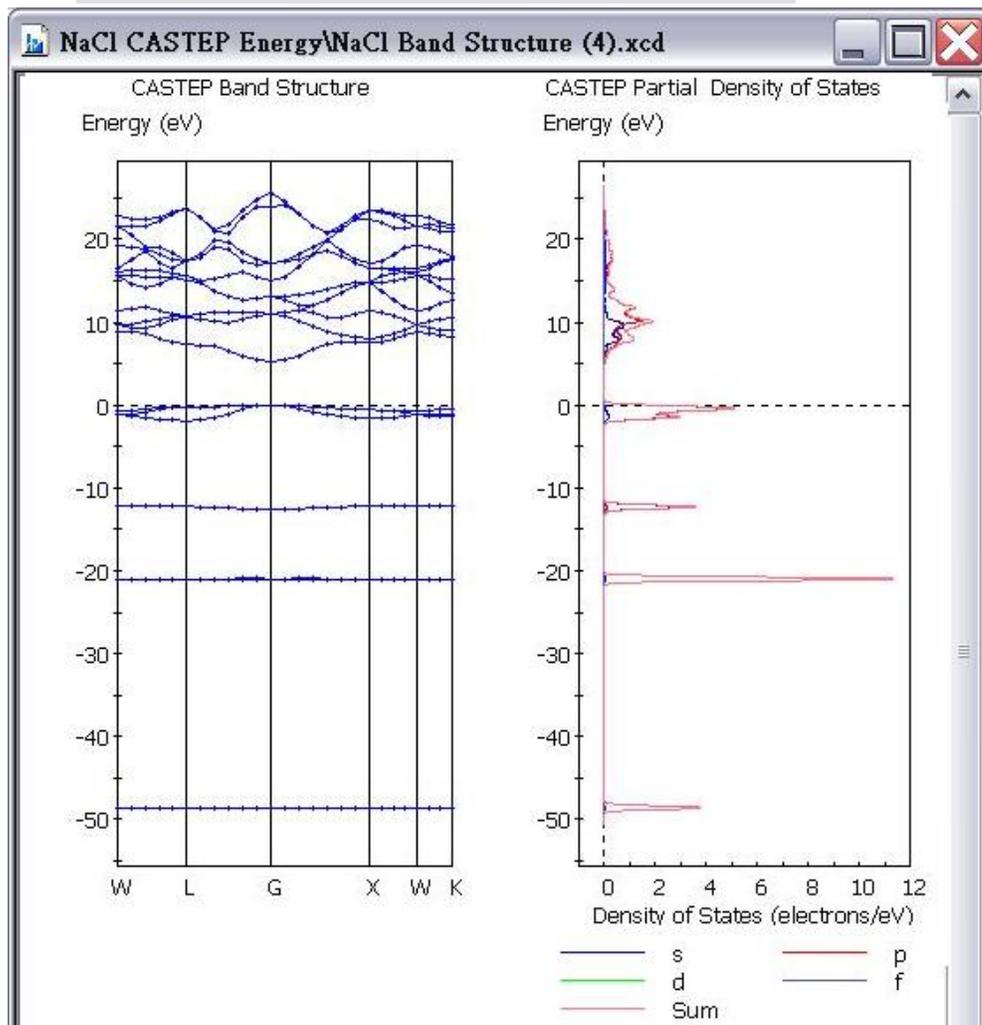
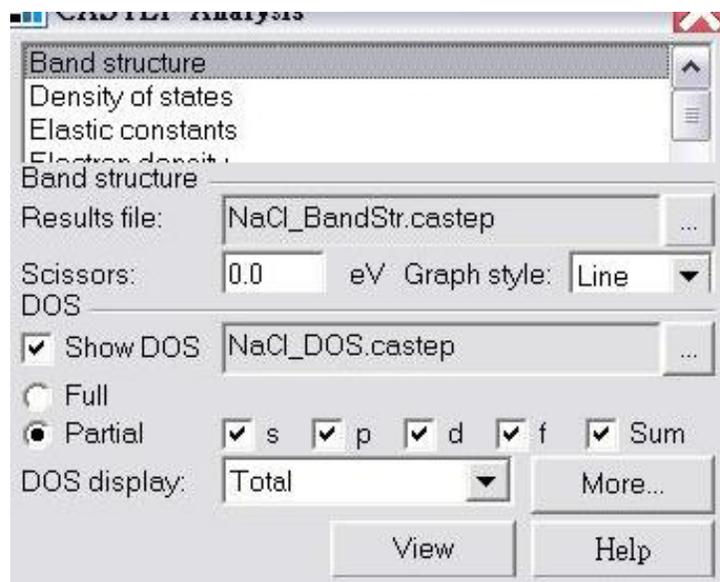
## band structure

这就是field的功能。

要看能带结构，勾选band structure，会看到系统知道你刚刚有做过bandstruct.castep，所以它确认是没问题的，它同时也可以让你勾选要不要同时show态密度，并且你也可以勾选同时show出partial density of state，然后再一起显示出来

可以看到整张完整的图，通常需要把它缩小一点来符合一般固态物理里显示方式；它原来预设的横摆的方式不大好，一般要调过来变成直摆的样子比较符合常规；

左边的是能带结构图，右边是态密度，并且包含投影的态密度；可以看出不同的spd的投影分布状况；底下这个不同的布里渊区的特殊点，布里渊区是怎么拉出来的，如果想得到这样的信息还要回到cerius2去看，不过这是特殊的用途，有需要的人再去看



## optical property

## CASTEP analysis 的 optical property

参数polylyze and poliry、polycrystal等是光学性质；smearing等是光学调控的细节，是电场的方向；scissors是能隙修正shift的值。

可以画的有reflectivity（预设），

absorption、介电函数等；

选择reflectivity，单位 $\text{eV cm}^{-1}$ 或nm。

more选单可以做其它的调控。

选好条件按calculate，计算后跳出选单

optical properties.xgd，extended graph

data，里面有summary部份也有epsilon

部份，都是graph data要用的，如另外

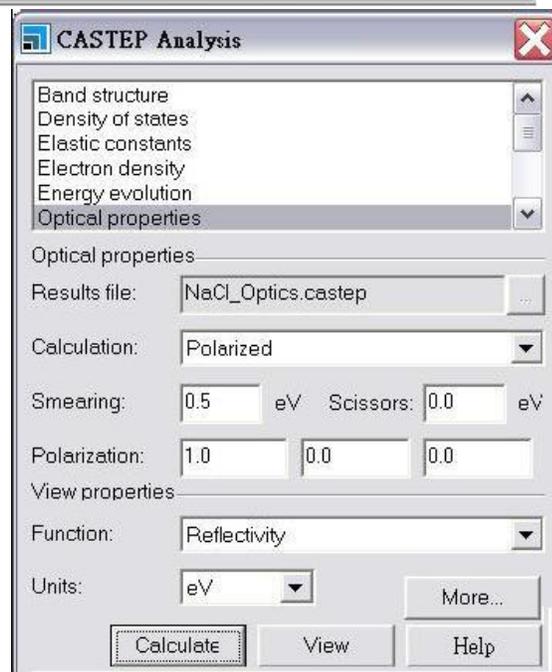
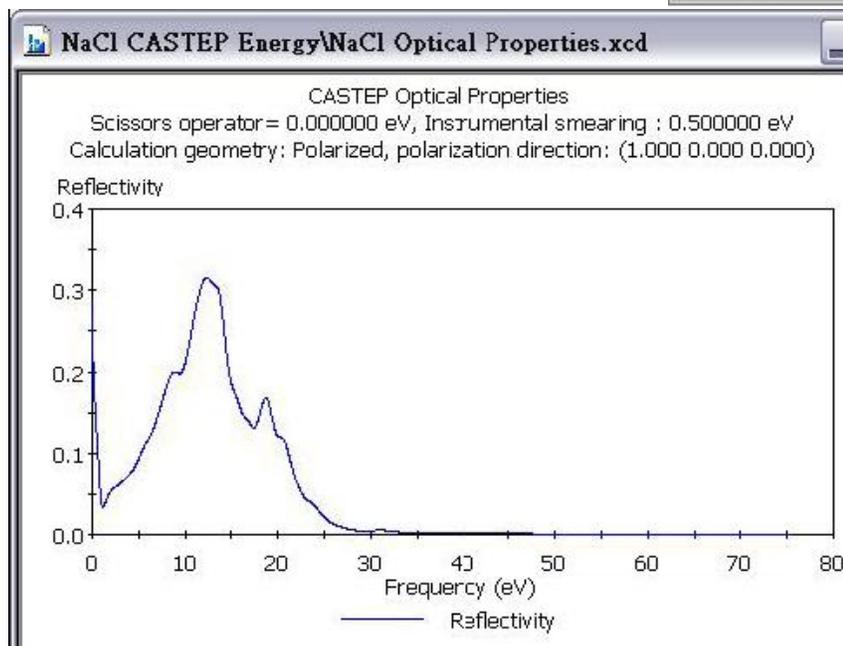
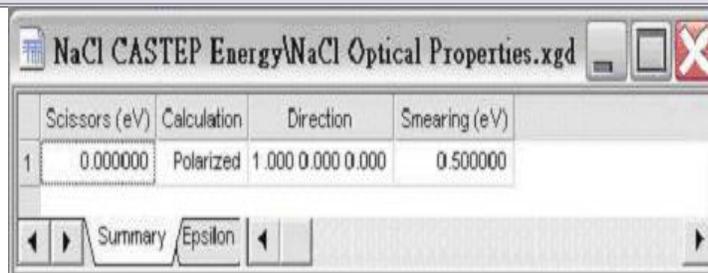
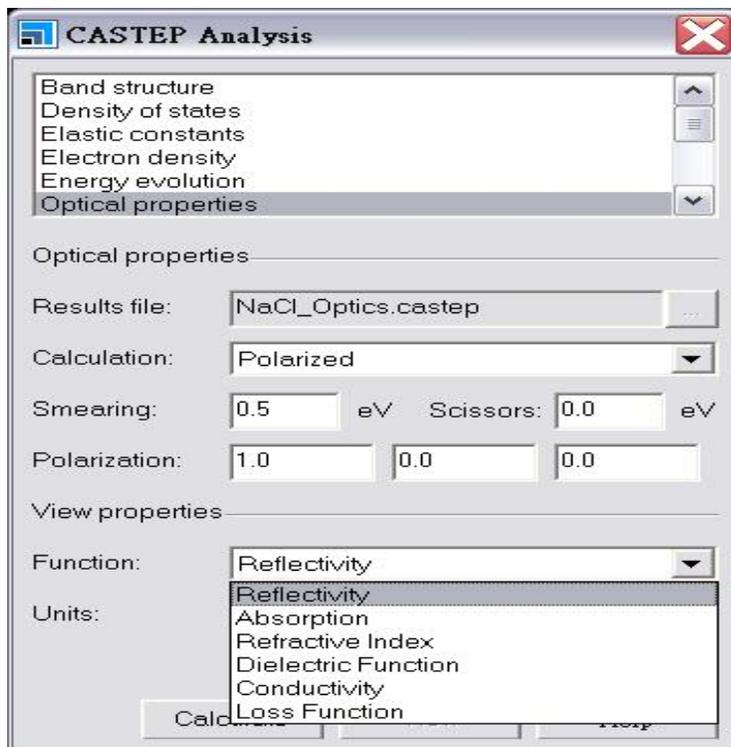
还有要撷取这些数据的可以拿去用

此时，原来的analysis选单里calculate与

help中间多了一个view，刚calculate的现在

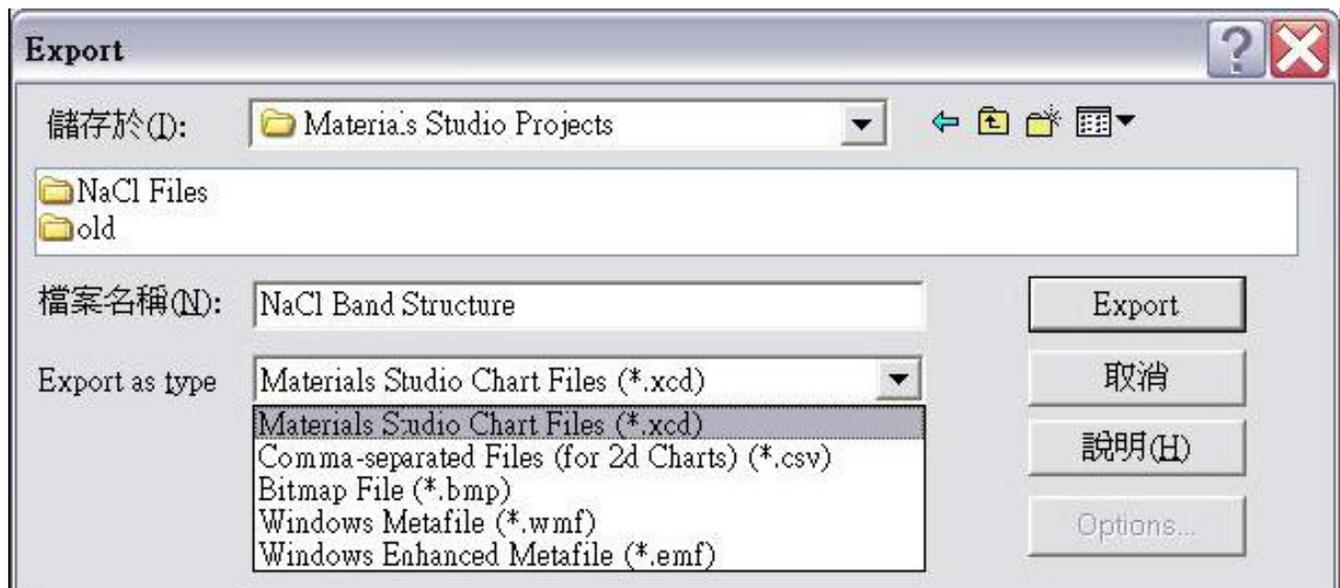
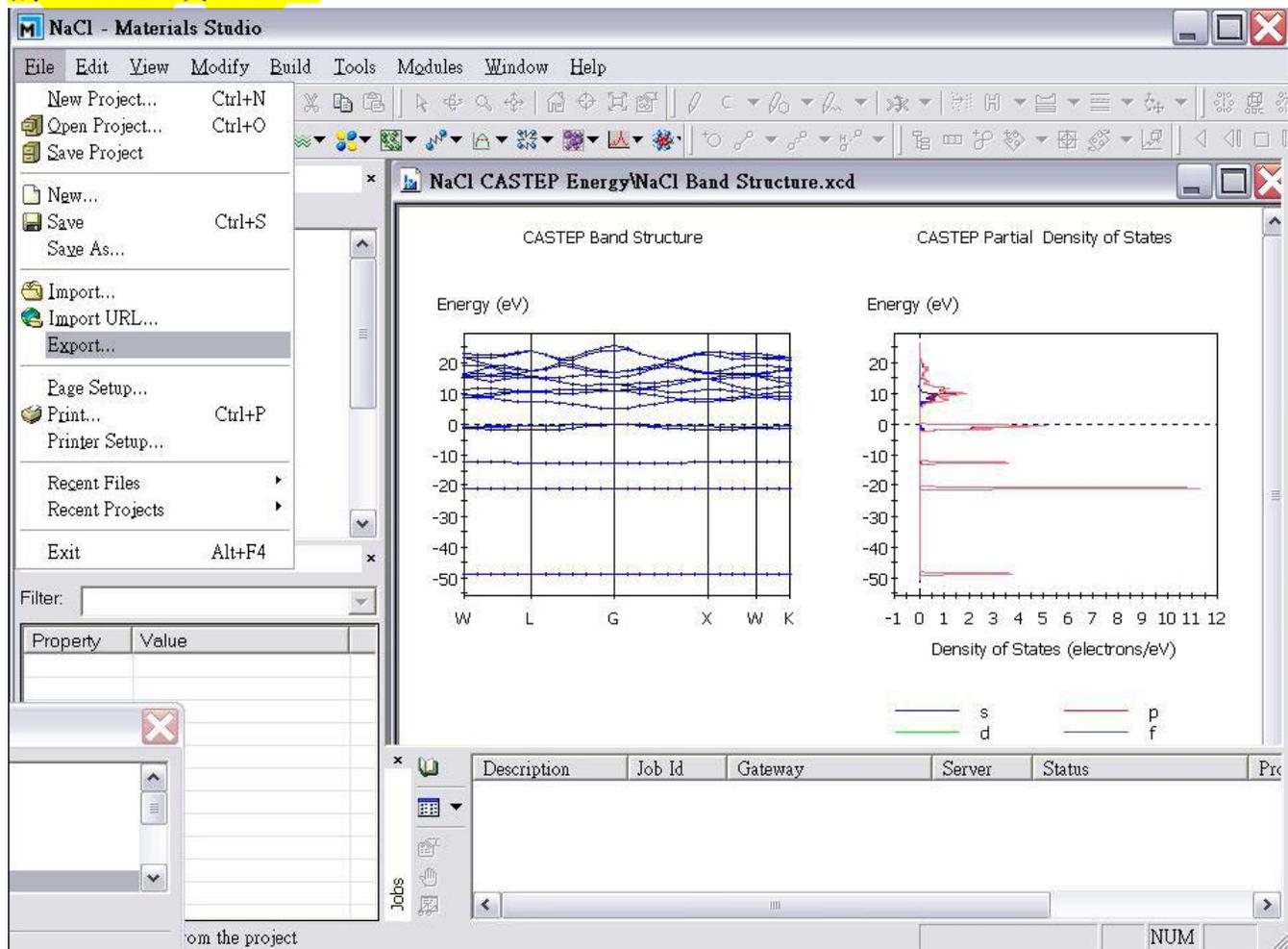
已经可以view了，view 按下后会给出

刚选择的reflectivity光谱。



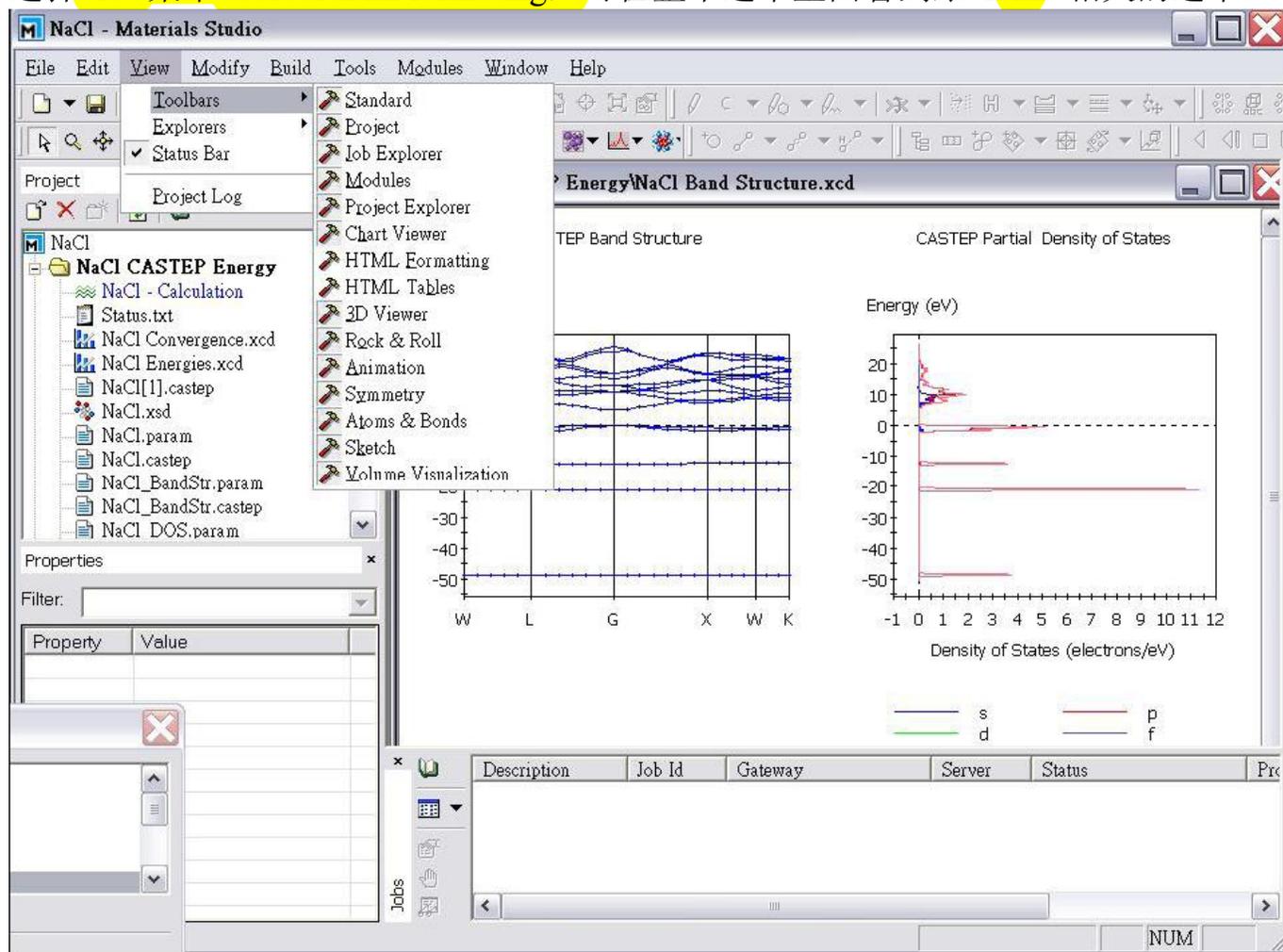
## 圖片的存儲

將materials studio工作底稿中的圖片选中，从file菜单export，可存成materials studio的chart file或BMP。



## html 文件

选择view菜单\toolbar\html formatting, 可在整个选单里面看到跟 html 相关的选单。



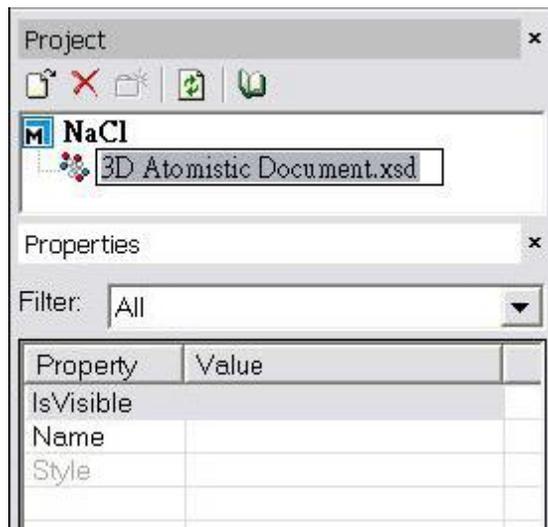
新建一个文档，可以选择为html document，这样可以编辑html文件。





bitmap图较大，materialsstudio没有提供转存成jpeg或gif的手段。打字，粗体，置中都可以在这个环境里面完成，save 完了以后可以把它关掉。

### 结束光谱计算



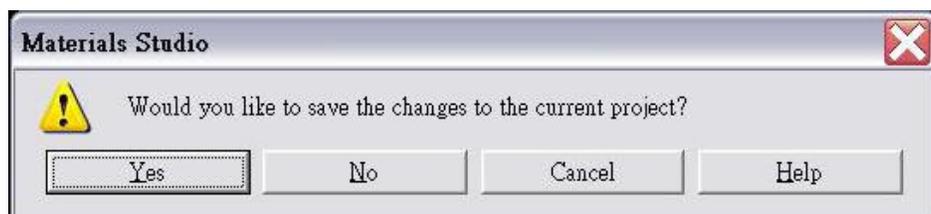
回到property explorer，如果要改名字直接在上面用window 更名的方法直接改，不管是什么东西都可以直接改它的名字。

现在改成NaCl\_notes，改完后它的名称与表框外的名字就改了，非常方便。

如果对于job这个地方觉得讯息已不再需要可按右键选remove或archive存盘。这并不影响已完成的结果；已完成的东西可以按右键来删除或更名。

最后，如果我们要退出，就可以按file --> exit，它会问你要不要把画面上打开的一些东西一起存下来，如果觉得不需要就选no，需要的就选yes。

这样就完成了光谱计算。



## unix\_client-serve

打开 开始 --> 所有程序 --> 附属应用程序 --> 命令提示符, telnet到要安装的 Server端, 并登入(要使用msi这个使用者登入, 所以要先建好这个使用者)

```

C:\> telnet boson23.phys.tku.edu.tw

Red Hat Linux release 7.3 (Valhalla)
Kernel 2.4.18-3 on an i686
login: MSI

```

将Materials Studio光盘放入Server端光驱, 登入后将使用者转为root输入以下指令  
mount /mnt/cdrom

要看是否已经挂载成功, 就输入 df -k

此时应该可以看到 cdrom 以经挂载成功

```

C:\> Telnet boson23.phys.tku.edu.tw

Kernel 2.4.18-3 on an i686
login: MSI
Last login: Sat Mar 13 17:46:04 from boson26
[MSI@boson23 ~]# mount /mnt/cdrom/
mount: only root can mount /dev/cdrom on /mnt/cdrom
[MSI@boson23 ~]# su
Password:
[root@boson23 MSI]# mount /mnt/cdrom
[root@boson23 MSI]# df -k
Filesystem            1k-blocks      Used Available Use% Mounted on
/dev/hda1              5162796    4065560    834980   83% /
/dev/hda2             1035692     903496     79584   92% /home
/dev/hdb9              521748     349152    146092   71% /old_home
/dev/hdb15             381139         32    361429    1% /old_usr/local
/dev/hdb10            4134900    3552600    372252   91% /old_work
/dev/hdb11            4134900    3520224    404628   90% /old_work2
/dev/hdb12            4134900    3595584    329268   92% /old_work3
/dev/hdb13            4134900    3499588    425264   90% /old_work4
/dev/hdb14            4134900    3803772    121080   97% /old_work5
none                  515720         0    515720    0% /dev/shm
/dev/hda5             1035660     339696     643356   35% /var
/dev/hda7             2087180    1697836    283320   86% /work
/dev/hdd1             39571244   37257712    303404  100% /work6
/dev/cdrom            532892     532892         0  100% /mnt/cdrom
[root@boson23 MSI]#

```

输入 cd /mnt/cdrom/UNIX

再输入 ls 查看目录结构

再输入 ./Install

```

C:\> Telnet boson23.phys.tku.edu.tw

[root@boson23 MSI]# cd /mnt/cdrom/UNIX/
[root@boson23 UNIX]# ls
Install  IRIX  Licence_Pack  Linux_I864  Tru64
installer  IRIX64  Linux  README.txt
[root@boson23 UNIX]# ./Install

```

执行后会出现下图选项，选要灌的服务器。在这我们选择CASTEP Server和Structures Server，所以输入2,13

```

Telnet boson23.phys.tku.edu.tw
[root@boson23 UNIX]# ls
Install      IRIX      License_Pack Linux_I864 Tru64
installer   IRIX64    Linux      README.txt
[root@boson23 UNIX]# ./Install
Running Materials Studio installer for platform Linux...
Please specify an absolute destination path [/usr/people/MSI/MaterialsStudio] :
Please choose the package you wish to install:
 1. Amorphous Cell Server
 2. CASTEP Server
 3. Discover Server
 4. DMol3 Server
 5. DPD Server
 6. Equilibria Server
 7. Forcite Server
 8. Mesodyn Server
 9. Polymorph Server
10. Reflex Server
11. Reflex Plus Server
12. UAMP Server
13. Structures database
14. Everything
Enter items to install (e.g. 1,2,5) , or Q to quit : 2,13_

```

接下来是 License 的路径位置，若不更改则选择 y(yes)

```

Telnet boson23.phys.tku.edu.tw
Starting installation...
Install log in /usr/people/MSI/MaterialsStudio/install.log

Checking for dependencies for CASTEP:6
Checking for dependencies for Licensing:2
Checking for dependencies for LicensePack: None

Accelrys License Pack version 6.2.2

An Accelrys License Pack is required for this Accelrys Release. A License Pack
is a centralized location for all license management tools as well
as the license file to support multiple Accelrys Releases. The Accelrys License
Pack tools and files are contained in the directory License_Pack.
Please refer to the Accelrys License Guide for details on how to make
sure all of your Accelrys releases use the same License Pack.

If you have not already installed an Accelrys License Pack, we recommend
that you do so. To install or update a License Pack follow the prompts
below.

License Pack environment set to:

/usr/people/MSI/License_Pack

Is this the correct License_Pack path (y|n|q) [y]?

```

这里要输入License的种类，我们选择 5 输入 **demo license** (请向相关单位索取)

```

c:\ Telnet boson23.phys.tku.edu.tw
./Structures/zeolites/UFI.msi
./Structures/zeolites/UNI.msi
./Structures/zeolites/USU.msi
./Structures/zeolites/WEI.msi
./Structures/zeolites/WEN.msi
./Structures/zeolites/YUG.msi
./Structures/zeolites/YUG1.msi
./Structures/zeolites/Znphosphate.msi
./Structures/zeolites/Znsilicate.msi
./Structures/zeolites/ZON.msi
LicensePack::PostAllInstall

-----

You have the following options:

    1. Extract license for your machine.
    2. Extract license for another machine.
    3. Extract all company licenses.
    4. Install emailed or current license.
    5. Install demo license.
    6. Continue without License Installation.

-----

Please select one: 5

```

这里是问我们是否要使用 **license manager**，这里我们输入 **n (no)**

```

c:\ Telnet boson23.phys.tku.edu.tw
#####
#
# IMPORTANT: Select this option only if there is
# at least one PC client in your network using Accelrys
# Software which is licensed using FLEXlm. If all your
# clients are UNIX boxes with NFS access to the
# License_Pack directory, this option is not needed.
#
# If you decide to use this option, then all demo lines
# will be appended to your regular msilicense.dat if it
# exists. If it doesn't, then the msilicense.demo will
# be copied as msilicense.dat with the SERVER and DAEMON
# lines added at the top of the file.
#
# If in the future you need to serve a demo license from
# the license manager, please use one of the following:
# 1) run demo_server tool from the command line, or
# 2) install new demo license by running the
#    gen_demo_license script, and demo_server will be
#    called automatically.
#
#####

Would you like to serve the demo license
using the license manager? <y/n> n

```

接下来是最重要的，这是问我们是否要开启 Gateway Server，请打入 y (yes)

```

c:\ Telnet boson23.phys.tku.edu.tw
If you would like the Gateway at /usr/people/MSI/MaterialsStudio
to be started automatically when the system is restarted
you will need to get your administrator to place a copy of
/usr/people/MSI/MaterialsStudio/Gateway/msggateway_control_18890 in /etc/rc.d/init.d/msggateway_control_18890
and run:
/sbin/chkconfig --add msggateway_control_18890
Please refer to the installation instructions for more details.
A Materials Studio Gateway provides access to server components
installed on your machine. By default the Gateway is configured
to use minimum security. You can use the Gateway configuration
tools after installation to enforce higher levels of security.
The servers in this installation will not be available from the
Materials Studio visualizer until the Gateway has been started.
If you choose not to start the Gateway now you will need to start
it manually after this installation has completed.
Please refer to the help text on the CD for instructions on how
to start, stop, and customize your Gateway configuration.
Would you like to start the Gateway service now (y/n) [y] :y_

```

这样 Gateway Server 就已经安装完毕了，注意这里开的 Gateway Server 是在 18890 port，若是第一次安装，则会在 18888 port。

利用网页浏览器去看看 Gateway Server 是否已经成功激活

打入 Server 端的 IP 地址，并在其后加入 :18890，例如 http://192.168.0.1:18890



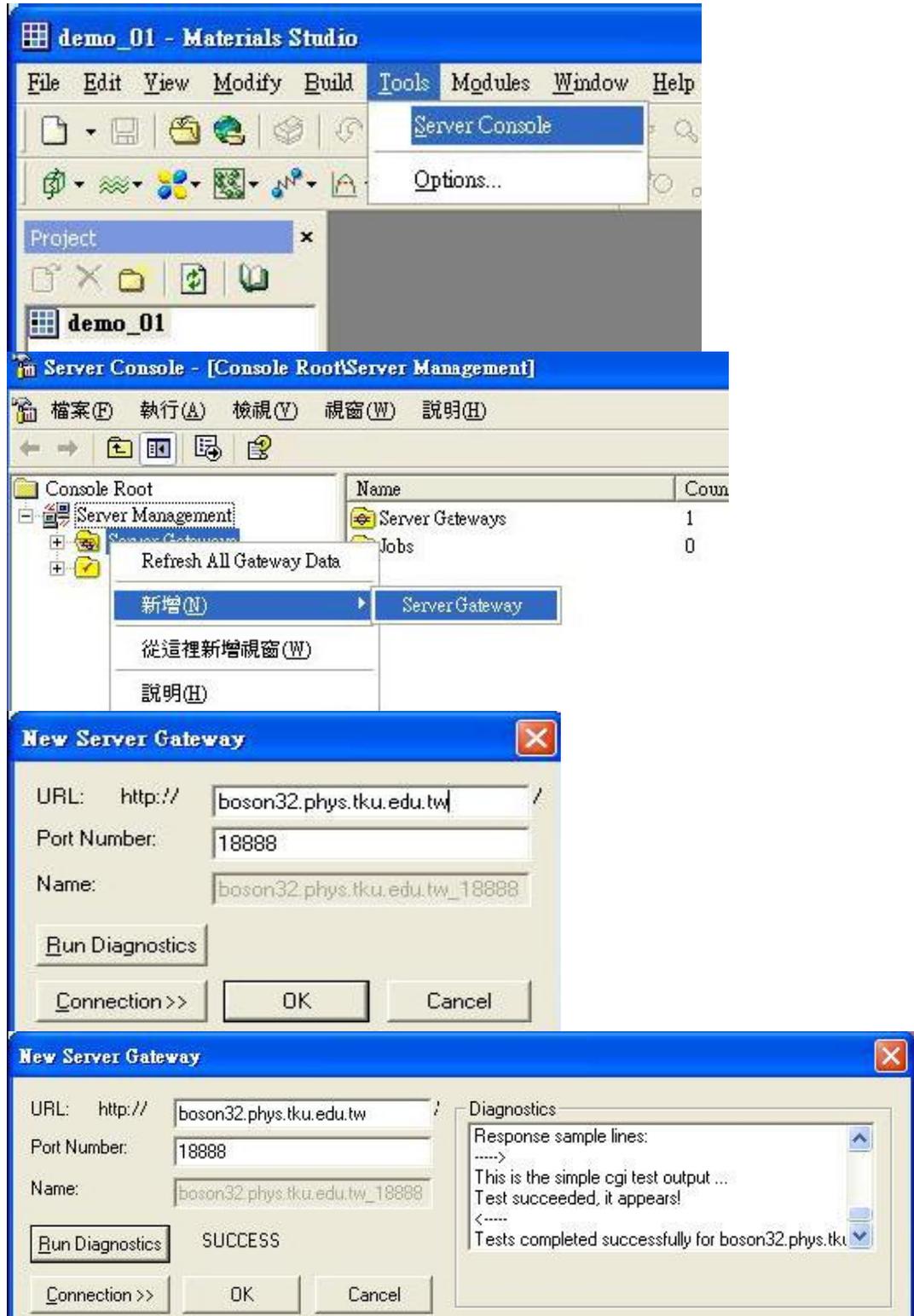
## 设定 Gateway

接下来就是在 client 端，设定 Gateway

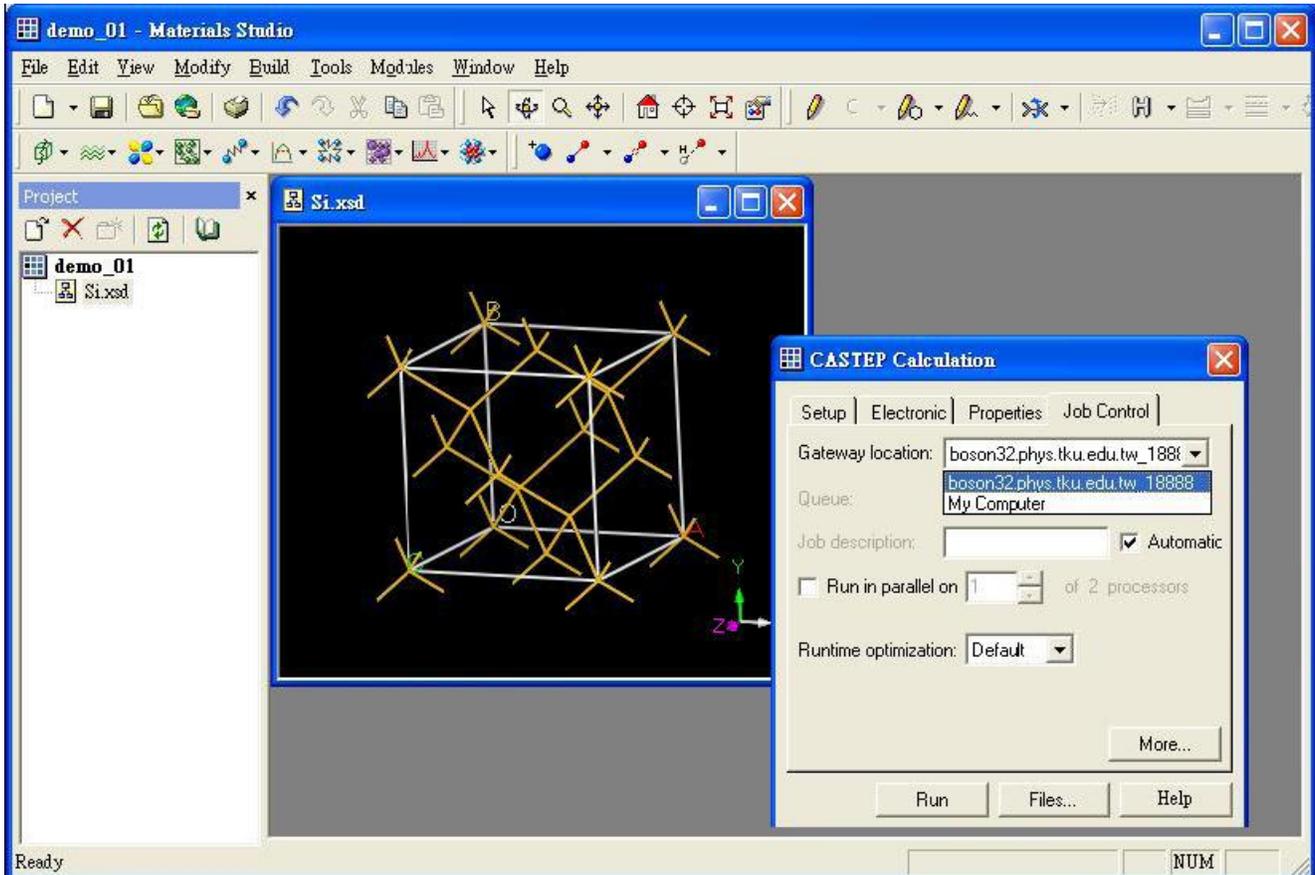
打开 Server Management，并在 Server Gateways 上按右键，选新增 --> Server Gateway

输入 Server 端的 IP 地址，并选择所开启的 port，预设是 18888

按下 Run Diagnostics，它会进行测试，成功后会出现 SUCCESS



现在当我们要进行 client 端的 CASTEP 计算时，就可以利用我们所设的 Server 端，来进行计算了



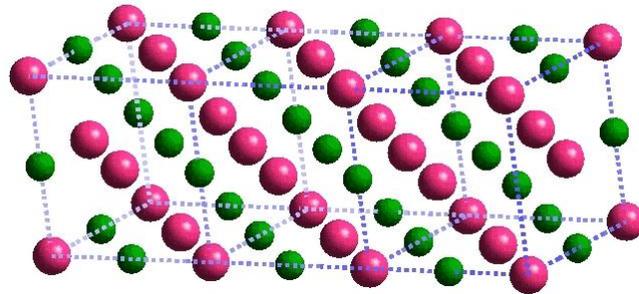
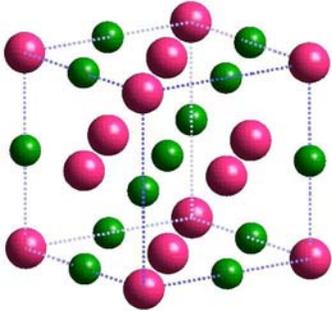
## 第二部分 认识晶体结构、晶体结构数据库之使用

为何须要学晶体结构 ---- 了解材料在微观尺度下原子的排列

晶体是具有格子构造的固体，其内部质点（原子、离子或分子）都作规律排列  
以面心立方晶体(fcc)为例

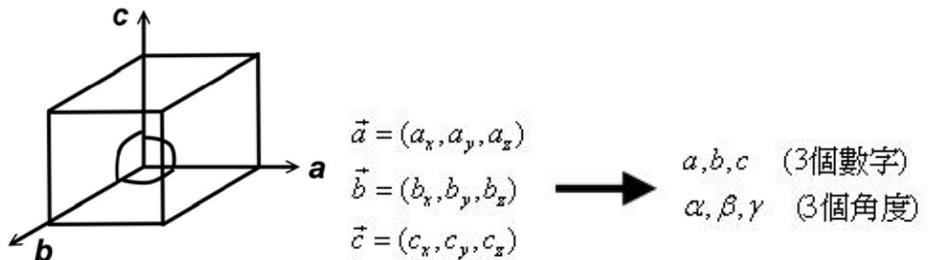
### 1.晶体的周期性

左下图为一个单位晶胞（cell），在晶体材料中原子的排列是由这样一个单位晶胞呈周期性排列而产生的（如右下图所示）

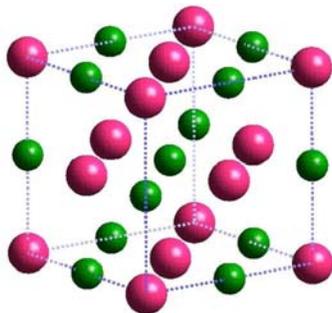


### 2.Lattice vector

如右图所示，将原本需要九个参数来定义晶体结构改成由**六个参数**即可如此可以让我们对晶体结构的图像更明白



### 3.cell constant



以左图为例，8个顶角上的原子各在unit cell 中占有1/8个原子权重，故总和为1颗原子；  
而6个面心上每个原子占了1/2个原子权重，故总和为3颗原子，习惯上我们会采用这样的原则来描述unit cell 中的原子总数

### 4.atomic position

由于周期性的特性，在晶体结构中原子的位置可以用一个**平移向量 r**来表示

$$\vec{r} = r_a \vec{a} + r_b \vec{b} + r_c \vec{c}$$

$$r_a, r_b, r_c \in [0,1]$$

## 晶体结构数据库 (ICSD)

首先开启浏览器, 网址列输入<http://www.nchc.gov.tw> (国家高速网络计算中心)

在首页选择语系(以中文为例)然后进入

点选左方选单: 软件与数据库服务

在左边的选单中连接到 化学数据库与应用程序

在这里可以申请一个帐号, 申请完后便可以直接登录进去

这里我们看到 ICSD, 点选进入

在新出现的窗口中, 点选 [login or use th demo](#) 进入查询选单

则以后将可以依照您的需求(填入不同字段)查询所需要之晶体结构, 也可以按下

Help 将有详细介绍

举个例子说明之: 现在欲收搜寻含有 Cs, Ge, Cl 三个元素的结构

首先, 在 Elements 内输入Cs Ge Cl, 由于欲得的结构希望此三元素皆包含在内, 故在Ele.Count内输入3

(若只希望此结构有其中任两个即可则输入2.....以此类推.) 输入完毕按下"Go"开始查询, 将得到一详细的晶体结构, 根据此网页结构在Cerius2上建立model了

分子:

再度打开一个3d对象的工作窗口，这次要做一个 CH<sub>3</sub>OH。

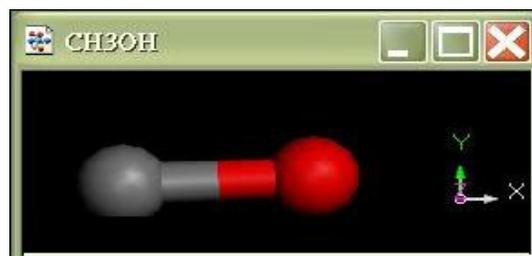
先做一个 CO 的分子。

再度选上方的快捷按钮，按Sketch Atom右边的元素列表，先画一个碳，再选择氧原子并与碳连接。

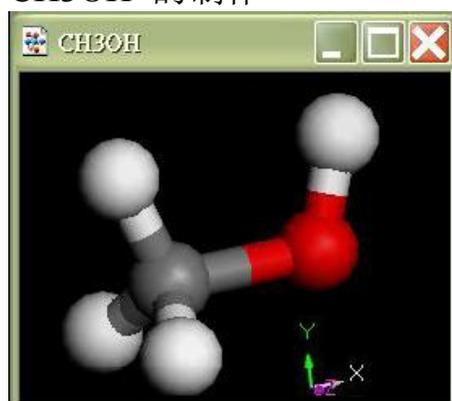
回到3D对象工作窗口，选取所有原子，按下

Adjust Hydrogen，会自动补上氢原子。按下旁边的Clean，这会

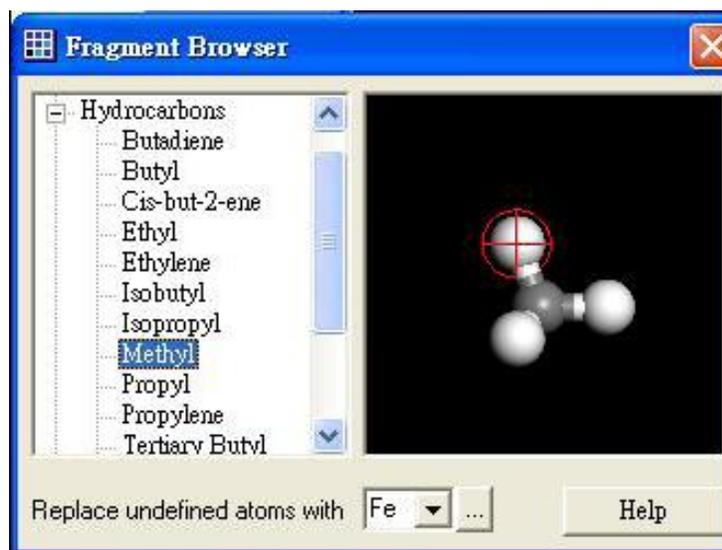
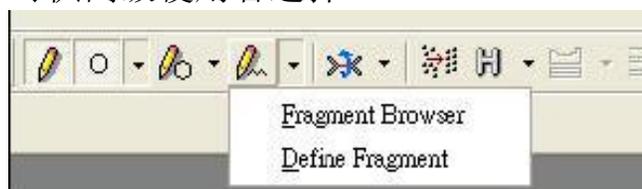
自动将分子调整成适当的样子。回到3D对象的工作窗口，再选取所有的原子，然后按下Adjust Hydrogen，会自动补上氢原子。会看到如下的图，这样就完成了CH<sub>3</sub>OH 的制作



按下旁边的Clean，会自动将分子调整成适当的样子

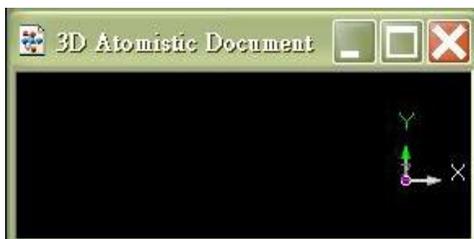


另外就是在 Fragment Browser 快捷按钮中，提供了许多预先做好的官能基，可供高级使用者选择

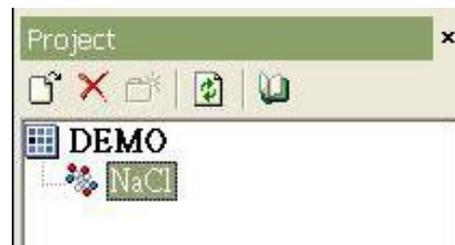


晶体:

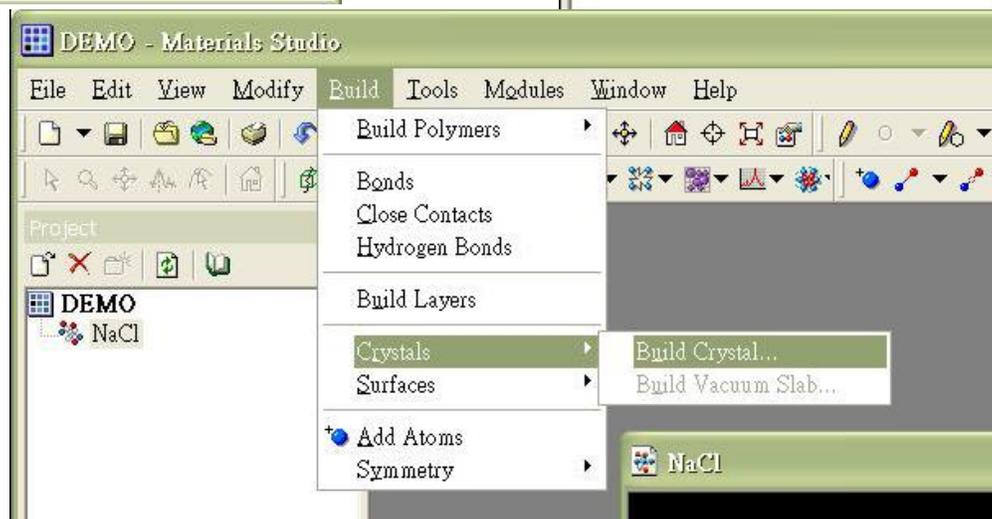
现在做NaCl的model。先开启一个3D对象窗口



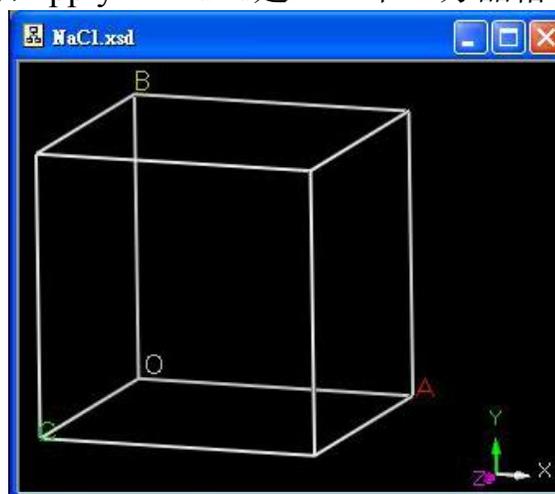
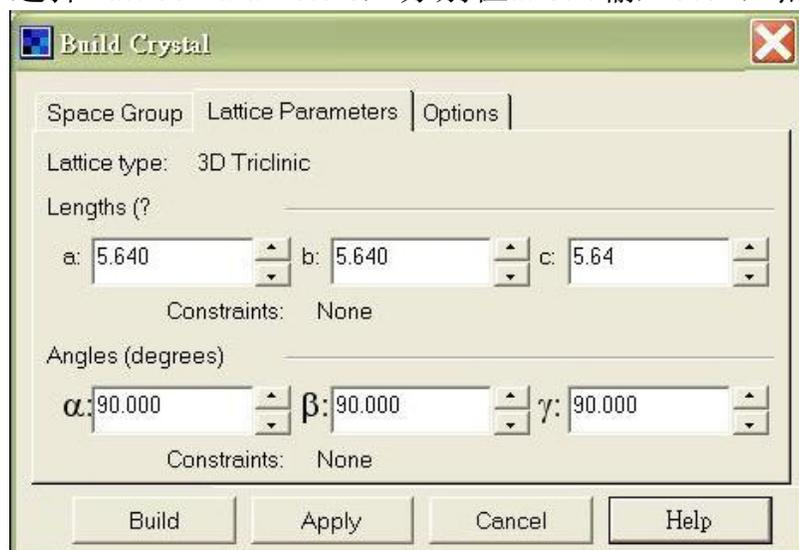
在左边project explorer栏重命名为NaCl



选取上方窗口 Build --> Crystals --> Build Crystal...



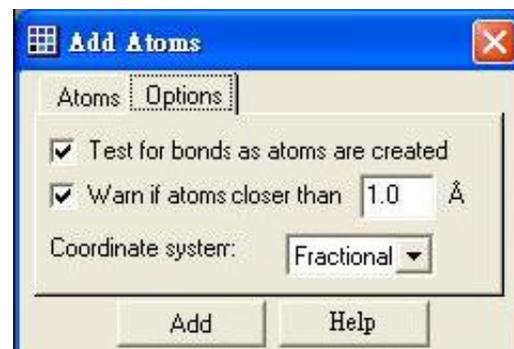
选择Lattice Parameters, 分别在a: b: c输入5.64, 然后Apply--> Build建立一个立方晶格



选取上方的快捷按钮 Add Atoms

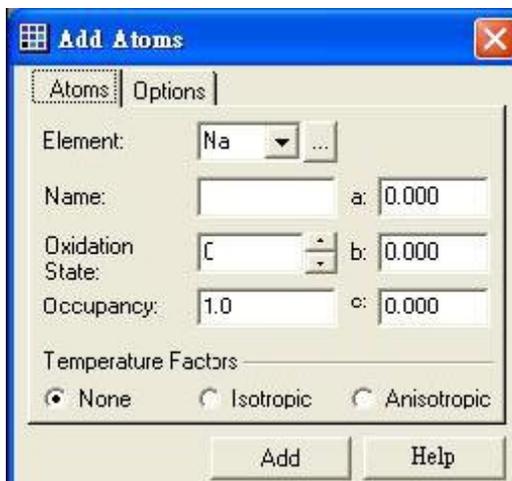


到Options 选项, 在Coordinate system中选择Fractional

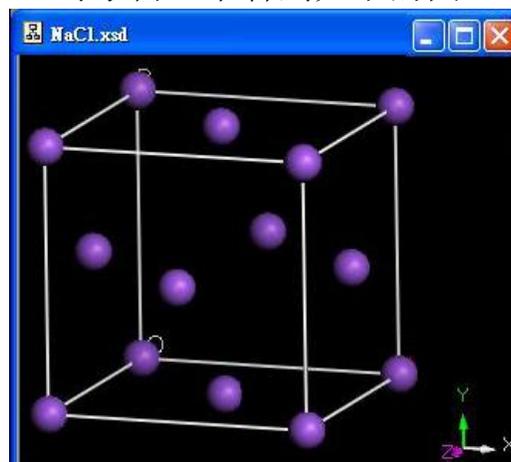


回Atoms选项, 在Element输入Na, a: b: c: 皆为0, 按下Add, 如此依序输入下列原子

a: b: c:  
0 0 0  
0 0.5 0.5  
0.5 0 0.5  
0.5 0.5 0

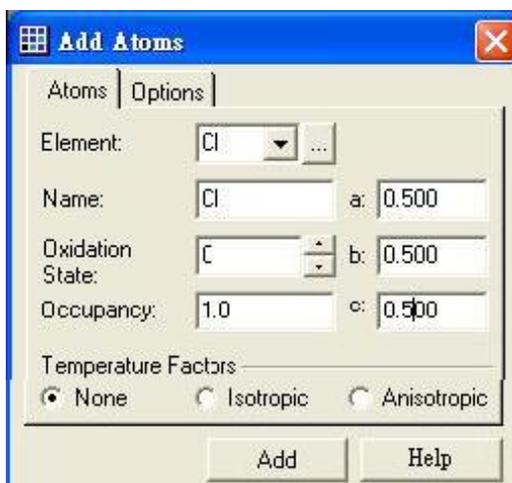


3D对象窗口中看到如下的图

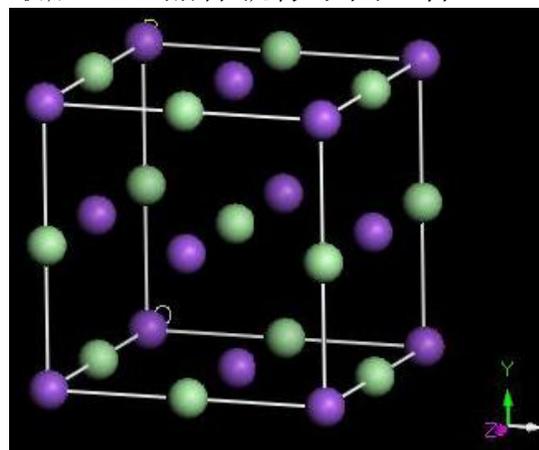


再继续加入Cl原子, 也是依序输入下列原子

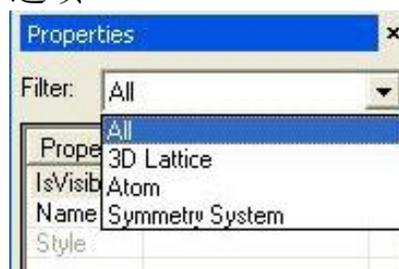
a: b: c:  
0 0 0.5  
0 0.5 0  
0.5 0 0  
0.5 0.5 0.5



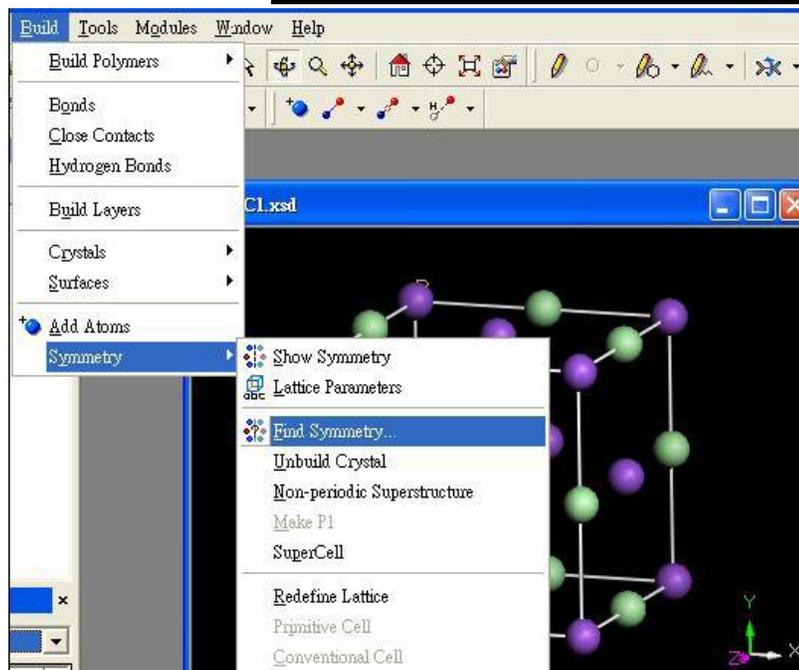
最后NaCl晶体就像下图一样



然后在左边的 Properties explorer 中的 Filter 选择 Symmetry System 选项



然后在上面的窗口中 Build --> Symmetry --> Find Symmetry...



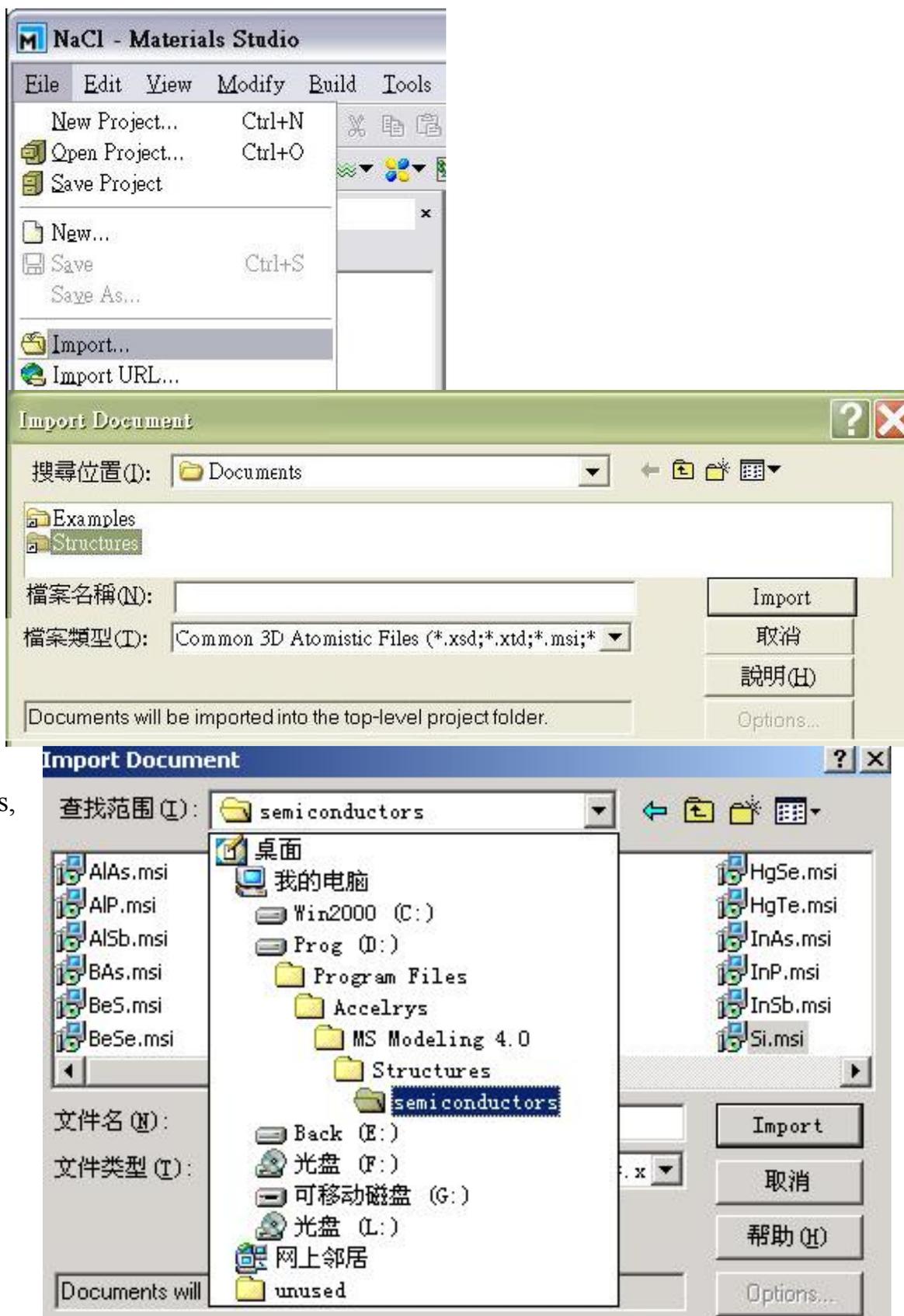
按下 Find Symmetry 选项, 便可看到已找到的 NaCl 晶体的对称性为 FM-3M

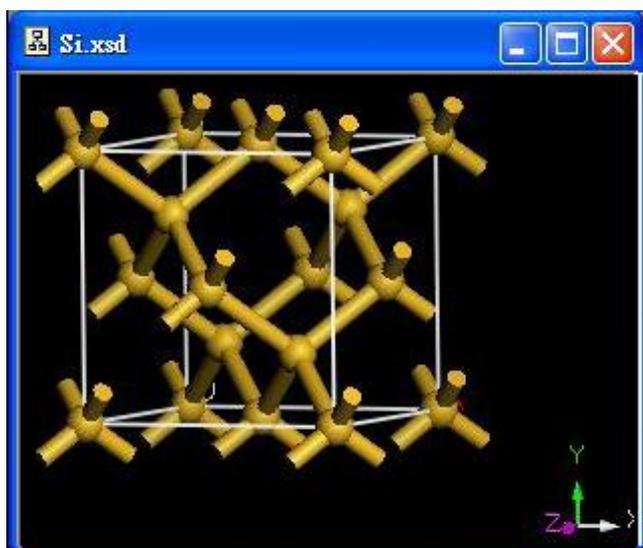
表面:

现在制作一个Si表面  
可以通过  
file=>import  
打开来

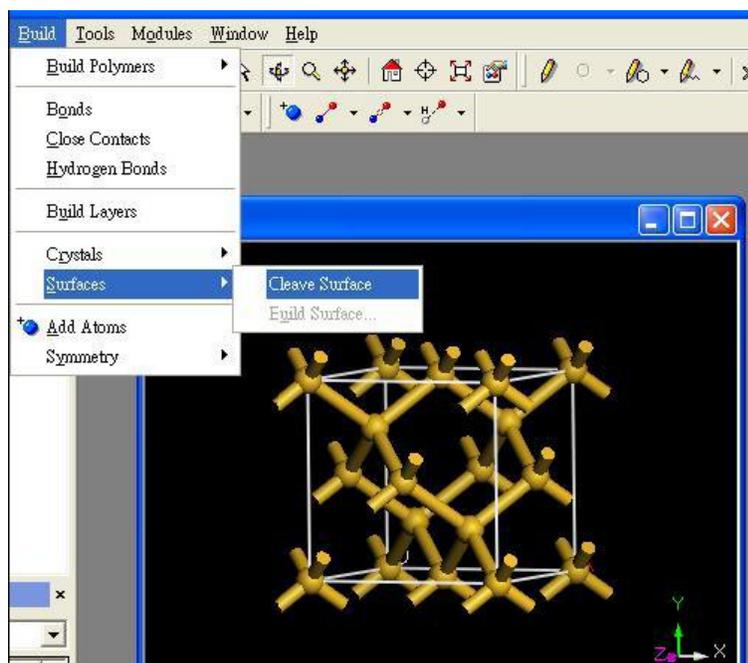
进入  
structure有  
内建的分  
类, 然后里  
面有选单

选择  
semiconductors,  
并选择Si



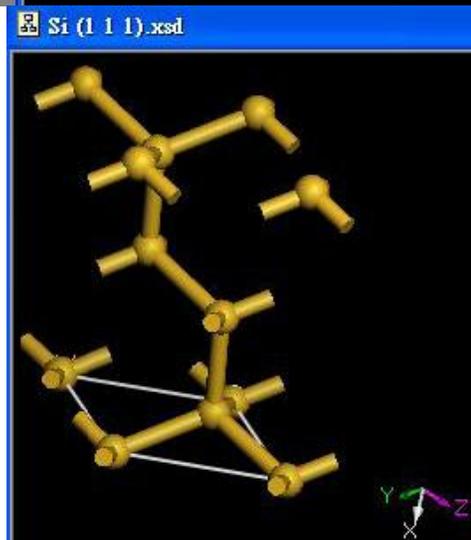


然后在上面的窗口中 Build --> Surfaces --> Cleave Surface...



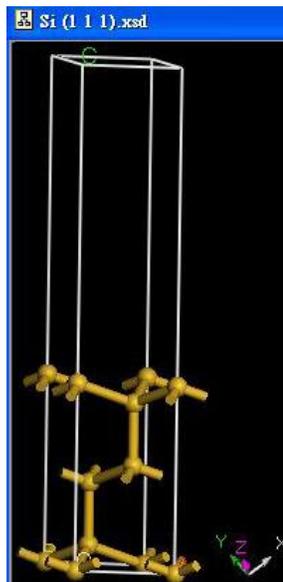
在Cleave plane中输入111，所要的晶体表面方向，在Depth中输入3.0，按下Cleave

可看到如下图形

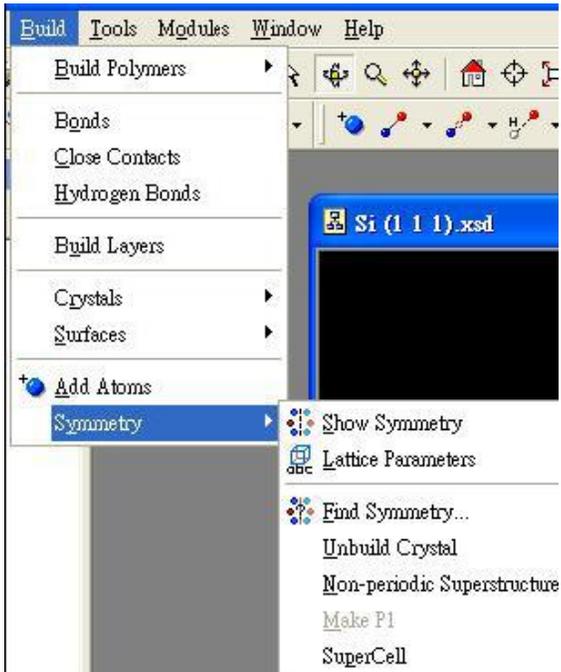


在上面的窗口中Build --> Crystals-->Build Vacuum Slab，输入真空层长度，这里我们输入12，按下Build

可看到如下图形



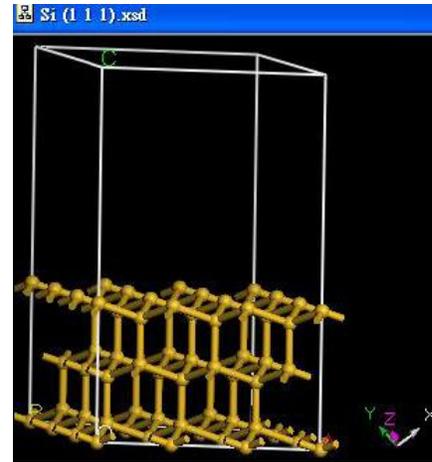
在上面窗口中  
Build-->Symmetry-->SuperCell



这是输入你所要的晶体表面大小, 这里我们使用 3x3 的表面, 厚度为1层

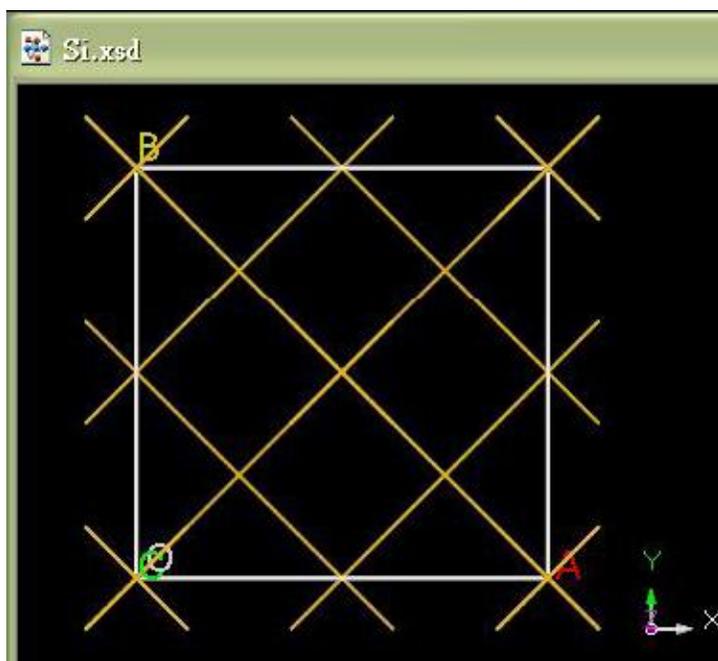


可得到如下图形, 如此可做出一个 Si 的表面

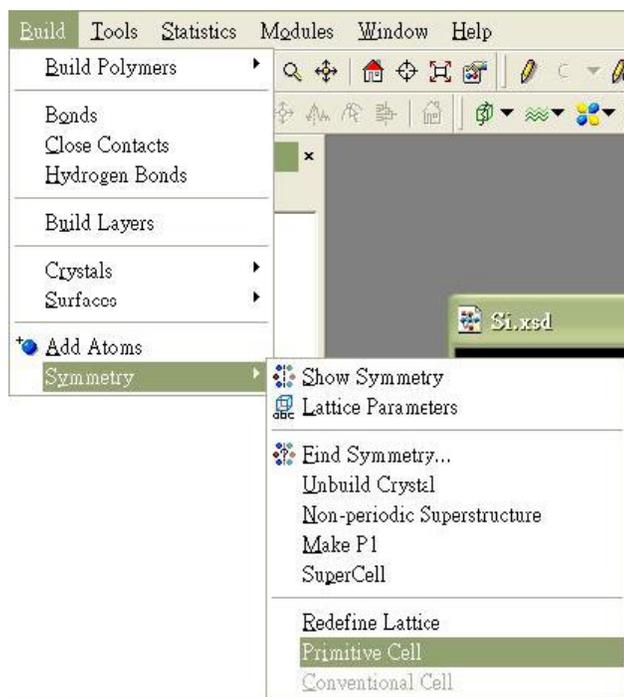


### 第三部分 接口之标准 3D 功能

这节我们要介绍接口之标准 3D 功能，我们将以 Si 来做为示范的材料新建一个工程，直接 Import Si 这个结构进来。

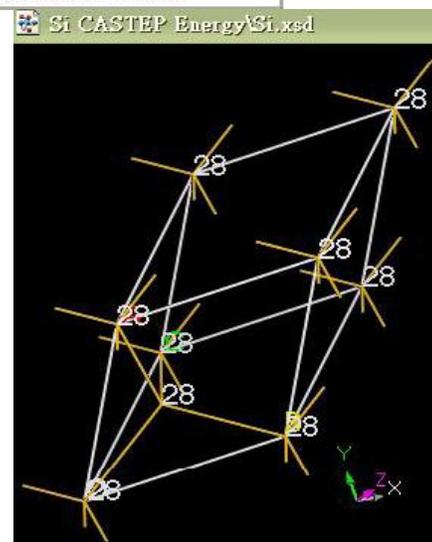
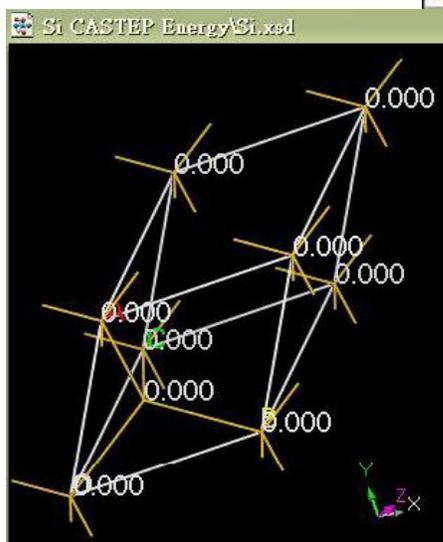
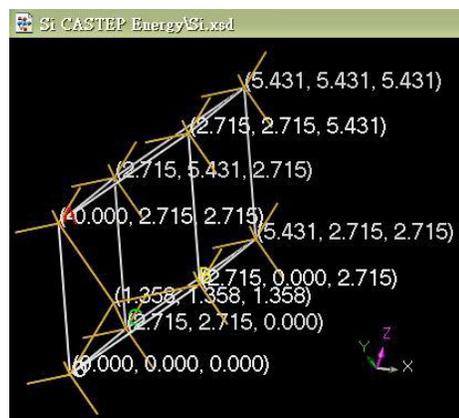


先将 cell  
转成  
primitive  
cell，以  
节省计算  
时间



然后直接进行 CASTEP 计算，这里先不做任何设定，直接以默认值来算。算完后，可以在 3D model 窗口中按下右键，会出现如下选项：

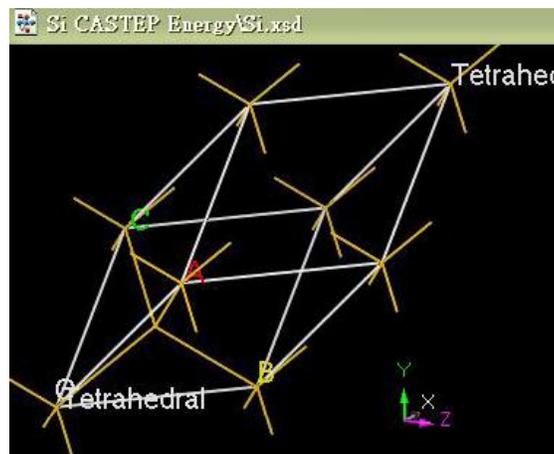
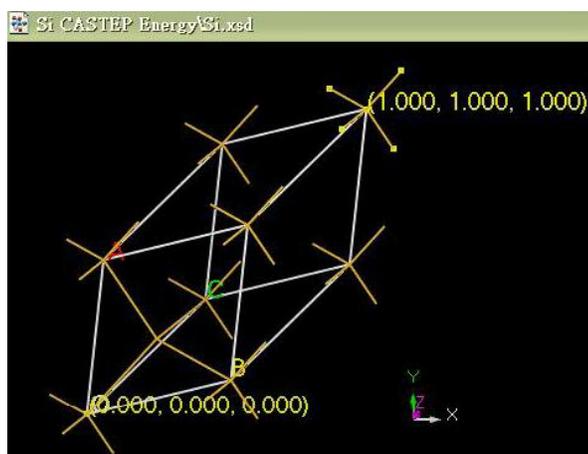
先选择 Label，这个选项的细部功能有很多，我们可以为我们的模型中的原子，其各种相关数值，如电量、质量、原子名称、坐标.....  
有许多的项目可以选择：



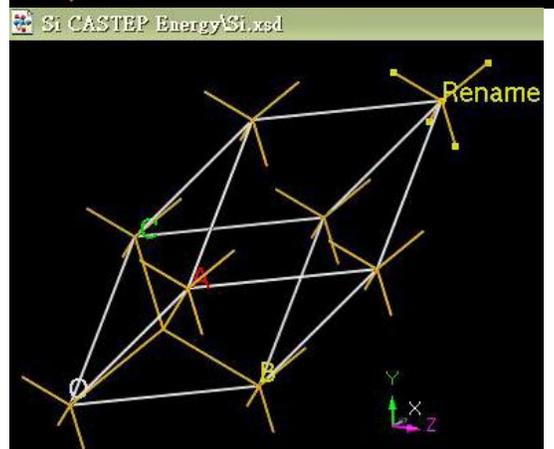
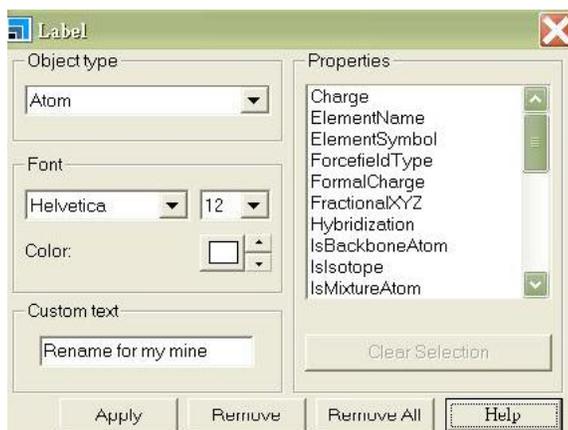
而且，除了全部的原子都可显示外，也可选取单颗或某几颗原子来显示。方法是先选择快捷工具栏上的选取键



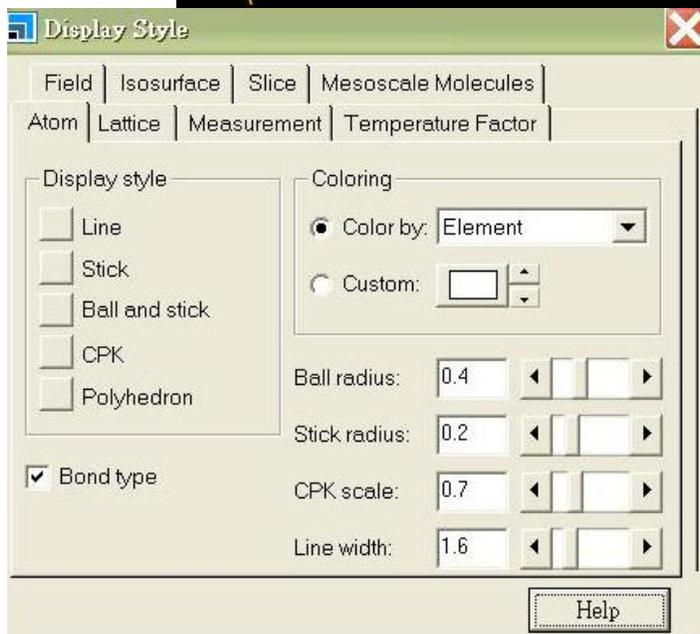
然后按住 Ctrl 键,并用鼠标选取想显示的原子,再用相同的方式来显示 Label



上图这选项可以自定义名称,标出想要的名称。如下设定其它项目也是相同原理

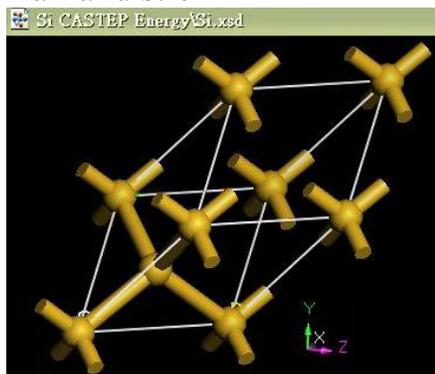


Display Style 的应用:  
在 3D model 窗口中按下右键,选择 Display Style 选项

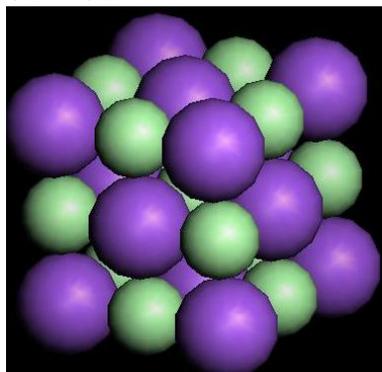


选择Atom选单, 秀出想显示原子或是键的方式, 这选项和所用机器显示性能有关, 要是使用机器性能不好, 可选择不要太多贴图的显示方式, 这里选了Ball and stick显示方式。然后右边的Ball radius可以控制显示原子的半径大小, Stick radius则是控制键的粗细

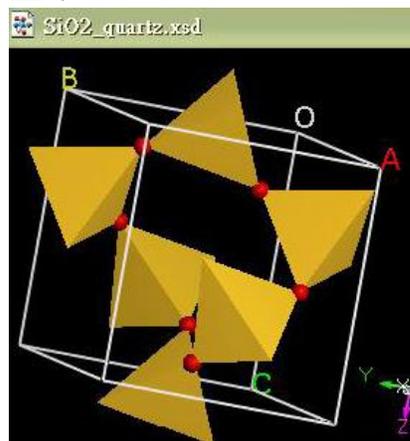
## Ball and stick



NaCl: CPK显示。CPK scale 控制原子大小, Line width: 控制键的粗细



SiO<sub>2</sub>\_quartz的Polyhedron 显示

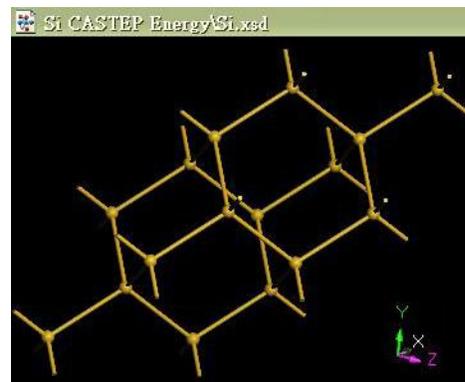
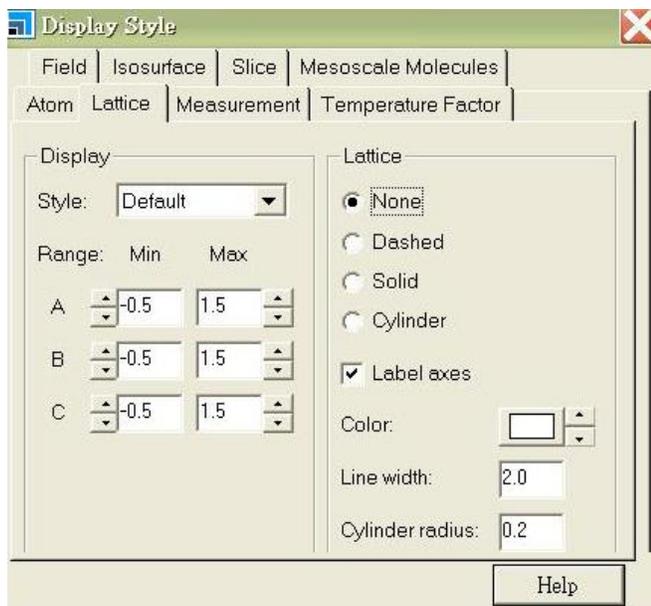


这些不同显示方式可更容易了解不同晶体的特性, 藉此了解这些结构。另外, Bond type选项可显示苯环等有  $\pi$  键的结构。也可自订原子显示颜色。

## Lattice 卷标选单

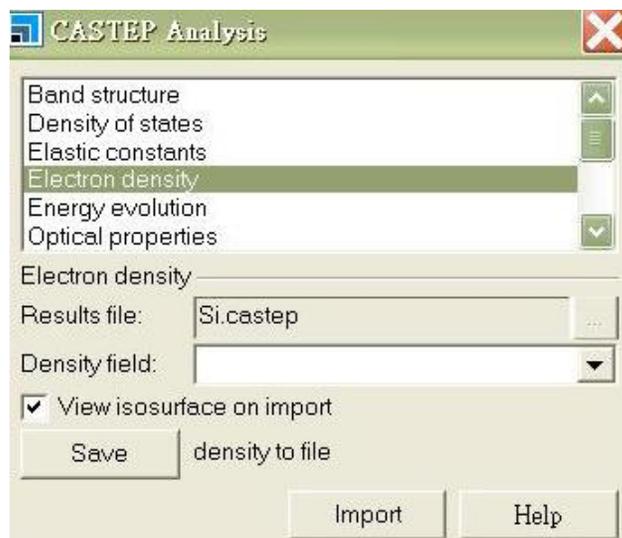
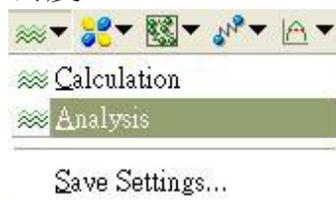
左边有各Display Range, 这是可以将我们的结构显示范围变大的功能, 这是在 Cerius2中所没有的功能, 这里要注意的是, 他只是将显示范围变大, 和 supercell 并不相同。这功能在观看范围窄小的 primitive cell 更是有极大的帮助。

将Min调成 -0.5, Max 调成1.5(可以非整数), 并将复杂的 Lattice关掉(选择 None), 画面会变成下图。左边的 Lattice可以选Lattice的呈现方式及颜色。



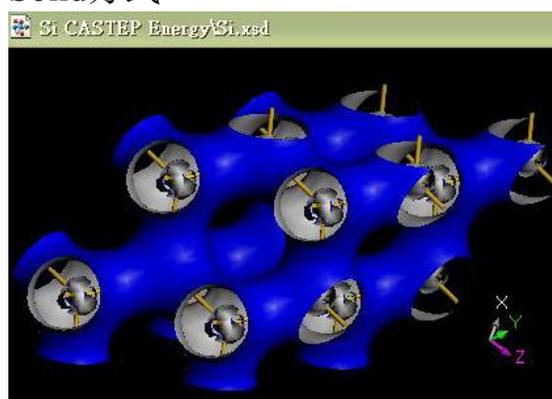
## Isosurface

将CASTEP Analysis功能打开，直接分析电荷密度。

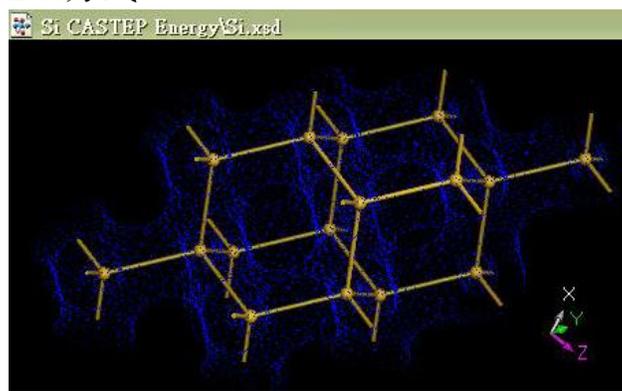


右键点击，选display style-->iso surface--> display style, 选择显示方式

### Solid方式



### Dot方式



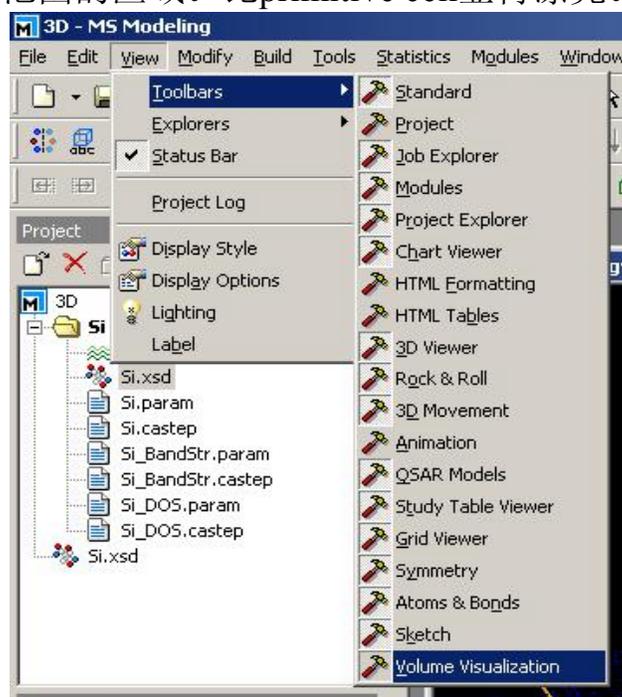
由于将整个Lattice range放大了，呈现出的是大范围的区域。比primitive cell显得漂亮。按下

Volumetric Selection 这个快捷图标，便可以将已加载的的组件显现出来。

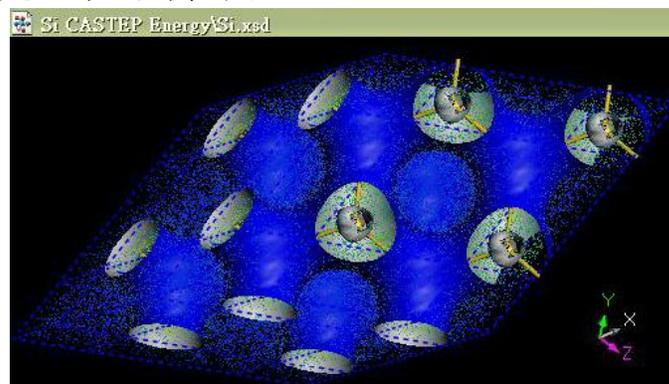
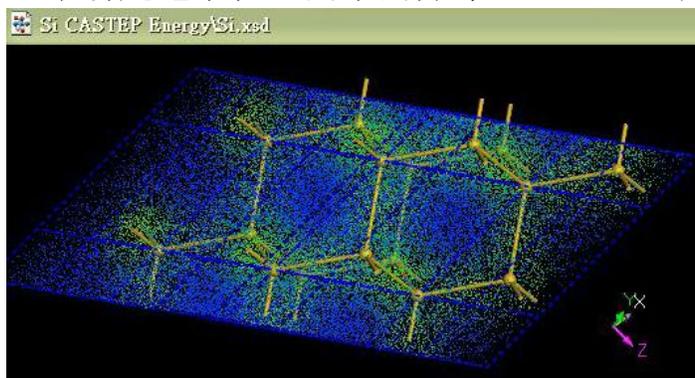


如果在快捷方式上没有这个图标，需要手工将其显示出来，选中：

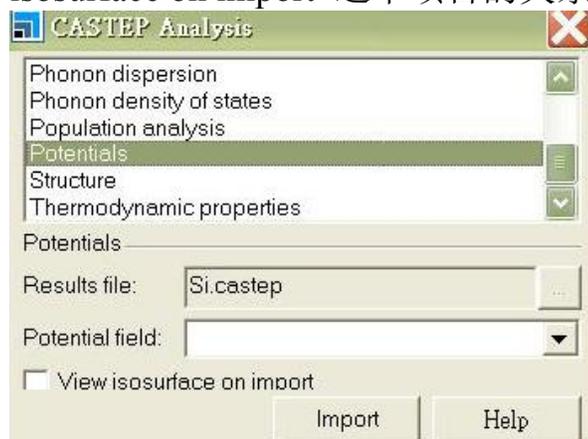
View—Toolbars—Volume Visualization



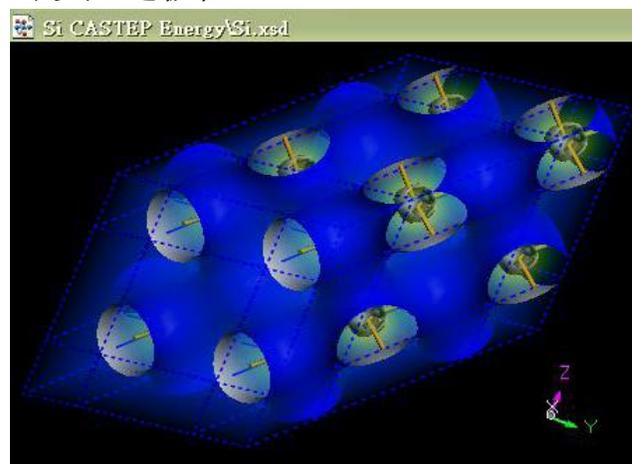
将Isosurface项目勾选取消就可以让它隐藏不显示，若想真的从3D\_model中完全删去，则只要将 Isosurface显现出来，然后在画面中选取它，按下Delete即可。在 Volumetric Selection中，也可选择显示total electron density，预设是会将场显现出来。这个场是电子在空间中的分布，Isosurface则是显示出等位面。



Analysis项目中，选择Potentials项目，并且不要勾选View isosurface on import，然后Import进来，这时看起来并不会发生任何改变，那是因为我们先不勾选 View isosurface on import 这个项目的关系。



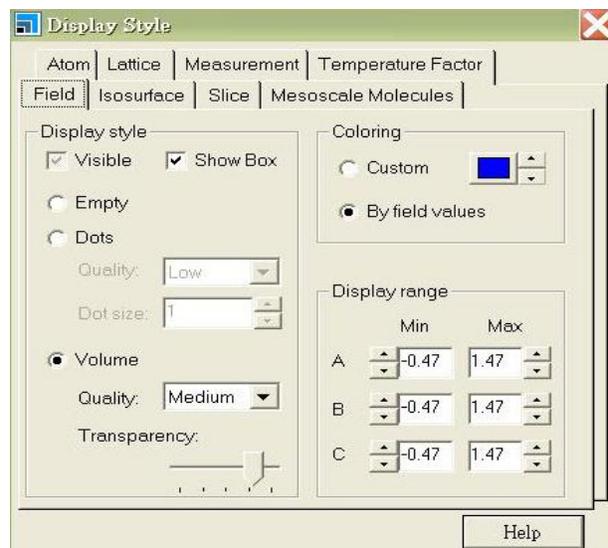
在Volumetric Selection窗口中看到新加载的 Poenttial，将它勾选起来，这时看到的是等电位密度中做出电位高低的贴图，这可以知道极性。



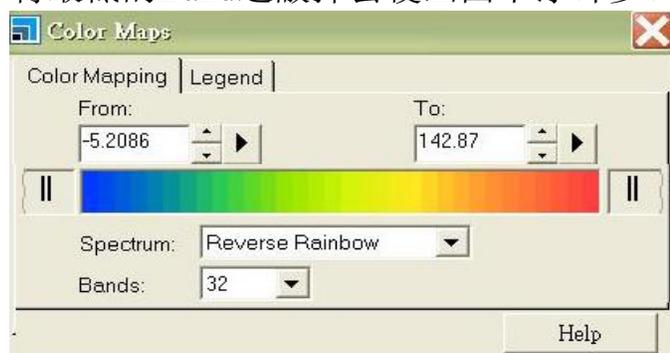
这张图还不是相当清楚，可以在Display Style 中做些修改。

将Field的Show Box项先勾除，让画面变得较简单。这选单中还可让我们决定场要如何表现，用点(Dots)或是用Volume；Volume还可选择要求的精细度还有透明度(Transparency)，颜色也可自订，这里因为之前的Lattice range的设定关系，这里的range也已经跟着改变了。

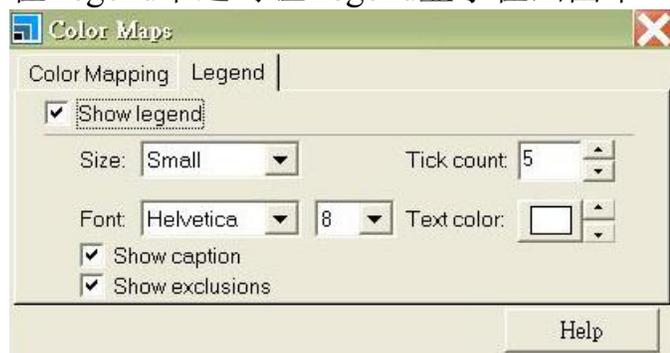
按下 Color Maps



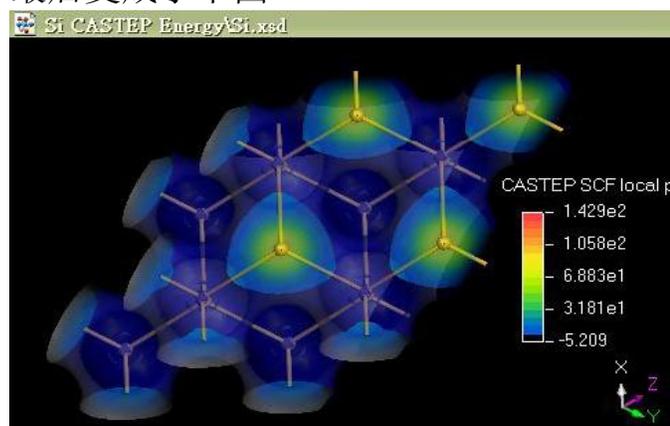
将电位以颜色来区别其高低(Legend的光谱颜色---Spectrum选项也有不少可以选择),将最低的Band遮蔽掉会使画面干净许多。Band的数目选的越多,其范围就越细。



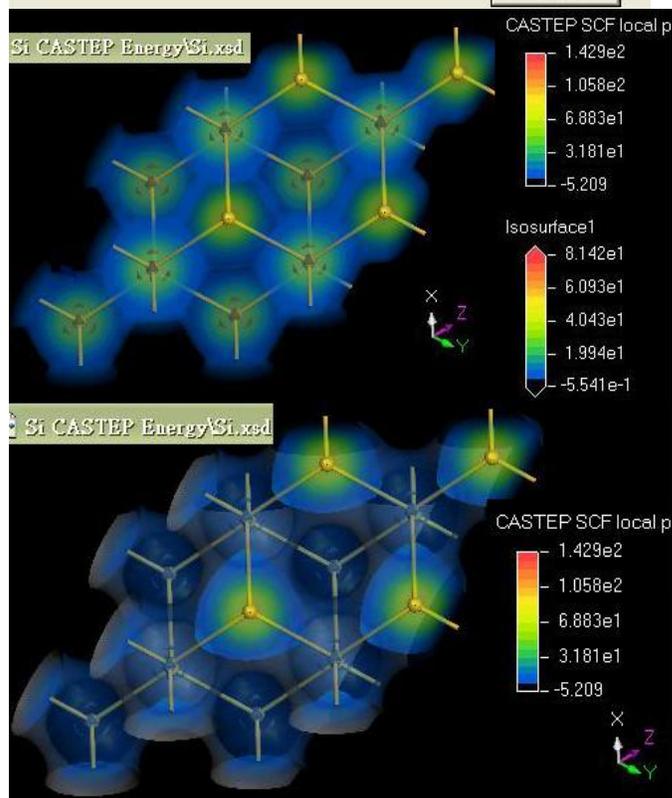
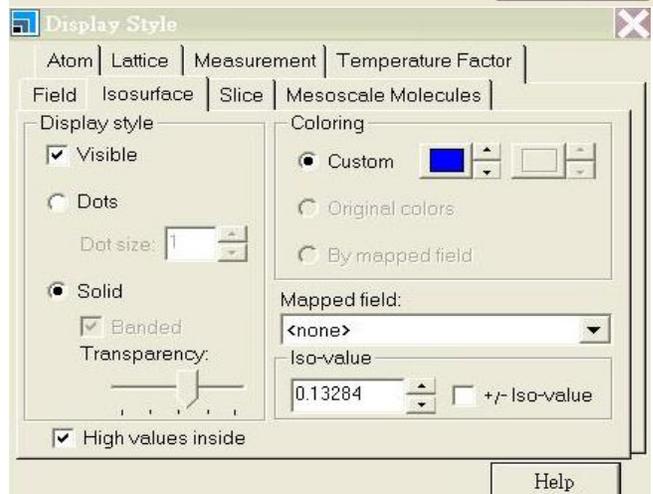
在Legend中还可让Legend显示在画面中



进入Display Style的Isosurface调整,将透明度调高,可以透过isosurface看到potential,并将isosurface值调到较佳最后变成了下图

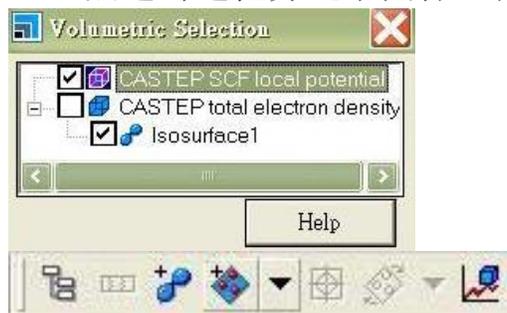


Isosurface选项中可将右边的Mapped field 开出

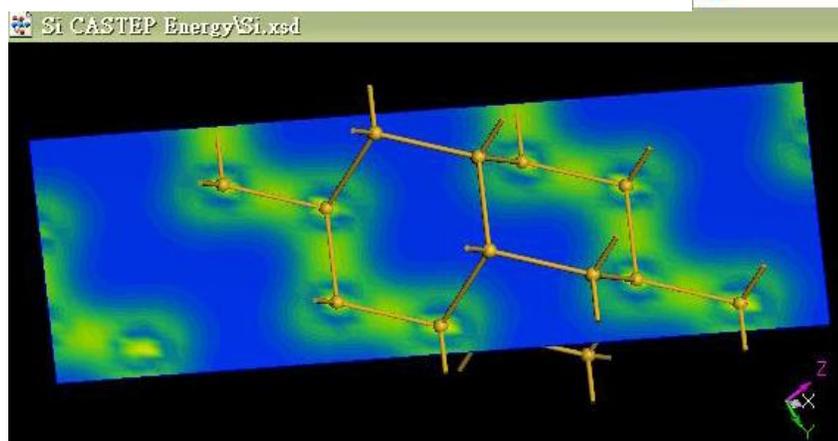
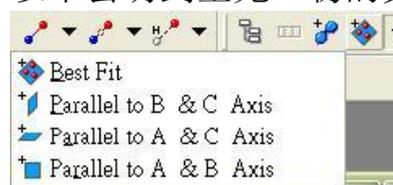


## Slice

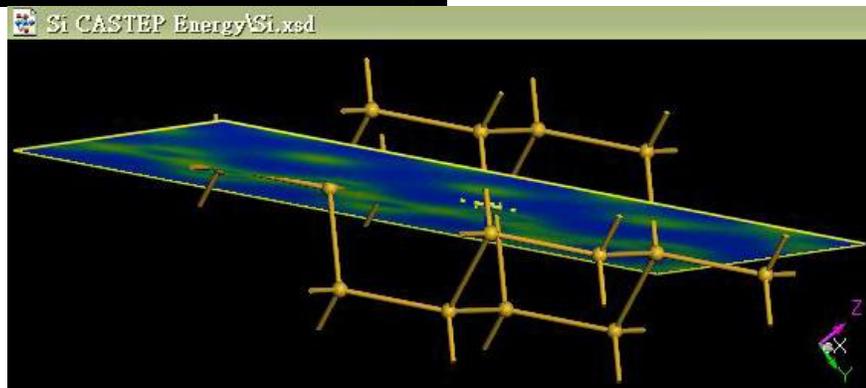
删除potential: 选择Volumetric Selection窗口, 点选勾选框旁边小图标, 再按Delete



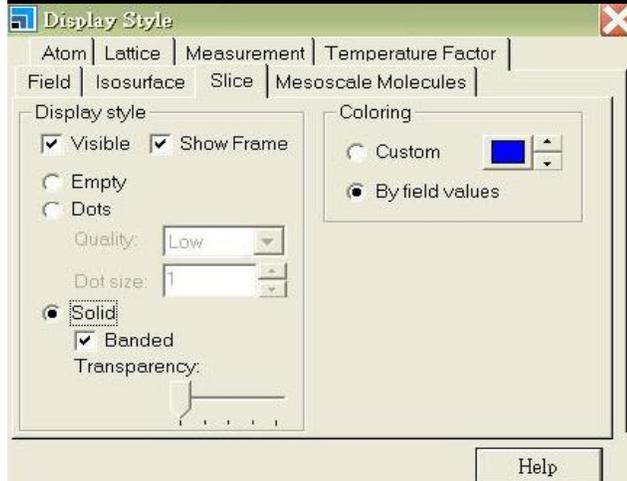
再将Isosurface关掉。在快捷图标中选择Creat Slice, 预设是Best Fit, 在右边的箭头中还可选其它切割方向, Best Fit所选的切割面是通过电荷密度最强的地方, 所以不会切到空无一物的真空层;



决定切哪个面: 按住Shift然后再按鼠标右键, 画面中箭头会变成手的图标, 此时就可以任意转动这个切割面, 若是 Shift +中键, 则是将切割面平行移动。



在 Display Style 的 Slice 中, 也是有细部的调整可以使用, 像是 Slice 的呈现方式或是透明度等等。



## 第四部分 密度泛函理论的方法与应用— CASTEP 计算

### 使用计算机仿真来进行材料设计

优点：（一）不受实验条件的限制、（二）简化研究的变因

缺点：必须使用足够精确的物理定律

因此，目前计算机仿真的材料设计走向两个趋势：

- （一）采取微观尺度（因为物质由原子构成）、
- （二）使用量子力学（才能正确描述电子行为以及由其所决定的机械、传输、光学、磁学等性质）也就是说，原子之间的作用力以及材料所表现的物性，我们都希望能（不借助实验结果）透过第一原理方法来达到。

### 密度泛函理论与单一粒子薛丁格方程式

一个稳定态（与时间无关）的单一粒子薛丁格方程式可表示为一个本征值问题（忽略动能项的 $\hbar/2m$ ），

$$H \Psi(r) = E \Psi(r)$$

$$[-\nabla^2 + V] \Psi(r) = E \Psi(r)$$

多体量子系统（如双电子的薛丁格方程式）：

$$(-\nabla_1^2 - \nabla_2^2 + V(r_1, r_2)) \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2)$$

在普遍的状况下， $V(r_1, r_2)$  里的  $r_1, r_2$  是无法分离变量的，因此，即便简单如双电子的薛丁格方程式就已经没有解析解了。而任何的计算材料的量子力学问题，都需要处理大量数目的电子。

### 密度泛函理论（Density Functional Theory: DFT）

量子力学告诉我们只要知道总波函数便可决定系统总能量 $E[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)]$ ，而Hohenberg及Kohn则证明多体系统基态两个重要性质，构成所谓Hohenberg-Kohn定理。它有两个主要陈述，如下：

首先（陈述一），基态的总能量可以写成是电荷密度的泛函，也就是说，存在

$$E_{G.S.}[\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)] \rightarrow E_{G.S.}[\rho(r)]$$

这样的对应关系。如此当然大大地简化了求基态总能量问题的自由度。

其次（陈述二），若将不是基态的电荷密度  $\rho(r)$  代入，一定会导致

$$E_{G.S.}[\rho(r)] \geq E_{G.S.}[\rho_{G.S.}(r)]$$

也就是说，该总能的电荷密度泛函 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 满足变分学原理。

利用上述性质，我们会想利用各种方法猜测 $\rho(r)$ 并代入 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 求值，只要一直试到产生最低的能量，则该能量保证是基态的总能量，且该电荷分布保证是基态的电荷密度分布。

在此要提醒大家，即使只是获得基态，都已经足以预测很多性质了。例如，分

子的键长，振动频率，固体的晶胞边长、弹性系数张量，甚至是化学键的断裂或是生成，对电子而言都是基态的性质。因此，能预测系统的基态是非常有用的。

天下没有白吃的午餐，密度泛函理论（或说H-K理论）只证明了 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 存在，却并未给出明确的形式或公式。我们因此只能写下 $E_{G.S.}[\rho(r)]$ 的近似，在将之分开成动能与位能两个部分 $E_{G.S.}[\rho(r)] = T_{G.S.}[\rho(r)] + U_{G.S.}[\rho(r)]$ 的情况下，其中由总电荷密度 $\rho(r)$ 要得到位能 $U_{G.S.}[\rho(r)]$ 比较容易，库伦定律告诉我们一个电荷分布在空间中会建立怎么样的静电位势；然而同样给定电荷分布在空间间的函数，却没有物理定律能精确告诉我们基态的总动能 $T_{G.S.}[\rho(r)]$ 。其实，物理学家在更早就已经试图近似这一项，像汤玛士—费米模型，其动能泛函 $T[\rho]$ 使用自由电子气的 $k_F = (2/3) \rho^{1/3}$ ，再透过 $k_F^2$ 来获得一个粗糙的动能值。如此，总算是有一个明确的泛函可以把 $\rho(r)$ 代进去求值。然而，它对材料物性的预测上并不理想。

## Kohn-Sham 方法

### (I: 动能泛函与 Kohn-Sham 轨域)

一个多电子系统的基态总能泛函，原可以看成由以下三项泛函所构成： $\rho$

$$E[\rho] = T_m[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ext}[\rho]$$

其中  $T_m[\rho]$  是动能，相当于  $\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) | 1/2 \sum_i \nabla_i^2 | \Psi(r_1, r_2, \dots) \rangle$

其密度泛函的形式是未知； $E_{ee}[\rho]$ 是电子对电子交互作用能，相当于

$$\langle \Psi(r_1, r_2, \dots) | \sum_{ij} 1/|r_i - r_j| | \Psi(r_1, r_2, \dots) \rangle$$

故其密度泛函的形式也是未知；至于而  $E_{ext}[\rho]$  则是外界施加之位势此粒子密度分布所获得之能量，相当于  $\int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r$ ，其中  $V_{ext}(r)$  依个别问题而给定，故此泛函之形式为已知。

Kohn与 Sham 针对  $T_m[\rho]$  与  $E_{ee}[\rho]$  里，物理学家已经知道有公式可描述的效应部分，抽离出了各粒子在独自运动时的总动能  $T_s[\rho]$ ，以及古典静电分布的库伦位能  $E_H[\rho]$ ，至于  $T_m[\rho]$  与  $E_{ee}[\rho]$  剩下的部分，则合并在一起称为交换相干能  $E_{xc}[\rho]$ 。

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho]$$

如此一来，除了 $E_{xc}[\rho]$ 之外，各泛函项就都有明确公式可用了，其中 $T_s[\rho]$ 的部分是

$$T_s[\rho] = 1/2 \sum_i \int \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) d^3r$$

其中  $\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2$  并必须满足归一化条件

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_i \int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) d^3r$$

注意这里所写出的 $\Psi_i(r)$ 是单独粒子的波函数，不是先前所定义的系统总波函数 $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ ，这些 $\Psi_i(r)$ 又被称作是Kohn-Sham 轨域。H-K定理放弃使用总波函数作自变量来使总能泛函简化，但K-S方法为了求得较精确的动能又引入单粒子波函数于动能泛函中（毕竟用费米动量来近似动能误差太大了），可说是一种以退为进的策略。

## (II: 交换相干能的局域密度近似)

另外，古典静电位能  $E_H[\rho]$  的部分则是：

$$E_H[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}) / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} = \int V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

其中  $V_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| d^3\mathbf{r}'$ ，称作 Hartree energy，是我们熟悉的静电库伦位势。

最简单的则是外加位势影响下的位能，其电荷密度的泛函可写为

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

最后，即便不知道公式的情况下，我们一样可以定义类似位势的  $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$

(exchange-correlation energy per particle)，如下：

$$E_{\text{xc}}[\rho] \equiv \int \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

在此  $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  仍是未知的，Kohn-Sham 方法里的第二大重点，就是针对交换相干效应加以近似，

$$\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \text{ (未知)} \sim \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \text{ (近似)}$$

## 从泛函（函数的函数）近似成普通的函数

这相当于在讲，原本需要知道整个  $\rho(\mathbf{r})$  函数分布才知道空间中各点的  $\epsilon_{\text{xc}}$  大小，现在近似成只要给定位置  $\mathbf{r}_0$ ，代入  $\rho(\mathbf{r})$  得到该位置的  $\rho_0$ ，就可以得到该位置的  $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$  值。也就是说， $\epsilon_{\text{xc}}$  大小只跟那个位置的电荷密度大小有关，因此被叫作是局域密度近似 (Local Density Approximation)，简称 LDA。

大家可能会想到，既然  $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  是未知，那  $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))$  一样也是未知，此一问题的解决，是透过（以量子蒙地卡罗方法）计算各种不同密度  $\rho$  之下的均匀电子气体的基态总能，即前述之  $E[\rho(\mathbf{r})]$ （均匀电子气体的基态电荷分布也是均匀的，故  $\rho$  是常数函数）。得  $E[\rho]$  之后，减去可由密度求得之  $T_s[\rho]$ 、 $E_H[\rho]$ 、及  $E_{\text{ext}}[\rho]$ ，剩下的即是  $E_{\text{xc}}[\rho]$ 。如此，不同常数  $\rho$  值所对应之  $E_{\text{xc}}[\rho]$  于是建立，好象是查表的动作，实用上则是拟合成一个参数式。这样一来，总能泛函的每一项就都有明确的公式，我们就可以针对不同  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  来猜  $\rho(\mathbf{r})$  求极小（基态）了。

## (III: 泛函微分求根及 Kohn-Sham 方程式)

现在，我们要问什么样的  $\rho(\mathbf{r})$ （也就是说  $\{\Psi_i(\mathbf{r}), i=1,2,\dots,N\}$ ）会使  $E[\rho(\mathbf{r})]$  最小（则  $\rho(\mathbf{r})$  就是基态的电荷分布，且  $E[\rho(\mathbf{r})]$  就会是基态能量）。随便乱猜不见得能得到最小，地毯式搜索也难保没有遗珠之憾。回想在数学上想知道什么样的  $x$  值会让函数  $f(x)$  最小时，最方便的方法就是体认到函数在其极值时其斜率为零（当然我们谈的必须是平滑函数）。我们会将其一阶导数  $f'(x)$  令为零来求解  $x$ 。

在此我们要针对总能泛函找极小，用的也是令斜率为零求解的策略，只不过泛函求导数比一般函数求导数稍微复杂一点，其实基本的原理是一样的。泛函微分的公式及证明可见于一般泛函微积分或是物理数学中的变分学章节，在此我们会用到的形式恰好是最简单的形式，可同“去掉积分，函数少一个”口诀来套用。

针对 $E[\rho(r)]$ 中的各项，对 $\Psi_i^*(r)$ 变分的结果如下： $(\Psi_i(r))$ 是复数值函数，相当于 $a(r) + b(r)i$ ，有两个自由度，因此也可以方便地把 $\Psi_i^*(r)$ 与 $\Psi_i(r)$ 看成是两个独立函数）

$$\delta T_s[\rho] / \delta \Psi_i^*(r) = 1/2 \nabla^2 \Psi_i(r)$$

$$\delta E_H[\rho] / \delta \Psi_i^*(r) = V_H(r) \Psi_i(r)$$

$$\delta E_{\text{ext}}[\rho] / \delta \Psi_i^*(r) = V_{\text{ext}}(r) \Psi_i(r)$$

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \Psi_i^*(r) = \{ \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \rho \} \{ \delta \rho / \delta \Psi_i^*(r) \} \equiv V_{\text{xc}}(r) \Psi_i(r)$$

其实，总能找极小的问题相当于是有约制条件（constraint）下的极小化问题，因此必须记得把约制条件的部分以Lagrange Multiplier的方式引入（回忆做力学习题时，自由落体与沿斜面下滑之物体两种状况其求作用量之最小时的作法不同）。在此问题中约制条件是什么呢？就是波函数的归一化条件

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_i \int \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) d^3r$$

因此，在用上了Lagrange Multiplier  $\lambda$  的情况下：

$$\delta \lambda N / \delta \Psi_i^*(r) = \lambda \Psi_i(r)$$

综合上式各项，令斜率等于零，并将  $\lambda = -E_i$ ，则得

$$\begin{aligned} [H - E_i] \Psi_i &= [1/2 \nabla^2 + V_H + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}} - E_i] \Psi_i \\ &= [1/2 \nabla^2 + \int \rho(r') / |r' - r| d^3r' + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}} - E_i] \Psi_i = 0 \end{aligned}$$

这是一个微分方程式型的本征值问题，可求解各个 $E_i$ 及 $\Psi_i$ 。通常在数值求解量子力学问题的场合，是用有限个正交基底函数展开波函数 $\Psi_i$ （展开之系数向量为 $\psi_i$ ），把原式化为一个矩阵方程式问题，即

$$[H] \psi_i = E_i \psi_i$$

别忘了在  $[H]$  之中有好几种位势都是  $\rho$  的函数，在一开始尚未知道各 $\Psi_i$  时，正确的 $\rho$  也是无从得知，必须先猜一组 $\Psi_i$

(1) 先来获得  $\rho(1)$ ，解出  $\Psi_i$

(2) 后再再获得  $\rho(2)$ ，一直做到 $\rho(n) = \rho(n+1)$ 为止，这叫作自洽场（Self Consistent Field : SCF）计算。正因为一开始 $\rho$ （也就是说 $[H]$ ）不一定是对的，因此最好避免在这种情况下进行运算代价较高的矩阵对角化，而是使用迭代极小化（Iterative Minimisation）较有效率。

## 利用梯度找极小

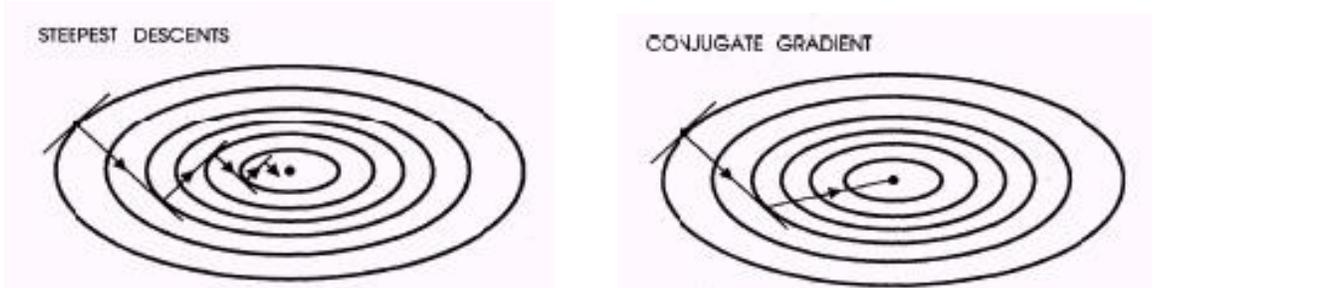
因为是基态，我们所要求解的这一组Kohn-Sham波函数，将使的总能的期望值达到最小。前面谈到要先猜测一组初始的Kohn-Sham波函数再开始解自洽场的问题，当然是极不可能一开始便猜中其解，所幸，即使没有猜到，Kohn-Sham方程的Hamiltonian也会让我们得到以波函数为自变量情况下之总能泛函的斜率，这乃是因为 $\delta E[\rho] / \delta \Psi_i^*(r)$  具有斜率的意义。因此，一种很有效的方法是把 $H\Psi_i$ 看成是梯度，指引出在波函数的组态空间中 $\Psi_i$ 要如何改变，才能趋向使总能量最小的波函数。

在此没有看到来自约制条件的 $E\Psi_i$ ，这是因为在数值运算的过程中，我们可以透

过不断地进行归一化，明确地赋予波函数满足归一性保证，故Lagrange未定乘子（即E）不必出现在这个找极小的数值问题中。

得到梯度方向后，沿该方向试作不同步幅的 $\Psi_i$ 修正且比较能量，选定使能量能降到最低的步幅之后，把波函数更新到这个新的值，再找新的梯度，如此周而复始，如下图 Steepest Decent 所示，程序可以一步一步找到能量极小处的 $\{\Psi_i\}$ 。

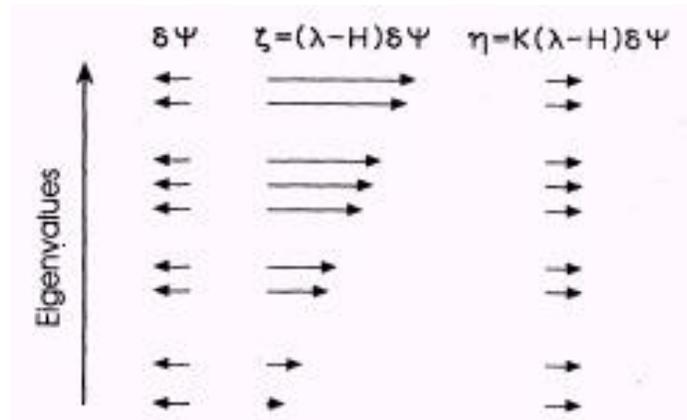
### 最快下降法 与 共轭梯度法



只靠梯度的最速下降法当在遇到狭长的能量地形时，容易造成搜寻方式在山壁两边来回振荡，如上图所示。我们也可以看出两次的梯度方向之间必定形成直角，会费一点虚功，视问题的本质而定（若能量地形为同心圆，则即使梯度方向也能一次命中）。共轭梯度会参考前一步的方向而避免走直角，具体而言，共轭对于一个理想的N维抛物面，只要N次搜寻便可以命中目标（见上图例，二维抛物面只需要两次。详见Numerical Recipes）。因此在已经快接近最低点的时候，那里的能量地形会因越接近抛物面而收敛效果越好。

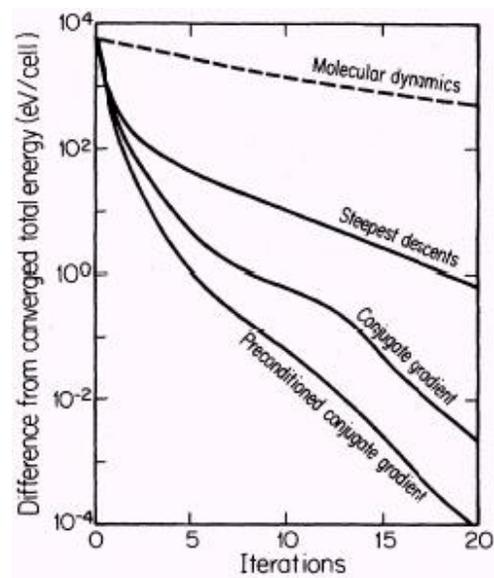
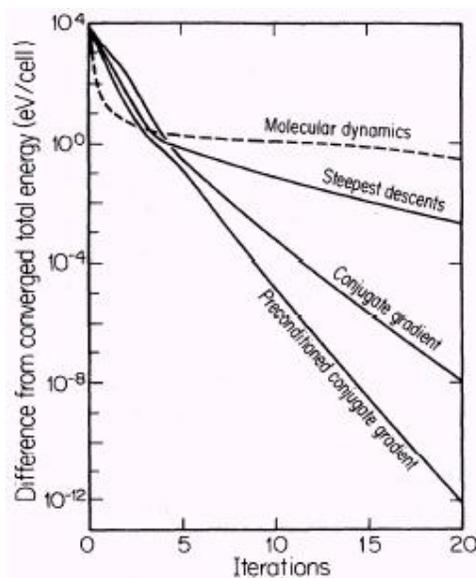
### 预先调节 (Preconditioning)

算符H会作用在不同的Kohn-Sham波函数 $\Psi_i$ 而得到该波函数所应对应到的梯度方向。然而，H具有能量的物理意义，因此（能带）指针i较高的态其梯度会被不公平地放大，此问题可透过预先调节的技巧尽可能调整成均匀。下图 $\delta\Psi$  下直排箭头表示各能带 i 之波函数与基态波函数（假设知道）之误差，各轨域被 H 作用后得 $\zeta$ ，在调节过后，为  $\eta$ ，可见若以  $\eta$  去修正  $\Psi$ ，就会让下一循环的  $\delta\Psi$  很小。如此将提升找极小的效能。



## 效能比较

横轴是迭代次数，纵轴是在该迭代次数所获得的总能与最终收敛总能值之差。注意纵轴是对数坐标，降一格代表接近之精确程度再下小数点一个位数。以左图为例，从第5次迭代到第10次迭代，收敛位数分别为1位、3位、4位，可见较精致的算法能带来的效能提升非常可观。



## Pseudopotential (赝势) 及平面波基底

从化学知道许多元素的价电子在材料特性上扮演极重要的角色，内层电子则不然。价电子参与了电荷转移与键结，因此希望解波函数的部分只处理价电子就好，而将内层电子与原子核效应合在一起考虑。“赝势”顾名思义，是一种假位势，但它却能表现出原子的离子（原子核+ 内层电子）与价电子应有的交互作用。这是一种很早就由固态物理学家建立起来的技术，从简单到复杂的方法都有。既然是要模仿真正的原子核与内层电子所形成的位势，其中的两个中心问题，在于是否能正确获得：

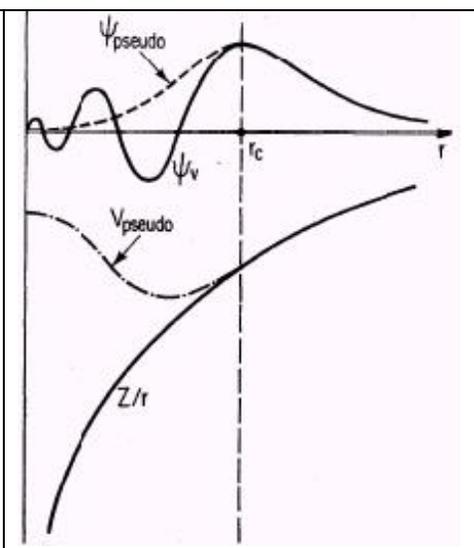
(一) 量子态的能阶， (二) 电子云的分布。

量子态的能阶决定了电子的去处（电荷转移），而电子云的分布表现了化学键的类型与强度。这也就是为什么只要达到这两点，假的离子就可以模仿真的离子。

## 赝势的产生

如图标，实线分别是真实位势  $Z/r$  与 All-electron 价电子波函数  $\Psi_v$ ，取距原子中心  $r_c$  处为划分点， $r_c$  以上波函数完全保留，而  $r_c$  以内则对波函数加以改造。主要是把振荡剧烈的波函数改造为变化缓慢的波函数，而它必须没有节点，如虚线的  $\Psi_{\text{pseudo}}$  所示。少了剧烈振荡允许只以相对很少的平面波来展开波函数，没有节点的（径向）波函数也意味着没有比它本征值更低的量子态来与它正交。求解内层电子的需要就自动消失了。这样一个假位势能在相同本征值情况下给出  $\Psi_{\text{pseudo}}$  ( $\Psi_{\text{ps}}$ ) 这样的价电子近似解，我们把它叫做是赝势  $V_{\text{pseudo}}$  ( $V_{\text{ps}}$ )。

(由于  $\Psi_v = \Psi_{\text{ps}}$  for  $r > r_c$ , 故  $V = Z/r$  for  $r > r_c$ )



## 公式

当原子位势具有球对称性（即  $V(\mathbf{r}) \equiv V(r, \theta, \phi) = V(r)$ ），薛丁格方程式可被分离变量，原子轨域则可写成径向波函数  $R_l(r)$  与球谐函数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  的乘积，其中径向波函数  $\Phi_l(\mathbf{r}) = rR_l(r)$  及原子轨域的本征值  $E_l$  可从下式（本征值问题）解得：

$$\frac{d^2\Phi_l(r)}{dr^2} + 2\left(E_l - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\Phi_l(r) = 0$$

解得  $E_l$  及  $\Phi_l(r)$  后，选取  $r_c$ 、改造  $\Phi_l(r)$  为  $\Phi_{l,ps}(r)$ ，并问在什么样的赝势  $V_{l,ps}(r)$  下原式能重现本征值  $E_l$  及  $\Phi_{l,ps}(r)$ ，也就是说  $V_{l,ps}(r)$  满足下式：

$$\frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2\left(E_l - V_{l,ps}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\Phi_{l,ps}(r) = 0$$

注意上式不再是解分方程的问题，未知函数并未带有导数符号，只需要移项就可以得到  $V_{l,ps}(r)$ 。（移项的过程中有除以  $\Phi_{l,ps}(r)$ ，但它没有节点所以处处不为零，写在分母没有问题。）

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\Phi_{l,ps}(r)} \left\{ \frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2 \left[ E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi_{l,ps}(r) \right\}$$

再略为整理一下，得下式（注意等号右边的量全部都已知，因此赝势完全可以定出）：

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\Phi_{l,ps}(r)} \left[ \frac{d^2\Phi_{l,ps}(r)}{dr^2} \right] + \left[ E_l - \frac{l(l+1)}{r^2} \right]$$

## 周期性边界条件

## Bloch 定理

与时间无关的薛丁格方程式可写成

$$H\Psi = [T + V] \Psi = E \Psi$$

当位势具有周期性时，如每平移向量  $R$  时位势不变

$$V(\mathbf{r}+R) = V(\mathbf{r})$$

则 Bloch 定理告诉我们，原薛丁格方程式的解一定满足以下的较单形式

$$\Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

这个是新出现的参数，不同  $k$  就导致不同的解，因此应完整定义成

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

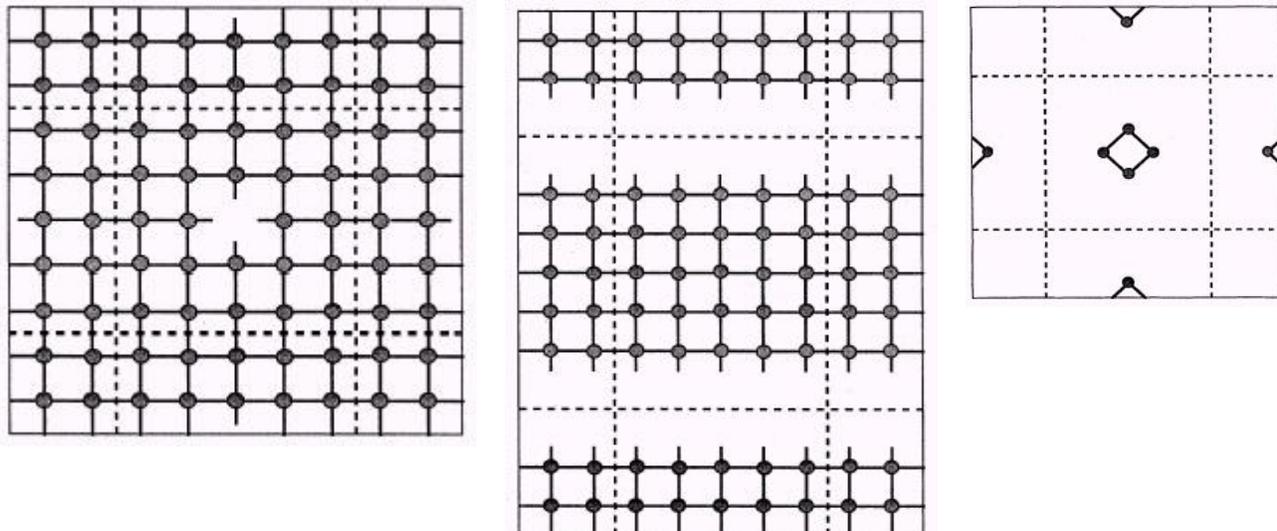
其中  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  是周期函数

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+R) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

在这里的重要结果是，只需要计算一个晶胞（晶胞向量  $R$ ）范围内的原子与电子即可。

## Super-cell 几何

对于晶体或表面等本身便具周期性的系统，自然非常方便，至于对非周期性的系统，则须采够大的super cell 使之分开（而这个 super-cell 所具的晶胞向量就是上一小节所讲的平移周期  $\mathbf{R}$ ）。如图：



取 super-cell 大小的基本要件是，被仿真的独立对象要能与其它super-cell内的周期性影像隔得够开，而不致于相互影响而有非物理的结果即可。如此，我们只须要解 super-cell波函数  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  中的  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  部分即可。由于  $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  是周期性函数，可以很方便地以富利叶级数展开：

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{c}_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

只需要少数的几个基底函数，就能把原函数的特征重现得不错（若是要精确一点，则可以增加展开使用的基底函数数目）。〈上式的  $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$  就是平面波基底函数〉一般而言，平面波基底数目的需求端视仿真对象里们赝势来决定，此乃因不同赝势价电子波函数其平滑的程度不同，故所需之基底数也有异。

## 直接计算原子的受力

某质点在某方向受力，可得自该质点沿该方向移动的（总）位能变化率，这本是力的基本定义。

$$\mathbf{f}_i = -dE(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) / d\mathbf{R}_i$$

然而，根据此一公式，想求出  $L$  个原子之  $3L$  个方向的受力则至少需要求  $3^{L+1}$  次的总能期望值  $E$ ，这是相当昂贵的量子问题计算。我们并不采这样的方法进行能量期望值的偏微分，而是去求能量算符之偏微分（即受力）的期望值。只要波函数的收敛品质够精确，Hellman-Feynman 定理告诉我们

$$\mathbf{f}_i = -\langle \Psi | dH(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) / d\mathbf{R}_i | \Psi \rangle$$

使用该定理的好处是，只需要进行一次收敛波函数的量子力学计算得到  $\Psi$  就可快速获得各颗原子在各方向的受力。

## Evaluation of the Gradient Operator (梯度算符的求值)

使用基底展开波函数之后，前面的Kohn-Sham方程就从微分方程式的型态转换成矩阵程序的型态。而扮演梯度算符角色的Hamiltonian在这种表象之下就以矩阵型式出现。然而动能矩阵在倒空间是对角化，至于位能矩阵则在实空间是对角化，

$$[H] = [T] + [V]$$

不论是表示在实空间或倒空间，总是无法把整个Hamiltonian矩阵对角化，

$$[HG] = T_{ii} + [VG]$$

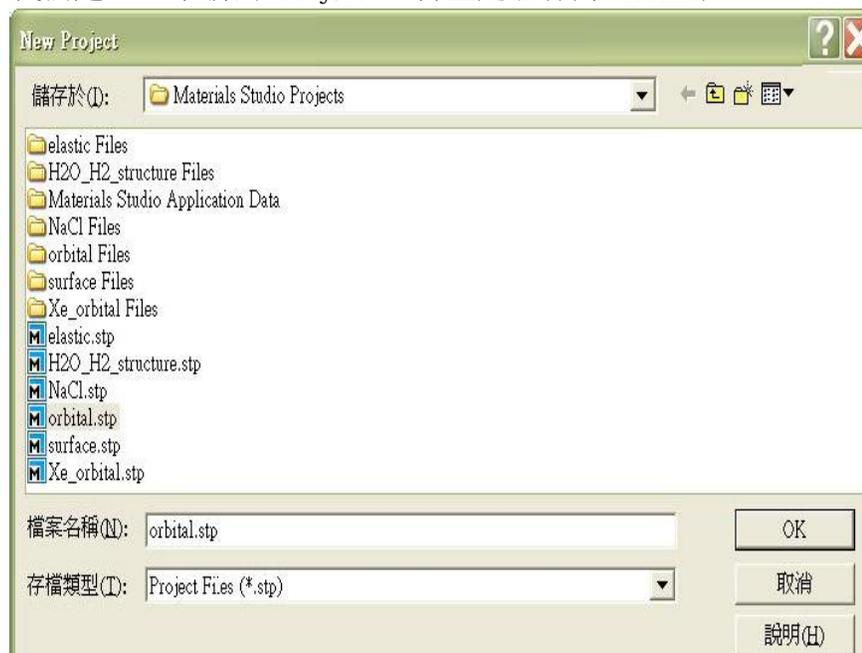
$$[Hr] = [Tr] + Vr$$

利用FFT（快速富利叶转换），要算动能时，把波函数 $\Psi$ 转到倒空间（G-space）；要算位能时，则把波函数 $\Psi$ 转到实空间（r-space）。如此，进行FFT，伴随转换后对角元素乘以向量所花的代价是正比于 $N \ln N + N$ ，其中N是平面波基底数，这毕竟比直接矩阵乘向量的 $N^2$ 要有效率多了。

结合了FFT、平面波基底展开、（分子动力学法的）迭代极小化这三种关键技术，在八零年代由Car与Parrinello提出[PRL55, 2471 (1985)]，成就了高效率与精确度，以密度泛函理论为基础的量子力学材料计算的时代于是展开。Kohn 也获颁 1998 年诺贝尔化学奖（Kohn 本人是理论物理学家）。

## 举例计算原子结构

在原子轨域这节中，我们将以 Zn 和 Kr 这两个原子，来计算其原子结构。我们建立一个新的 Project，暂且定名称为 orbital；

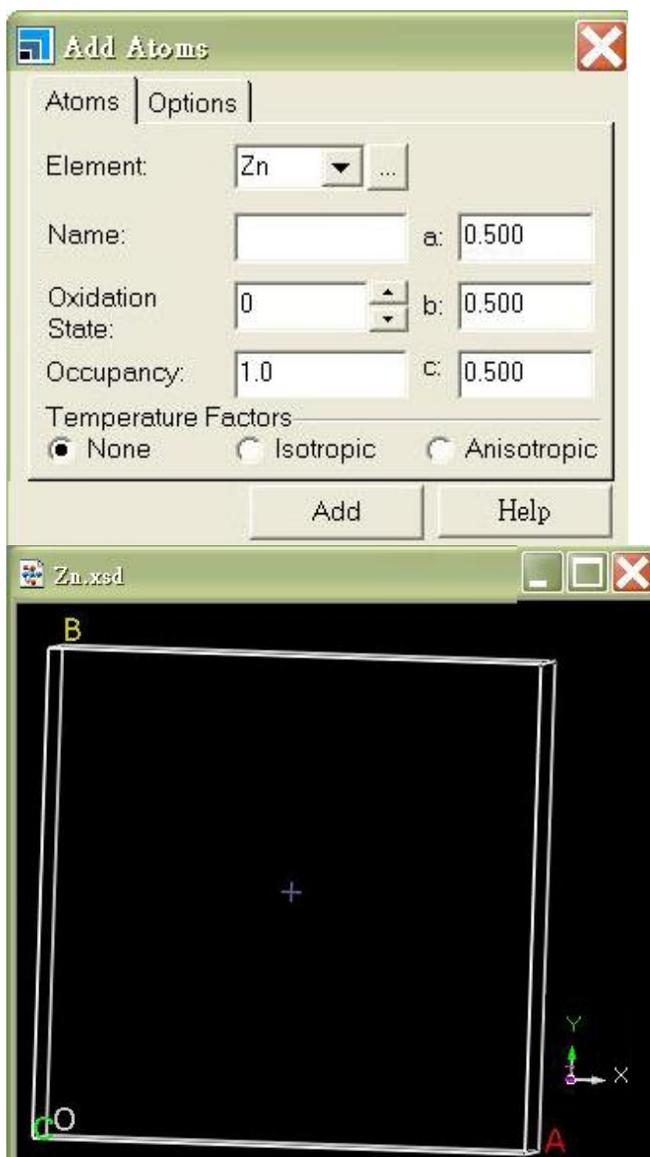


开启一个新的 3D Atomistic Document



在工具列中，我们可以选择加入原子的快捷图标



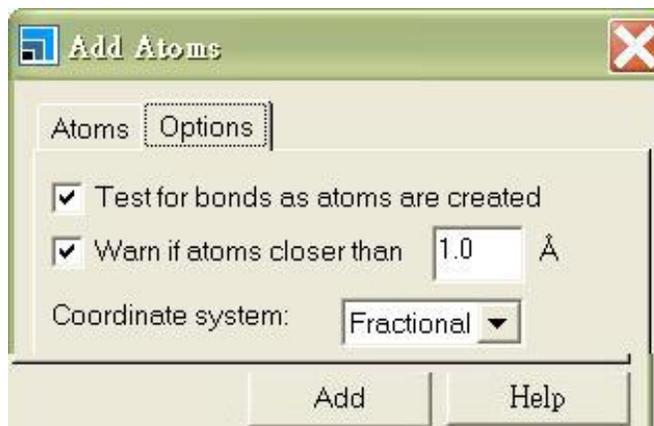


计算原子轨域，只要在Task中选择 Energy，在计算基态能量之后，就可以分析原子轨域了。计算完后会多出一个 ~ CASTEP Energy 资料夹，若要作分析必须选择此资料夹中的~.xsd，这是经过能量计算后的模型。

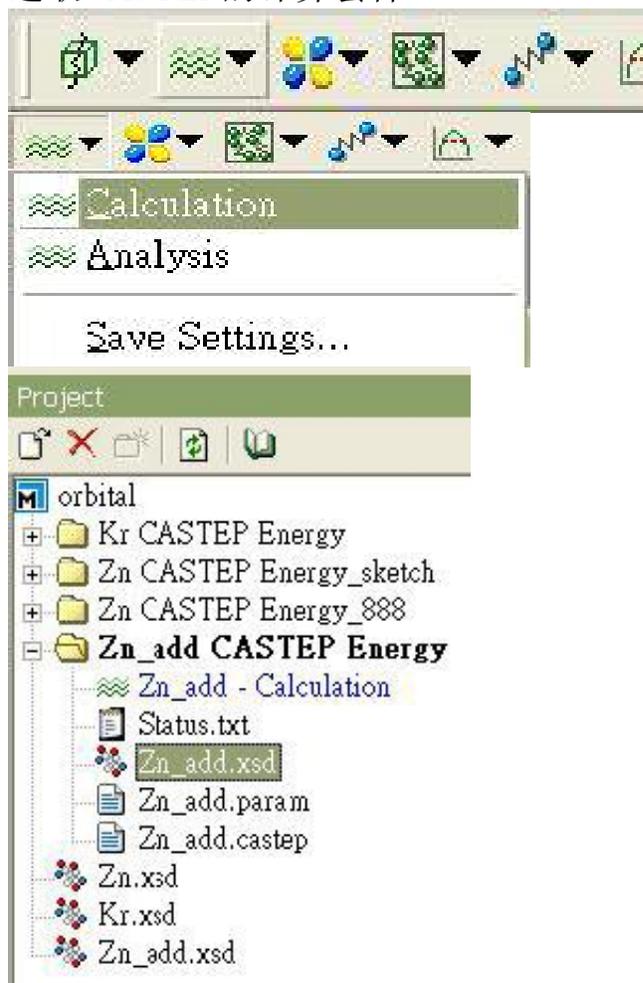
选择CASTEP套件中的Analysis来作分析



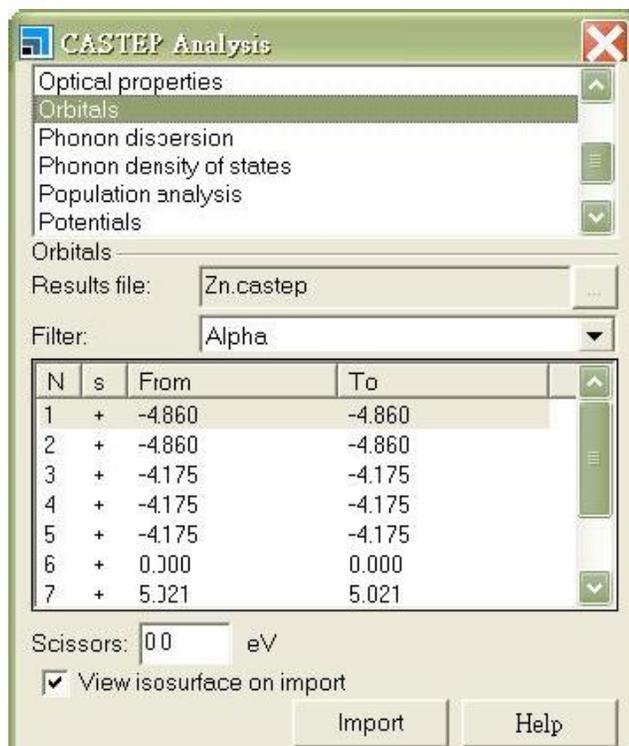
这里要注意，加入原子所给的 a b c ，是根据 Lattice 的相对位置来看。所以在 Options 中，应要如下设定，坐标系统要选择 Fractional



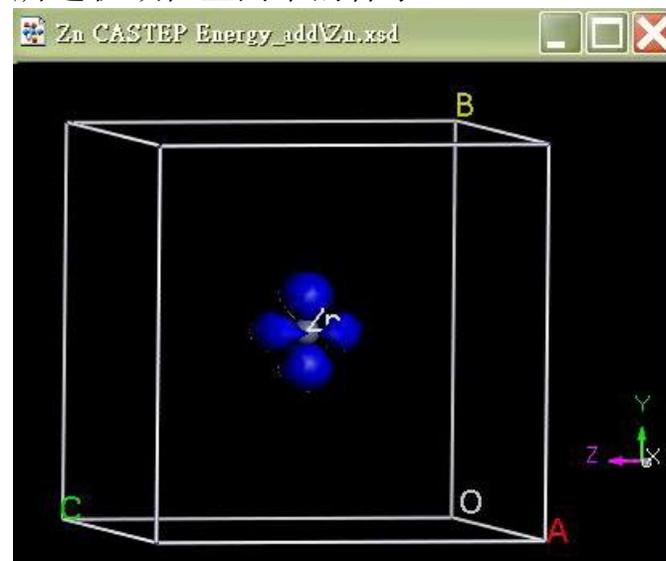
然后我们可依照之前所教的方法，将 Display style和Label给叫出来。接下来要进行的是，原子轨域的计算，在工具列中，选取CASTEP的计算套件



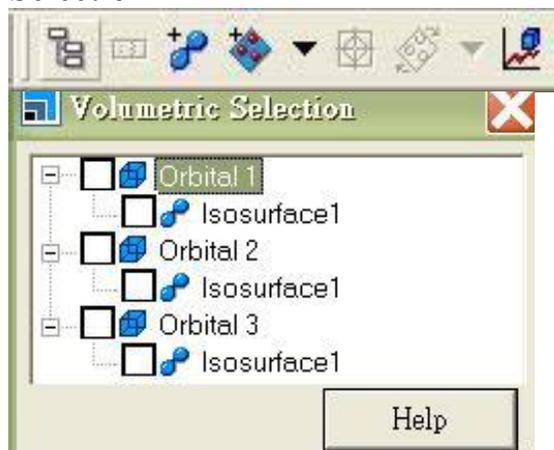
在上面的选单中，选择要分析 Orbitals 则会出现如下所示



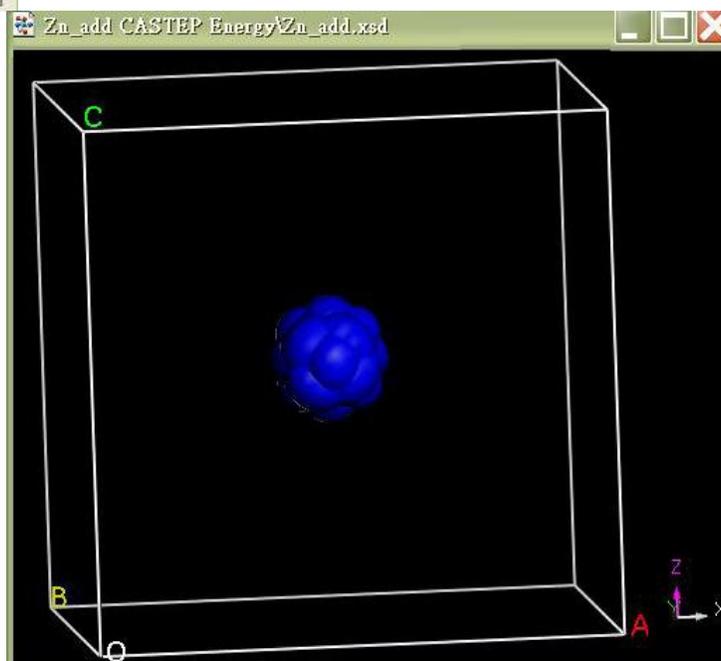
N表示不同的轨域，后面的数字是其能量。选择想看的轨域，按下Import便可以看到所选轨域在空间中的样子



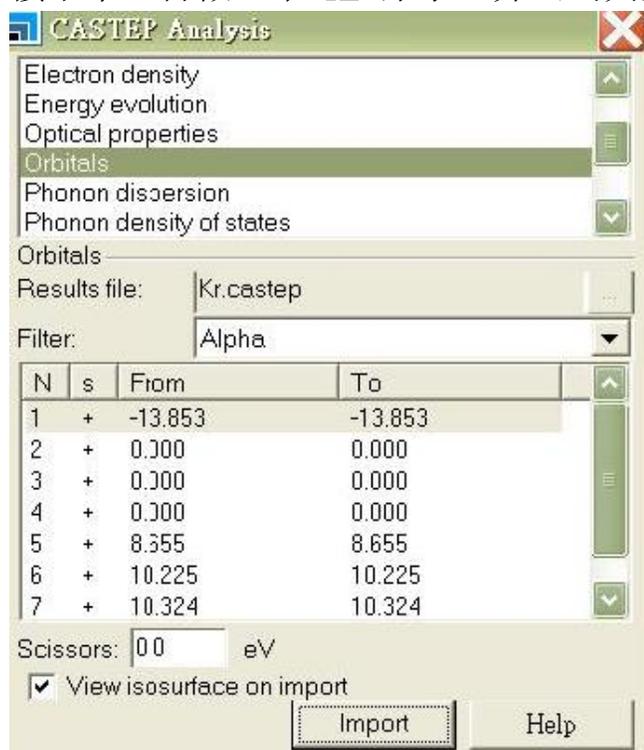
选取快捷工具栏中的Volumetric Selection



Import 的越多，这里也会有更多的选取框，这些不同的轨域也可以相互重叠起来，这些在 3D 功能中已经有详细提及。



接下来，再做一个 Kr 原子，并画出其原子轨域。



CASTEP Analysis

Electron density  
Energy evolution  
Optical properties  
Orbitals  
Phonon dispersion  
Phonon density of states

Orbitals

Results file: Kr.castep

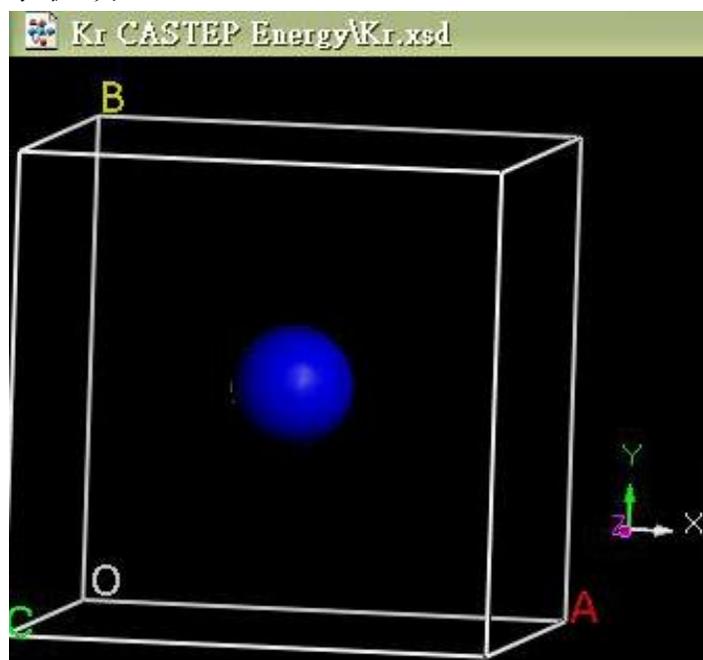
Filter: Alpha

N	s	From	To
1	+	-13.853	-13.853
2	+	0.300	0.000
3	+	0.300	0.000
4	+	0.300	0.000
5	+	8.655	8.655
6	+	10.225	10.225
7	+	10.324	10.324

Scissors: 00 eV

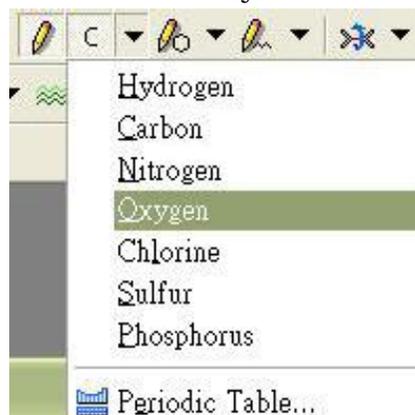
View isosurface on import

Import Help



## 这节示范的是分子的结构，这里我们以 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $CO$ 做例子

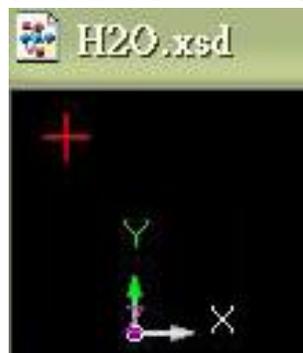
开启一个新Project名为structure



然后上去点箭头快捷图标



在3D model窗口画一个氧原子

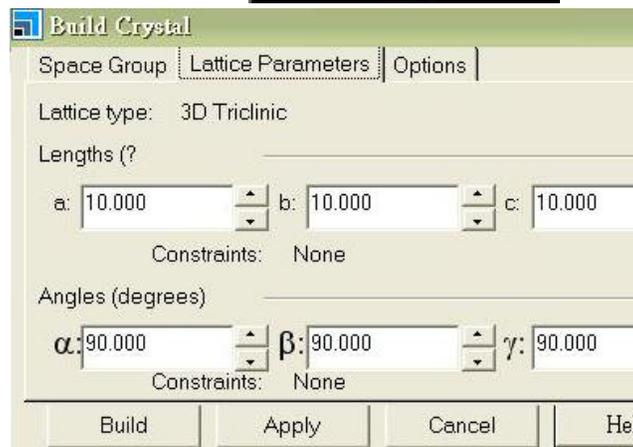


这样便建好了 $H_2O$ 分子



按下Adjust Hydrogen图标  
自动加氢键。

然后  
Build  
Cryst  
al



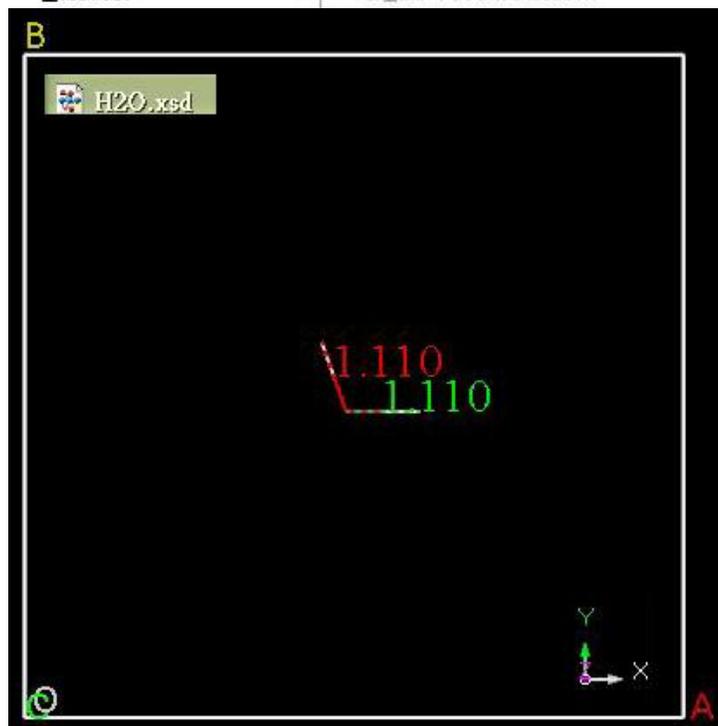
接下来选取  $H_2O$  分子，并按住  $Ctrl +$  中键，将  $H_2O$  分子移到 Crystal 中央



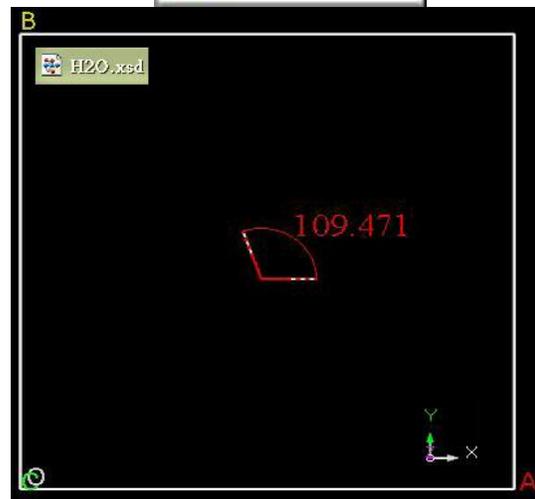
因为空间对称性的关系，在Crystal外还会看到一个H2O，这时只要Rebuild Crystal就可以了。



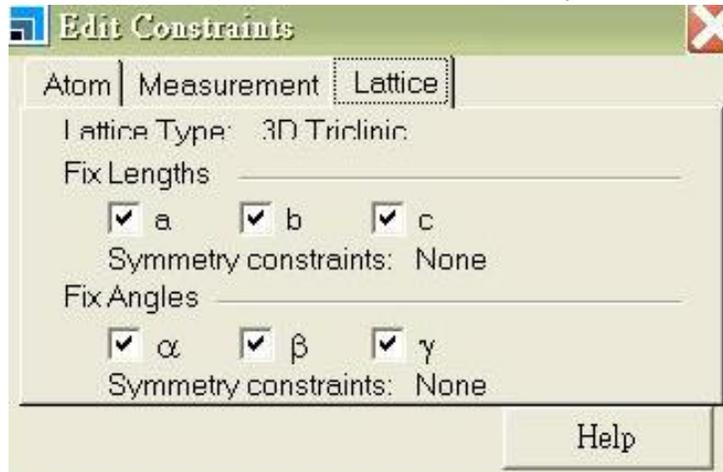
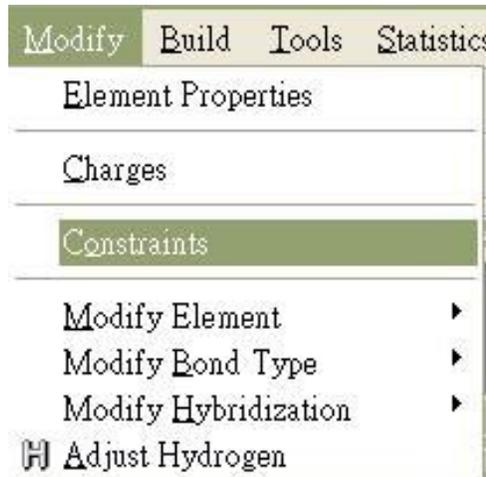
接下来我们可以先看未进行能量计算的键长，这里显示的是Materials Studio数据库中的资料



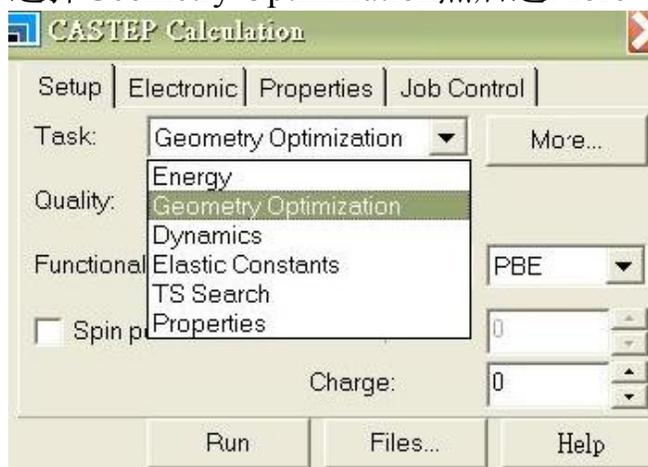
接下来看键角



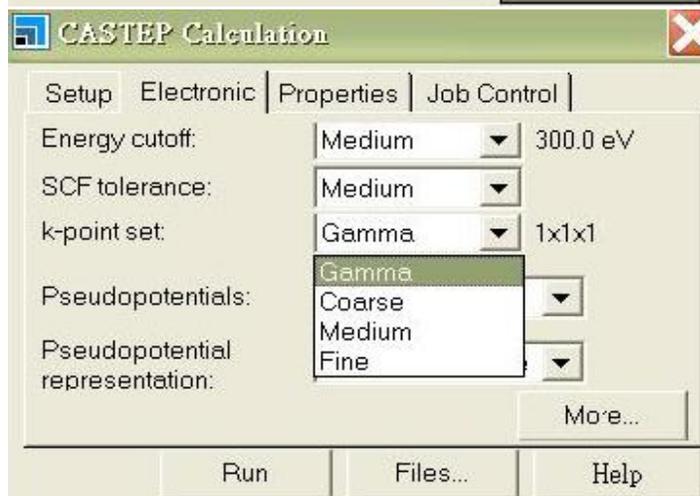
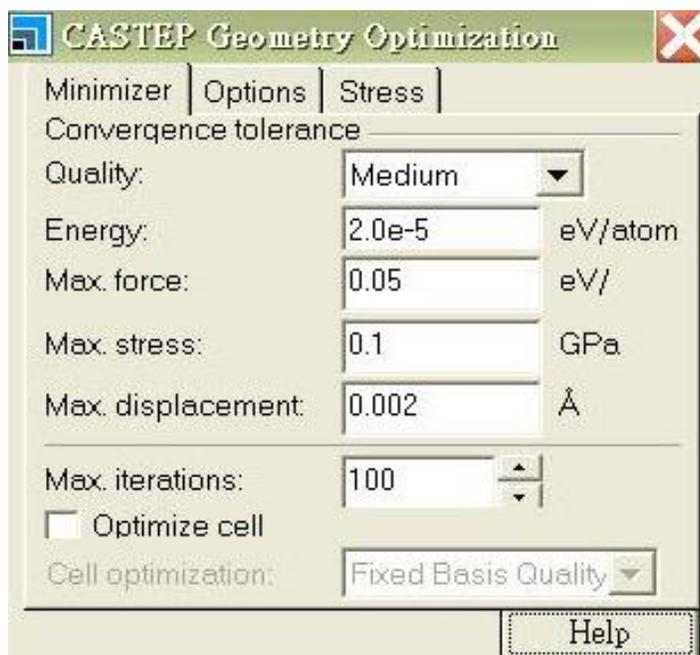
在进行计算前，要记得先将晶胞固定边长和角度，选择最上方的 Modify ----> Constrains



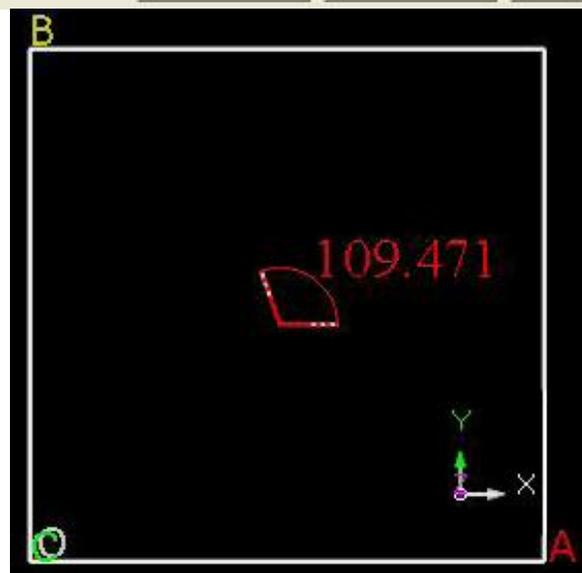
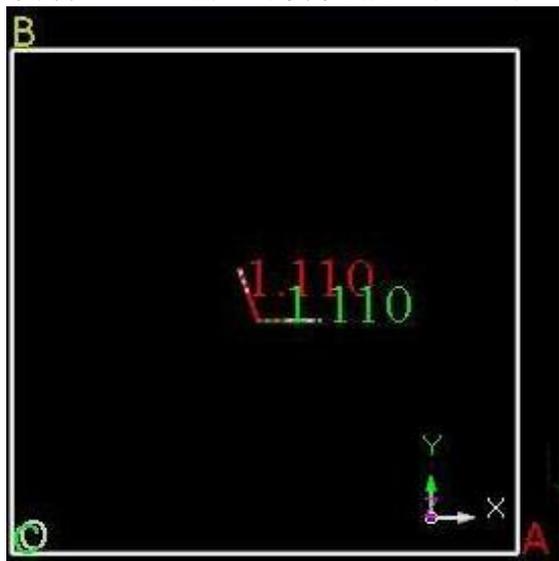
另一种同等方式:CASTEP计算套件中选择Geometry Optimization然后选More



下方Optimize cell选项勾起来表示晶胞是会动的，去掉就等同于固定住晶胞接着计算CASTEP了，我们要注意的，由于是分子所以我们在选择 k-point 的数目时，要选择 Gamma 点计算



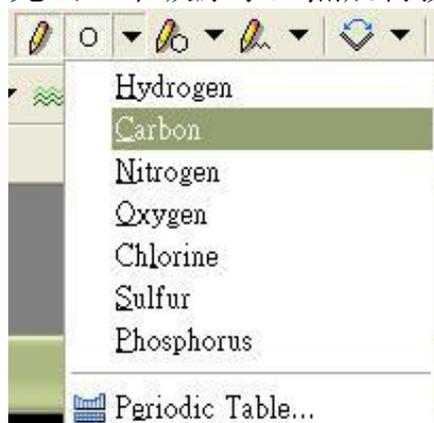
接着RUN。这是计算完能量后的键长键角



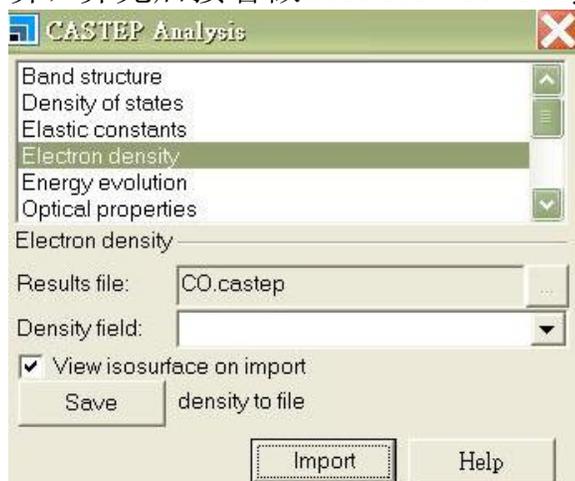
可以发现和数据库的资料相同

## CO 分子

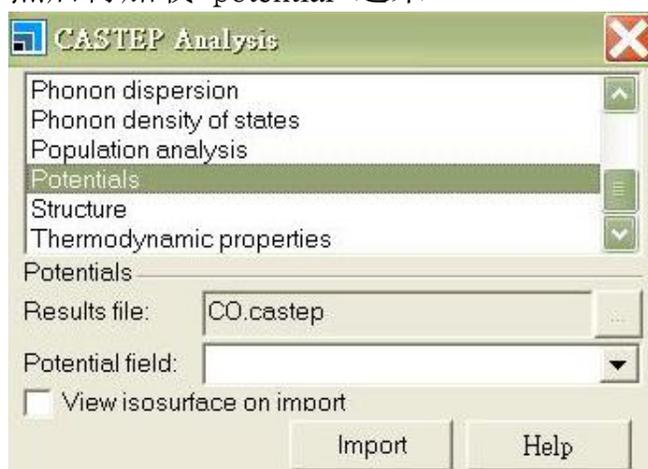
先画一个碳原子，然后再换一个氧原子



然后像之前的方式，完成一个CO原子的计算，算完后接着做Electron density分析



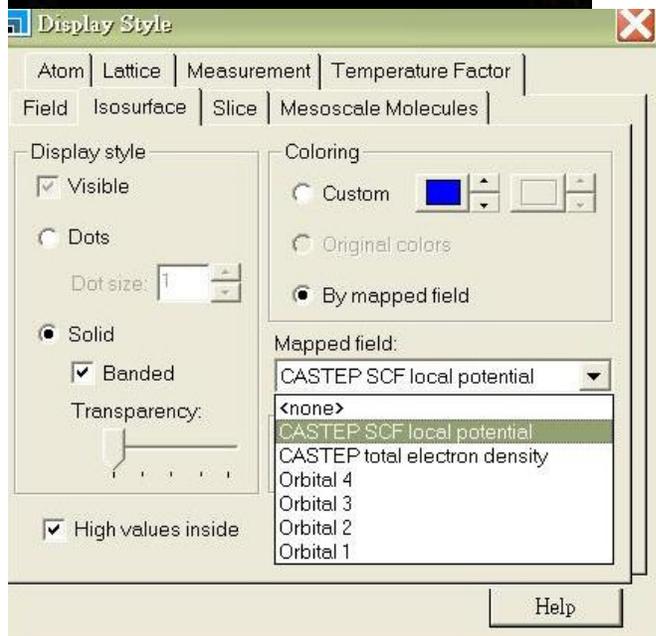
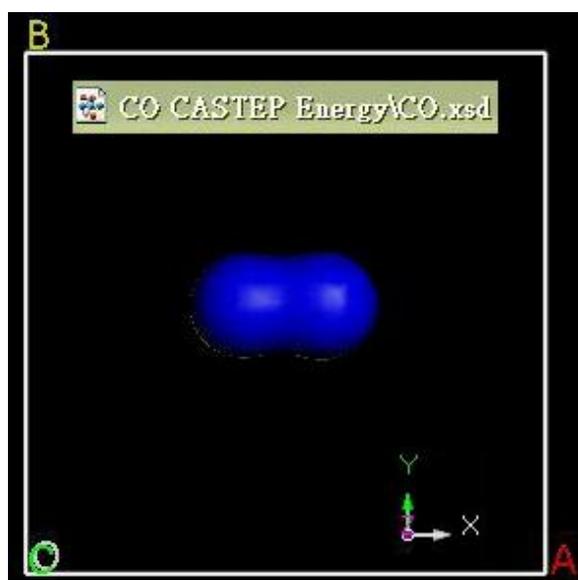
然后再加载 potential 进来



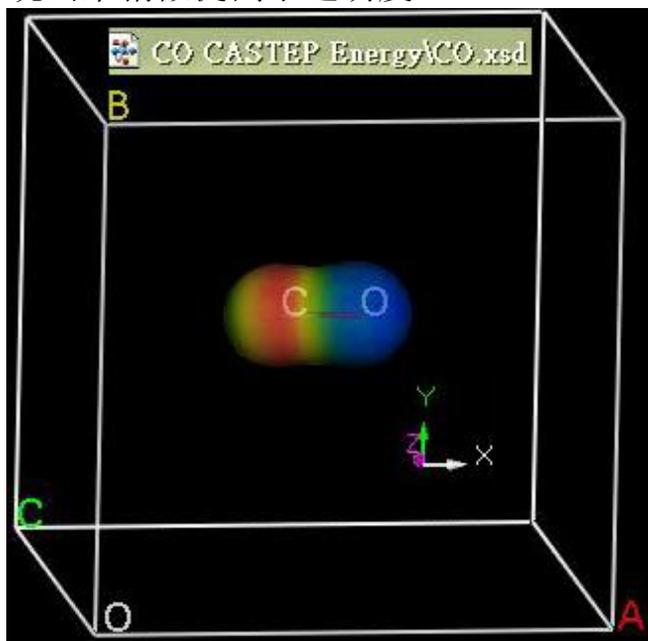
进入Display Style中的Isosurface选项，在Mapped field 的选项中选择CASTEP SCF local potential



在3D model窗口先点最先画的碳原子，然后就可以向外拉出一个氧原子，这时碳氧原子的键长也是由数据库决定



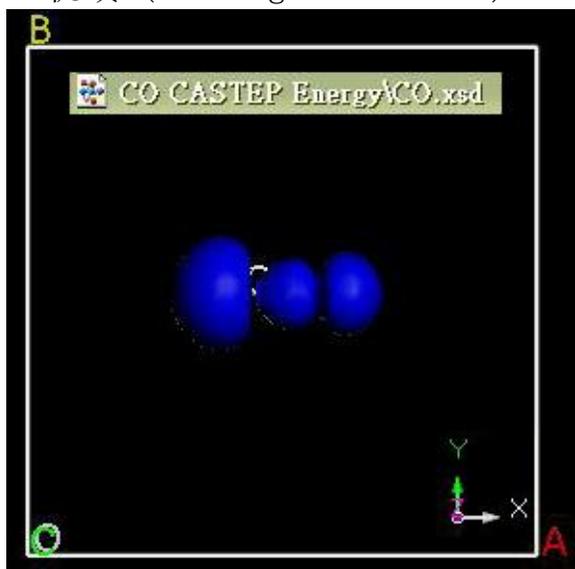
在这里Election density的范围就是CO分子的实体大小，做potential贴图便可看到CO分子的极性。下图中，为了将元素符号显现出来稍微提高了透明度。



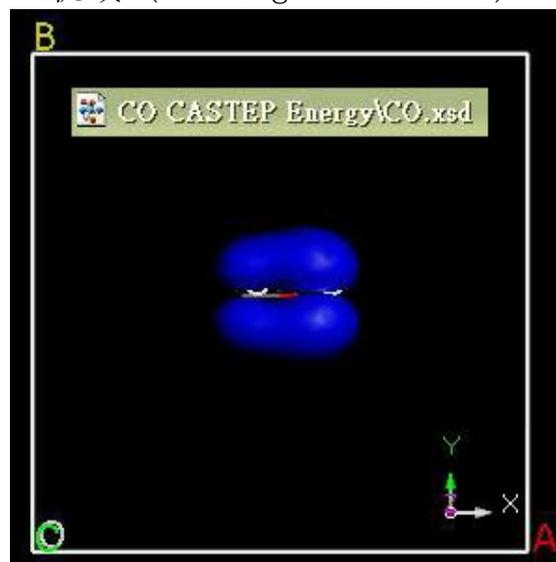
接着做Orbitals分析，分别画出CO分子各个轨域，选择并画出想要画的轨域，这里选第3个轨域 ( $\sigma$  轨域)和第四个轨域( $\pi$  轨域)，以及未占据态的反键  $\pi$  轨域。

N	s	From	To
1	+	-15.379	-15.379
2	+	-4.989	-4.989
3	+	-0.035	-0.035
4	+	-0.001	-0.001
5	+	0.000	0.000
6	+	4.627	4.627
7	+	4.628	4.628

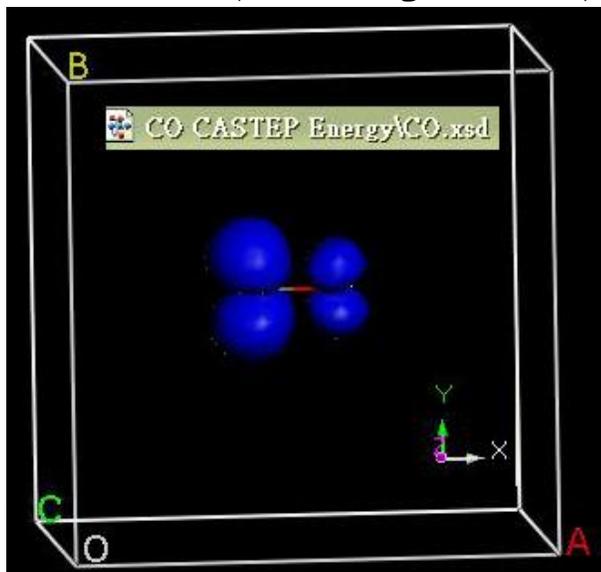
画完第一个之后将Volumetric Selection窗口中的Isosurface先关闭再继续画下一个。  
 $\sigma$  轨域 (bonding  $\sigma$  orbital)



$\pi$  轨域 (bonding  $\pi$  orbital)



反键  $\pi$  轨域 (anti-bonding  $\pi$  orbital)

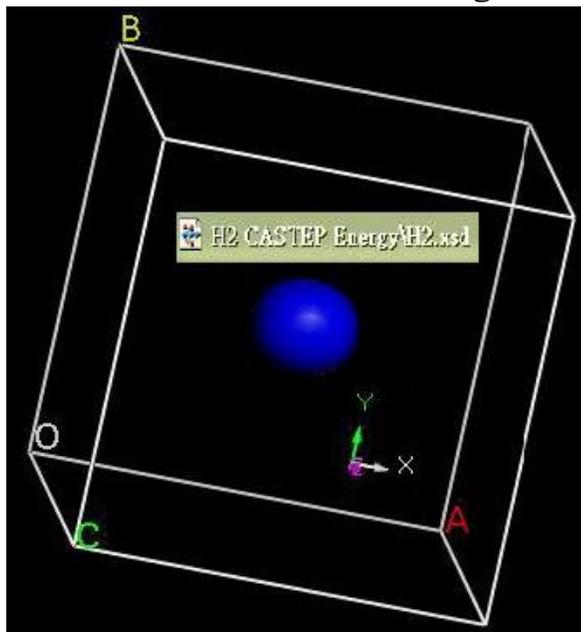


## H2 分子

现在再做一个 H2 分子，并做能量计算



选择第一个轨道画出: bonding



之后再分析 Orbitals

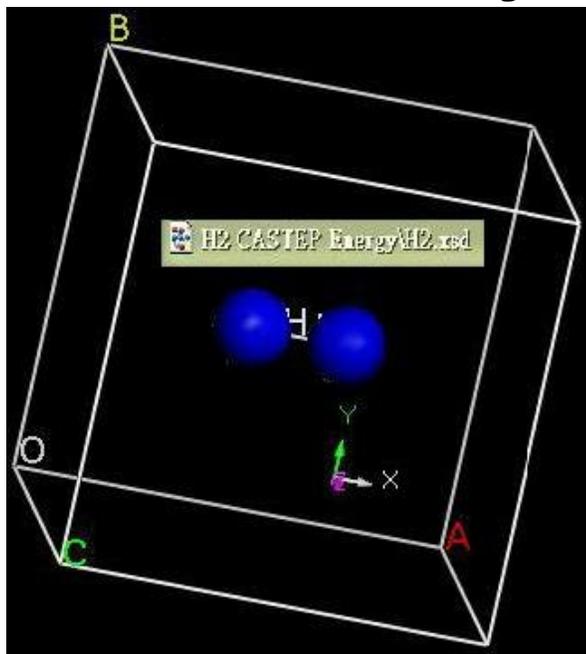
N	s	From	To
1	+	0.000	0.000
2	+	10.087	10.087
3	+	10.720	10.720
4	+	11.235	11.235
5	+	11.243	11.243

Scissors: 0.0 eV  
 View isosurface on import  
 Import Help

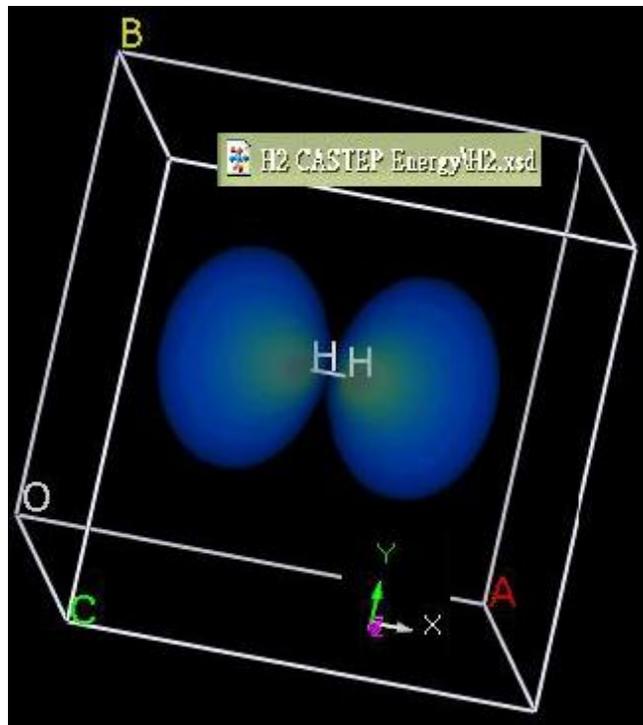
然后将 Isosurface 先勾除

Orbital 1  
 Isosurface1  
 Help

再画下一个轨域，： anti-bonding



用场的方式来看，得到如下的漂亮图形



## C2H4

### 新建空的3d对象工作稿



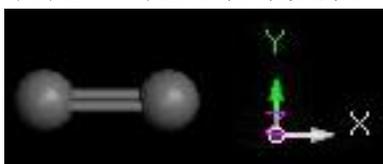
在左方的 project explorer 中，我们可以改 model 的名称，这里我将它改成 C2H4。



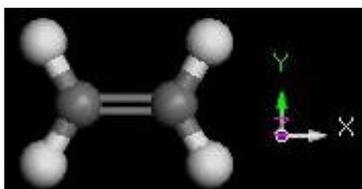
在右边3d对象的工作稿点选一下，然后在上方工具列点选Sketch Atom快捷按钮，便可在3d对象工作稿上画出元素



在3d对象工作稿上点选键，会以单键--双键--三键的顺序变换。选择双键。

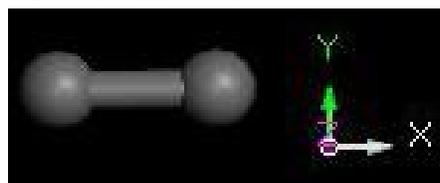


选取Adjust Hydrogen按钮自动补氢原子

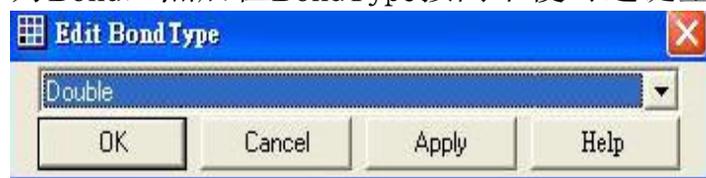


同理，要制作C2H2和C2H6的model，只要在画出两个碳原子的时候，保持为单键或是改为三键就行了

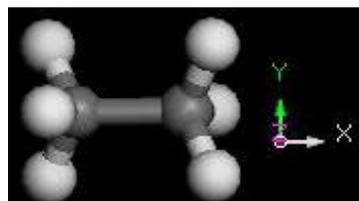
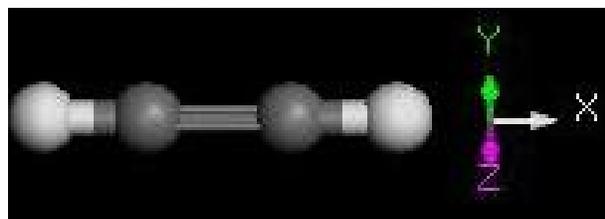
先点一下左键，会先增加一颗原子。然后再拉出第二颗原子，其键长会由内建的数据库来决定，才不至于画出太夸张的分子，画完之后按 Esc 便可退出



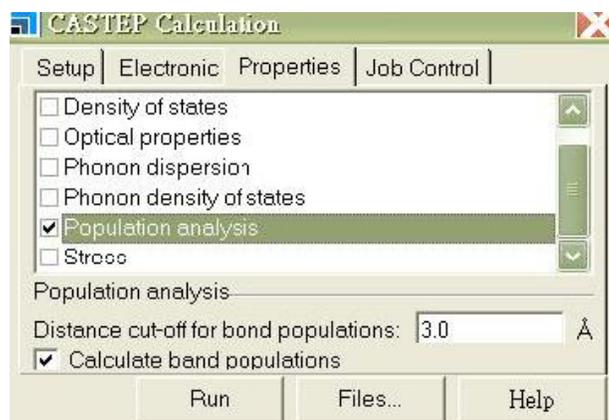
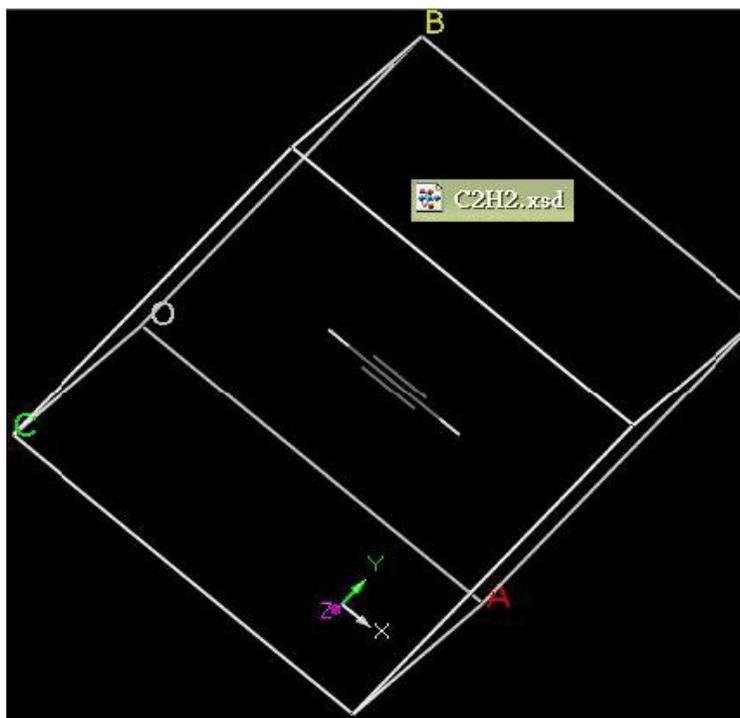
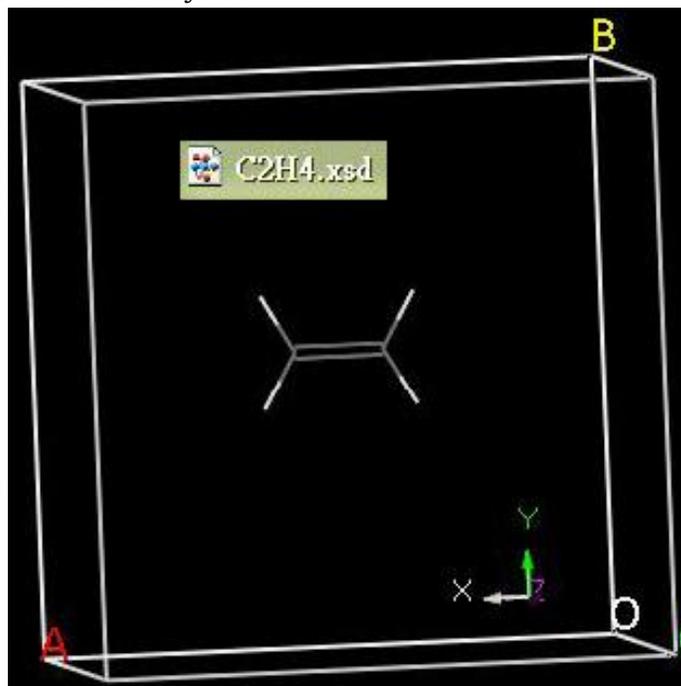
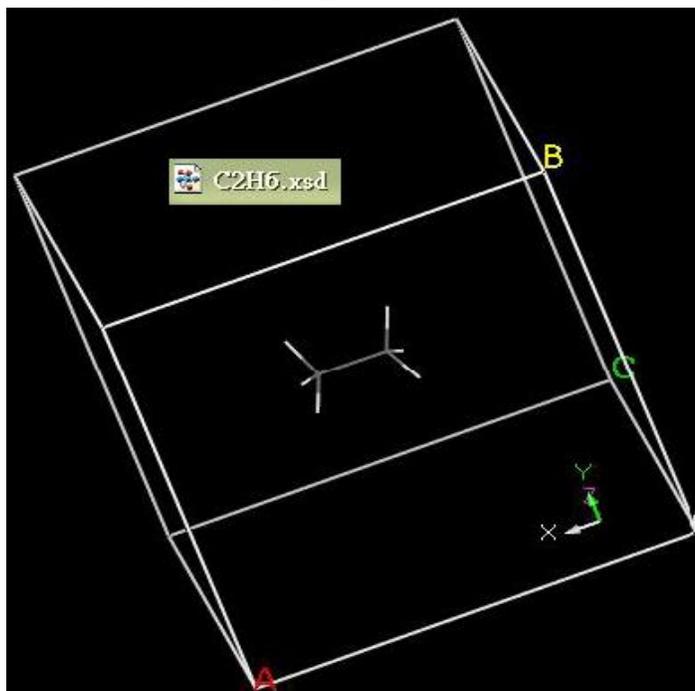
也可在左边properties explorer中先选择Filter为Bond，然后在BondType按两下便可选键型



C2H4原子完成，可以按右键来转动观察 (小秘诀：若要移动不转动，则先选取移动的分子，然后按住Shift + 鼠标中键或Alt即可)



很快的我们便可以建立这三种结构，接着我们 Build Crystal ，并将结构置中。



然后CASTEP能量计算，并打开population analysis这property，勾起Calculate bond populations选项。

算完之后直接看各个.castep文件便可看到bond order的信息

C2H2 CASTEP Energy\C2H2.castep

Charge spilling parameter for spin component 1 = 1.42%

Atomic Populations

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
H	1	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	2	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
C	1	1.30	3.10	0.00	0.00	4.40	-0.40
C	2	1.30	3.10	0.00	0.00	4.40	-0.40

Bond	Population	Length (A)
H 2-- C 2	0.75	1.14000
H 1-- C 1	0.75	1.14000
C 1-- C 2	1.71	1.54000
H 2-- C 1	-0.06	2.68000
H 1-- C 2	-0.06	2.68000

All bands spilling parameter for spin component 1 =12.18%

Writing model to C2H2.check

Initialisation time = 5.33

Calculation time = 325.66

Finalisation time = 0.34

Total time = 331.33

---

C2H4 CASTEP Energy\C2H4.castep

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
C	2	1.38	3.24	0.00	0.00	4.62	-0.62

Bond	Population	Length (A)
H 4-- C 2	0.79	1.14000
H 1-- C 1	0.79	1.14000
H 3-- C 2	0.79	1.14000
H 2-- C 1	0.79	1.14000
C 1-- C 2	1.13	1.54000
H 3-- H 4	-0.10	1.97454
H 1-- H 2	-0.10	1.97454
H 2-- C 2	-0.11	2.32955
H 1-- C 2	-0.11	2.32955
H 4-- C 1	-0.11	2.32955
H 3-- C 1	-0.11	2.32955
H 2-- H 3	-0.03	2.68000
H 1-- H 4	-0.03	2.68000

All bands spilling parameter for spin component 1 =22.36%

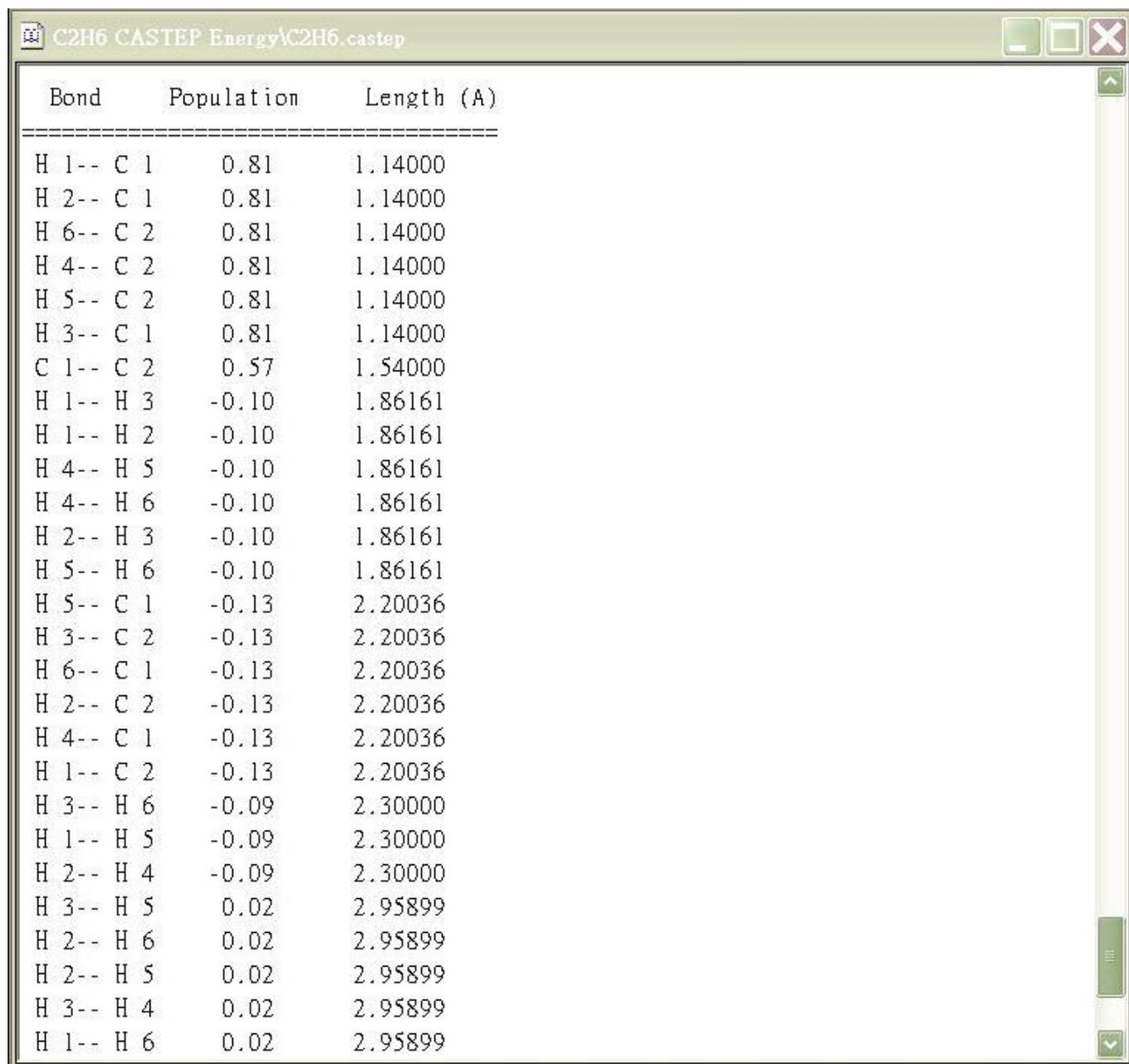
Writing model to C2H4.check

Initialisation time = 2.93

Calculation time = 252.28

Finalisation time = 0.34

Total time = 255.55



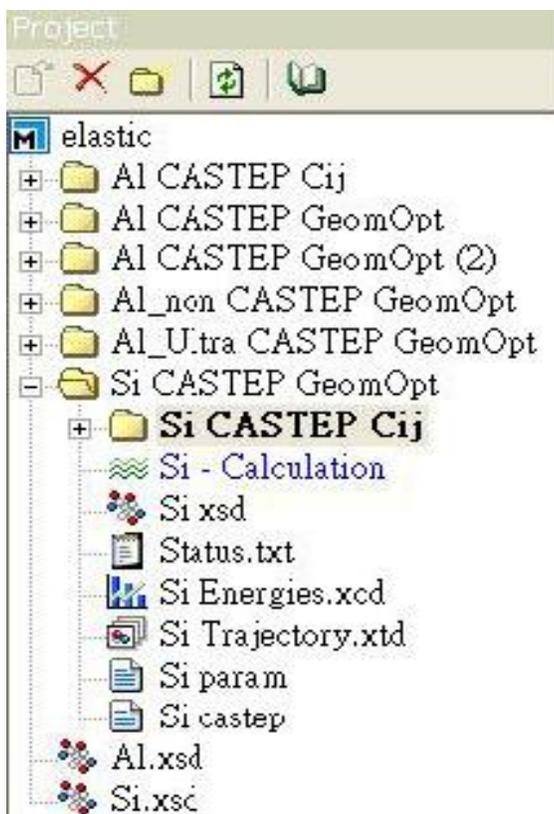
Bond	Population	Length (A)
H 1-- C 1	0.81	1.14000
H 2-- C 1	0.81	1.14000
H 6-- C 2	0.81	1.14000
H 4-- C 2	0.81	1.14000
H 5-- C 2	0.81	1.14000
H 3-- C 1	0.81	1.14000
C 1-- C 2	0.57	1.54000
H 1-- H 3	-0.10	1.86161
H 1-- H 2	-0.10	1.86161
H 4-- H 5	-0.10	1.86161
H 4-- H 6	-0.10	1.86161
H 2-- H 3	-0.10	1.86161
H 5-- H 6	-0.10	1.86161
H 5-- C 1	-0.13	2.20036
H 3-- C 2	-0.13	2.20036
H 6-- C 1	-0.13	2.20036
H 2-- C 2	-0.13	2.20036
H 4-- C 1	-0.13	2.20036
H 1-- C 2	-0.13	2.20036
H 3-- H 6	-0.09	2.30000
H 1-- H 5	-0.09	2.30000
H 2-- H 4	-0.09	2.30000
H 3-- H 5	0.02	2.95899
H 2-- H 6	0.02	2.95899
H 2-- H 5	0.02	2.95899
H 3-- H 4	0.02	2.95899
H 1-- H 6	0.02	2.95899

## 以 Si 做示范介绍弹性系数张量

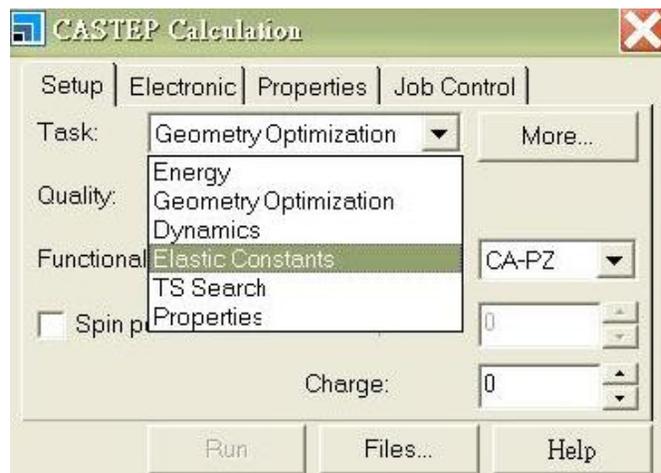
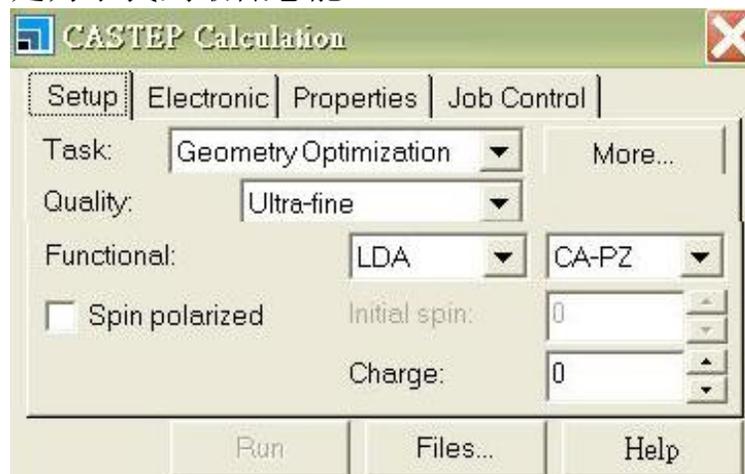
首先, Import 一个 Si 的晶体



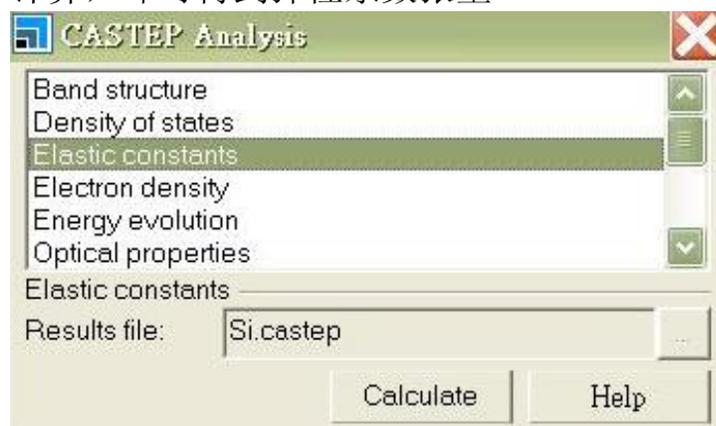
计算完最低总能之后, 接着计算 Elastic Constants



然后先进行 Geometry Optimization 的计算, 这是为了找到最低总能



再来就可以开始分析 Elastic Constants, 按下计算, 即可得到弹性系数张量



Si CASTEP GeomOpt\Si CASTEP Cij\Si Elastic Constants.txt

Correlation coeff: 0.999737  
Stress intercept: -0.033706

Summary of elastic constants

id	i	j	Cij (GPa)
1	1	1	163.13775 +/- 0.302
4	4	4	80.79260 +/- 1.309
7	1	2	61.58560 +/- 0.288

Elastic Stiffness Constants Cij (GPa)

163.13775	61.58560	61.58560	0.00000	0.00000	0.00000
61.58560	163.13775	61.58560	0.00000	0.00000	0.00000
61.58560	61.58560	163.13775	0.00000	0.00000	0.00000

比较由书中所查资料，可见所算结果相当吻合。

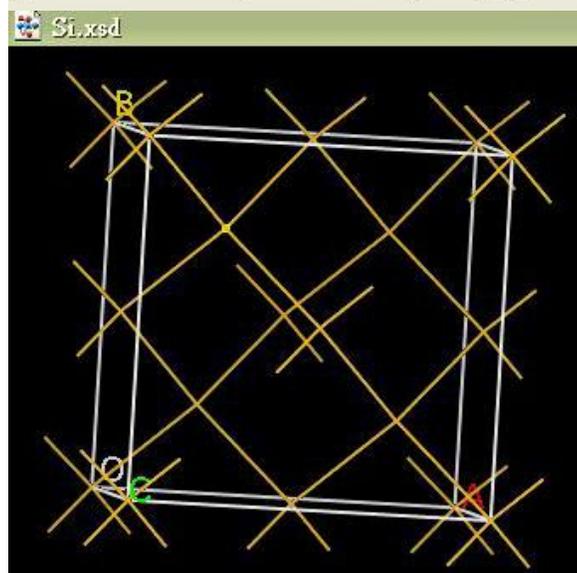
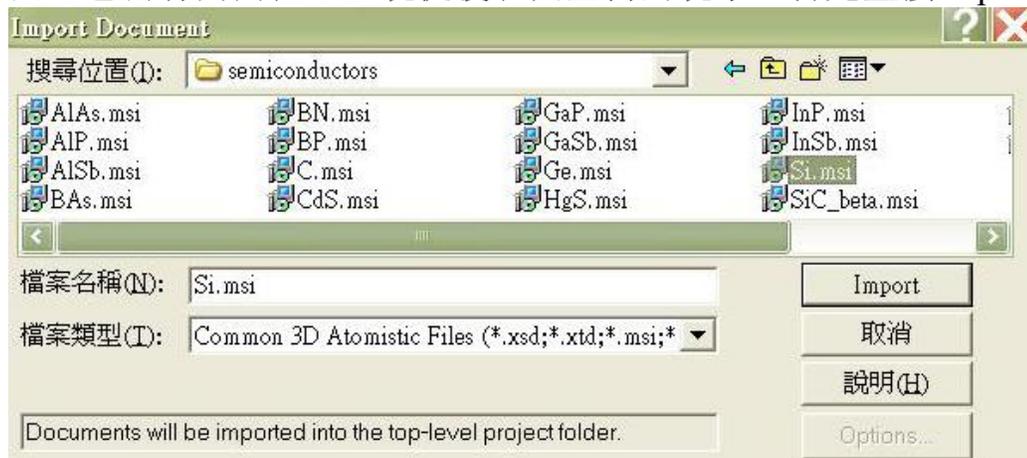
Table 12.1. Elastic constants for cubic crystals

Element	$C_{11}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	Element	$C_{11}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)
Al	108	28.3	62	Li (195K)	13.4	9.6	11.3
Ar (80K)	2.77	0.98	1.37	Mo	459	111	168
Ag	123	45.3	92	Na	7.59	4.30	6.33
Au	190	42.3	161	Ne (6K)	1.62	0.93	0.85
Cs (78 K)	2.47	2.06	1.48	Ni	247	122	153
Ca	16	12	8	Nb	245	28.4	132
Cr	346	100	66	O (54.4 K)	2.60	0.275	2.06
Cu	169	75.3	122	Pd	224	71.6	173
C (diamond)	1040	550	170	Pt	347	76.5	251
Fe	230	117	135	Rb	2.96	1.60	2.44
Ge (undoped)	129	67.1	48	Si (undoped)	165	79.2	64
Ge (n-doped, $10^{19}$ Sb)	128.8	65.5	47.7	Si (n-doped, $10^{18}$ As)	162.2	78.7	65.4
Ge (p-doped, $10^{20}$ Ga)	118.0	65.3	39.0	Sr	14.7	5.74	9.9
He <sup>3</sup> (0.4 K, 24 cm <sup>3</sup> /mole)	0.0235	0.01085	0.0197	Ta	262	82.6	156
He <sup>4</sup> (1.6 K, 12 cm <sup>3</sup> /mole)	0.0311	0.0217	0.0281	Tb	76	46	49
Ir	600	270	260	W	517	157	203
K	3.71	1.88	3.15	V	230	43.2	120
Kr (115 K)	2.85	1.35	1.60	Xe (156 K)	2.98	1.48	1.90
Pb	48.8	14.8	41.4				

Notice that the Cauchy relation  $C_{12} = C_{44}$  is badly violated for almost all entries. Source: Landolt and Börnstein (New Series), vol. 11.

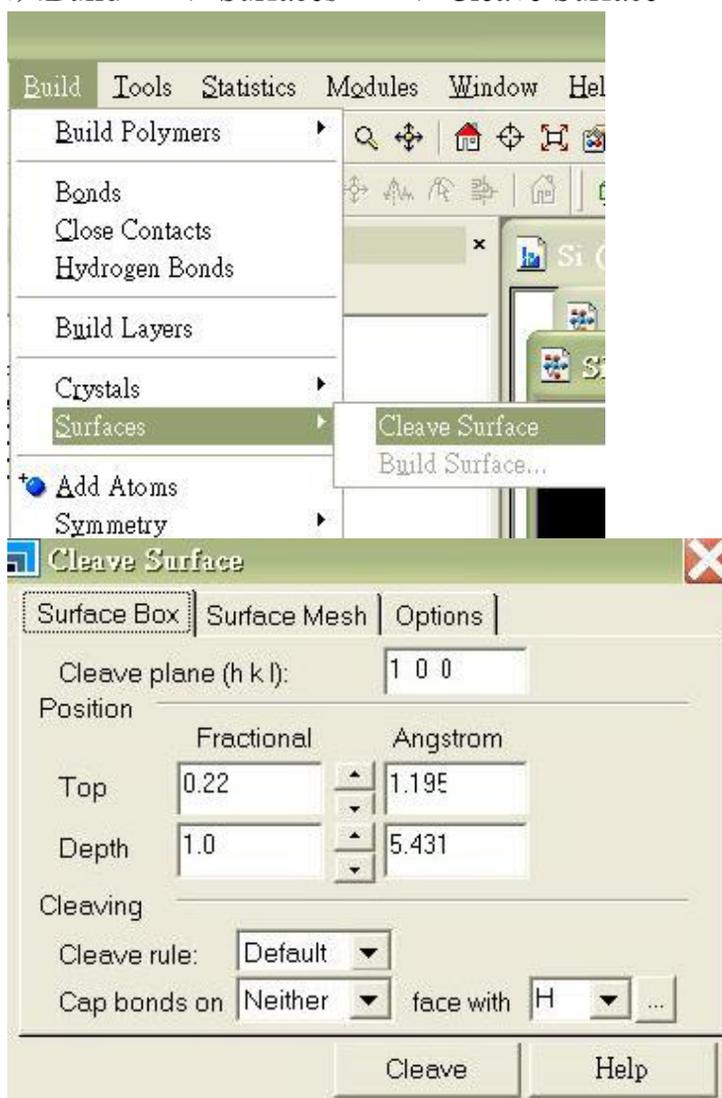
## 表面

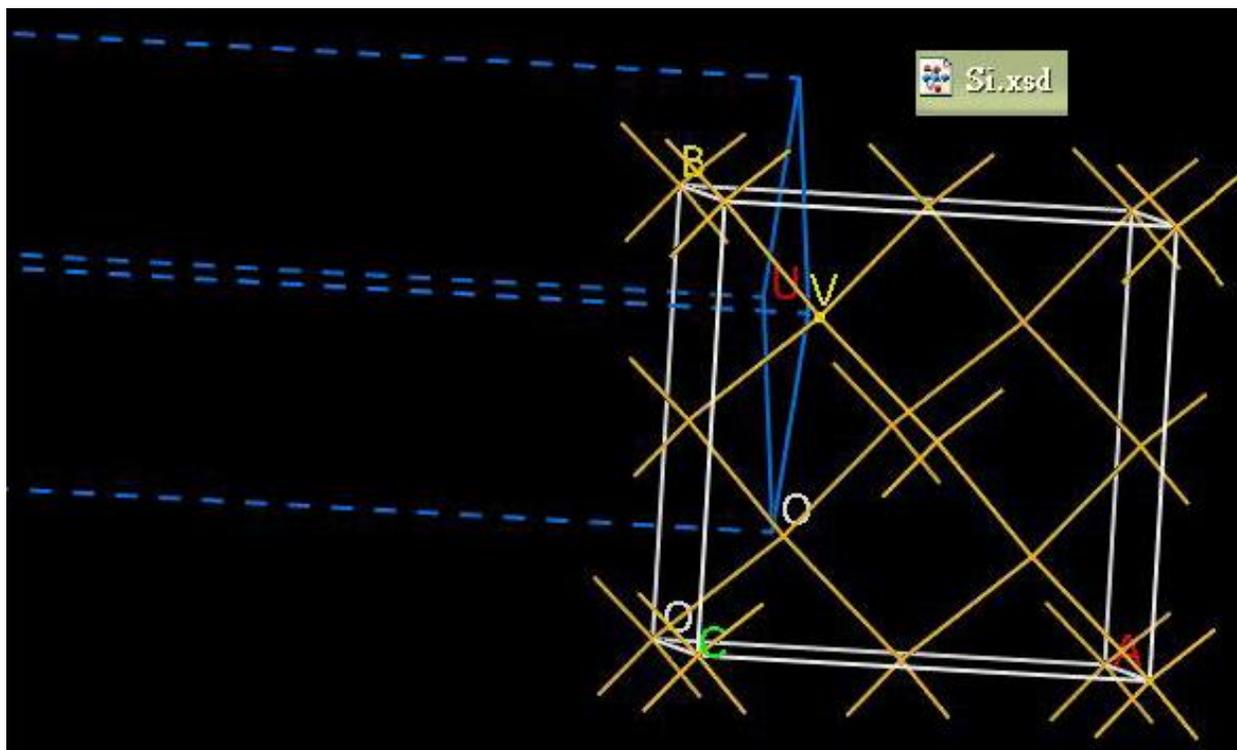
这节将做一个Si表面，因为被切割的Si (1 0 0)表面最上层的Si原子具有未键结电子，因此它会有两两拉近呈现促使表面重构的现象。首先直接Import一个Si的晶体结构



这个选单决定我们要切割的面是什么，并且在 3D model 窗口中，我们可以看见一个蓝色的虚线框，显示所切割的面，这里我们切一个Si (1 0 0) 的表面，Cleave plane 这是决定切割面的方向，Top 这个选项可以控制这个切割面的深度，Depth 则是所切的厚度。

从Build ----> Surfaces -----> Cleave Surface



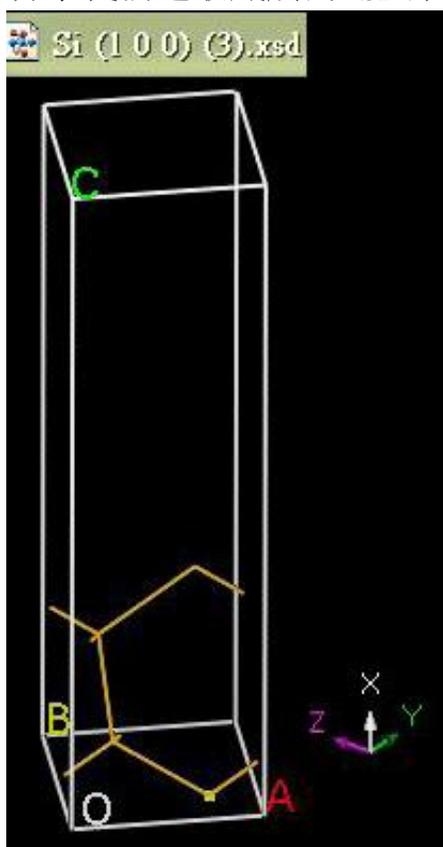


切完表面后，我们再建造表面上的真空层，从 Build ----> Crystals ----> Build Vacuum ----> Slab

这里可以调控真空层的厚度，在 Vacuum thickness 中设定厚度。



再来我们选取底层的 Si 原子



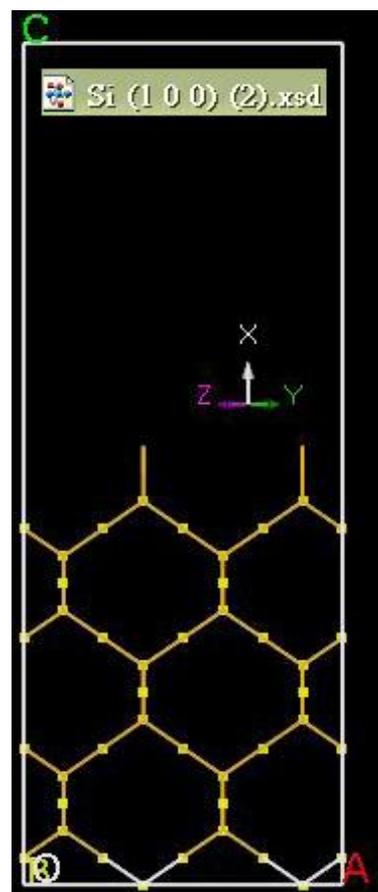
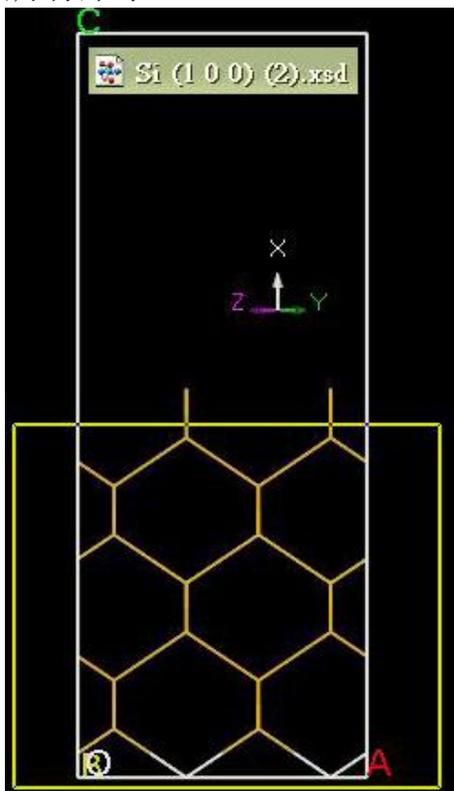
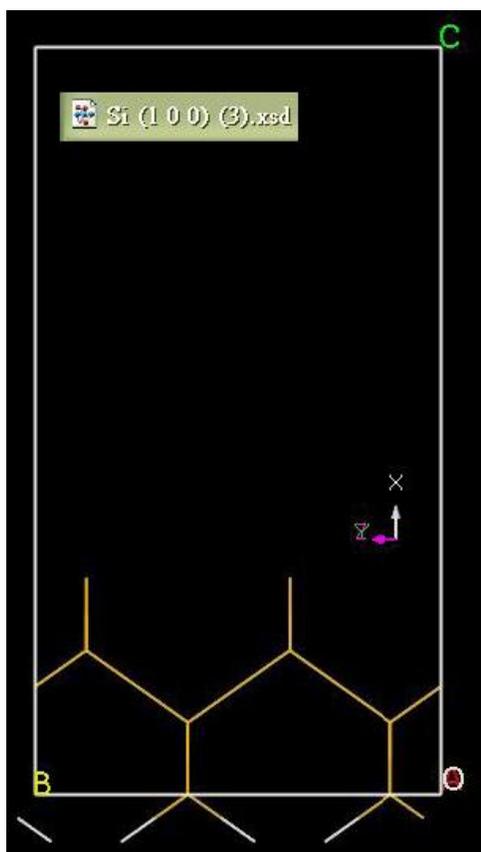
并且让它自动补上氢键，让其它的 Si 原子更加接近其在固体块材的环境，即四配位单键。



接着我们将它做成 SuperCell

选择 SuperCell 的范围

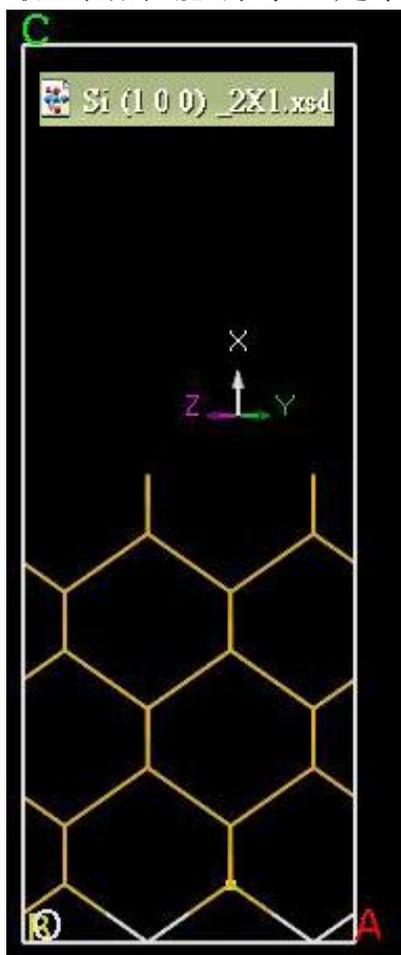
然后选取表面Si原子以下的所有原子



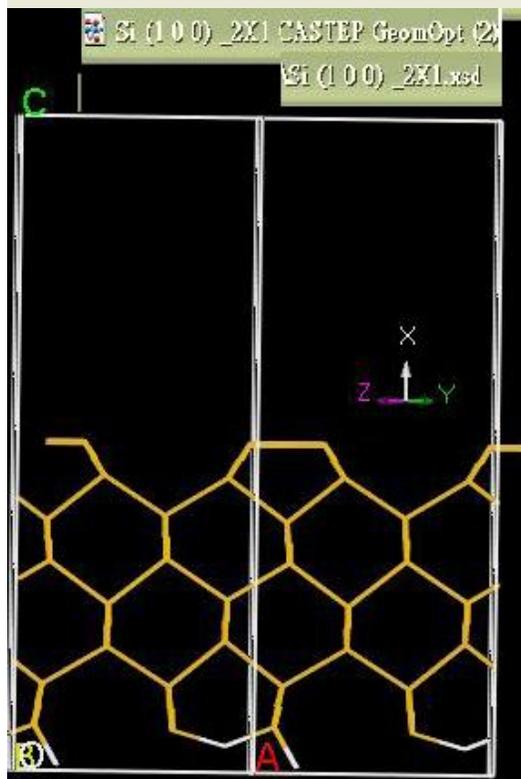
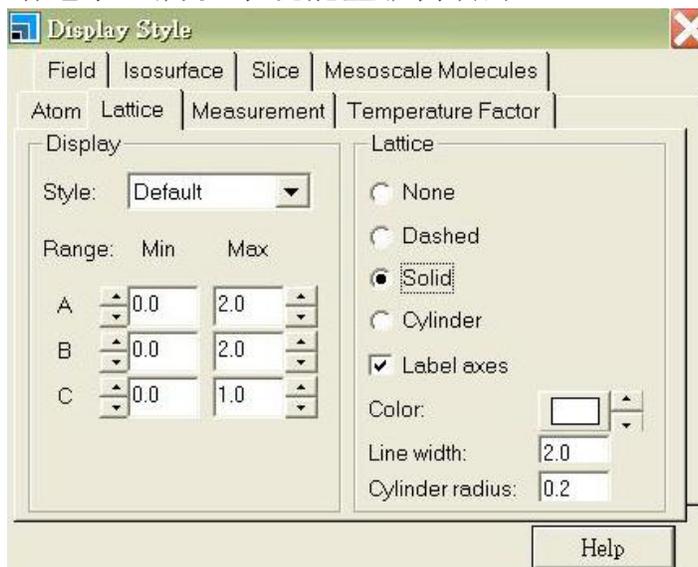
将原子固定不动

然后进行 Geometry Optimization 计算

下图这是我的范例，一开始未计算前，最上面的 Si 原子，是平行的状态



在经过了 Geometry Optimization 计算之后，上层的 Si 原子就会互相靠近，消除了未键结电子，所以系统能量就降低了。

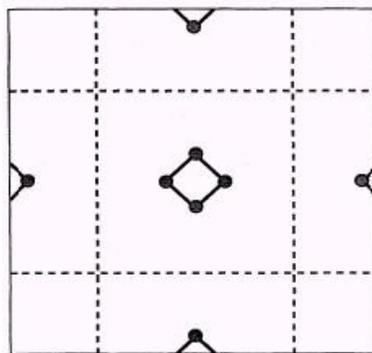
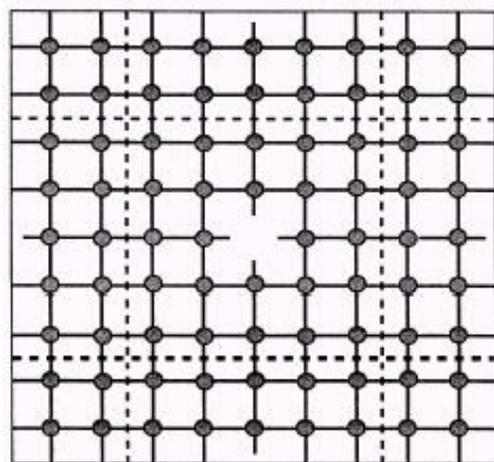
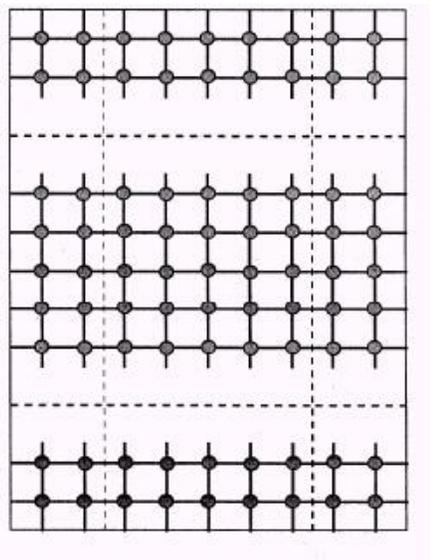


## 能带结构简介

### 超晶胞

#### Super-cell 几何

为了追求固体与表面计算的效能，我们前面的介绍已经说过，CASTEP 是采用快速富利叶转换来进行物理量在实空间与倒空间之间的变换。在这样的前提之下，描述粒子行为最基本的波函数（或密度泛函理论里头的电荷密度）就要建构在周期性的边界条件之下，如何在周期性的边界条件之下，处理各式各样的周期性或非周期性的物性系统，其答案就是使用超晶胞（super cell）。对于晶体或表面等本身便具周期性的系统，自然非常方便，至于对非周期性的系统，则须采够大的 super cell 使之分开（而这个 super-cell 所具的晶胞向量就是上一小节所讲的平移周期  $R$ ）。如图：



取 super-cell 大小的基本要件是，被仿真的独立对象要能与其它 super-cell 内的周期性影像隔得够开，而不致于相互影响而有非物理的结果即可。

## 倒空间

在k-空间（也就是动量空间）来表达物理的式子，是理论物理中简化某些数学形式之重要手段，尤其是固态物理之相关理论。由于晶体有实空间的周期性，因此在k-空间亦有其简单的表现形式。我们由于是进行材料计算，因此把 Kohn-Sham方法表现在k-space（即G-space）是重要的。

(1) 回来看(3.11)，我们可以说要让它有尖的peak就要选q满足 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} = 2\pi l$ ，其中  $\mathbf{R}$  是 Bravais 格子， $l$  是与  $\mathbf{R}$  有关的整数。

$$I = I_{atom} \left| \sum_l e^{i\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{R}}_l} \right|^2 \quad (3.11)$$

习惯上任何q满足上述条件在固态物理里被叫做K，故这些满足 $\mathbf{e}^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$ 的K整个就被称作是“reciprocal lattice”。(注意q是任意，K是特定)晶体的散射强度，见(3.16)，再加以推广，就可以与K有所关联(3.19)，并对那里有散射点，那里没有，很有帮助。

$$\sum_{l=0}^{N-1} e^{ilaq} = \sum_{l'=-\infty}^{\infty} N \frac{2\pi}{L} \delta(q - 2\pi l'/a) \quad (3.16)$$

$$\exp[\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}}] = 1$$

$$\bar{\mathbf{K}} \cdot \bar{\mathbf{R}} = 2\pi l \quad (3.18)$$

$$\sum_{\bar{\mathbf{K}}} e^{i\bar{\mathbf{R}} \cdot \bar{\mathbf{q}}} = \sum_{\bar{\mathbf{K}}} N \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\bar{\mathbf{q}} - \bar{\mathbf{K}}) \quad (3.19)$$

(2) 布拉格面 (Bragg planes)

能满足(3.18)的K是否真的有？又为什么K自己形成lattice？[请自行阅读本段的讨论]

(3) K既然形成格子，它也有自己的格子primitive vector。只要我们做出 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 来与原lattice的primitive vector,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 形成正交归一关系： $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ ，则 $\mathbf{e}^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$ 就自动可以满足。如何做的idea，线索是，若 $\mathbf{b}_1$ 的方向是 $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ 所定，则 $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = 0$ ，且 $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_3 = 0$ ，而想要 $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$ ，最好(简单、唯一)只有令 $\mathbf{b}_1 = 2\pi (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / [\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)]$ ，如法泡制 (3.24 a, b, c) 并令

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1, 2, 3} m_i \mathbf{b}_i \quad (3.24d)$$

则反格子定义建立完成。

(4) sc、fcc 及 bcc 的反格子

从 (3.24) 同学们可以自己证明 sc 之反格子仍是 sc, fcc 反格子是 bcc, 而 bcc 反格子则是 fcc (如何真正可验证?) (提示: 看primitive vector的特性)

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \times \vec{a}_1} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1 \times \vec{a}_2}\end{aligned}\quad (3.24 \text{ a, b, c})$$

## 布里渊区

跨过此一面的点就与K较近而与原点较远。为所有可能之K建构这种面就会把原点包围住。一个实体的区域之内。这个范围恰好正是原点在反空间中的Winger-Seitz cell, 也就是第一布里渊区, 因为所此范围内的点都最接近原点的点。

大家可以看图Fig 8.2的范围, 这是一个二维centered-rectangular格子的例子。若从原点沿某直线出发, 一路会一一跨越通过式子 (8.25) 会成立的直线, 当通过了 n 条线后, 那点就会比起原点有n-1个K点是更近的。

第n BZ的定义, 就是一组反空间中的点与原点的距离, 还有n-1个K的距离较之更近。(例如 n=1, 则 n-1=0, 没有其它k与K的距离会比k与原点更近了。)

由k值所构成的Winger-Sitze Cell就是BZ, 有Bravais格子完整的对称性。是Bravais格子排列才能在其上定出Winger-Sitze Cell。Winger-Sitze Cell所割出来的空间里, 所有的点都里cell的中心点最近, 若有某一个点是离另一个cell的中心才是最近而不是此cell者, 它必定会被包含在那另一个 WS cell 中, 而不会在这个 cell 之中。

## k 点取样

布里渊区 (Brirouine Zone; 简称 BZ) 内k点取样的意义:

如同描述晶体结构位置向量r时只取到一个实空间晶胞范围向量之内一样, k-vector是倒空间 (动量空间) 的基本构成点, 也只取在一个倒空间晶格向量 (Reciprocal lattice vector) 的范围之内描述k。因此晶体 (周期位势) 下之薛丁格方程式  $\frac{\hbar^2}{2m} [-\nabla^2 - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla + \mathbf{k}^2 + V(\mathbf{r})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  所能具有的k值, 我们通常只把它们定在有限的范围内, 若超过一个G-vector者, 例如  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{G}$ , 把它归类到是  $\mathbf{k}_1$  的不同的band, 而不认定是另一个新的  $\mathbf{k}_2$  值, 这样做的好处是, 对于不同的k的量子态, 它们真的是由具有不同波向量  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  的波函数所描述。

为求得正确的总电荷密度分布, 上式求解  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  时其k应该取越多越好, 毕竟电荷密度是由波函数平方加总而来, 每个k都有其贡献。但对于有N个晶胞的材料其总k点数也是N个, 此N是10的23次方的数量级。所幸对于相邻近的k点, 其所对应的能量本征值与波函数也都很类似, 我们因此只要采用所谓k点取样 (k point sampling) 的技术, 在k所定义的范围之内尽量均匀公平的取点, 如此也能呈现出合乎我们所希望之精确程度的电荷分布、系统总能, 以及所有与波函数及其本征能量有关的物理量。

从观察方程式的形式（或是从教材书上对称性的原理）我们可以知道，一个晶胞若在空间具有某种点群对称，具体地说就是 $V(\mathbf{r})$ 在某些转动或镜射操作后是不变的， $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}')$ ，则表示原方程式是同一条，其解必然是有相关性的，即那个  $\mathbf{k}$  的波函数解可透过那些转动或镜射的反操作而得到，至于能量本征值则是一模一样。

大家所常用的 Monkhorst-Pack  $\mathbf{k}$ -point 取样法是一种均匀、等间隔取点，常叫做  $\mathbf{k}$  网格 ( $\mathbf{k}$ -mesh)。除了符合均匀公平的取点原则之外，它其实是有机会有机会让很多  $\mathbf{k}$  点之间是具有对称性的关系，那么它们的本征能量与本征函数就用不着全部进行量子力学计算，因此也就提供了更进一步减少计算量的机会。

### 自动化的对称性处理：

以上的说明，解释了为什么我们经常能够要在一组对称化了的 $\mathbf{k}$ 点上来求解小单胞晶体的电子结构问题。顺便一提：对于晶胞越大者，其倒空间晶格越小，也就是 $\mathbf{k}$ 的定义范围越小，若在同样的取样密度要求来看，所需要的 $\mathbf{k}$ 网格数相对地也就越少。

在完成晶体输入建构后，若原始输入资料并未包含晶体（空间群）对称信息，则选点Symmetry中的Find Symmetry功能，Cerius2会帮我们检测此晶胞对称性。它的原理很简单，接口内建一系列空间群操作（至少包含共48个点群的转动及镜射操作），这些操作一一地被套用在实空间的晶胞结构上，里面的原子当然会改变位置，它就检查操作前后整体结构有无重合，这个动作也因此需要一个误差容忍度的判断标准，接口默认值是0.1Angs.（有对不称性之探讨较敏感的系统，如NLO晶体，最好先自行测试0.1Ang.的原子位移会带来多大的光学非线性差异）。接口根据分析出来的对称性信息就知道这48个点群操作那些符合，接口及程序也就知道那些 $\mathbf{k}$ 网格上的取样点是可以进一步被简化省略的。在已经约减过的  $\mathbf{k}$  取样下所进行的一组波函数，在当碰到程序中有需要使用到全体  $\mathbf{k}$  网格才能产生的物理量时，就必须依所要的物理量之不同的特性来把对称简化的效应还原。其实，完全不须马还原的只有能量本征值，其它诸如总电荷密度分布、原子上的受力与晶胞上的应力、介电函数及其它光学性质，甚至分析工具中的投影态密度，都必须要做对称性的还原。

### 补充信息：

由 $\mathbf{k}$ 值所构成的Winger-Sitze Cell就是BZ，具有Bravais格子完整的对称性。是Bravais格子排列才能在其上定出Winger-Sitze Cell。Winger-Sitze Cell所割出来的空间里，所有的点都离cell的中心点最近，若某个点离另一个cell中心最近而不是此cell，它必定会被包含在那个WS cell中而不会在这个cell中。由于晶体有实空间周期性，因此在 $\mathbf{k}$ -空间亦有其简单的表现形式。在 $\mathbf{k}$ -空间（也就是动量空间亦称倒空间）来表达物理的式子是理论物理中简化某些数学形式的重要手段，尤其是固态物理相关理论。第 $n$  BZ形状可能很复杂，但体积都会一样（等于第一BZ）。理由是，若把反空间格子以反空间格子向量 $\mathbf{K}$ 作平移，则新的第 $n$  BZ 之内部不可能与旧的有重叠。

补充资料：Harrison Constrction and Fermi Surfaces

([http://phycomp.technion.ac.il/~nika/fermi\\_surfaces.html](http://phycomp.technion.ac.il/~nika/fermi_surfaces.html))

## 费米面

从能带结构看物性电子填满或不填满整个能带，对材料的物理性质有极大的影响。对金属而言，电子填到之最高能量的地方，即费米能阶，在不同的  $k$  方向上，费米面是由满足  $E(k) = E_F$  之所有  $k$  点共同形成之面，通常是相当复杂的（这也就是为什么计算金属系统时  $k$  网格必须取得更密一点，其电荷分布才会比较正确）。至于半导体的费米面则常定在价带与导带的中间。绝缘体通常不讲费米面，而以价带顶部、导带底部、能隙等来描述单粒子能量本征值的位置。

金属与绝缘体在能带结构上最主要的差异，就是费米面的位置（对于绝对零度而言就是化学位势），对金属而言，费米面与能带有相交，即存在某一条能带有费米面通过，导致那条能带有些  $k$  值有电子占据而有些  $k$  值则没有。绝缘体的能带则是全部填满或不填，没有半填满的能带。金属即便在有微弱的外加电场影响下（假设电场是沿  $+k$  方向），仍能造成填到  $+k$  之态的比  $-k$  之态的多，如此系统会有净电流的流动。金属与半导体的大致区分，是温度对其导电度的影响：基于材料之内电荷的传导机制不同，高温所带来的晶格扰动造成较大的散射，使金属的导电率降低；但高温所造成的载子增加则促使内禀型半导体（Intrinsic semiconductor，即不掺杂的半导体）的导电性变好。半导体与绝缘体都有能隙，即最高占据态到最低未占据态之间的能量差。光学性质涉及从占据态到未占据态的跃迁（动量）矩阵，因此能隙大小对材料的光学性质有很大的影响。

当电子离开所占据的量子态而跃迁到不同  $k$  的态，其过程就不只是能量守恒，而是连动量守恒也要满足（光子动量转移小，故以激发垂直跃迁为主）。从能带之间的跃迁垂直（ $k$  不变）与不垂直（ $k$  会改变）来分类所需要的最低能量代价，就有所谓的直接能隙与间接能隙之分。当物质具有磁性而我们采取所谓的“自旋极化”计算时，每条 band 不再是同时填有 spin-up 电子及 spin-down 电子，而是会各自分开成为两条，一条只填 up spin 电子而另一条只填 down spin 电子。所填的 up 电子数与 down 电子数若有不同，则系统有净磁矩。

### 延伸阅读与参考资料：

有关能带结构的重点整理，可见 Ashcroft & Mermin 第八章  
 $k \cdot P$  方法，见 Marder；布里渊区与费米面，见 Marder

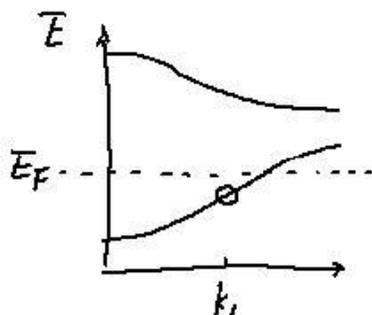
[http://phycomp.technion.ac.il/%7Enika/fermi\\_surfaces.html](http://phycomp.technion.ac.il/%7Enika/fermi_surfaces.html)

## 分数占据态

### 金属计算中的 Smearing

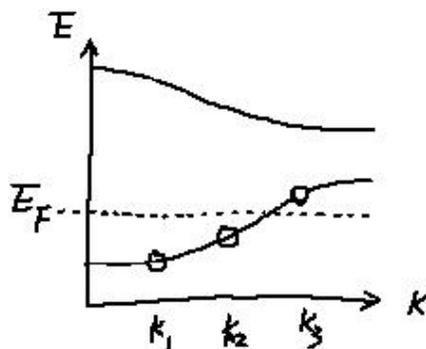
以下解释CASTEP中<seedname>.rundat中DELMAX 0.4及DELMIN 0.2两参数。金属计算比一般非金属计算难，主要是收敛比较不容易。（为什么收敛不易？请见下面解释。）（除了收敛性的本质外，金属由于各个 band 未必填满，因此每个 k-point 上填多少 band 为未确定值，故需要很多 k-point sampling 来呈现正确的 fermi surface，才能得到正确的 charge density）

图例：不定的 k-point 导致不正确的 fermi surface



只用一个 $k_1$ 采样时，由于 $E(k_1) < E_f$ ，CASTEP会认为所有的（整个）band都在 $E_f$ 之下，故整个band的各state都会被电子填到，而导致不正确的电荷密度。

图例：较密集的k-point sampling可保证较好的fermi surface，且获得较正确的charge density



使用较多k-point采样时，CASTEP有较好的机会正确得到各个band那些填电子，那些不填。此例中由于用了3个k-point，CASTEP认定 $k_1$ 及 $k_2$ 上的state要填e-，而 $k_3$ 上的state由于 $E(k_3) > E_f$ 因此不填。这样算出来的电荷密度中，所示之band贡献只有2/3（且为靠近zone中心部分），较接近真实情况。

这就是金属计算为什么需要较多 k-point 之理由，因为非金属之各 band 填满，不易发生大误差（填与不填）。

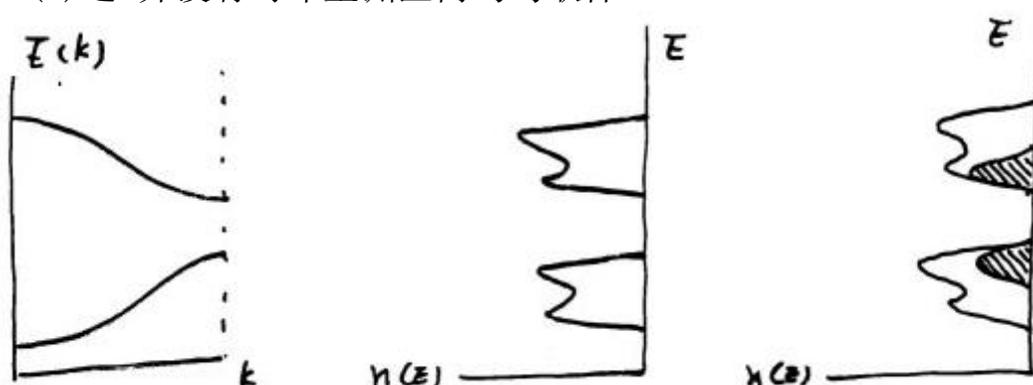
## 投影态密度

### 什么是态密度

能带结构图 $E(k)$ 是单粒子波函数的能量本征值 $E$ 与其波向量 $k$ 的关系，能带线条上的每一个点都代表着一个量子态。有时候我们对于 $E$ 如何随着 $k$ 作三度空间的变化并不感兴趣，尤其是我们所关心的物理量与材料的异向性并没有太大关系的时候。如果我们只关心整个材料的电子在那个能量的范围较多、那些较少、甚至那些能量值不会有量子态出现，则把 $k$ 积分掉的能量态密度（energy density of states），或常直接被称作是态密度，恰可以符合我们的需求。像有些实验的结果就直接反映出一个材料的态密度，相对于稍后要介绍的局域态密度。

一般把整体材料内之电子态所收集源来的态密度叫做总态密度（Total Density of States），简称 TDOS。不管从实验或从计算，我们都可以获得材料的 TDOS，它能告诉我们什么呢？TDOS很有用，看一眼就可以知道材料是可了解其金属、半导体或是绝缘体。我们不但可以知道能隙，也可以知道量子态在能量轴上的分布，而这两个量也经常是实验（光谱、电子谱）所会量测到的结果，因此对材料的分析上有其重要性。

以下示意的左图与中图分别是一个典型的能带结构图 $E(k)$ 与TDOS图 $n(E)$ ，这是同一个材料，我们把粒子本征能量的轴都摆术纵坐标以便比较。在能带最平坦的能量区间，呈现在TDOS上的是最高的状态密度，斜率是零的能量 $E(k)$ 就会在 $n(E)$ 上这成尖点或发散，叫做Van Hove Singularity。请不要忘记 $n(E)$ 要对整个布里渊区的 $k$ 去收集 $E(k)$ 积分才可以得到，故虽然我们的示意图强调TDOS由 $E(k)$ 而来，大家不要把一般“能带结构”计算时，仅选几个特定 $k$ 方向要做屏风式展开之 $E(k)$ 拿来做成 $n(E)$ ，因为那种 $E(k)$ 之 $k$ 并没有对布里渊区内均匀取样。



### 部分态密度的意义

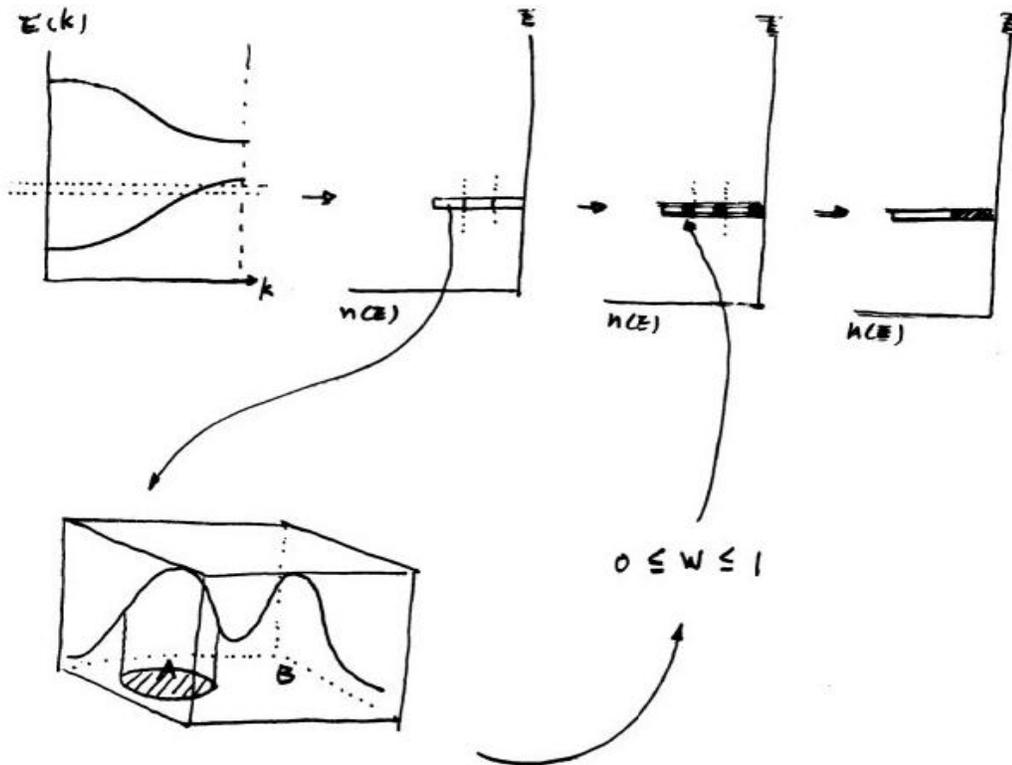
上图的图中及图右示意了局域态密度（斜线部分）典型的呈现方式，它可能代表“属于”某个原子或某个特定区域对总量子态密度的贡献。如果上图TDOS的两个区刚好是价带与导带，则斜线部分透露出我们所选的局域部分之量子态恰位于能隙两边的导带顶部与价带底部，因此对光学性质将扮演重要的角色。

不同的原子及它们的轨域都会有各自的PDOS分布，即便是同一种元素的原子，

位处在不同的环境也有可能表现出不一样的独有能阶，像是以一整个晶体表面所具有的原子与块材 (内部) 原子为例，虽然都是由同种元素所构成，但表现出来的能阶并不一样，其物理行为与化学特性也就跟着不同。一系列个材料的其成份如果不同，那么其各自的局部组成在 PDOS 所表现出来的就可能不同而因此提供了了解与预测材料特性的依据。

### 态密度的分析如何实作

PDOS或LDOS在TDOS底下衍生出的阴影 (斜线) 部分如何获得：为每个量子态  $\Psi_{k, n}$  找出其权重值  $w$  ( $0 \leq w \leq 1$ ) 来代表所指令局部系统在该量子态中的贡献，如此，把各  $k$  值的  $w$  集中 (加) 起来再沿能量轴画出就会在TDOS的底下得出一条PDOS或LDOS了。权重  $w$  所获得的方式不唯一，以下介绍空间切割法及轨域投影法：



### 算得权重 $w$ 的方法

<p><b>实空间切割法:</b> 以选择空间的区域来界定所要表现的局域子系统</p>	<p><b>轨域投影法:</b> 以选择特定的原子轨域来设定所要探讨的局域子系统</p>
$\rho = \int \Psi^* \Psi d^3x$ $w = \frac{\int_{x^e A} \Psi^* \Psi d^3x}{\int_{x^e \text{all-sp}} \Psi^* \Psi d^3x}$	$\Psi = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + \dots \quad (\text{LCAO})$ $w = \frac{\sum_{i^e A}  C_i ^2}{\sum_{\text{all-}i}  C_i ^2}$

## 单粒子能量本征值 $E$ 与波向量 $k$

量子力学以波函数（振幅的平方）来描述粒子出现在空间中的的机率分布，而量子态的本征能量则决定了粒子状态或转移。当我们在求解薛丁格方程式时，粒子的能量本征值与粒子的机率振幅（波函数）两者都是最重要的待解目标。如果我们要处理的粒子是在晶体之中，亦即其所感受到的位势具有周期性，则 Bloch 定理告诉我们，波函数必定会具有  $u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  的形式，其中  $u_k(\mathbf{r})$  是在任一个晶胞里都相同的一个周期性函数（有关于 Bloch 定理的证明与探讨，详见教学网页之固态物理Ch.7）。在此之  $k$  是因为空间周期的平移对称性所衍生出来之新的量子数，不同的  $k$  就对应了不同量子态的解（ $k$  所应该满足的条件，以及  $k$  被定义的范围，亦请详见教学网页之固态物理Ch.7）。

为什么会有这么多  $k$  值，其背后的原动力就是庖利不兼容原理。每个单位晶胞内的位势一模一样，可想见电子云在其间的分布情形也差不多，但一整个晶体是无数个单胞的集合体，每个单胞内都有等数目的电子存在，但所有这些电子都不被允许具有一样的量子态（这就是为什么我们会用量子态是被“占据”这种说法），要满足这一点而且花费能量代价最低的方法，就是利用晶体结构的延伸空间，电子要移动来形成很多组不同的  $k$ ，使它们具有不同的量子数的组合。从另一个角度来看，在整个晶体样品的求解量子力学问题里，以整个宏观晶体颗粒作为边界条件的情况之下，可以有的驻波模式就变得有非常非常多个。顺带一提，在教科书中最常见之建立  $k$  之量子化的方法，就是假设整个晶体样品的一头到另一头接起来，可以有周期性边界条件的成立。这看来当然有点人为，但却能简化了推导，重要的是只要晶胞数目  $N$  非常大，则样品几何形状所造成之边界条件差异就会变得很小，简单的周期性边界条件一样会给出正确的结果。（一般教科书在介绍黑体辐射或者是空腔辐射的驻波态时，也使用类似的作法而采取最容易处理的边界条件。）在此  $k$  具有动量的物理意义，相当于是行进波（traveling wave） $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$  的波向量。事实上根据 Bloch Theorem 的结论

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

而这是“与时间无关”的薛丁格方程式解，因此最完整的解的形式是

$$\Psi_k(\mathbf{r},t) = u_k(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)},$$

正像是具有波向量  $k$  的行进波。

周期性位势下的等效 Hamiltonian、能带与能带结构图 Bloch Theorem 已经告诉我们， $\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ，因此我们求解量子力学问题的目标为  $u_k(\mathbf{r})$  及  $\Psi_k(\mathbf{r})$  之能量本征值  $E_n(\mathbf{k})$ ，注意我们求解范围已经简化到只在一个晶胞之内。透过简单的整理（把  $\Psi_k(\mathbf{r})$  代入薛丁格方程式）我们知道  $u_k(\mathbf{r})$  满足

$$[ (\hbar^2/2m)(-\nabla + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) ] u_k(\mathbf{r}) = E_k u_k(\mathbf{r})$$

或是  $[ (-\hbar^2/2m)(\nabla^2 + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla - k^2) + U(\mathbf{r}) ] u_k(\mathbf{r}) = E_k u_k(\mathbf{r})$

上式方括号 [ ] 里算符的各项就是  $u_k(\mathbf{r})$  所满足的等效 Hamiltonian，这是一个微分方程式型的本征值问题，因此会有（无限）多组的解，以  $n$  标定之则其本征值与本征函

数就会多出 $n$ 这个指针，成为  $E_{n,k}$ 与 $u_{n,k}(\mathbf{r})$ 。这个 $n$ 我们称之为能带指针（Energy Band Index）。

什么是能带？一个能带是由同一个能带指针 $n$ 及所有 $k$ 值所构成的所有量子态的集合，这些态各有自己的 $E_n(k)$ 值，但 $k$ 相近者 $E$ 也相近，或可说事实上 $E(k)$ 是连续函数。（请自行查阅 $k \cdot P$ 方法，它证明了：若 $\Delta k \rightarrow 0$ ，则 $E(k+\Delta k) \sim E(k)$ ）。请记得 $E(k)$ 是实数，因为它是Hamiltonian（故必须是Hermitian Operator）的期望值。

$k$  是分布在布里渊区的三度空间之中，故作图显示 $E_n(k)$  并不容易，通常作图时习惯取一个 $k$ 的维度与一个 $E$ 的维度来画出二维的能带结构（Band Structure）图。实际之约定成俗的作法是选择几个条具较高对称性的 $k$ 点，前后相连成一维之路径，再作屏风式的展开，如此一来便可在一张图中看到多个 $k$ 路径上的 $E_n(k)$ 图，这就是我们常听到的“能带结构图”。

### 能带结构图里的对称性与线条变化

我们常有机会看到能量在能带结构图里，随着 $k$ 的不同分裂及简并（能量合并），这是因为我们取来画 $E(k)$ 的 $k$ 值其对称性较高，会有两个量子态能量一模一样的状况发生。能带结构的对称性里，有一个最普遍的，就是 $E_n(k) = E_n(-k)$ ，它的证明很简单（请自行证明之），可在一般固态物理教科书中找到。这个性质事实上来自薛丁格方程所具有的时间反衍对称性（Time-reversal Symmetry）。时间反衍操作在古典力学是指把所有的动量与角动量反向（例如把所有粒子的速度转向），意即相当于是把运动方程式中时间方向反转（变号），请注意这并不能推广适用于与宏观世界的现象，故所谓的覆水难收、熵增原理与之并不冲突。由于薛丁格方程式中有这个对称性，我们很容易就会发现 $+k$ 与 $-k$ 满足的是同一条方程式，故 $E_n(k) = E_n(-k)$ 。在有外加磁场的情况下，薛丁格方程式并不具有时间反衍对称性（见）（我们可以想成，磁场由带电粒子流动所产生，若粒子运动全部改为反方向，则磁场就会变号而方程式就不会是原来的方程式了。

### 从能带结构看物性

电子填满或不填满整个能带，对材料的物理性质有极大的影响。对金属而言，电子填到之最高能量的地方，即费米能阶，在不同的 $k$ 方向上，费米面是由满足 $E(k) = E_F$ 之所有 $k$ 点共同形成之面，通常是相当复杂的（这也就是为什么计算金属系统时 $k$ 网格必须取得更密一点，其电荷分布才会比较正确）。至于半导体的费米面则常定在价带与导带的中间。绝缘体通常不讲费米面，而以价带顶部、导带底部、能隙等来描述单粒子能量本征值的位置。

金属与绝缘体在能带结构上最主要的差异，就是费米面的位置（对于绝对零度而言就是化学位势），对金属而言，费米面与能带有相交，即存在某一条能带有费米面通过，导致那条能带有些 $k$ 值有电子占据而有些 $k$ 值则没有。绝缘体的能带则是全部填满或不填，没有半填满的能带。

金属即便在有微弱的外加电场影响下（假设电场是沿 $+k$ 方向），仍能造成填到 $+k$ 之态的比 $-k$ 之态的多，如此系统会有净电流的流动。金属与半导体的大致区分，是温度对其导电度的影响：基于材料之内电荷的传导机制不同，高温所带来的晶格扰动造成较大的散射，使金属的导电率降低；但高温所造成的载子增加则促使内禀型半导体（Intrinsic Semiconductor，即不掺杂的半导体）的导电性变好。

半导体与绝缘体都有能隙，即最高占据态到最低未占据态之间的能量差。光学性质涉及从占据态到未占据态的跃迁（动量）矩阵，因此能隙大小对材料的光学性质有很大的影响。当电子离开所占据的量子态而跃迁到不同 $k$ 的态，其过程就不只是能量守恒，而是连动量守恒也要满足（光子动量转移小，故以激发垂直跃迁为主）。从能带之间的跃迁垂直（ $k$ 不变）与不垂直（ $k$ 会改变）来分类所需要的最低能量代价，就有所谓的直接能隙与间接能隙之分。

当物质具有磁性而我们采取所谓的“自旋极化”计算时，每条band不再是同时填有spin-up电子及spin-down电子，而是会各自分开成为两条，一条只填up spin电子而另一条只填down spin电子。所填的up电子数与down电子数若有不同，则系统有净磁矩。

#### 延伸阅读与参考资料：

有关能带结构的重点整理，可见 Ashcroft & Mermin 第八章

$k \cdot P$  方法，见 Marder

布里渊区与费米面，见 Marder

## 能带结构、态密度、投影态密度

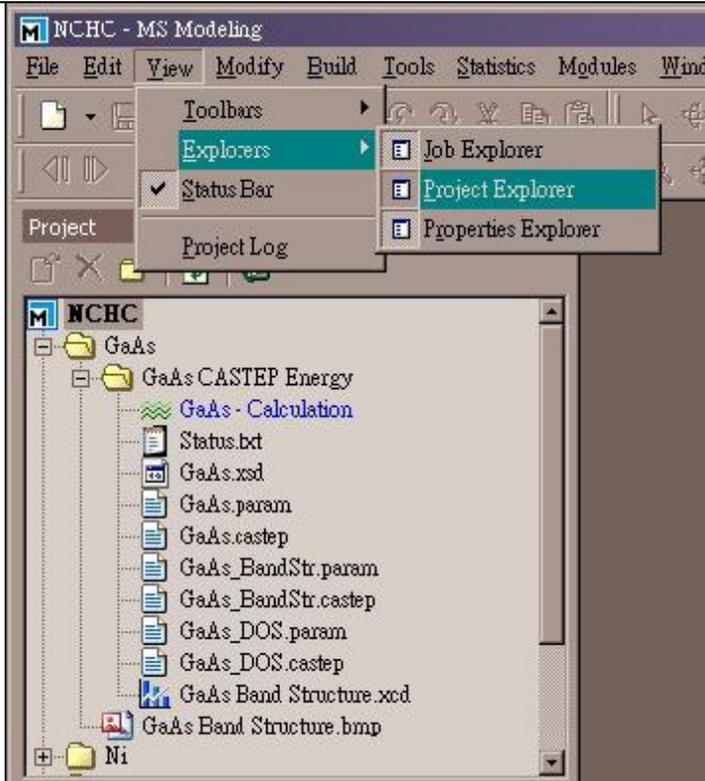
由于在同一个 Project 里，有可能要做好多个一系列计算工作，因此你可以为每个不同的工作建立新资料夹。

建一个Project名称为NCHC，然后在 Project浏览器中就能看到NCHC的图标，

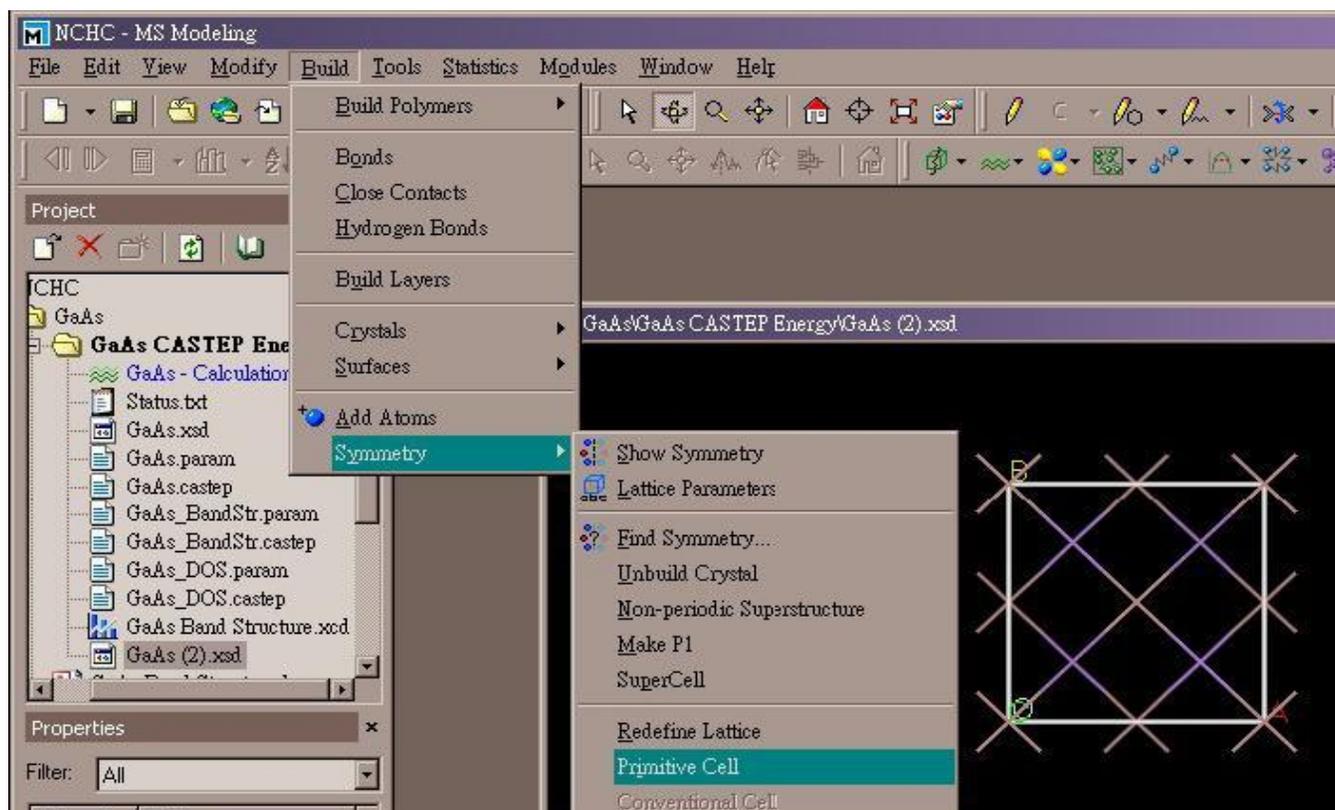
用鼠标左键点击一下再按上方New Folder 按钮就能建立新数据夹了。

Project Explorer 可以在 View --> Explorers 里开启。

首先透过 File ==> Import 打开来进入 structure 有内建的分列，GaAs 可以在 semiconductors 资料夹里找到。



然后在 build 选单的 symmetry 里面去选 primitive cell 按下去，它会把它转成 primitive，这样能够缩短计算的时间。



转成 primitive cell 之后，点选波浪选单中的 Calculation 准备开始计算。

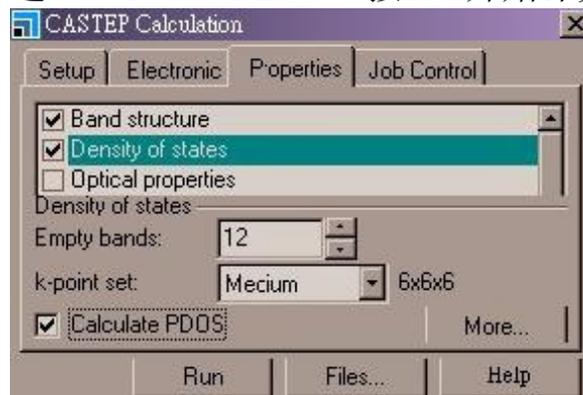


在 setup 选单里面，Task 选 Energy。Quality 选择 Medium，这么做能够提升计算品质。



在 properties 选单里，因为我们要计算能带结构、态密度，所以把这两个选项勾起来。

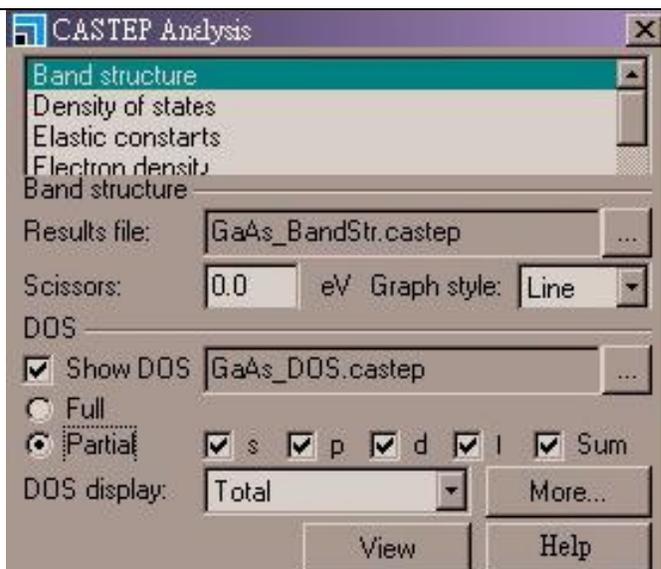
还要计算投影态密度，在 Density of States 选上 Calculate PDOS。按 Run 开始计算。



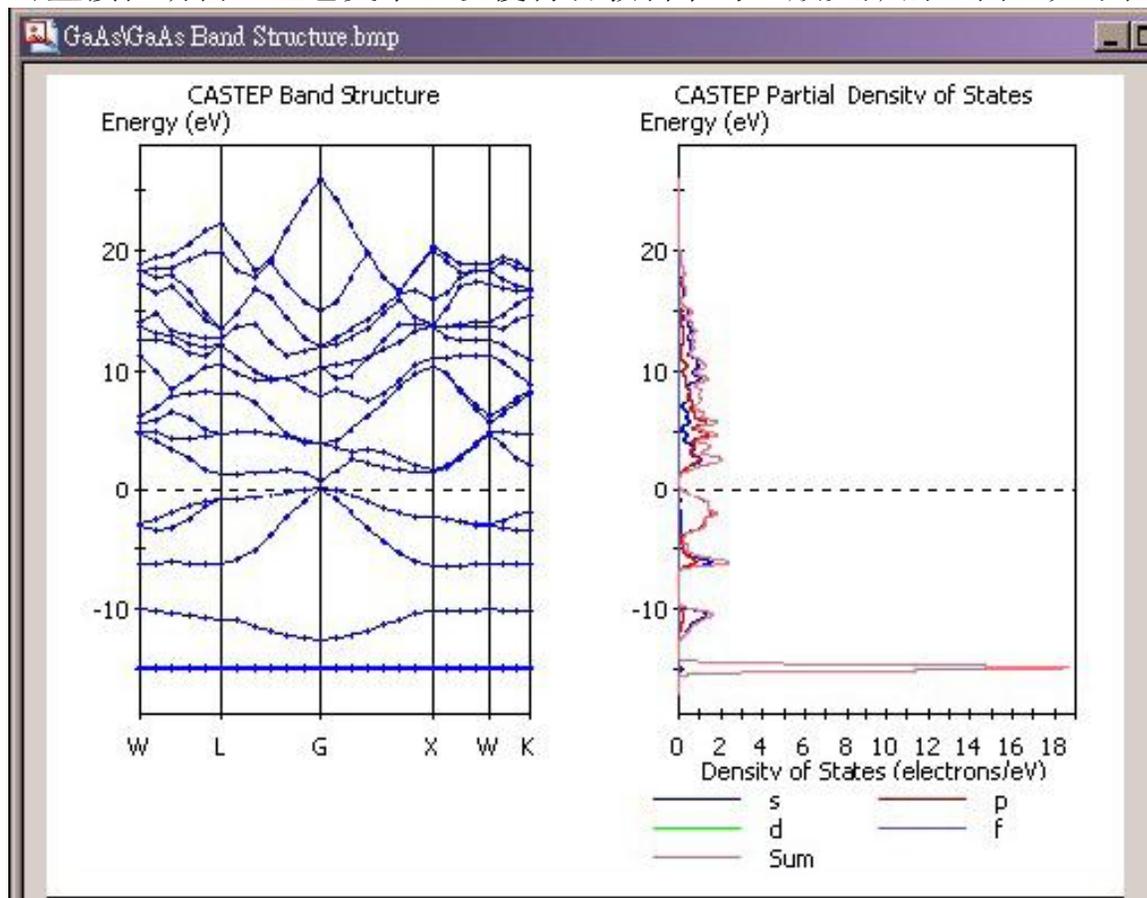
job完成后，点选波浪选单里的Analysis，开始分析。



要画能带结构图和态密度图，在Analysis中选Band structure，在DOS选show DOS，要看投影态密度则选Partial，按view即可



可直接拉动窗口让它变窄，以便符合教科书与一般文献的比例，如下图

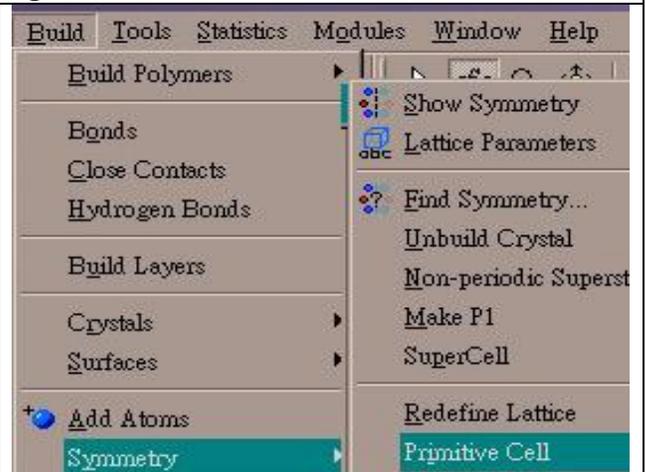


## 导体、半导体、绝缘体

导体、半导体、绝缘体部份操作步骤大致相同，在此以Al为例。

首先透过File ==> Import进入structure有内建的分類，Al在metals/pure-metals ( Si在semiconductors) ( SiO<sub>2</sub>在metal-oxides)

在build选单symmetry里选 primitive cell，转成 primitive以节省计算时间



转成 primitive cell 之后，点选波浪选单中的 Calculation 准备开始计算。



在setup选单里面，Task选Energy。Quality 选择Medium，这么做能够提升计算品质。



在 properties 选单里，因为我们要计算能带结构、态密度，所以把这两个选项勾起来。

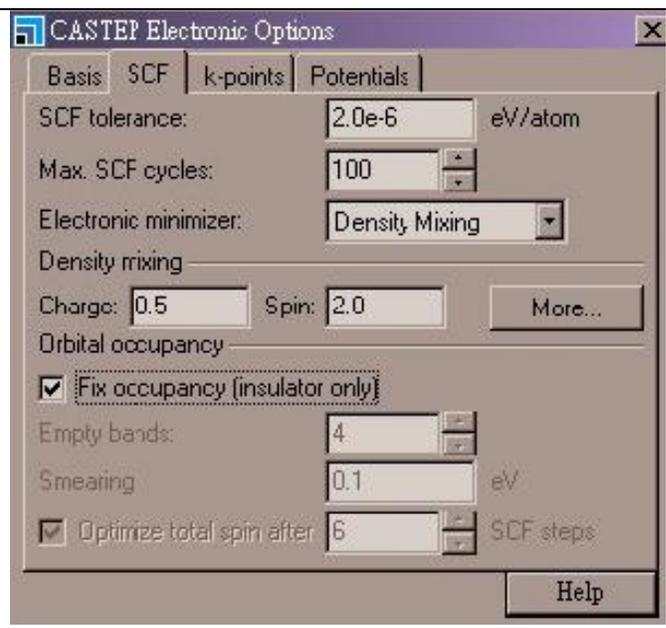


还要计算投影态密度，在Density of States 选上Calculate PDOS。按Run开始计算。



Fix occupancy

注意：在Electronic选单里面有个more选项，可以看到electronic option选单。只有计算非导体时，在SCF选单里可以将Fix occupancy勾选以节省计算时间。

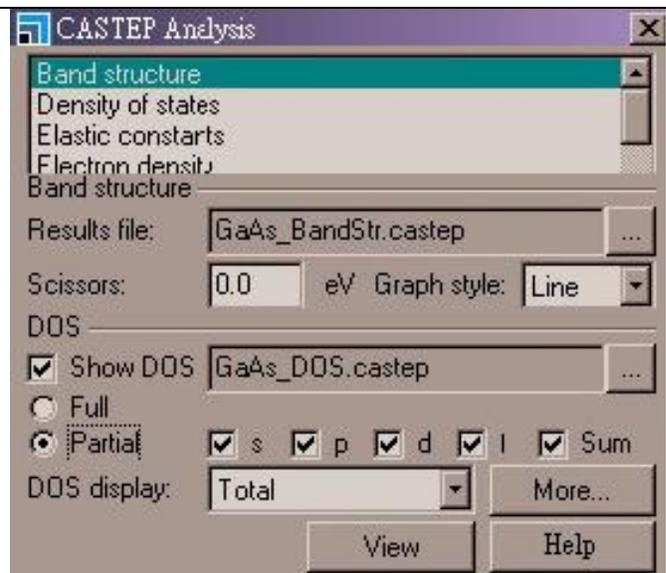


例如要算SiO<sub>2</sub>时就可以勾起来。如果你是先计算非导体，然后才算其它材料的话，也请记住把 Fix 这个选项取消。

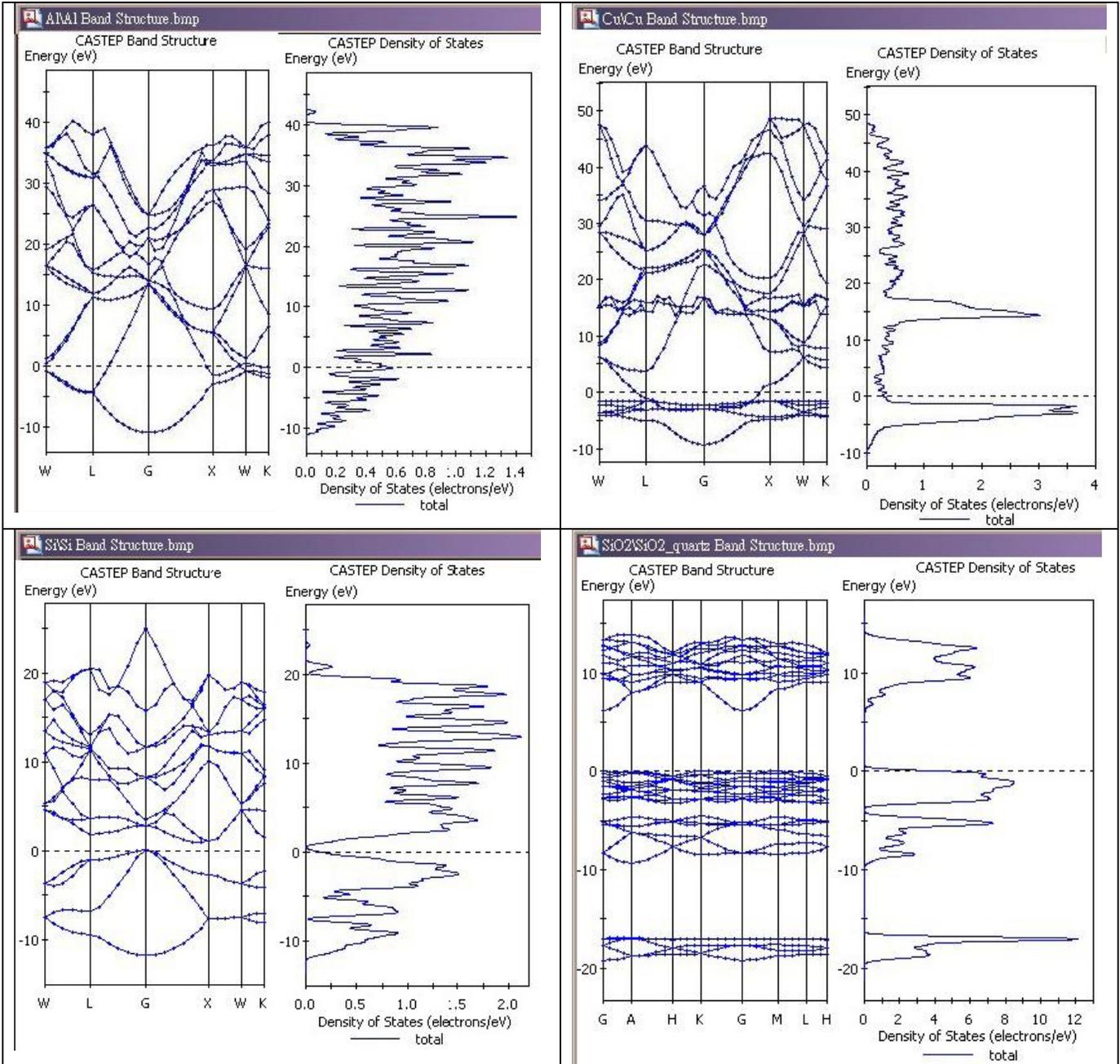
job完成后，点选波浪选单里的Analysis，开始分析。



再来要画出能带结构图，在Analysis 中点选 Band structure，在DOS勾选show DOS。按下 view即可。



以下四张图分别是导体、半导体、绝缘体的能带结构图。



## 磁性计算

- 首先透过File ==> Import进入structure内建的分门，在metals/pure-metals资料夹找到Ni。
- 在build选单的symmetry里面去选primitive cell，把它转成primitive。
- 转成primitive cell之后，点选波浪选单中的 Calculation 准备开始计算。
  - 要计算Ni的磁性，所以在setup选单里面把spin polarized勾选起来，再把Initial spin设为 1，这么作可以避免系统走入亚稳态。
  - Properties部分则与之前相当同。
  - 按下Run开始计算。



job完成之后会产生Ni.castep档，文件内容最下面部分可以找到Integrated Spin Density = 0.62287  $\mu$  B，结果和教科书上的理论值（0.6  $\mu$  B）吻合。

```

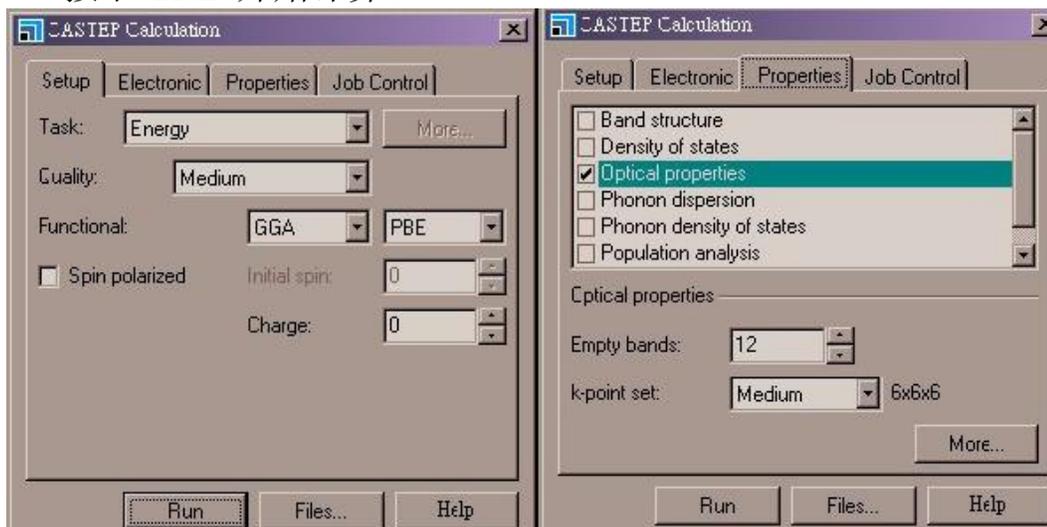
NiNi CASTEP EnergyNi.castep
 15 -1.35630387E+003  8.74145278E-001 -4.14043379E-006  120.22 <-- SCF
 16 -1.35630387E+003  8.74186924E-001  1.35079455E-007  124.53 <-- SCF
 17 -1.35630387E+003  8.74184597E-001  2.77871389E-007  128.73 <-- SCF
----- <-- SCF
2*Integrated Spin Density = 0.622287
2*Integrated |Spin Density| = 0.714592

Final energy = -1356.303868923 eV
***** Symmetrised Forces *****
*
* Cartesian components (eV/A)
* -----
* x y z
*
* Ni 1 0.00000 0.00000 0.00000
*
*****

```

## 光谱计算

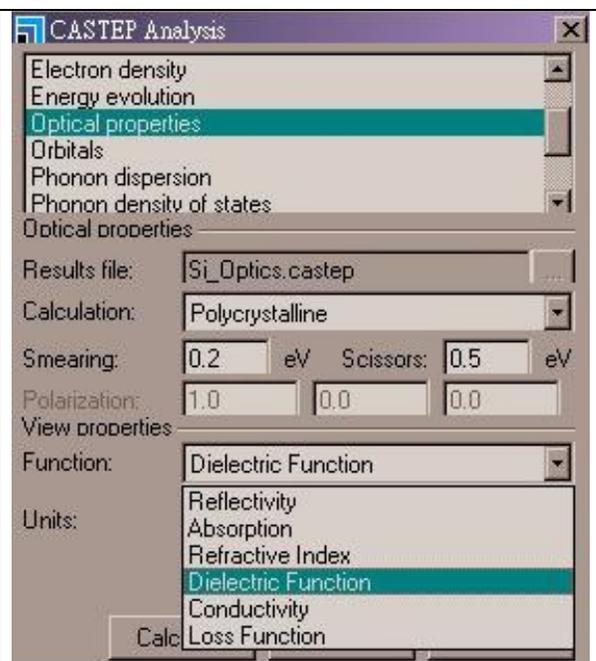
- 透过File ==> Import进入structure内建分类，在semiconductors资料夹里找到 Si。
- 在build选单的symmetry里面去选primitive cell把它转成primitive。
- 转成primitive cell之后，点选波浪选单中的Calculation准备开始计算。
- Setup选单部分的选择如下，Properties选单选Optical properties。
- 按下 Run 开始计算。

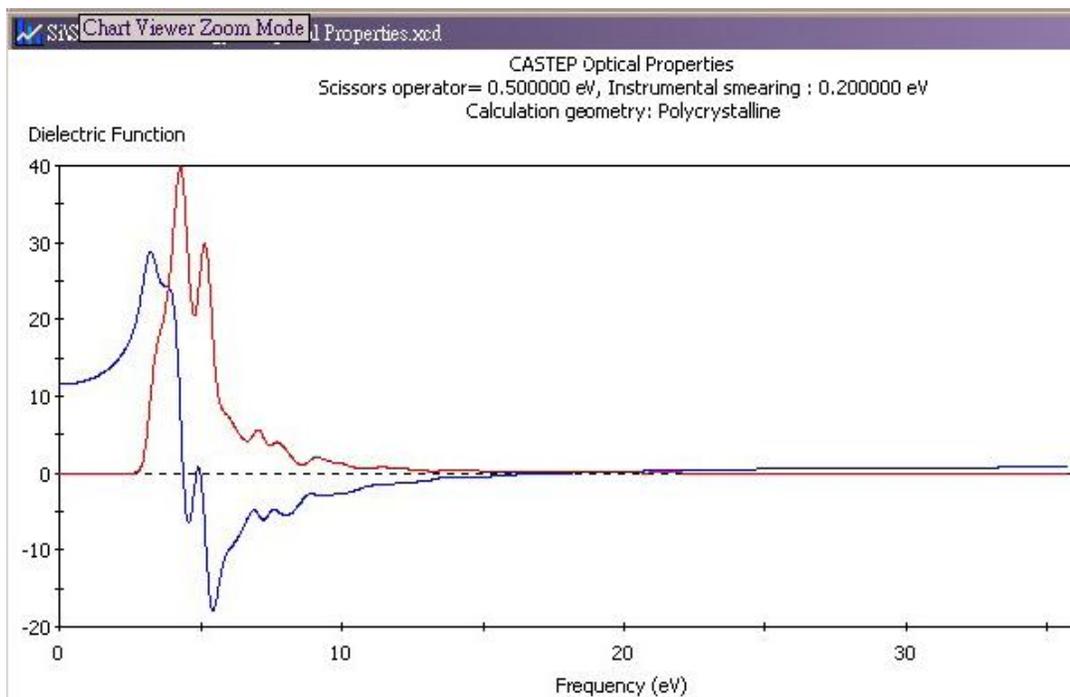


job完后，选波浪选单里的Analysis开始分析。点选Optical properties，在Function中有许多选择。例如我想看吸收光谱就选 Absorption，想看介电函数就选Dielectric Function。例如选Dielectric Function，把Calculation选 Polycrystalline，Smearing改为 0.2 eV ，Scissors改为0.5 eV，按下Calculate让它计算一下。

Smearing是指模糊化的程度，Scissors则是剪刀能隙修正。

然后可以看到View已经可以点选，按下 View 之后就可以得到结果。





最后的结果如

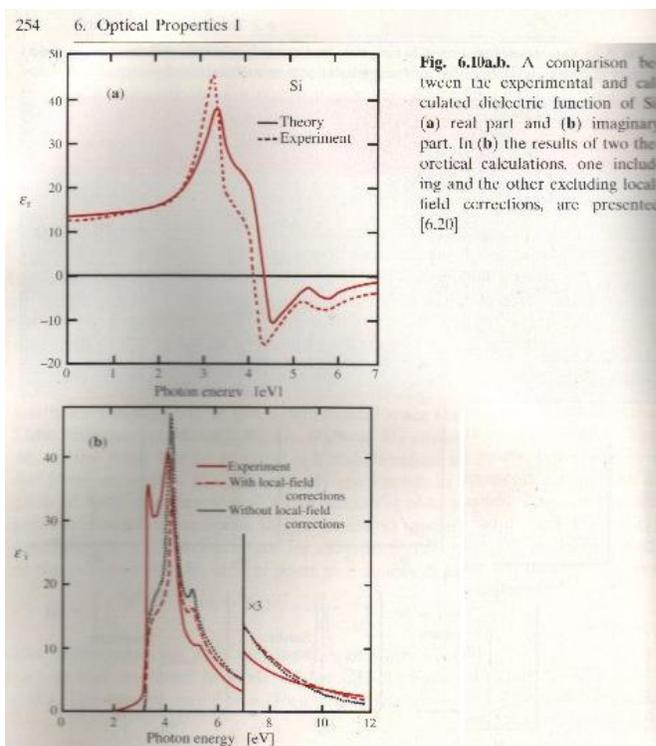
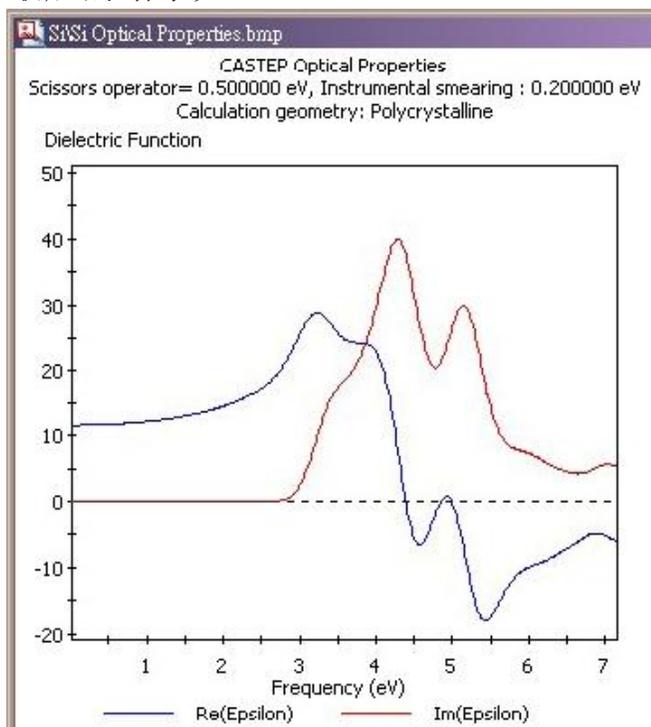


Fig. 6.10a,b. A comparison between the experimental and calculated dielectric function of Si: (a) real part and (b) imaginary part. In (b) the results of two theoretical calculations, one including and the other excluding local-field corrections, are presented [6.20]

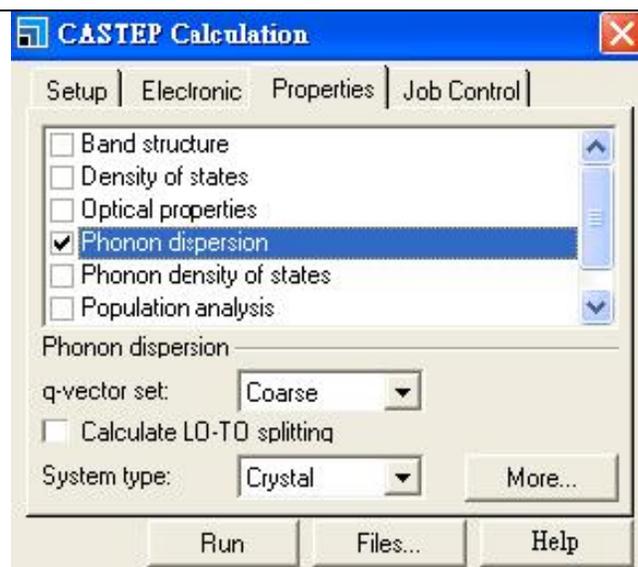
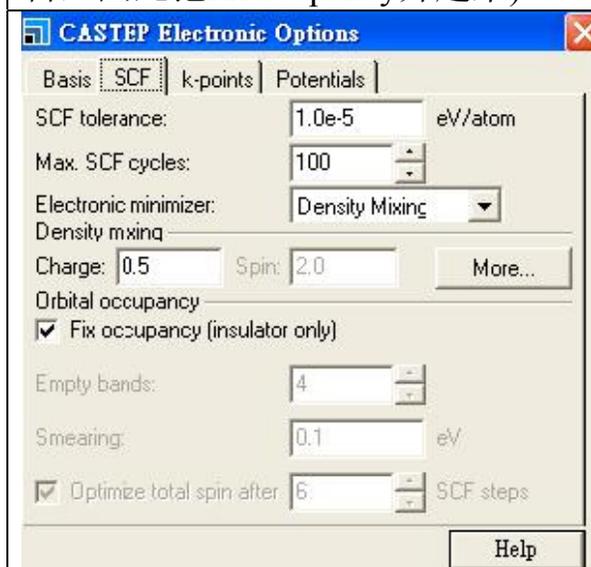
## 计算 Si 的声子谱

- 从file => import进入structure内建分类，得到要的 Model 。
- 为了加快计算在build选单的symmetry里面去选primitive cell把它转成 primitive。这个primitive cell可以从property explorer里面的symmetry system看到。
- 选择波浪符号Calculation，这是代表 castep 模块，因为它是以平面波作为基底。
- 在Task选择 Energy，计算品质Quality为了教学示范加快速度选择Coarse。
- 在Electronic里面Pseudopotential选择Norm-conserving (如果不这么选，接口会抱怨声子计算功能不支持Ultra soft potential)。点选More进入Electronic Options。



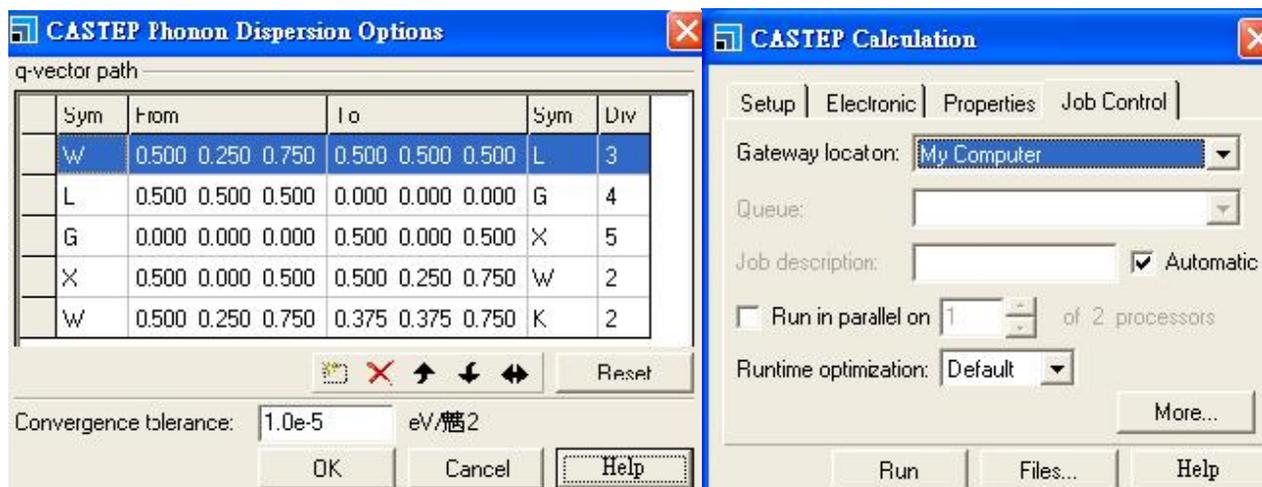
进入Electronic Options选fix occupancy，用在非导体节省时间，不然会把它当作金属算比较慢(声子计算不支持金属导体材料，因此把fix occupancy开起来)。

接下来到Properties勾选要计算的声子谱 Phonon dispersion后再点进More看 q-vector path 。

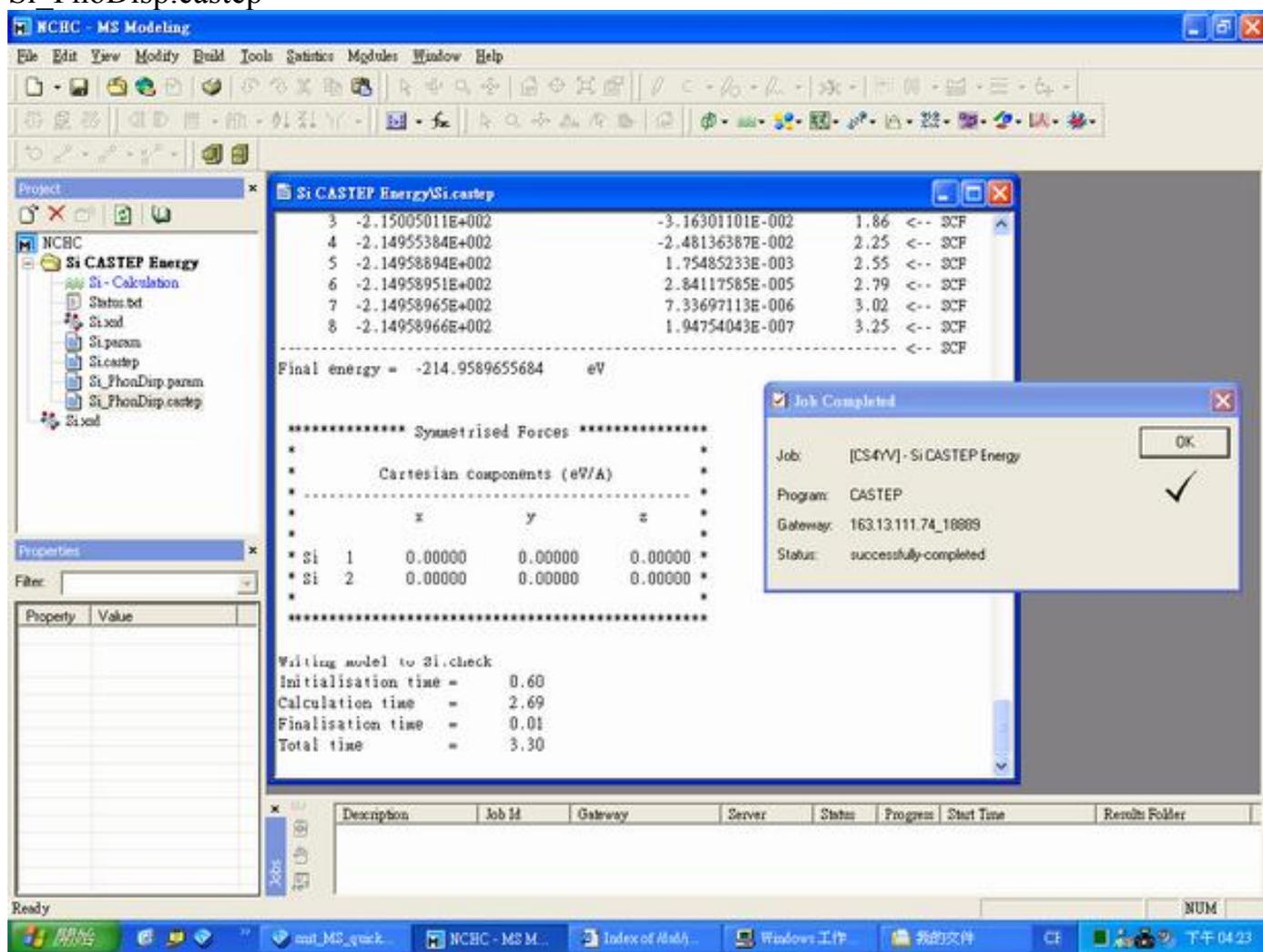


特殊文字符号所代表的，是布里渊区内的一些特定对称点(各有其q值)。声子谱会依此q值的联机而展开。这边我们采用默认值，不作任何修改。

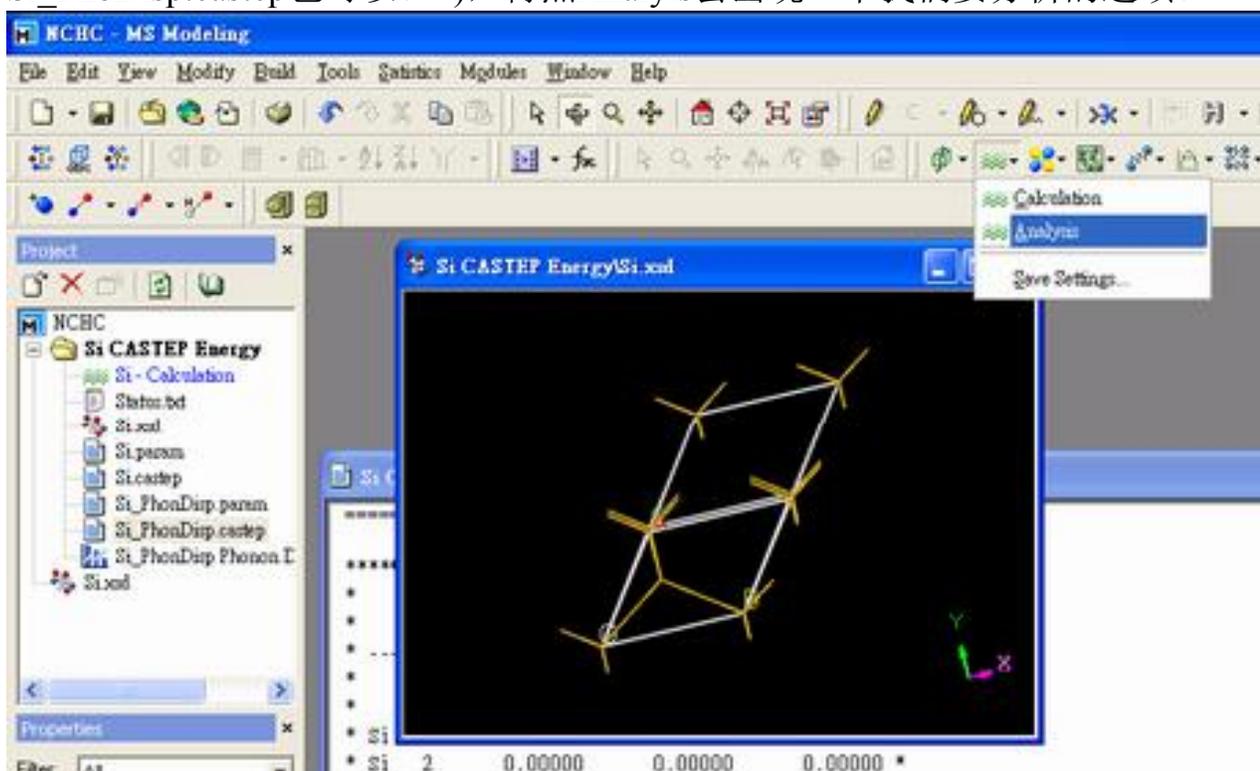
本例中选择在本机进行计算，因此到Job control选择要跑的Gateway location设定完成后点选 Run 来计算。



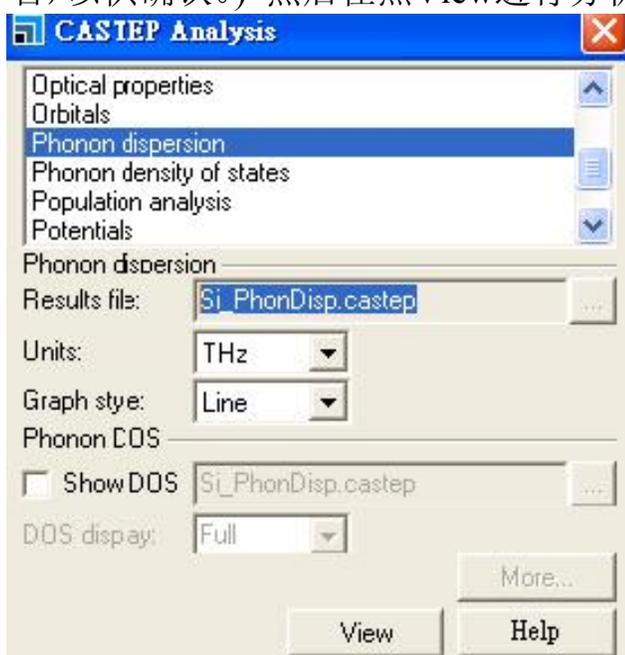
大概二小时左右, Job完成后会出现 Job Completed 的窗口, 也会自动开启 Si\_Ph0Disp.castep



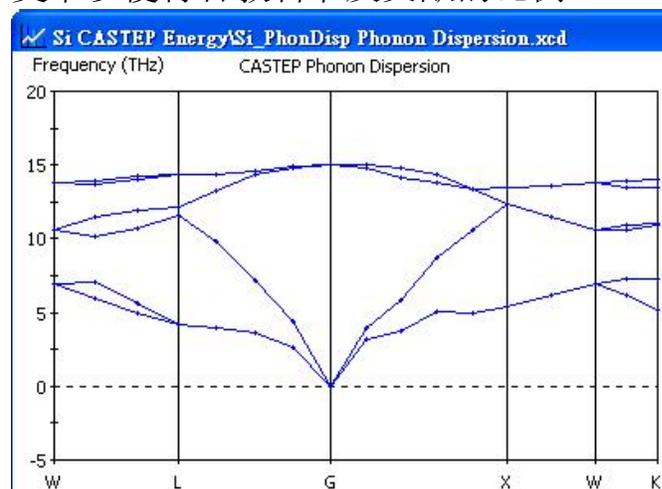
现在我们可以看声子谱了。我们先标亮计算结果的结构 (或者是计算结果的输出档 Si\_Ph0Disp.castep也可以。), 再点Analysis会出现一个我们要分析的选项。



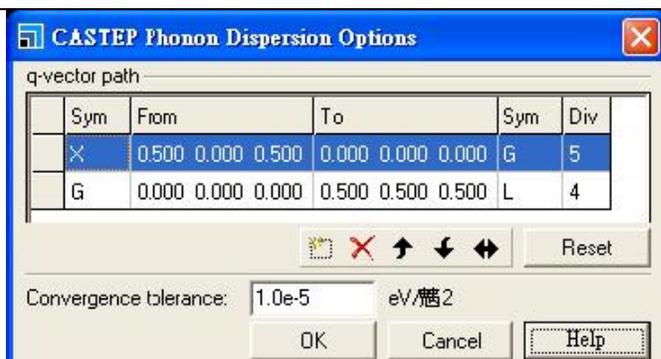
选择分析Phonon dispersion, (由于上一步有点选 Si\_Ph0Disp.castep 所以在 Results file会直接出现我们计算结果的档名,以供确认。) 然后在点View进行分析。



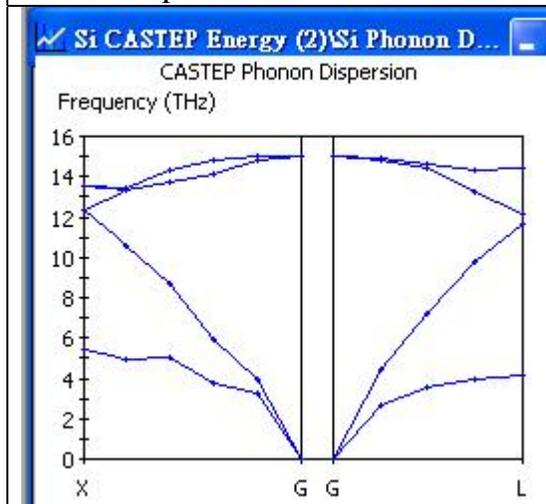
这时就可以看到声子谱的图,输出图形往往左右范围较宽,可以直接拉动窗口将它变窄以便符合教科书及文献的比例。



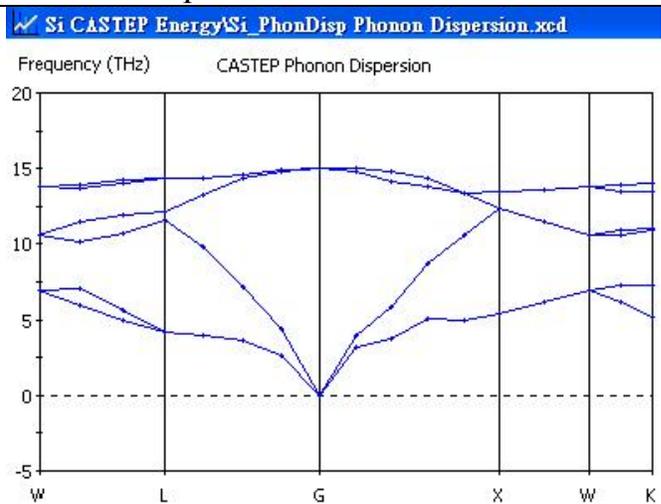
我们在上一步选取声子谱  $q$  坐标过程中，若修改其  $q$  值然后在计算分析，会比较接近参考书所使用的坐标  $q$  值。



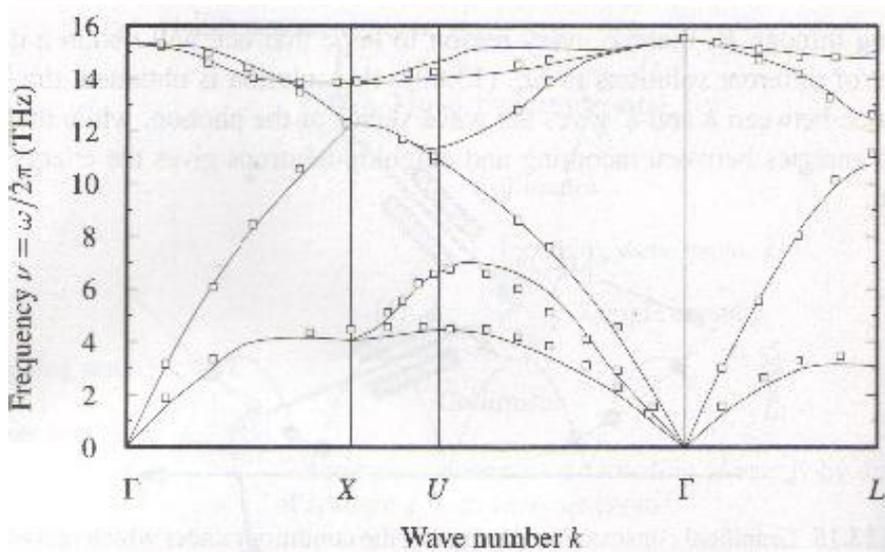
修改过  $q$  值的声子谱图。



采用预设  $q$  方向的声子谱图。



这是参考书上的声子谱图。



## CASTEP 实战守则

### 模型选定

进行材料物理仿真所需要做的第一步 (也是很重要的一步) 是模型的选定或建构。CASTEP虽然内建了很多功能来预测晶胞参数(边长, 夹角)与原子位置, 但仍然仰赖使用者告诉它"要进行计算的系统是什么"。在选定模型时, 切记如果系统内原子太多或是超晶胞体积太大, 则计算量都会以平面波数的3次方增加到计算机难以负荷或使用者难以等待的程度, 因此, 时时应考虑设计出一个足以表现出我们所想要研究的物理, 而却又能使所有采用的超晶胞越少越好的模型。如果研究上涉及到一系列原子数不同的大小系统需要做计算, 最好能先计算小结构, 不要一开始就送入大结构到计算机中。如果要仿真的系统是含有杂质, 则单位晶胞必须进一步放大成超晶胞以便使化学成分里的分数变成整数, 因此晶胞会变得很大。

在某些特殊的情况, 相互取代的元素种类在化学行为上很类似, 则下一个版本的CASTEP会提供一种叫做虚拟晶体近似 (Virtual Crystal Approximation, VCA) 的方法, 则模型里面的原子就可以指定成如0.3A元素加0.7B元素这种样子, 因此总可以以最小晶胞来做计算的模型。但这种方法的精确度通常只适用于合金材料, 故要小心使用。模型的选定有许多人为抉择会含在里面, 例如表面计算的层数, 因此有些情况也需要进行所谓的收敛性测试。

### Vps (pseudopotential) 选择

#### Vps 选单:

MS接口的设定是选用USP优先于NCP, USP有加速计算与减少内存使用的效果, 其精确度也与NCP (norm-conserving potential)相当。至于什么时候使用NCP呢 (就是在pseudopotential 选项中那些延伸文件名是.recpot者), 使用到NCP的场合有:

- 1.某些CASTEP计算的功能尚未支持到USP, 因此需要选用NCP。
- 2.为了要与已经发展的文献比较或进行验证
- 3.对计算的结果存疑者, 能提供『多一种选择』

(注: 至于延伸档名是\*.psp者也是属于norm-conserving的一种, 是TM potential, 在文献上也常被使用, 但所需的截止动能较高, 因此计算代价较大。)

#### Vps information:

CASTEP/Materials Studio套件所包含的Vps都经过测试并纪录其在使用不同E-cut(截止功能)情况之下的总收敛程度, 其中后者会在使用者选定计算品质是coarse, medium, fine时, 依照收敛度的需求决定CASTEP进行计算时实际要用多高的平面波截止功能(及要用多少个平面波求作波函数及电荷密度的傅立叶展开)。而前者以批注的方式纪录在Vps的文件头, 可以使用一般的文字编辑器来阅读。我们只到到在Vps资料库存放的地点 (C:\Program Files\Accelrys\MS Modeling

3.0\Data\Resources\Quantum\Castep\Potentials) 就可以直接打开阅读。

使用coarse之E-cut所算出之总能除以系统总原子数后每个原子的误差在1.0 eV之内,同理: medium→0.3 eV之内, fine→0.1eV之内。precise则是fine的E-cut值在加10%

### 同元素但不同的 Vps:

同元素但不同的Vps, 含有什么不同的选择? (1)近似半径不同 (如O\_00.recpot用于氧化物, O\_01.recpot用于分子) (2)价电子数不同(如13个价电子的Ga\_00.recpot可用于GaN, 但更简单的GaAs只需3个价电子的Ga\_01即可)

最近 user 遇到的例子: 以norm-conserving potential计算InN, 选用了预设的In\_00.recpot, 但它是为金属态铟设计的Vps。应选 In\_01.recpot 才定合用于InN者。

### 精确性测试 (accuracy test)

选择一个元素成份结构排列接近所要研究的系统, 但是其单位晶胞成份是分子结构却是小得多, 来进行物性的预测并与实验比较(通常是晶胞参数或分子键长等简单的性质)此一测试结构的选取上, 往往也与什么结构恰好有实验值有关。自然在众多可能选取的已知实验所得的性质里, 尽可能取与我们研究目标有关的物理量, 则将来所获得结果的可信度也就越高。

### 收敛性测试

举凡计算物理中利用数值方法的研究, 其结果都不能具有数学上相当于定理证明的效力。任何计算物理的研究为了确保其可靠性, 那需要针对"所有"的人为选择参数进行"收敛性"测试, 也就是说, 要以要好的参数精细度精细度去计算同一个我们所要的物理量, 直到所需的物理量在我们所需要的精确度范围之内已经不在改变为止。换句话说, 对于人为选择参数, 要进行一番测试以显示即便再增加精细度, 也不会再改变我们所要下的科学判断或结论。

Materials Studio及CASTEP针对各种需求可以允许人为条控的参数, 都会设有合理的默认值, 足以胜任一般常见之材料研究所需, 然而, 针对据挑战性或罕见的新材料物性计算, 或是希望将结果发表于学术期刊, 因而要接受较严格的检验的时候, 仍然必须要进行收敛性测试。

常见之需要进行收敛性测试的参数有: 计算品质(quality, 即平面波截止动量), k-点取样的密度, 计算光学性质时的系统的空轨域(未占据态)数。空轨域用得少, 在光学性质所造成的误差明显会看的出来。通常比较不需要改变的人为参数, 包含自洽场能量容忍度进行几何最佳化, 原子上受力及晶胞受应力的容忍度。

其中自洽场迭带的能量容忍度就是那上一步与这一步之总能差小于多少范围之内的时候, 系统便认为目标已达成而停止自洽场迭代。至于几何最佳化所设定的力学应力容忍度, 则影响最佳化后晶体结构与理想最低能量结构的差异。

另外，能带结构或光学计算的作用的迭代数上限，遇到较复杂的晶体或是较繁复的交换相干能计算时，也可能需要调大。(如BS\_MAX\_ITER，但这个参数要在编辑参数文件的模式下改，详见能隙修正范例)

## CASTEP 文献数据库

CASTEP自从1990年发表学术版本及 1992年发表商业化版本以来，已经有数百篇材料物理或化学性质的文献发表于国际期刊，Accelrys 特地为CASTEP 的使用者编录了这些期刊，并依研究的类别及年代的依序分成两个表列，其网站在

<http://www.accelrys.com/references/castep/>

入门的使用者将会发现这些文献非常有参考价值，它可以告诉我们 CASTEP 已经被用在哪一种类的材料特性的研究计算。我们也可以看出若要符合学术文件发表的条件，在使用CASTEP应该要如何设定相关的参数，要注意哪些精确性及收敛性测试数据的呈现，甚至在完成了计算工作，要写论文来发表时，在方法的描述方面有什么应该要交代的，才能满足一般学术期刊所预期会要求的惯例。

对于希望利用CASTEP进行计算以发展学术期刊的使用者而言，值得一提的的一点是，对于各参数交代的细节程度，是让他他人能重现拟所得到的数据为原则，因此对于截止动能的大小(要真正看选单内的值来报告大小，而不要用medium, fine这种非学术界公认的语汇)，k-point取样的密度程度(如 Monkhorst-Park  $n_1 \times n_2 \times n_3$ )等，是一定要提到提到的，至于pseudopotential则可以其文件头信息内所描述的略加说明。如此将提高学术文稿的专业度，避免被审稿人找麻烦。

## 重要参数调控

### Task:

选择Task (工作选项)，这是使用CASTEP做计算时第一个要决定要回答的问题，在不同的Task底下，含有进一步不同的调控参数，以其它所能伴随的可一并计算的"性质 (properties)"

### Quality:

Quality决定要用多少平面波来富利叶展开波函数及电荷密度，越多则计算结果越精密，但代价 (CPU time及内存需求) 也越高，一般coarse只能用来确定设定上没有明显的问题，也就是"这样设程序能跑"或是再教学时求一个快速定性可作图的解答，略为可信的趋势一般至少都要用到Medium，而发表学术期刊的话，除非已做过周延的收敛测试证明不用那么高，否则至少都会要用到fine的精密度。

### k-point:

对于一个无限周期的晶体而言，量子态的解只要是不同的 K 值便是一组独立的解，而系统的总电荷密度则由所有不同K的量子态来构成，照理说，我们要取非常

非常多的K-point 的波函数才能正确地产生出空间中电荷密度分布，所幸根据实际经验或是K.P方法(见Marder或其它固态物理教科书) 的分析，相似的K值它们的波函数形状及能量本征值几乎一模一样，因此我们得以采用一个粗糙的取样而仍可正确地重视电荷密度在空间中的分布，.值得注意的一点是，布里渊区之内各个K点都是平等一样重要的，因此取样必须均匀。

## LDA 与 GGA:

### LDA 的成功与缺点

LDA 说起来是一个相对简单且简化的近似，然而它在预测晶体材料的机械结构（如晶格常数 $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ）及能带结构上却有出乎众人意料之外的成功。后来学者专家探讨其原因，而归纳出一些理由，其中最重要的就是，虽然它是很大的近似，但它仍满足某些交换相干能在原理上就原本应该具有的重要的Sum Rule。

分子键能

包含化学吸附的吸附能

能隙

### GGA 的想法与结果

LDA 这个近似的想法，假设交换相干能只受局电子云密度的影响，而此交换相干能量泛函的建立，本是在均匀电子气体状况之下。它对于GGA 代表Generalised Gradient Approximation, 是泛指以增加与电荷密度梯度有关的量来对既有之LDA 的缺点加以改进。也就是说，GGA 的交换相干能量泛函，不再是只跟空间中局部位位置点上的密度 $\rho$ 之大小有关，也还要跟该位置点上的密度梯度 $\nabla \rho$ 之大小有关。藉由此额外因素的加入，不只是密度值本身能影响交换相干能，密度的变化率也能，如此造成对键能的计算会比较精确一点。

GGA 版本有好几种，并不一定比 LDA 结果好。

PW91 曾经是物理学家较爱使用的，同时适用于分子与晶体，因此成为 CASTEP 接口上做默认值。

参考资料请见：

A good and detailed reference for Exc from S. J. Clark's Group in Darhum:

[http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis\\_ppr/Thesis.html](http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_ppr/Thesis.html)

W. Koch and M. C. Holtausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH

Parr and Yang, Density Fuctional Thoery of Atoms and Moleculs, Oxford University Press

## initial spin:

对于有磁矩的系统，我们必须打开 `spin-polarise` 计算功能，初始 `spin` 最好设下一点，例如，算出系统(超晶胞)中有几个磁性原子，而每个原子的未配对自旋电子数(如 $d \times 6$ 就是4)会加在一起，来作为`spin`的初始值.磁性系统对于不同的`initial spin`较易陷入亚稳态，这是必须注意，如(比较其间的总能是决定基态的最终手段)常用的K-point取样策略是所谓的Moakhorst-Park取样策略，只要使用者给定三个参数，`q1`，`q2`，`q3`，它就把布里渊区沿三个倒空间晶格向量方向分成`q1`，`q2`，`q3`等分，而仍能保持在倒空间连续延伸时等间隔的状态(也就是说，若每个k点到下个k的取样点之距离是 $|\Delta G|$ ，则第一个取样点与最后一个取样点离它们旁边在布里渊区边界的距离都是 $|\Delta G|/2$ ，如此保证真的任何一个取样点到下一点的间距都是 $|\Delta G|$ ，即使是跨越了倒空间格之向量亦然。如此之取样设定有利于当晶体都是表面具有些对称时，这些对称性可以被程序分析来简化计算。

总之`q1`，`q2`，`q3`是取样上的重要调控参数，或是在Electronic Options里头用k-point separation来完成一个对倒空间之各方面都适用(接口会取最接近值)的数值，也是非常方便 (亦常见于学术文献) 的做法。

## Vacuum (真空):

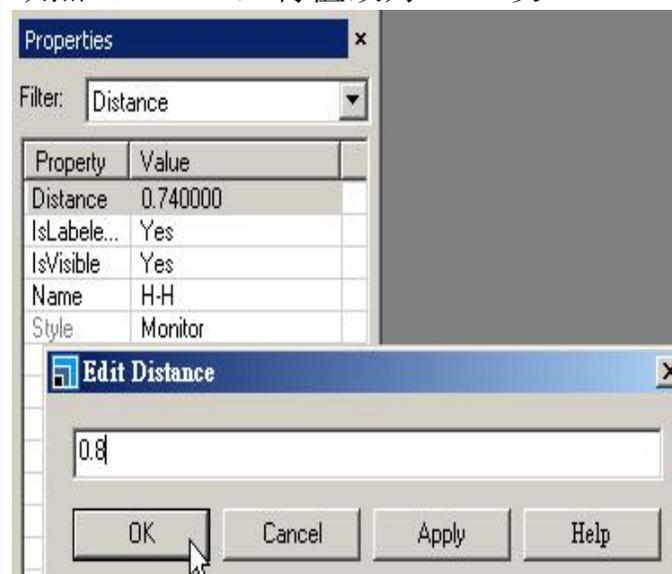
注意，若是我们要进行的模型是分子，则除了取一个较大的超晶胞之外，”一定要取一个k-point为Gamma点”，这是为分子本身在空间中不是周期性的，因此任何不是Gamma的k-point值(即 $(0,0,0)$ )都不具意义，且是错误的。算分子时的真空间隔或算表面时的真空层要取多厚才是安全？一般而言，真空的间隔至少要有7或8才能避免不同的超晶胞里的电子云有重叠到。而表面计算的真空层厚度长取12或以上实际需要则仍需进行收敛性测试。

# 分子动力学

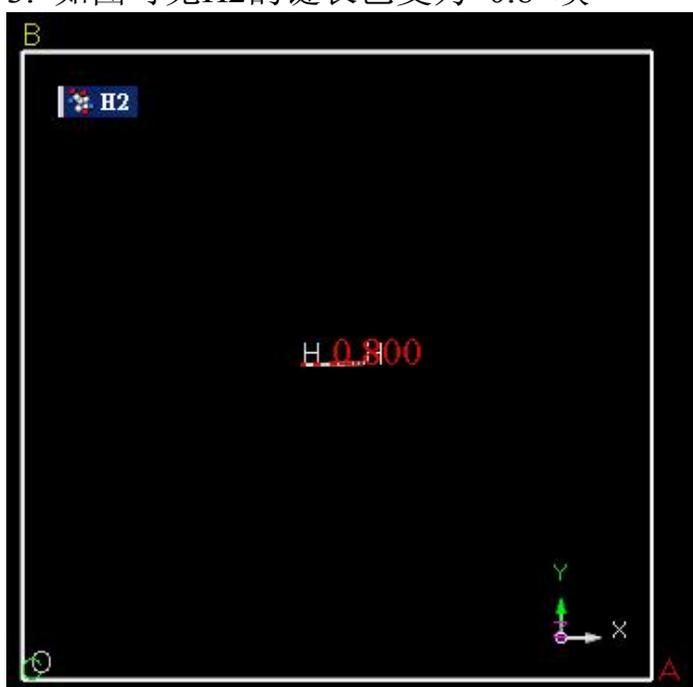
1. 制作一个H2模型，预设键长恰为 0.74埃



2. 为了让缩放过程明显我们先改变 H2 的键长。先在 Properties 的 Distance 中 双击 Distance，将值改为 0.8 埃



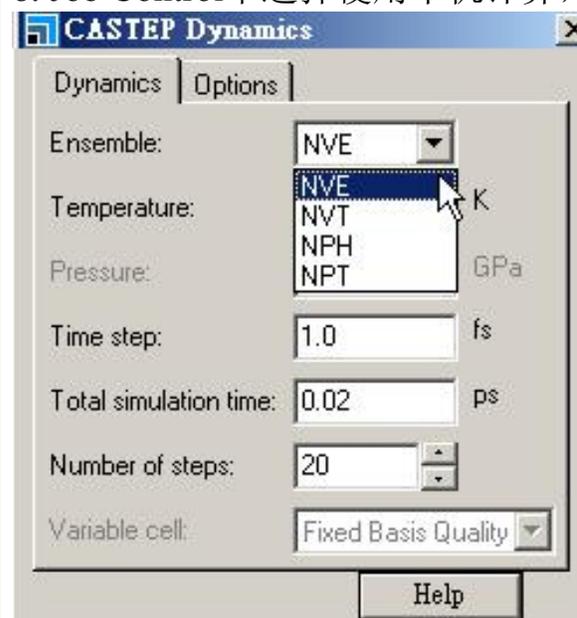
3. 如图可见H2的键长已变为 0.8 埃



6. 如图可以看到Ensemble有4种方法，在此只看H2在真空中振动的模式(为独立系统与外界无热交换)，所以使用 NVE (粒子数、体积、总能固定)就可以

7. Number of steps使用20以加速计算(只看个少数步数的动态就行)

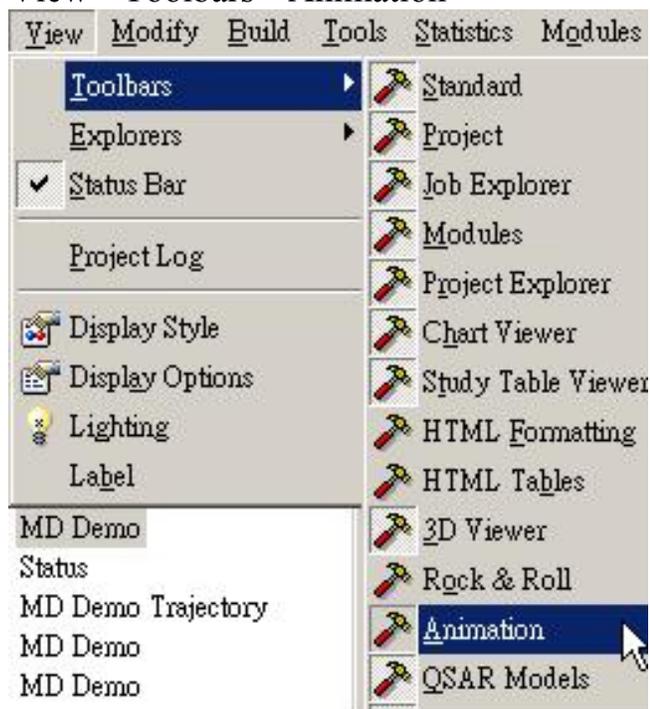
8. Job Control中选择使用本机计算，点Run



4. 进行计算。CASTEP Tools->Calculation

5. 在Setup中运算分子动力学时，Task要选 Dynamics。为运算方便Quality选Coarse，Functional选LDA。然后点选 "More..."，进行 Dynamics 的高级设定

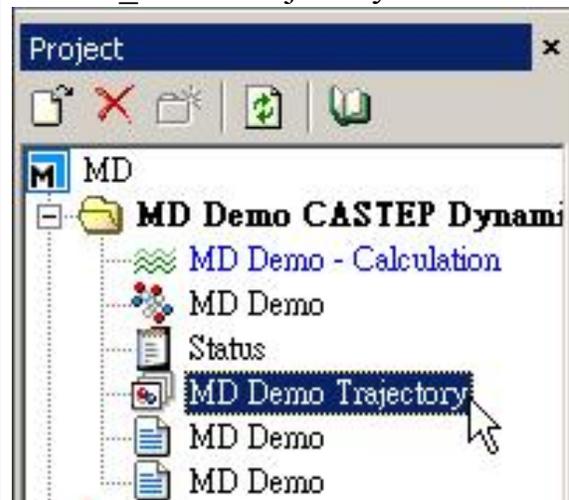
8. 因为运算结果会以动画方式呈现，先确定 Animation 工具列是否开启。点选 View->Toolbars->Animation



9. 开启后会见到如图所示的工具列



10. 当 Job 运算成功后，在 Project 中双击 Job\_Name Trajectory.xtd 开启此档



11. 我们便可见到如下图所示的窗口



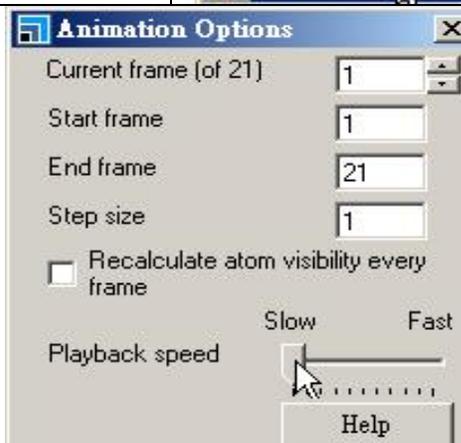
12. 看分子动力学的变化只要点选 Animation 工具列的 Play 便会进行播放。此时可以看到键长会有动态的改变



13. 如播放速度太快，可于 Animation 工具列 Animation Mode 中选 Options

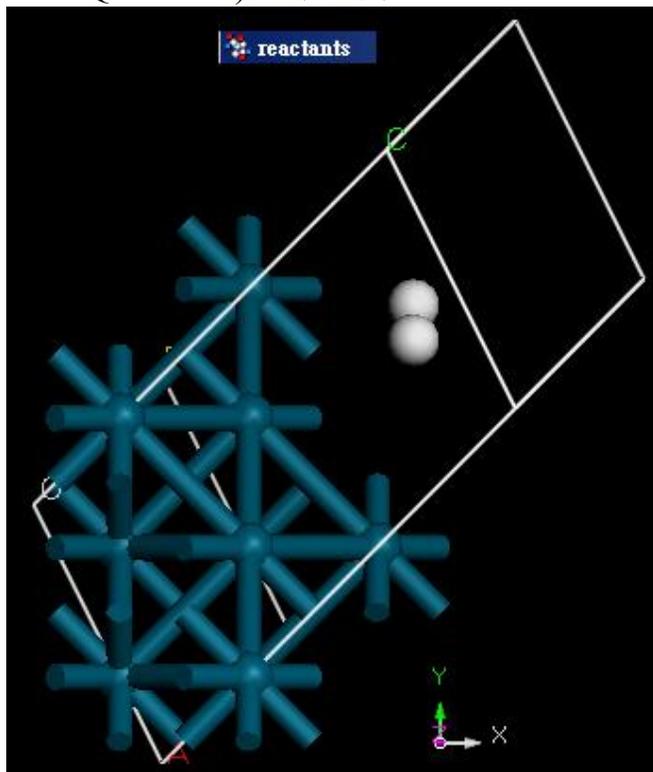


14. 将 Playback speed 往 Slow 方向拉降低播放速度

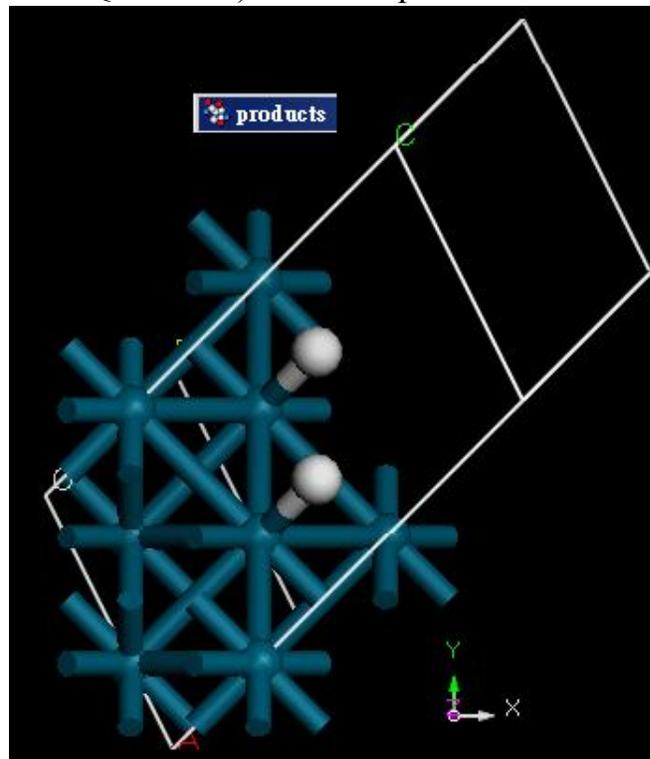


## 过渡态搜寻

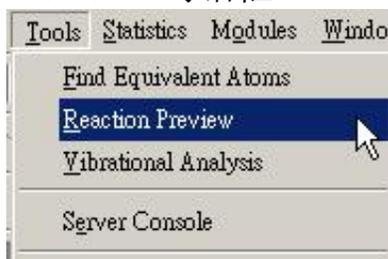
1. 先建造一个反应物的模型，在此的例子是H<sub>2</sub>吸附于Pd表面(模型建造请参考Help中的Transition state searching using LST/QST tools)，命名为 reactants



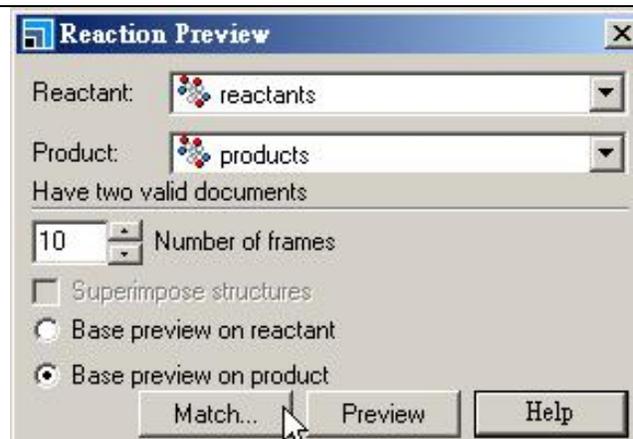
2. 再建造一个生成物的模型 (模型建造请参考Help中Transition state searching using LST/QST tools)，命名为 products



3. 反应物及生成物视结构最佳化后，将反应物与生成物的模型皆开启，选择Tools->Reaction Preview，开启"Reaction Preview"对话框

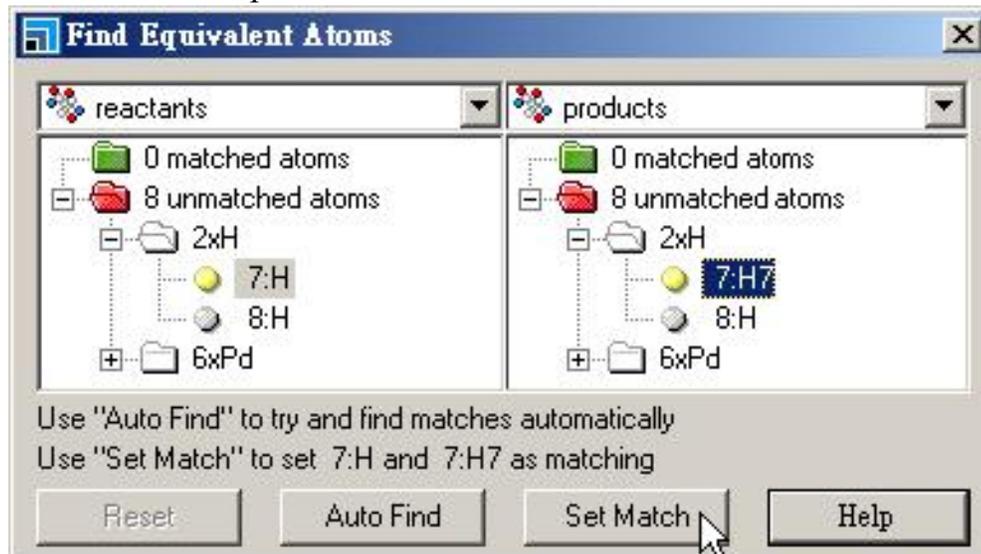


4. 按下"Reactant"选项右方的下拉箭头后加载反应物结构reactants，点击后选定；同上，按下"Product"选项右方的下拉箭头后加载生成物的结构products，点击选定。然后按下 "Match..."

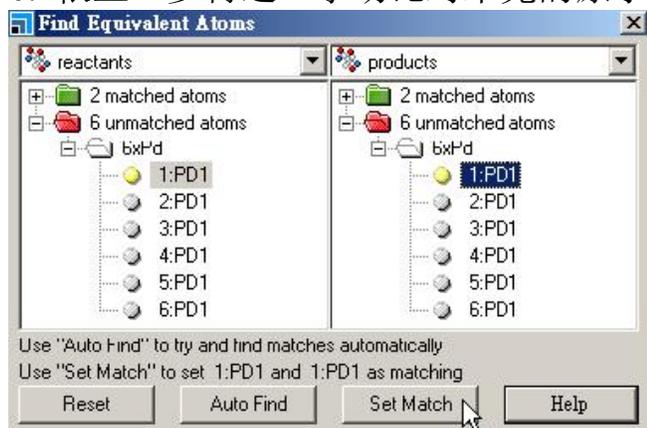


5. 跳出"Find Equivalent Atoms"对话框，比对反应前后反应物及生成物的结构，其中包含的原子各自的位置对应关系。对话框左边为反应物右边为生成物中各包含哪些原子的预览窗格；绿色资料夹里的是比对完的原子，红色夹中是尚未比对完的原子

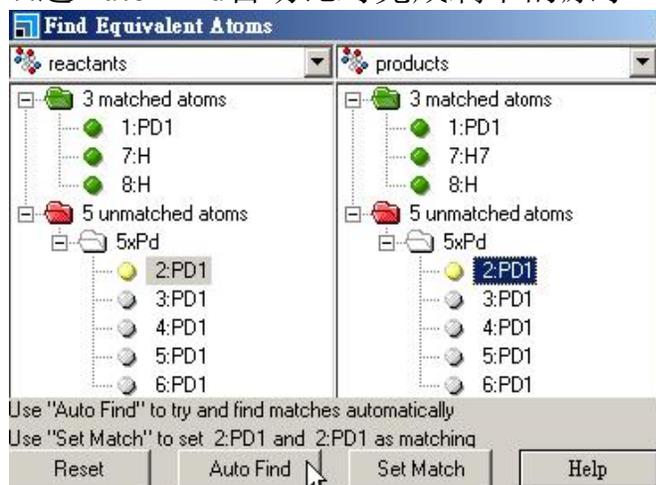
先点选 "AutoFind" 进行自动比对, 再手动比对未完成的原子 (选择原子时, 模型中的对应原子会变色显示以便核对)。如图未完成比对的部份先双点2xH后选择reactants中的7:H再选择products中的7:H7后点选 "Set Match", 便会完成配对



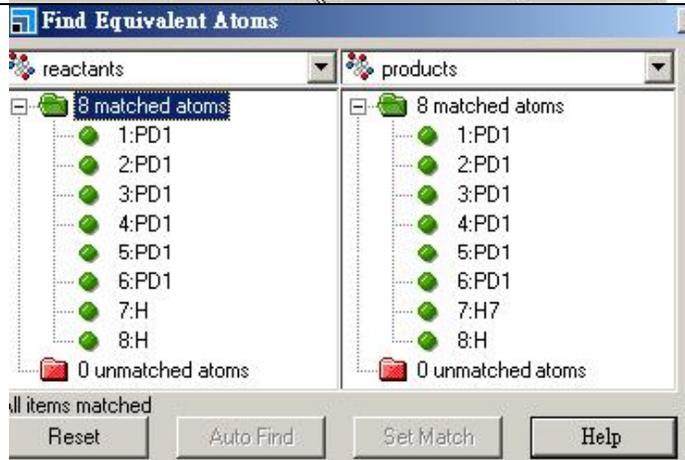
6. 依上一步再逐一手动比对未完的原子



7. 选Auto Find自动比对完成剩下的原子

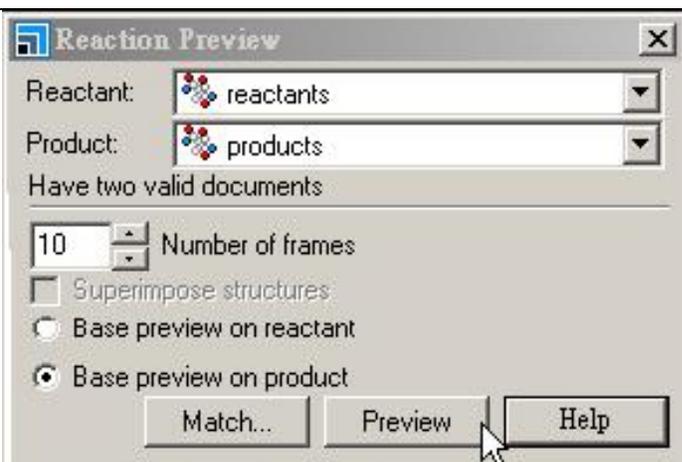


8. Find Equivalent Atoms对话框主要使用下方Auto Find功能自动比对, 或在上方反应物以及生成物各别的预览窗格的红色资料夹中自己选定想要比对的原子 (每次反应物及生成物中的原子各自都只能选择一颗), 使用光标按下下方的 "Set Match" 选项, 即可完成一组反应物以及生成物中的原子比对, 若是比对错误, 可以使用光标按下 "Reset" 来复原先前的比对动作; 如此逐次完成比对的工作直到红色夹中再也没有未比对完成的原子

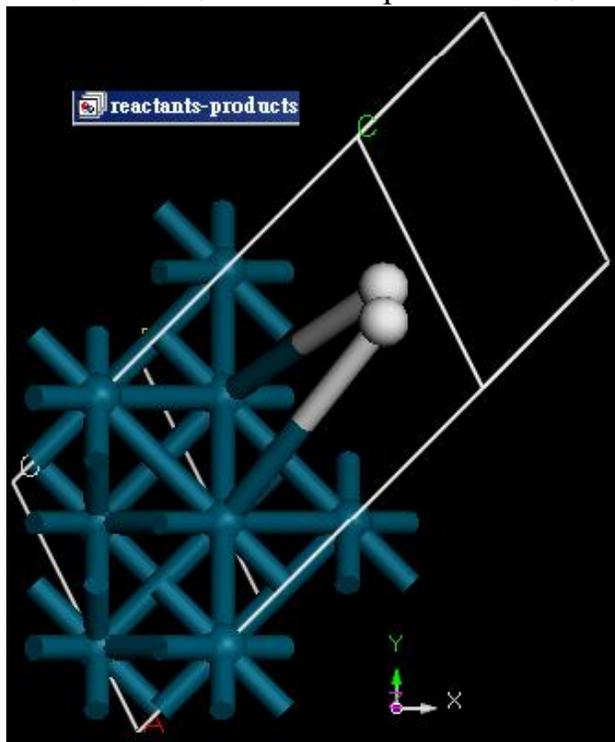


如图所示已全部比对完。

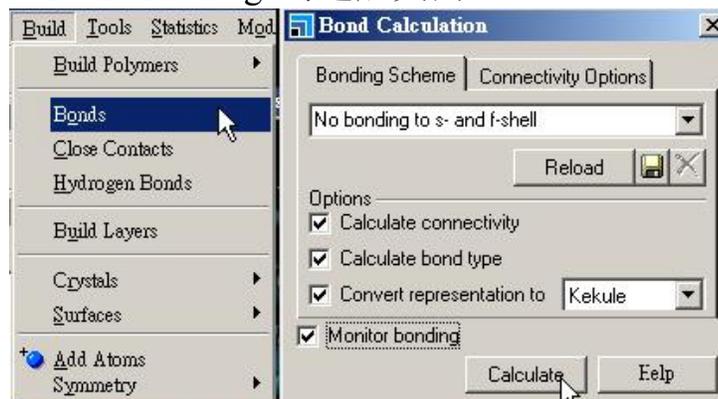
9. 回到名为Reaction Preview的对话框中，其中的"Number of frames"可以选择要产生的Trajectory的文件所使用的连续动作的画面张数，而 "Base preview on reactant"以及"Base preview on product"则是用来选择要产生的Trajectory的文件的初始画面是反应物或是生成物的结构。使用光标按下窗口下方的 "Preview"，就会产生一个名称为 "反应物名称-生成物名称" 的新窗口，在名称为 "Project" 的预览窗格中也会出现一个 "反应物名称-生成物名称" 的新文件。在此我们"Number of frames" 使用 10 然后点选 "Preview"



10. 产生一个reactants-products文件



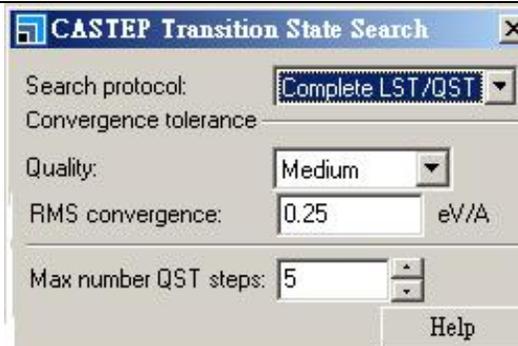
11. 为了方便简示最后的结果，我们先点选 Build->bonds (此步骤不影响计算，可有可无)  
12. 便会开启 "Bond Calculation" 对话框，将 Monitor bonding 勾选后关闭



13. 再来进行计算。CASTEP  
Tools->Calculation

14. Task选择为 "TS Searching", Quality 选择 Medium 后再点选 "More..." 进行高级设定

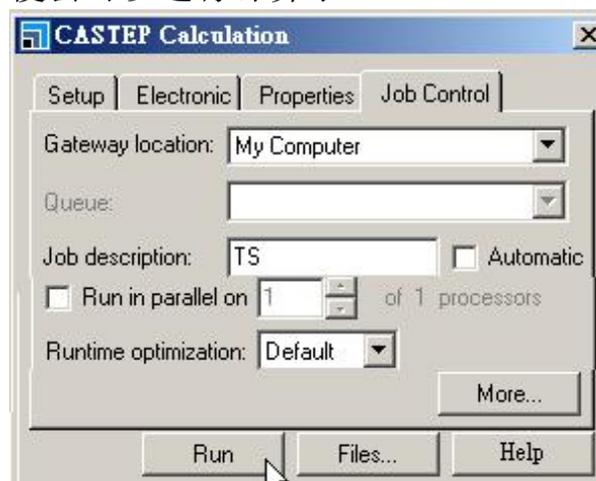
15. "Search protocol" 选择 "Complete LST/QST", "Quality" 选择 "Medium" 后关闭对话框 (依 Help 中的 Transition state searching using LST/QST tools 教学之设定)



16. 在 Electronic 选单中将 "k-point set" 设成 Gamma 点以加快运算速度



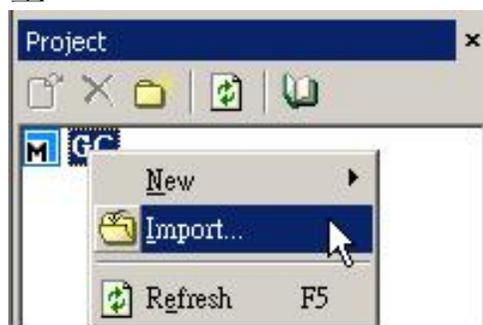
17. 最后于 Job Control 中选择要运算的机器，我们使用本机计算机就行，点选 Run 后便会可以进行计算了



18. 运算成功后，在TS.castep中可见到最后的结果Energy of reaction 应为 -0.97eV，Barrier from reactant 为0.07 eV，Barrier from product 为1.04 eV

## 能阶修正

1. 在Project中点选右键读入要计算的模型



3. 为加快运算，将Si转换成Primitive Cell。

点选Build->Symmetry->Primitive Cell

4. Si的原胞结构

2. 我们使用 Si 为范例



5. 再来我们便可以进行能带结构计算。  
CASTEP Tools->Calculation

6. 为了方便运算，我们 Quality 选择 Coarse， Functional 选择 LDA

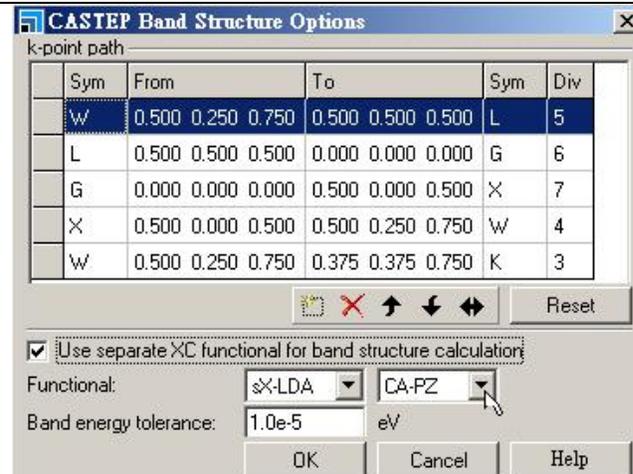
7. 为了使用 Screened-Exchange 能隙修正，在 Electronic 选单中，Pseudopotentials 需要使用 "Norm-conserving"，然后再点选 "More..." 进行高级设定

8. 因为 Si 是半导体，所以我们将 "Fix occupancy (insulator only)" 选项勾选，不但加快运算速度且Screened-Exchange 目前不支持金属物质的计算

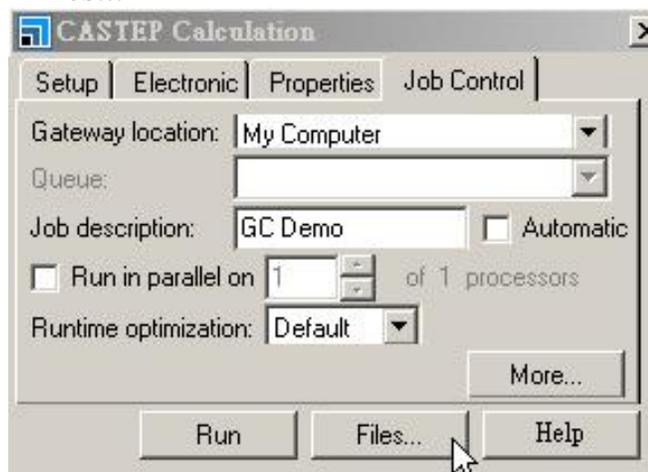


9. 于 Properties 选单中我们勾选要运算 Band structure，然后再点选 "More..." 进行高级设定

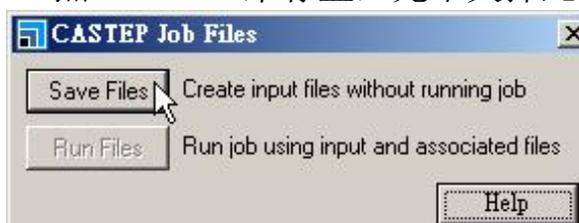
10. 想要使用Screened-Exchange能隙修正，于是先勾选"Use separate XC functional for band structure calculation" 然后在 Functional中选择"sX-LDA",再选 OK



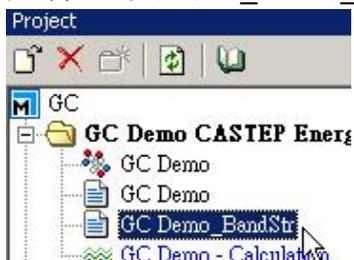
11. 再来选择Job Control选单，因为要对BandStr.param进行额外设定，所以先点选"Files..."



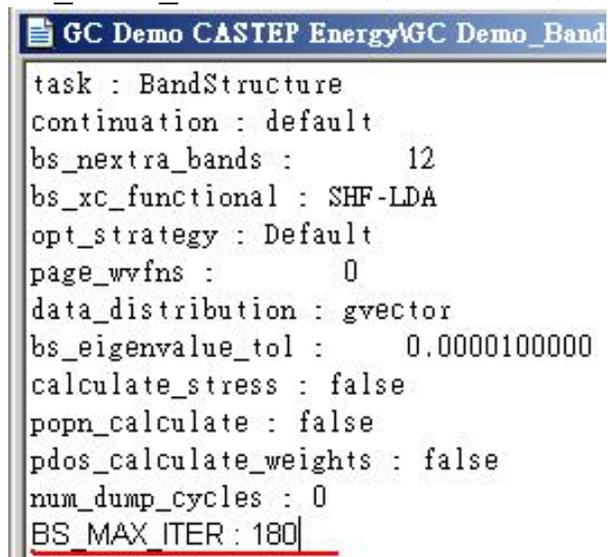
12. 点Save Files来存盘，先不关掉此窗口



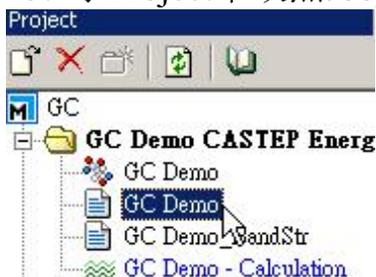
13. 在右边Project中便可看到储存下来的文件，双点Job\_Name\_BandStr.param



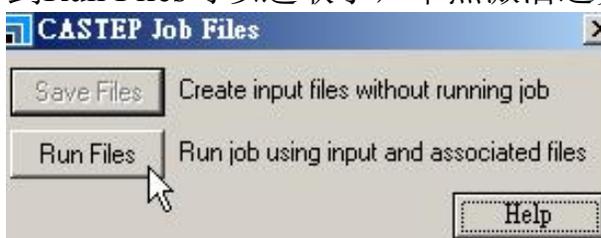
14. 因为使用复杂的Screened-Exchange来做能隙修正，因此Iteration数之上限需要调高，我们采用预设的3倍(180)，于是在Job\_Name\_BandStr.param中加入BS\_MAX\_ITER:180，然后存盘离开



15. 于Project中双点Job\_Name.param开启



16. 于刚刚的CASTEP Job Files窗口中看到Run Files可以选取了，单点激活运算



17. 运算完成之后，按照画出能带结构图的步骤，我们可以见到能隙已被修正

## 待做事项

### 理论教材类

节省运算 => FFT => super cell

$k$  与  $G$  之差别（相当于  $r$  与  $R$  之差异），布里渊区与倒空间的异同

金属计算的困难度（相对于固定占据态）

"能带结构简介" 要定调并整合出一个合适的单元

介绍 Debye 温度

为何铝的弹性张量不正确（因为  $k$  取样要很多）

考虑将 "密度泛函理论与CASTEP平面波赝势方法"与"能带结构理论简介"这两个单元拆开成许多个可点选之小单元

精密地比较能量时所须采用的 identical  $k$ -point 取样法

介绍线性响应方法（密度泛函微扰理论）

### 操作示范类

过渡态范例的详细度

MD H2 能看到什么（NVE、NPT、NPH 之意义）

声子计算后之讲评充：比热、自由能（相变）

Vps 的存放位置与信息判读

铝（或铂）表面的功函数计算

键能计算的单元与示范（例子的选取O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>，看LDA/GGA及有无自旋偏极化之不同）

考虑加入固体的凝集能（cohesive energy）

Si 的几何结构最佳化

表面重构（及其功函数之改变）

ICSD 功能与画面更新（考虑含 CSD 操作方法）

声子谱与 Si 之教科书核对的部分要加以确定及完整化

PDOS 如何选能原子的操作方法

如何建立一个简单的界面

NMR 化学位移的计算

键能、晶胞参数、功函数 之操作要加上去

如何做轨迹动画

sX-LDA 之使用与内存配置的调控

反铁磁初态的设定

[http://boson2.phys.tku.edu.tw/web\\_NCHC/to\\_do\\_list.htm](http://boson2.phys.tku.edu.tw/web_NCHC/to_do_list.htm) (3 of 3)2005-4-19 13:05:38