DFPT: AlAs 的晶格动力学和介电性质,声子谱和热力学性质

龙宣宇

清华大学高等研究院 学号: 2018311802

1 计算原理

1.1 玻恩-奥本海默近似

如果要考虑晶格动力学,则需引入玻恩-奥本海默近似。这一近似成立的条件 是原子核的质量远大于电子的质量。此时我们能把整个体系的多体波函数分解为 电子波函数和原子核波函数的乘积。首先把原子的坐标 {**R**_{*I*}} 视为不变的参量,用 电子的哈密顿量 *H*_e({**R**_{*I*}}) 计算出电子的基态能量 *E*_{GS}({**R**_{*I*}})。此时体系的总能 量为:

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}_{I}\}) = E_{GS}(\{\mathbf{R}_{I}\}) + E_{ion}(\{\mathbf{R}_{I}\})$$

= $E_{GS}(\{\mathbf{R}_{I}\}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_{I} Z_{J}}{|\mathbf{R}_{I} - \mathbf{R}_{J}|}$ (1)

而原子核波函数满足的方程为:

$$\left[-\sum_{I}\frac{1}{2M_{I}}\nabla_{I}^{2}+E_{tot}(\{\mathbf{R}_{I}\})\right]\Phi_{n}(\{\mathbf{R}_{I}\})=E_{n}\Phi_{n}(\{\mathbf{R}_{I}\})$$
(2)

我们可以把 E_{tot} 在极小值点附近对 $\{\mathbf{R}_I\}$ 作展开,只保留最低阶项:

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}_I\}) \approx E_{tot} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \Delta \mathbf{R}_I \Delta \mathbf{R}_J$$
(3)

其中 <u>∂²E_{tot}</u> 被称为力常数矩阵,它是晶格动力学中最核心的量。计算出力常数矩阵后,我们可以选择简正坐标使3式解耦成一系列简谐振子之和。假设一个系统有 N 个原子,则力常数矩阵是 3N × 3N 的实对称矩阵。对于周期性体系,力常数矩阵更方便在倒空间中定义。

1.2 冻声子法

我们可以在晶格的平衡位置附近做一系列的静态计算,结合有限差分来计算 出 <u>∂²E_{tot}</u>,这就是冻声子法。冻声子法需要在实空间的超胞内进行计算,一般来 说力常数是短程的,超胞应大于这一尺度。如果要考虑长波声子,那么超胞要取 的非常大,相应地计算量也会变大。

1.3 DFPT

DFPT 是利用线性响应理论(一阶微扰论)来自洽计算物理量对外场的响应的方法。它可以用来计算力常数矩阵。总能量关于原子位置 \mathbf{R}_{I} 的导数为:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I} = -F_I = \frac{E_{GS}(\{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I} + \frac{E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I}$$
(4)

其中 $E_{GS} = \langle \varphi | H_e | \varphi \rangle$, H_e 为电子的多体哈密顿量。利用费曼-海尔曼定理,

$$\frac{E_{GS}(\{\mathbf{R}_I\})}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \varphi | \frac{\partial H_e}{\partial \mathbf{R}_I} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{R}_I} | \varphi \rangle = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \ n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}$$
(5)

将式5再对 \mathbf{R}_J 求一次偏导:

$$\frac{\partial^2 E_{GS}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial F_I}{\mathbf{R}_J} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \; \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + \int \mathrm{d}\mathbf{r} \; n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \tag{6}$$

现在唯一不确定的是 $\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J}$ 。以上的推导在玻恩-奥本海默近似的框架下是严格的,为了利用线性响应理论求出 $\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J}$,我们进一步采用科恩-沈假设,以 H_{KS} 代替 H_e ,

获得单粒子波函数 $\varphi_n(\mathbf{r})$ 。根据波函数的一阶微扰论:

$$\Delta \varphi_n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \varphi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{eff}^{(1)} | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}$$
(7)

$$\Delta n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{n \in occ.} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_n^{(1)}(\mathbf{r}) + c.c.$$
(8)

将7代入8:

$$\Delta n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{n \in occ.} \sum_{m \neq n} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{eff}^{(1)} | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + c.c.$$
(9)

注意到9式关于 m,n 的指标是反对称的,所以求和可化简为:

$$\Delta n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{n \in occ.} \sum_{m \notin occ.} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_m | \Delta V_{eff}^{(1)} | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + c.c.$$
(10)

其中

$$\Delta V_{eff}^{(1)} = \Delta V_{ext}^{(1)} + \int d\mathbf{r} \left. \frac{\Delta n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta V_{xc}}{\delta n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n^{(1)}(\mathbf{r})$$
(11)

7,10,11式构成了完备的自洽循环, 给定 $\Delta V_{ext}^{(1)}$ 就能自洽求解出 $\Delta n^{(1)}(\mathbf{r})$, 进而求出 $\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J}$ 。

DFPT 尤其适合计算倒空间的力常数矩阵。如果 $\Delta V_{ext}^{(1)}$ 只有 q 分量,那么只需知道全部的 $|\varphi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ 和 $|\varphi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ 就能求出 q 处的力常数矩阵。已知离散的 q 网格处的力常数矩阵,通过相继的傅里叶逆变和傅里叶变换,就能插值出任意 q 点的力常数矩阵,前提是力常数矩阵在实空间是局域的,也就是说在倒空间是光滑的。

冻声子法和 DFPT 都可以用来计算力常数矩阵, 它们都基于玻恩-奥本海默近 似, 二者是等价的。

1.4 LO-TO 劈裂

原胞内含有两个以上原子的晶体会有光学波,每种光学波有一支纵波(LO) 和两支横波(TO)。一般来说这些都能用冻声子法或 DFPT 来处理,只有一个例 外,那就是离子晶体 **q** = 0 的情况。直接计算的结果表明 Γ 点附近 LO 的频率高 于 TO, 而 Γ 点的光学模式是简并的。也就是说声子谱在 Γ 点有奇异性。以下我 们将对此做些分析。

我们首先分析 $\mathbf{q} \to 0$ 处 LO 的频率高于 TO 的原因。根据 DFPT 的计算原 理,随着 $\mathbf{q} \to 0$,由于 DFPT 需要全部的 $|\varphi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ 和 $|\varphi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle$ 作为输入,此时 \mathbf{k} 网 格需要取得非常密。这相当于考虑到了很长程的相互作用,此时 LO 的频率高于 TO。然而当 $\mathbf{q} = 0$ 时, \mathbf{k} 网格就不需要很密了。此时只考虑了局域的相互作用, LO 和 TO 是简并的。这说明了 LO-TO 劈裂是长程相互作用导致的。对于一般的 $\mathbf{q} \to 0$,长程相互作用很难计算,只能通过很密的 \mathbf{k} 网格来得出答案。然而 $\mathbf{q} = 0$ 时,长程相互作用就退化成了匀强电场与电偶极矩的耦合,这种情况反倒是方便 处理的。

根据麦克斯韦方程组,晶体内的电场满足 $\nabla \times \mathbf{E} = 0$,也就是 $\mathbf{q} \times \mathbf{E} = 0$,即 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{q}$ 。对于 LO,离子位移 $\mathbf{u} \parallel \mathbf{q} \parallel \mathbf{E}$,电场与电偶极矩的耦合导致其能量升高。 对于 TO, $\mathbf{u} \perp \mathbf{E}$,能量没有变化。这就是 LO-TO 劈裂的定性解释。定量的计算 需要引入玻恩有效电荷张量 $Z_s^{*\gamma\alpha} = \frac{\partial P^{\gamma}}{\partial u_{\alpha}^s}$ 以及介电常数张量 $\varepsilon_{\infty}^{\mu\nu} = \delta^{\mu\nu} + 4\pi \frac{\partial P^{\mu}}{\partial E_{\nu}}$,其 中 P 为极化, s 为原胞内原子的编号,希腊字母是三个不同的方向。据此可以计 算出长程相互作用导致的附加的力常数:

$${}^{na}C^{\alpha\beta}_{st} = \frac{4\pi}{\Omega}e^2 \frac{Z^{*\gamma\alpha}_s q_\gamma Z^{*\nu\beta}_t q_\nu}{\varepsilon^{\mu\nu}_\infty q_\mu q_\nu} \tag{12}$$

其中 Ω 为原胞的体积, e 为电子电荷, q 应理解为方向矢量, 它标明了 q \rightarrow 0 的方向。

Γ 点的光学模式其实并不存在良好的定义,然而我们通常按12式做修正,使得 声子谱看起来是光滑的。在实际计算中,和力常数的计算方法类似,DFPT 可以 很方便地计算出二阶导数 $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_I \partial E_{\alpha}}$ 和 $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial E_{\alpha} \partial E_{\beta}}$,其中 E 是匀强电场。根据它们可以 算出玻恩有效电荷和介电常数,然后利用12式求出 LO-TO 劈裂。

4

2 计算过程及结果

2.1 概述

我们从离子位置完全弛豫的 AlAs 出发,分别用冻声子法和 DFPT 计算总能 量关于离子位置的二阶导数矩阵。对于冻声子法,我们只在 q = 0 时计算某一个 矩阵元。对于 DFPT,我们在不同的 q 点计算出完整的二阶导数矩阵,并且考虑 系统对匀强电场的响应,计算出 q = 0 处的 LO-TO 劈裂。获得二阶导数矩阵后, 再通过后处理软件计算出声子谱。

2.2 冻声子法

我们只在 $\mathbf{q} = 0$ 时考虑 Al 原子沿 x 方向的位移。利用不同的有限差分方法,包括对能量的二阶差分,对力的一阶差分,对能量的多点二阶差分等方法,计算出的二阶导数相差不大,均约为 5.0079Ha。

2.3 DFPT

ABINIT 中的 DFPT 模块能统一地处理对各种外场的响应,比如声子,匀强 电场等。DFPT 模块的主要输入有: q 点,平衡位置处自洽计算生成的基态波函 数 $|\varphi_{n,k}\rangle$,微扰的种类(哪个原子沿什么方向位移,或匀强电场的方向)等。其中 q 点并不能随意选取,它必须能连接自洽计算中的两个 k 点,而且最好包括 Γ 点, 防止插值在 Γ 点带来误差。另外,程序能根据对称性自动找出不可约的微扰模式。 DFPT 模块的主要输出为二阶导数数据库(DDB),里面主要包括该 q 点的力常数 矩阵。如果是 q = 0 且开启了匀强电场修正,DDB 内还会包含 $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_t \partial E_{\alpha}}$ 和 $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial E_{\alpha} \partial E_{\beta}}$ 项。另外还会输出根据力常数矩阵计算出的声子频率,如果是 q = 0 且开启了匀 强电场修正,还会输出修正后的声子频率。

DFPT 输出 DDB 后,还需要利用后处理软件才能得到声子谱。首先用 MRGDDB 把各个 DDB 文件合并。然后 ANADDB 模块可以根据 DDB 文件中包含的有限 个 q 点上的力常数矩阵,算出实空间的力常数矩阵,并在第一布里渊区的高对称 轴上进行插值,求出声子谱。ANADDB 还可以指定匀强电场的方向,在 Γ 点做 LO-TO 修正。

首先讨论 DFPT 在 $\mathbf{q} = 0$ 处的计算结果。对应 Al 沿 x 方向移动的二阶导数 约为 5.0079Ha,与冻声子法一致。在考虑匀强电场修正之前, Γ 点的三个光学模 式是简并的,能量均为 344cm⁻¹。考虑匀强电场修正后,能量劈裂为两组,分别为 344cm⁻¹, 344cm⁻¹ 和 380cm⁻¹。

高对称轴上的插值声子谱如图二所示,其中已考虑 Γ 点的匀强电场修正。



图 1: 声子谱