

第三单元

第一性原理方法介绍

- [第一性原理方法发展历程及分类](#)
- [密度泛函理论](#)
- [密度泛函理论的数学求解方法，赝势，基矢](#)
- [常见第一性原理软件介绍](#)
- [PWmat 简介](#)

多体薛定谔方程 —— 量子多体系统的基本方程

多体薛定谔方程

描述 N 电子量子体系的基本方程（定态）为：

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

其中哈密顿量 $\hat{H}$ 的组成如下：

动能项

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

外势场项（如原子核的库仑势）

$$\sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$$

电子-电子相互作用项（库仑排斥）

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

核心挑战

精确求解时，计算量随电子数 N 指数增长。

波函数 Ψ 在 $3N$ 维希尔伯特空间中（每个电子贡献 3 个空间坐标）。

因此，必须引入近似方法（如 Hartree - Fock、密度泛函理论、量子蒙特卡洛等）才能进行实际计算。

Slater行列式 —— 费米子反对称波函数的构建

Slater 行列式

通过单粒子轨道构造反对称多体波函数：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

其中 $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ 表示第 i 个单粒子轨道在第 j 个电子坐标 $\mathbf{r}_j$ 处的取值， N 为电子总数。

关键性质

自动满足 Pauli 不相容原理

反对称性：任意交换两个电子坐标，波函数改变符号

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_k, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$$

禁止双占据：若两个单粒子轨道相同（行列式中两行完全相同），则行列式为零，表示两个电子不可能处于同一个单粒子轨道。

局限性

Slater 行列式本质上描述的是 **平均场（单粒子）** 行为，忽略了电子之间的 **瞬时库仑关联**。

超出平均场的电子关联效应（如库仑孔、色散相互作用、范德华力等）需要额外方法处理，例如：

组态相互作用（CI），耦合簇理论（CC），多体微扰理论（如 Møller - Plesset）

高级量子化学方法 —— 波函数近似方法的层次结构

Hartree-Fock (HF)

单个 Slater 行列式，自洽场 (SCF) 平均场解

忽略电子关联效应——将电子视为在平均势场中独立运动（每个电子感受其他电子的平均势，而非瞬时相互作用）

作为所有后 HF 方法 (post-HF) 的基准参考

MP2 (Møller-Plesset 二阶微扰)

基于 Rayleigh - Schrödinger 微扰理论 (RSPT)，以 HF 为参考态进行二阶微扰修正

近似包含电子关联效应（主要捕捉动态关联），计算效率相对较高

计算标度为 $O(N^5)$ —— 适用于中等规模体系（ N 通常指基函数数目或电子数相关的计算量指标）

CCSD(T) —— 耦合簇方法（含单、双激发及微扰三激发）

小分子量子化学的“金标准”（精度高、适用范围广）

计算标度为 $O(N^7)$ —— 通常限于约 50 个原子以内（对中等基组）

Full CI（全组态相互作用）

在给定基组下的精确解——理论上的终极基准

计算量随体系规模指数增长（组合爆炸）——仅适用于极小体系（如几个重原子或十数个轻原子）

作为衡量其他量子化学方法的精度参考标准

量子蒙特卡洛方法 —— 多体薛定谔方程的随机抽样解法

核心思想

利用**随机采样**（蒙特卡洛积分）计算量子多体问题中出现的高维积分，绕过直接求解高维波函数的指数墙。

变分蒙特卡洛 (Variational Monte Carlo, VMC)

通过**能量最小化**优化含参数的试探波函数 $\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)$, $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

能量由蒙特卡洛积分计算：

$$E_{\text{VMC}} = \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}$$

精度受限于试探波函数 **ansatz** 的表达能力（如是否包含 Jastrow 因子、背对背关联等）

扩散蒙特卡洛 (Diffusion Monte Carlo, DMC)

从试探波函数出发，通过**虚时间传播** $e^{-\tau \hat{H}}$ 投影出精确基态（在 $\tau \rightarrow \infty$ 时）

采用**固定节点近似** (fixed-node approximation) 处理费米子符号问题——强制波函数节点与试探波函数相同，从而获得满足反对称性的正定分布

优势与挑战

显式处理电子关联（不受限于平均场或低阶微扰），且随体系尺寸扩展性良好（标度约为 $O(N^3) - O(N^4)$ ）

可达到高精度（DMC 在固定节点近似下精度通常优于 MP2，许多体系接近化学精度）

计算成本较高（相比 DFT），且**费米子符号问题**仍是根本性挑战

神经网络波函数 —— 深度学习方法求解多体问题

核心思想

用神经网络表示多体波函数 $\Psi_{\theta}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ，通过变分原理优化参数 θ 。

关键架构

FermiNet: 神经网络轨道 + Slater 行列式，强制反对称性

PauliNet: 嵌入尖点条件、渐近行为等物理先验

DeepSets / Transformer: 玻色子系统的置换等变架构

优化策略

$$E(\theta) = \frac{\langle \Psi_{\theta} | \hat{H} | \Psi_{\theta} \rangle}{\langle \Psi_{\theta} | \Psi_{\theta} \rangle}$$

优化器: Adam、自然梯度、随机重配置; 自注意力捕捉电子关联

优势与展望

灵活、高容量的波函数 ansatz

捕捉传统方法难以描述的强关联效应

计算量子物理学的前沿方向

高斯基组 解析积分 —— 量子化学的基石

为什么选择高斯基组？

高斯型轨道（GTO）因其独特的数学性质，成为量子化学计算中的主流基组选择。

核心优势：解析积分的可行性

所有单电子和双电子积分均具有闭合解析解，避免了数值积分的误差与高成本。

库仑项和交换项可以高效计算，无需借助数值积分方法。

高斯乘积定理的方便性质：两个不同中心的高斯函数的乘积，可以等价为单个位于新中心的高斯函数，极大简化了积分计算。

收缩高斯基组的引入

将多个原始高斯函数通过线性组合构成一个收缩基函数。

在计算成本与描述精度之间取得灵活平衡，兼顾效率与准确性。

权衡与局限

高斯基组积分计算快速，但其函数形式不如真实的原子轨道（如slater型轨道）紧凑。

要达到高精度计算，通常需要更多的基函数来拟合波函数行为。

尽管如此，高斯基组已被广泛应用于主流量子化学软件，如 Gaussian、ORCA、PySCF 等。

数值原子轨道 —— 紧凑高效的基函数

为什么选择数值原子轨道？

数值原子轨道（NAO）相比高斯基组具有更高的紧凑性，能够以更少的基函数实现高精度计算。

核心优势：紧凑性与效率

基函数天然适应原子环境，每个函数都类似于真实的原子轨道。

相比高斯基组，显著减少了描述体系所需的基本函数数量。

更小的基组规模直接降低了哈密顿矩阵的维度，从而减少内存占用和计算成本。

核心特点

基函数通过对原子薛定谔方程进行数值求解生成，具有真实的径向行为。

不存在统一的解析积分公式——所有积分均在实空间网格上通过数值方法计算。

径向形状灵活可调，不受高斯函数形式的约束，更适合描述紧束缚的芯电子和长程的价电子。

应用场景

广泛用于线性标度（linear-scaling）和大规模密度泛函理论（DFT）计算程序。

代表性软件包括：ABACUS、SIESTA、FHI-aims。

特别适合对基组紧凑性、计算效率和体系规模要求较高的场景。

平面波基组 简单、系统、变分——周期性体系的最佳选择

为什么选择平面波？

平面波构成一组完备的正交归一基函数，是周期性体系和扩展体系的理想选择。

核心优势

简洁性：单参数控制的基组，不偏向任何原子中心，实现均匀的误差控制。

系统性：完备性由单一参数——截断能（ E_{cut} ）直接控制，收敛性可系统检验。

变分性：增大 E_{cut} 总能单调下降，无收敛振荡问题，便于自动化测试。

数学形式

平面波的数学表达式为：

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 $\mathbf{G}$ 为倒格矢， Ω 为原胞体积。

实际考虑

为减少所需的平面波数量，通常结合赝势使用，以平滑芯区的波函数振荡。

借助快速傅里叶变换（FFT），可在实空间与倒空间之间高效转换，实现线性或近线性标度计算。

典型软件与应用场景

广泛应用于：VASP、Quantum ESPRESSO、PWmat、ABINIT 等主流第一性原理软件。

是周期性固体、表面、界面及晶体材料模拟的自然选择。

密度泛函理论——从波函数到电荷密度Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理构成了密度泛函理论的严格理论基础，包含两个核心定理：

定理一（存在性定理）

基态能量是电荷密度的唯一泛函：

$$E = E[n(\mathbf{r})]$$

即外势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 与基态电荷密度 $n_0(\mathbf{r})$ 之间存在一一对应关系。因此，电荷密度包含了体系的所有信息。

定理二（变分原理）

使能量泛函取极小值的电荷密度就是真实的基态密度：

$$E[n_0] = \min_{\tilde{n}} E[\tilde{n}], \text{ 其中 } \int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

该定理提供了实际求解基态密度的变分途径。

核心意义

Hohenberg-Kohn 定理将求解 $3N$ 维多电子波函数的复杂问题，严格简化为求解 3 维电荷密度的问题，极大地降低了计算复杂度，使第一性原理计算大尺度体系成为可能。

电子哈密顿量的求解

多电子体系的定态薛定谔方程为：

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

其中哈密顿量（原子单位制下）为：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

由于电子间库仑相互作用项 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ 的存在，多体薛定谔方程无法直接解析求解。为此，发展了两条主要理论路线：

路线一：波函数方法

直接逼近多电子波函数 Ψ ，追求高精度。

Hartree-Fock (HF) → 后HF方法 (MP2, CCSD, CI) → 全组态相互作用 (FCI)

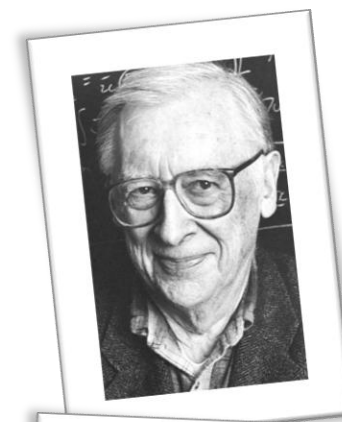
量子蒙特卡洛 (QMC)

神经网络波函数 (NNQS, FermiNet, PauliNet)

路线二：密度泛函理论

用电子密度 $n(\mathbf{r})$ 替代波函数作为基本变量，追求效率。

Kohn-Sham DFT 成为材料计算与量子化学的主流框架



John A. Pople



Walter Kohn

1998年诺贝尔化学奖

Walter Kohn：对密度泛函理论（DFT）的发展作出开创性贡献

John A. Pople：对计算化学方法的建立与推广作出重要贡献

Hohenberg - Kohn 第一定理（存在性定理）

电子哈密顿量由外势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 唯一确定（原子单位制下，令 $\hbar = m_e = e = 1$ ）：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

定理核心内容：

外势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 与基态电子密度 $n_0(\mathbf{r})$ 之间存在一一对应关系。

正过程：给定 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rightarrow$ 求解薛定谔方程 $\rightarrow$ 得到基态波函数 $\Psi_0 \rightarrow$ 计算基态密度

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

逆过程：基态密度 $n_0(\mathbf{r})$ 也唯一确定了外势 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ （最多相差一个无关紧要的常数），从而唯一确定了整个哈密顿量。

重要推论：

基态能量是密度的泛函：

$$E[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

原则上，基态密度 $n_0(\mathbf{r})$ 包含了体系所有性质的信息（包括基态和激发态），因为一旦密度已知，外势便确定，进而完整的哈密顿量也被确定。

第一定理的核心意义：

它将求解多电子问题的变量从 $3N$ 维的波函数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 简化为 3 维的密度 $n(\mathbf{r})$ ，为密度泛函理论奠定了严格的理论基础。

• **Theorem I:** For any system of interacting particles in an external potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, the potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ is determined uniquely, except for a constant, by the ground state particle density $n_0(\mathbf{r})$.

Corollary I: Since the hamiltonian is thus fully determined, except for a constant shift of the energy, it follows that the many-body wavefunctions for all states (ground and excited) are determined. Therefore all properties of the system are completely determined given only the ground state density $n_0(\mathbf{r})$.

Hohenberg - Kohn 第二定理（变分原理）

存在一个能量泛函 $E[n]$ ，对于任意试探密度 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ （满足 $\int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ），有：

$$E[\tilde{n}] \geq E[n_0] = E_{\text{gs}}$$

等号仅在 $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$ 时成立。

→ 真实的基态密度使能量泛函取全局最小值。

能量泛函的形式

$$E[n] = T[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}[n]$$

各项物理含义：

$T[n]$ ：动能泛函

$\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ ：外势作用能（电子-原子核相互作用）

$E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ ：Hartree能（经典库仑排斥能）

$E_{\text{xc}}[n]$ ：交换关联能（包含所有量子多体效应）

• **Theorem II:** A universal functional for the energy $E[n]$ in terms of the density $n(\mathbf{r})$ can be defined, valid for any external potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. For any particular $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, the exact ground state energy of the system is the global minimum value of this functional, and the density $n(\mathbf{r})$ that minimizes the functional is the exact ground state density $n_0(\mathbf{r})$.

Corollary II: The functional $E[n]$ alone is sufficient to determine the exact ground state energy and density. In general, excited states of the electrons must be determined by other means. Nevertheless, the work of Mermin (Sec. 6.4) shows that thermal equilibrium properties such as specific heat are determined directly by the free-energy functional of the density.

核心意义

提供了实际求解基态密度的变分途径

通过最小化能量泛函，可自洽得到基态密度与基态能量

能量泛函分解

总能量泛函可写为：

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{xc}[n]$$

各项的物理意义

1. 无相互作用动能 $T_s[n]$

假设电子间无相互作用时的动能
精确形式未知，是主要误差来源之一

2. 外势能

$$\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

电子与外场（原子核、外电场等）的相互作用

3. Hartree能 $E_H[n]$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

经典库仑斥能（电子云间的静电排斥）

4. 交换关联能 $E_{xc}[n]$

包含所有非经典的量子多体效应：交换作用, 关联作用

注：动能泛函 $T_s[n]$ 和交换关联能泛函 $E_{xc}[n]$ 的精确形式未知，需要近似处理。

HK定理的两个注解

注解一：DFT理论是精确的

所有可观察量一定是电子密度的泛函。
这一点已经被严格证明（Hohenberg-Kohn定理），证明过程中没有任何近似。即密度泛函理论的**理论基础是精确的**。

注解二：精确的DFT无法直接使用

能量泛函中，只有外势项 V_{ext} 的密度泛函表达式是精确已知的。
动能项 $T[n]$ 和电子-电子相互作用项 $E_{xc}[n]$ 的精确泛函形式**未知**，需要近似处理。这是DFT的**核心挑战**。

核心矛盾： DFT理论框架精确但不可计算 → Kohn-Sham方案将问题转化为可计算的单电子方程 → 代价是需要近似交换关联泛函

能量泛函的精确分解

$$E[n] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n]$$

外势项：精确 无相互作用动能 $Hartree$ 能 交换关联能：需要近似

能量泛函的巧妙近似

Kohn和Sham (1965年) 提出了一个天才的解决方案：引入一个**无相互作用的参考体系**。

核心思想

用一个无相互作用电子体系的动能 T_s 近似真实动能：

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \int |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

将经典Hartree库仑能单独写出：

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

定义交换关联能

所有剩余的未知部分归入交换关联能：

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (E_{int}[n] - E_H[n])$$

包含三部分贡献：

- 真实的交换作用 (Pauli不相容原理)
- 电子关联作用
- 动能修正

KS总能量泛函

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{xc}[n]$$

Kohn-Sham 辅助系统

核心思想：构造一个**无相互作用的参考体系**，使其密度与真实体系完全相同。

KS单电子方程

有效势的定义：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$$

各项势的定义

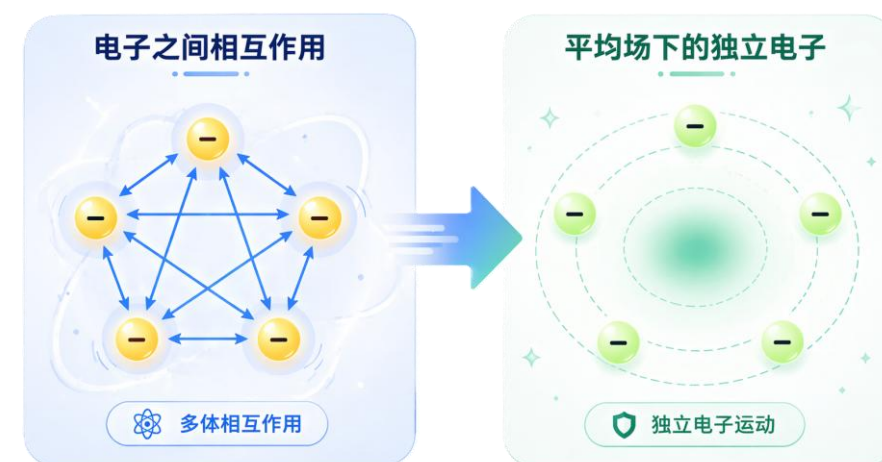
外势： $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}$

Hartree势： $V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$

交换关联势： $V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$

自洽密度

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{OCC}}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{对占据态求和})$$



$$\hat{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\sigma}(r) \quad n(r) = \sum_{\sigma} n(r, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(r)|^2$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$	$\xLeftrightarrow{\text{HK}}$	$n_0(\mathbf{r})$	$\xLeftrightarrow{\text{KS}}$	$n_0(\mathbf{r})$	$\xRightarrow{\text{HK}_0}$	$V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$
$\Downarrow$		$\Uparrow$		$\Uparrow$		$\Downarrow$
$\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$	$\Rightarrow$	$\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$		$\psi_{i=1, N_e}(\mathbf{r})$	$\Leftarrow$	$\psi_i(\mathbf{r})$

If you don't like the answer, change the question.

关键点：有效势 V_{eff} 依赖于密度 $n(\mathbf{r})$ ，而密度又由 V_{eff} 决定 → **需要自洽求解**

多电子问题转化为单电子问题

原始问题：求解 N 电子体系的薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \text{ 依赖于 } 3N \text{ 个空间坐标}$$

困境：计算复杂度随电子数指数增长，即使10个电子的体系也难以精确处理。

KS-DFT的解决方案

将复杂的多体问题转化为一系列**单电子方程**：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

其中 $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 是包含了所有多体效应的有效势。

为什么是巨大的简化？

只需处理 N 个单电子波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ **3 —— 维问题**

而非 $3N$ 维的多体波函数 Ψ

计算复杂度从**指数级**降低到**多项式级**

代价

需要知道 $V_{\text{eff}} \rightarrow$ 需要知道 $E_{\text{xc}}[n] \rightarrow$ **需要近似**

Kohn-Sham方程求解：自洽循环详解

自洽场（SCF）循环的具体实现

Step 1: 初始猜测

$$n^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_I n_I^{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$$

将各原子电子密度叠加作为初始密度

Step 2: 构造有效势

$$V_{\text{eff}}^{(k)}[n^{(k)}] = V_{\text{ext}} + V_{\text{H}}[n^{(k)}] + V_{\text{xc}}[n^{(k)}]$$

Step 3: 对角化KS哈密顿量

求解: $\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$

其中:

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{(k)}(\mathbf{r})$$

Step 4: 更新密度

$$n^{(k+1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

Step 5: 收敛判断

若 $\max |n_{\text{new}} - n_{\text{old}}| < \delta$, 停止迭代

Step 6: 密度混合

$$n^{(k+1)} \leftarrow \alpha n^{(k+1)} + (1 - \alpha) n^{(k)}$$

返回 Step 2

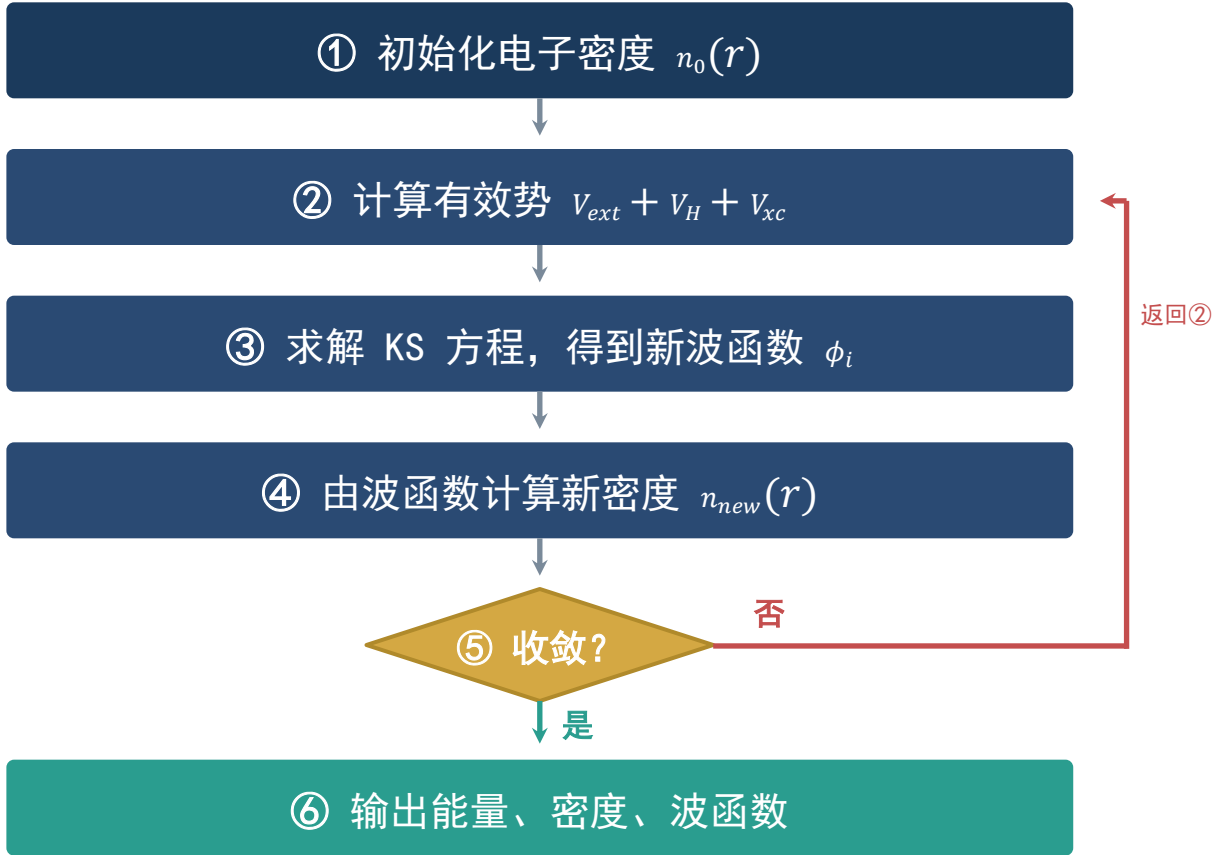
常用加速收敛方法

Pulay混合

Broyden混合

Kerker混合

SCF 自洽迭代流程



各步骤详细说明

- ① 初始化密度
将各原子自由电子密度叠加作为初始猜测
$$n^{(0)}(r) = \sum_I n_I^{atom}(r - R_I)$$
- ② 计算有效势
$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H[n](r) + V_{xc}[n](r)$$
- ③ 求解 KS 方程
对角化 KS 哈密顿量, 得到本征值和本征波函数
$$\hat{H}_{KS} \phi_i = [-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$
- ④ 更新密度
由占据态波函数计算新密度
$$n_{new}(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i(r)|^2$$
- ⑤ 收敛判断
若 $\max |n_{new} - n_{old}| < \delta$ (如 10^{-6}), 迭代停止
否则进行密度混合 $n \leftarrow \alpha n_{new} + (1 - \alpha)n_{old}$, 返回 Step ②
- ⑥ 输出结果
总能量 E_{gs} 、电荷密度 $n(r)$ 、
KS 本征值 $\{\epsilon_i\}$ 和本征波函数 $\{\phi_i\}$

DFT计算结果与物理量输出

自治求解完成后，DFT计算输出两类物理量：

一、多体系统物理量（具有直接物理意义）

电荷密度 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$

→ 电子分布、成键分析、Bader电荷、电子局域函数（ELF）

基态总能量 $E[\rho]$

→ 结构稳定性、结合能、反应能、相图

总力 $F_I = -\partial E / \partial \mathbf{R}_I$

→ 结构优化、分子动力学

应力张量

→ 晶格常数、弹性常数

二、单电子系统物理量（KS本征值和本征态）

Kohn-Sham能量本征值 $\{\varepsilon_i\}$

→ 能带结构、态密度（DOS）

→ 注：KS带隙不等于真实带隙

Kohn-Sham本征态 $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$

→ 轨道分析、电荷密度贡献、投影态密度（PDOS）

DFT计算结果：从能量导出的物理量

总能量 E 是体系的核心量，其各阶导数对应不同物理量（Hellmann-Feynman定理）

一阶导数（力）

原子受力： $F_{\alpha i} = -\frac{\partial E(\{R_{\alpha i}\})}{\partial R_{\alpha i}} \rightarrow$ 结构优化

电偶极矩： $\mu_i = -\frac{\partial E(\{\varepsilon_i\})}{\partial \varepsilon_i}$ (ε_i 为外电场)

二阶导数（响应性质）

力常数： $C_{\alpha i, \beta j} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\alpha i} \partial R_{\beta j}} \rightarrow$ 声子频率

极化率： $\alpha_{ij} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \rightarrow$ 光散射

三阶导数（非线性响应）

非简谐力常数 $\rightarrow$ 热导率

超极化率： $\beta_{ijk} = -\frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_k}$

红外强度： $\frac{\partial^3 E}{\partial R_j \partial \varepsilon_i}$

拉曼强度： $\frac{\partial^3 E}{\partial R_k \partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$

Kohn-Sham方程体系框架

核心方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

关键近似与选择

1. 相对论处理

非相对论 / 标量相对论 / 全相对论 (基于体系原子序数 Z 大小选择)

2. 交换关联势

LDA $\rightarrow$ GGA $\rightarrow$ meta-GGA $\rightarrow$ 杂化泛函 $\rightarrow$ 双杂化泛函

3. 势与基组处理

势: 全势 (FP) / PAW / 模守恒赝势 / 超软赝势

基组: 平面波 (PW) / 原子轨道 (GTO/STO) / 数值基组

4. 高级修正

GW近似、DMFT、DFT+U、自相互作用修正 (SIC) 等

5. 自旋处理

非自旋极化 / 自旋极化 / 自旋-轨道耦合 (SOC)

交换关联能的一般形式

交换关联能可写为密度及其各阶导数的积分：

$$E_{XC}[\rho] = \int d\mathbf{r} \, \varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots] \rho(\mathbf{r})$$

逐级近似（Jacob天梯）

LDA（局域密度近似）

ε_{XC} 仅依赖于局域密度 $\rho(\mathbf{r})$

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \, \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r})$$

GGA（广义梯度近似）

ε_{XC} 还依赖于密度梯度 $\nabla\rho$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \, \varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho] \rho(\mathbf{r})$$

meta-GGA

进一步引入动能密度 $\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i(\mathbf{r})|^2$

杂化泛函

混合精确交换（来自占据的KS轨道）

双杂化泛函

进一步引入未占据轨道的贡献

一般原则

引入更多信息 → 精度提高，但计算量增大

Rung 5: 双杂化泛函 (Double Hybrids)

ω B97X-2, XYG3 | 依赖未占据轨道 | 包含MP2式关联 | 最高精度, 仅适用于小分子

Rung 4: 杂化泛函 (Hybrids)

B3LYP, HSE06, ω B97X-V, M06-2X | 混合精确交换 | 依赖占据/未占据轨道 | 改善带隙

Rung 3: meta-GGA

TPSS, SCAN, M06-L | 额外依赖动能密度 $\tau(r)$ | 比GGA更精确

Rung 2: GGA

PBE, BLYP, PW91 | 依赖密度及其梯度 ∇n | 最常用, 结构优化首选

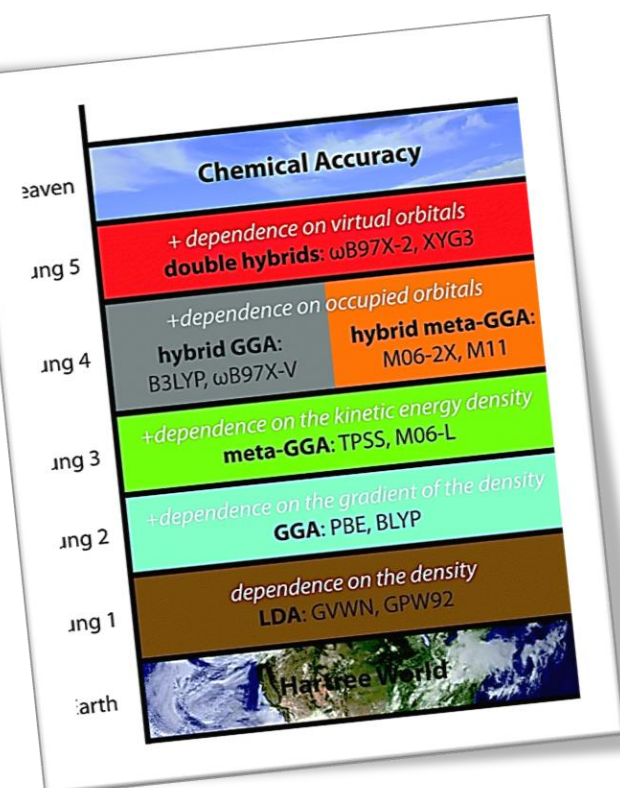
Rung 1: LDA

LDA (VWN, PW92) | 仅依赖局域密度 $n(r)$ | 最简单, 均匀电子气精确

每一级引入更多的信息 (密度 $\rightarrow$ 密度梯度 $\rightarrow$ 动能密度 $\rightarrow$ 轨道 $\rightarrow$ 未占据轨道), 精度递增, 计算量也递增

精
度
递
增
↑

计
算
量
↑



级别越高，结果越好？

并非总是如此。泛函的选择需要平衡精度与计算成本。

各泛函级别的适用场景

LDA：简单快速，对均匀电子气精确；适合金属、粗略计算

GGA：最广泛使用的级别（PBE, BLYP）；结构优化、一般材料

meta-GGA：改善键能、能隙；比GGA略贵但更准确

杂化泛函（B3LYP, HSE06）：带隙计算更准确；计算成本高数倍

双杂化泛函：最高精度之一；仅用于小分子

实际选择建议

结构优化 → GGA（PBE）足够

半导体带隙 → 杂化泛函（HSE06）或 GW

大体系 / 高通量 → LDA 或 GGA（效率优先）

强关联体系（过渡金属氧化物） → DFT+U 或 杂化泛函

交换关联泛函的数学形式 通用表达式

$$E_{XC}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho](\mathbf{r})$$

1. LDA (局域密度近似)

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}(\rho) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho)$$

交换部分 (Dirac, 1930) :

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}$$

关联部分: 参数化拟合均匀电子气QMC结果 (VWN, PZ, PW92)

2. GGA (广义梯度近似)

$$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$$

通过引入约化梯度 $s = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}}$ 修正LDA

常用GGA泛函: PBE, RPBE, BLYP, PW91, PBEsol

应用最广泛的泛函：PBE泛函

PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof, 1996)

GGA泛函，是目前材料科学中使用最广泛的交换关联泛函。

交换部分

$$E_x^{\text{PBE}} = \int d\mathbf{r} \rho \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho) F_x(s)$$

增强因子

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}$$

其中 $\kappa = 0.804$, $\mu = 0.21951$

关联部分

在LDA关联能基础上引入梯度修正，保证正确的渐近行为

PBE的关键特性

满足标度关系、Lieb-Oxford界等理论约束
不依赖于实验拟合参数 (**ab initio泛函**)
对化学键、金属、半导体的描述较为均衡

常见变体

PBEsol：表面和晶格常数更准
revPBE、RPBE 等

泛函表现

键长精度

LDA低估键长，PBE高估键长，误差在1%以内。GGA在结构优化方面表现良好。

电子关联体系

对于sp电子体系表现不错。处理d、f强关联电子容易得到错误结果，需用DFT+U或杂化泛函。

带隙问题

LDA和PBE都会低估半导体带隙（约为真实值的50-60%）。杂化泛函（HSE06）可改善此问题。

弱相互作用

处理范德华力等弱相互作用体系误差大。需使用vdW-DF、D3等色散修正。

实用建议：GGA（PBE）适合大多数材料的几何优化和能量计算；带隙计算需要杂化泛函或GW方法；强关联体系需要DFT+U；弱相互作用需加色散修正。

Name	Family	Mean Relative Error %		
		Atomisation Energy	Structures	Bulk Modulus/ Vibrational Frequencies
LDA	LDA	22%	5%	19%
BLYP	GGA	5%	8%	22%
PBE	GGA	7%	4%	10%
HCTH	GGA	3%	6%	20%
VS98	Meta-GGA	2%	8%	29%
PKZB	Meta-GGA	3%	3%	9%

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势理论

动机：Kohn-Sham方程可用于固体问题。以金（Au, $Z=79$ ）为例：

全电子计算：每个Au原子79个电子，4个Au原子需处理 **316个电子**

赝势计算：每个Au原子仅1个价电子（ $6s^1$ ），4个Au原子仅需处理 **4个电子**

→ 计算量大幅降低

核心思想

内壳层电子（core electrons）被原子核紧密束缚，在化学反应和材料性质中基本不参与影响材料特性的电子主要是**价电子（valence electrons）**

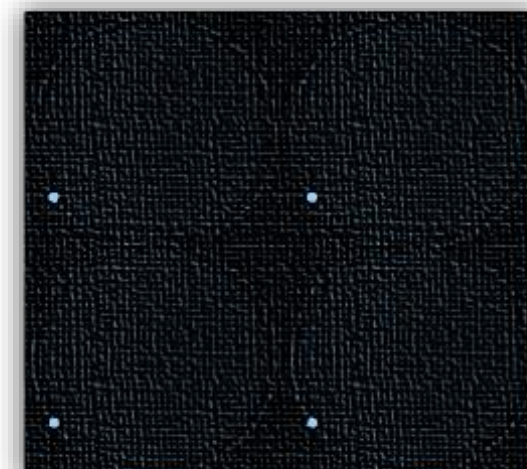
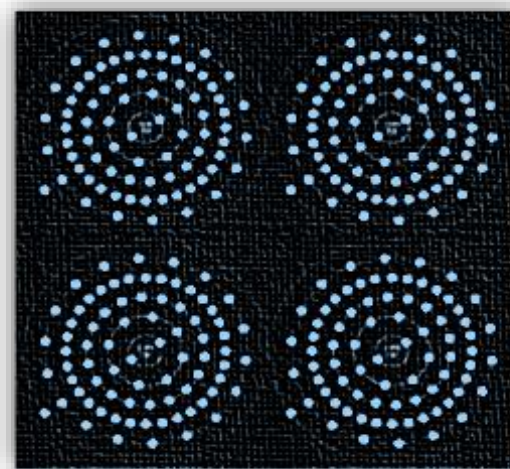
赝势方法

用一个等效势替代“原子核 + 内壳层电子”的复杂势场：

赝势在外部区域（ $r > r_c$ ）与真实势一致

在芯区（ $r < r_c$ ）变化平缓、强度弱，使赝波函数**无节点**

大幅减少基函数数目（如平面波个数），从而降低计算量



密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势的定义

赝势是针对原子设计的一种有效势，用于替换原子的全电子势。

核心特点

是一种近似势，可大幅减少基底的数目，从而减少计算量
将内壳层电子隐去（冻结在原子芯），只考虑价电子
价电子的赝波函数在芯区**无节点**（平滑），需要的基函数少
可以部分考虑相对论效应（标量相对论效应通常直接包含在赝势中）

赝势构造的核心要求

1. **散射性质一致**
赝势产生的价电子散射性质与全电子原子相同
2. **赝波函数平滑**
芯区内赝波函数无节点，便于用少量基函数展开
3. **规范守恒（模守恒赝势）**
赝波函数在芯区外的电荷与真实波函数一致

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势概念：全电子视角 vs 赝势视角

全电子视角

原子核 + 所有电子（内壳层 + 价电子）

势在核附近发散： $V \sim -Z/r$ （趋负无穷）

波函数在芯区急剧振荡，有很多节点

需要大量基函数才能描述

赝势视角

将原子核和内壳层电子替换为一个有效势 V_{pseudo}

赝势在芯区内**有限、平滑**

赝波函数在芯区**无节点、平滑**

在 $r > r_c$ 区域，赝波函数与真实价电子波函数**完全一致**

关键结论

影响材料特性的电子主要是**价电子**。赝势方法在保证价电子行为不变的前提下，极大地简化了计算。

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势理论：以Si原子为例

Si原子的全电子构型与赝原子构型对比

全电子： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow$ 共14个电子

内壳层电子 (core)： $1s^2 2s^2 2p^6 =$ 10个电子

价电子 (valence)： $3s^2 3p^2 =$ 4个电子

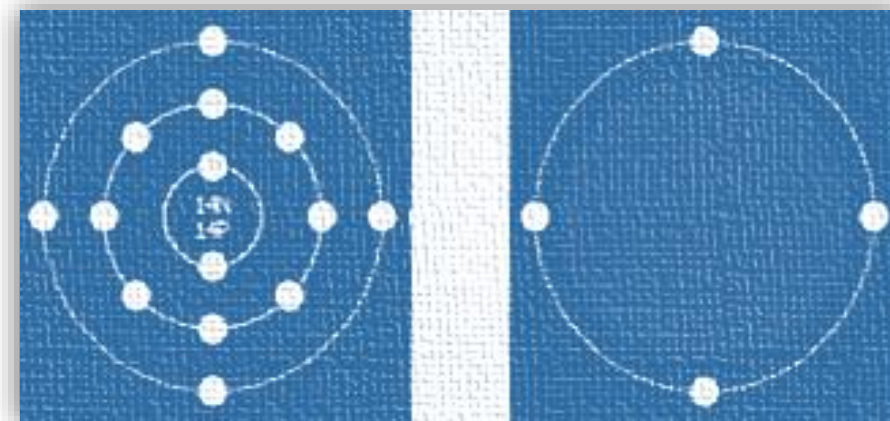
赝原子： $3s^2 3p^2 \rightarrow$ 仅保留4个价电子

为什么可以这样做？

内壳层电子 (1s, 2s, 2p) 被核紧密束缚，轨道半径很小
在化学键和固体中，内壳层电子的状态**几乎不变**
材料的化学和物理性质主要由**价电子决定**

计算量减少

从14个电子降到4个电子 $\rightarrow$ **电子数减少71%**



密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

全电子波函数 vs 赝波函数

全电子波函数 Ψ

在靠近原子核的区域振荡厉害（满足正交化要求，有多个节点）
按平面波展开需要大量的平面波分量（动能截断大）
计算代价高

赝波函数 Ψ_{pseudo}

在芯区 $r < r_c$ 没有节点
按平面波展开需要的平面波分量少很多
在 $r > r_c$ 区域与全电子波函数**完全一致**

真实势 vs 赝势

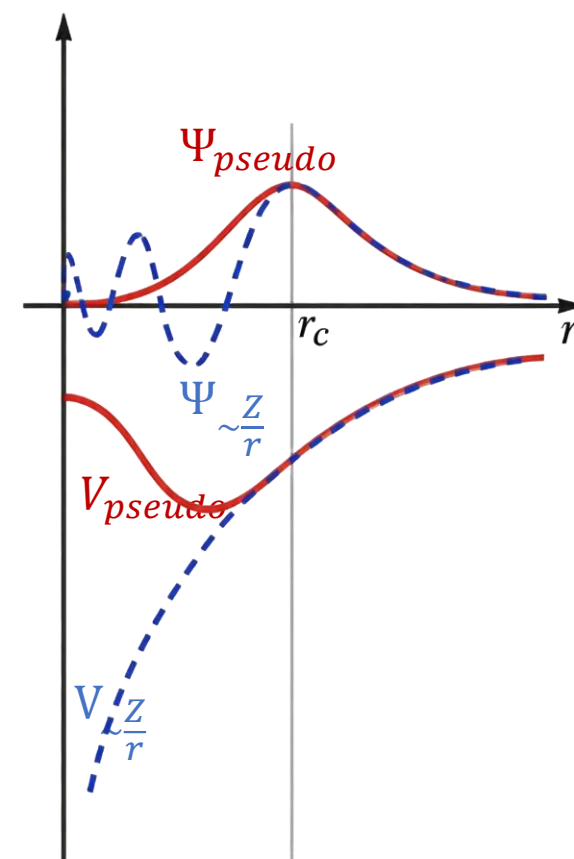
真实势： $V \sim -Z/r$ ，在核附近趋负无穷

赝势：在芯区内有限、平滑，在外部区域给出相同的散射性质

术语

Physicists称：**norm-conserving**（模守恒）

Chemists称：**shape-consistent**（形状一致）

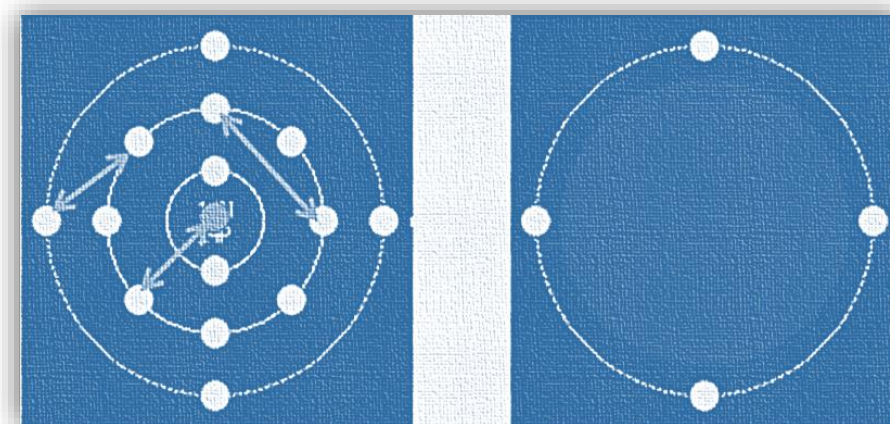


密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势中的近似

赝势的引入涉及以下三类近似

1. 核与内壳层电子的相互作用近似
将原子核与内壳层电子视为一个刚性的“离子实” (ion core)
2. 内壳层电子之间的相互作用近似
假设内壳层电子之间的相互作用不随化学环境改变
3. 内壳层电子与价电子之间的相互作用近似
将芯-价相互作用用一个有效单电子势替代



赝势的不唯一性

满足散射性质和模守恒条件的赝势有**无穷多种**，即赝势不唯一。

这种不唯一性正是赝势方法的灵活性所在：

可以在满足物理约束的前提下，选择“最软”（最平滑）的赝势
“最软”赝势需要最少的平面波，计算效率最高

重要结论

赝势的**绝对总能量无直接物理意义**，只有**能量差**（结合能、反应能等）有意义。

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

赝势的扩展方法

传统模守恒赝势（NCPP）对某些元素（如O、Fe、Cu）仍需要较高的截断能。为此发展了两种重要的扩展方法：

超软赝势（Ultrasoft Pseudopotential, USPP）

David Vanderbilt, PRB, 41, 7892 (1990)
放松模守恒条件，允许芯区内有辅助电荷
赝波函数可以**更软（更平滑）**，大幅降低截断能
需要引入**扩充电荷（augmentation charge）**补偿

投影缀加波方法（Projector Augmented Wave, PAW）

P. E. Blöchl, PRB, 50, 17953 (1994)
在芯区将赝波函数**映射回全电子波函数**
精度**接近全电子计算**，但效率**接近赝势方法**
目前最广泛使用的赝势方法（**VASP的默认选择**）

其他方法

ONCV（Optimized Norm-Conserving Vanderbilt）等

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

如何求解KS方程：从连续到离散

KS方程是连续的偏微分方程，数值求解需要将其离散化。

第一步：选择基组展开波函数

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

其中 χ_{α} 为基函数，不同的基组选择对应不同的方法。

第二步：将KS方程转化为矩阵本征值问题

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta} c_{i\beta} = \varepsilon_i \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} c_{i\beta}$$

其中：

$$H_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \hat{H}_{\text{KS}} | \chi_{\beta} \rangle$$
$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$$

第三步：求解广义本征值问题

通过矩阵对角化得到能量本征值 $\{\varepsilon_i\}$ 和展开系数 $\{c_{i\alpha}\}$

核心问题

如何选择合适的基组 $\{\chi_{\alpha}\}$?

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

基组选择：三种主要基函数

将KS轨道展开为一组基函数的线性组合： $\phi_i = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \chi_{\alpha}$

Slater型轨道 (STO)

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}}(\mathbf{r}) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$$

在 origin 附近行为正确，与真实原子轨道类似
多中心积分难以解析计算，**使用受限**

高斯型轨道 (GTO)

$$\chi_{nlm}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$$

多中心积分可解析计算，**计算效率高**
在 origin 附近行为不佳（导数为零），需要多个高斯函数拟合
分子计算的主流选择（Gaussian、ORCA等软件）

数值原子轨道 (NAO)

原子KS方程的数值解作为基函数
紧凑精确，通常用最少基函数达到目标精度
SIESTA、ABACUS、FHI-aims等软件使用

密度泛函理论的数学求解方法：赝势，基组

基组选择：平面波基组

平面波基组 (Plane Wave, PW)

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 $\mathbf{G}$ 为倒格矢，求和受截断能 E_{cut} 限制：

$$\frac{|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2}{2} \leq E_{\text{cut}}, \mathbf{k} \text{ 为布里渊区内的波矢}$$

优点

- 形式简单、正交完备、与位置无关
- 动能算符对角化简便
- 适合周期性体系（固体、表面）
- 系统收敛：增大 E_{cut} 即可提高精度

缺点

- 描述局域轨道需要大量平面波
- 全电子计算中芯电子波函数振荡剧烈，需要极多平面波，**通常必须配合赝势**（直接全电子平面波展开不可行）

适用软件

VASP、QE、PWmat、ABACUS（平面波模块）

选择建议

- 周期性体系（固体、表面）→ **平面波**
- 分子/团簇 → **高斯基组**
- 大体系/追求效率 → **数值原子轨道**

VASP

Vienna Ab initio Simulation Package

开发单位：奥地利维也纳大学

基组类型：平面波基组 + 投影缀加波（PAW）赝势

核心特点：

- 材料计算领域使用最广泛的商业软件之一
- 基于DFT的平面波赝势方法，适合周期性体系
- 支持杂化泛函、GW近似、动力学模拟等高级功能
- 对金属、半导体、绝缘体等各类材料均有良好表现

适用体系：固体、表面、界面等周期性材料体系

许可证：商业软件，需购买授权

Gaussian

Gaussian 量子化学计算程序

开发单位：美国Gaussian公司

基组类型：高斯基组（GTO）

核心特点：

- 量子化学领域最著名的商业软件
- 基于原子轨道（高斯基组），积分可解析计算
- 支持从HF到CCSD(T)的多种波函数方法
- 非常适合分子、团簇等有限体系的精确计算
- 强大的化学反应路径分析和光谱模拟功能

适用体系：分子、团簇、有机/无机化学反应体系

许可证：商业软件，需购买授权

Quantum ESPRESSO

开源第一性原理材料计算软件包

开发单位：国际多个研究组协作开发（基于GPL开源协议）

基组类型：平面波基组 + 赝势（模守恒/超软/PAW）

核心特点：

- 完全免费开源的平面波DFT软件
- 功能全面，支持结构优化、分子动力学、声子计算等
- 拥有丰富的后处理工具和可视化接口
- 全球用户社区活跃，文档丰富

适用体系：固体、表面、纳米材料等周期性体系

许可证：开源免费（GPL）

Materials Studio

达索系统旗下材料模拟平台

开发单位：达索系统 BIOVIA（原Accelrys）

基组类型：集成多种方法（DMol3用数值原子轨道，CASTEP用平面波）

核心特点：

- 图形化操作界面，无需编程基础即可使用
- 集成多种计算模块（DFT、分子力学、介观模拟等）
- 强大的材料结构建模和可视化功能
- 适合工业界和实验课题组快速上手

适用体系：各类材料（有机、无机、高分子、复合材料）

许可证：商业软件，模块可按需购买

ABACUS

国产开源第一性原理计算软件

开发单位：中国科学技术大学、中科院、北京大学等

基组类型：数值原子轨道（NAO）为主，同时支持平面波（PW）基组

核心特点：

- 我国自主研发的开源电子结构计算软件
- 基于数值原子轨道，兼顾精度与效率
- 支持大体系计算（线性标度算法）
- 功能持续扩展中，电子-声子耦合、输运性质等为发展中的特色方向

适用体系：分子、周期性固体材料（体相/表面）、大尺度材料体系、纳米材料等

许可证：开源免费

国产第一性原理软件

世界上第一款GPU平面波软件 | 两百多家付费用户，近十年打磨优化 | 大体系杂化泛函计算优势显著 | 集成：平面波基组，高斯基组，DFTB

核心优势

- 通用平面波密度泛函理论计算软件
- 完全自主知识产权的国产软件
- 国际领先的计算体系规模和速度
- 完备且独具特色的计算功能
- 高易用性崭新的计算方式
- 持续稳定的商用代码
- 支持材料基因组数据库

技术领域

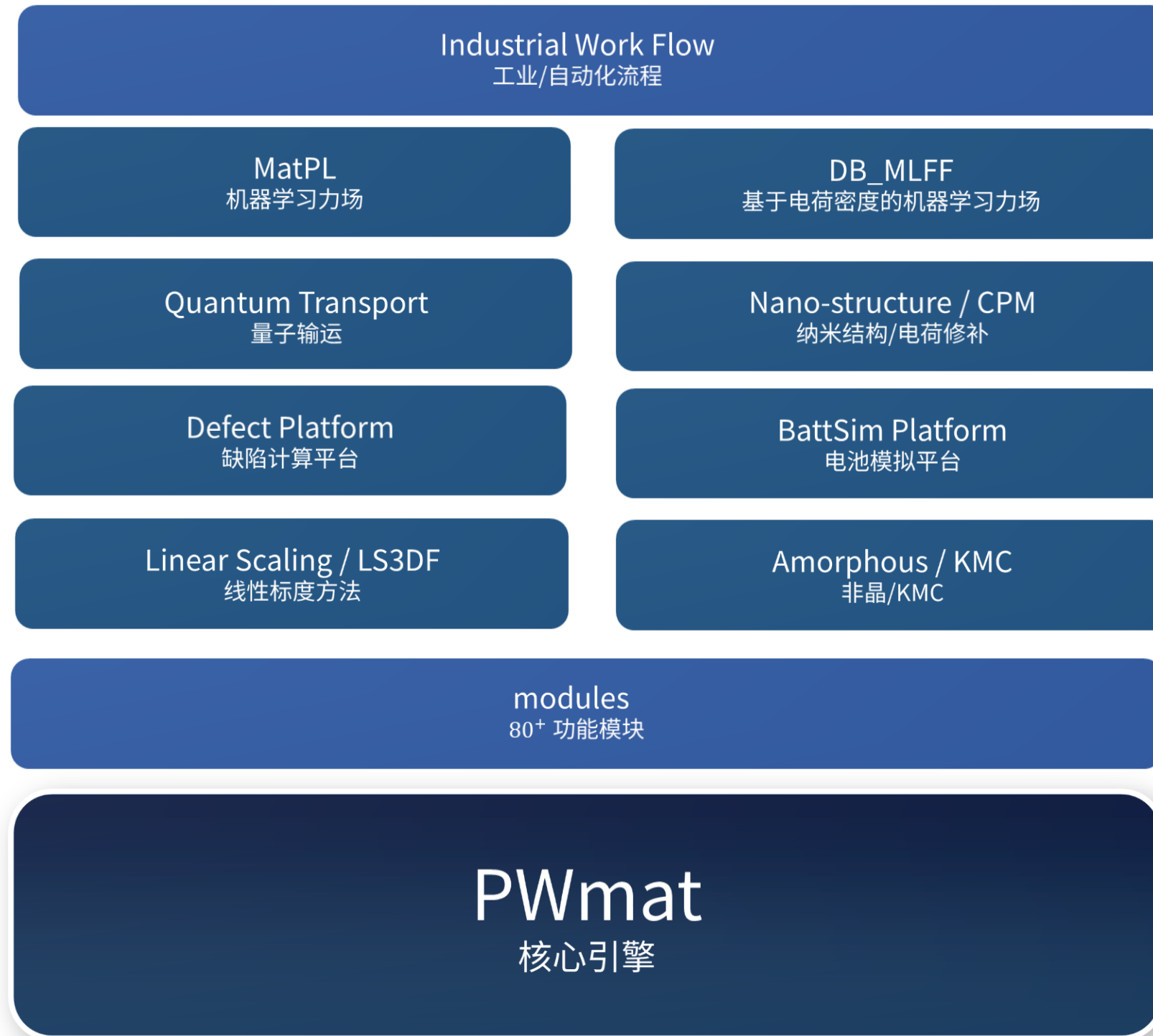
- ◆ 量子力学基础：基于第一性原理，精确描述原子、分子及凝聚态体系的电子结构。
- ◆ 性能优化：采用算法加速（如线性标度方法、GPU并行计算策略）与硬件适配，显著提升计算效率。
- ◆ 仿真建模：提供灵活的模型构建能力，支持周期性边界条件与各种复杂势场。
- ◆ 大体系计算：突破传统尺度限制，实现包含数千乃至上万年原子的大尺度模拟，适用于纳米材料、界面与生物相关体系。
- ◆ 可视化：集成或兼容三维可视化工具，直观呈现原子构型、电子密度、能带结构等关键结果。
- ◆ 人工智能融合：引入人工智能技术（如机器学习势函数、机器学习力场），加速计算并探索新物理机制。

业界认可

- ★ 计算材料学黄金标准
- ★ 100%软件著作权，自主可控
- ★ 独特算法优势及GPU加速
- ★ 独有rt-TDDFT, GPM等功能
- ★ 80+计算模块和实用工具持续增加
- ★ 代码量超百万行
- ★ 支持高通量筛选平台

PWmat 简介

PWmat 产品生态



PWmat 80个材料性质计算模块

涵盖化学、电子、原子层面材料性质计算，模块持续增加中...

物质结构	电子结构及声子	光磁力学极化	缺陷	电化学
- CALYPSO 接口 - USPEX 接口 - Genetic algorithm to search global minimum structure - ATAT 接口 - Disorder 接口 - Virtual Crystal Approximation (VCA) Calculations - Bond switching Monte Carlo - RINGS 接口 - PLUMED 接口 - CIF2CELL 接口	- Band alignment - BANDUP 接口 - PDOS & fatband structure - Wannier Band Interpolation - U value calculation in LDA+U - High accurate k-point interpolation scheme - Band structure calculation by WKM - Electron localization function - phono3py 接口 - PyPWmat 2.0 - electron-phonon coupling (EPC)	- Absorption Spectrum for non-periodic systems - Frequency dependent dielectric function calculations for bulk systems using rt-TDDFT method - Frequency dependent dielectric function calculations using RPA method - pw_absorption - Raman - excitonic state - second harmonic generation (SHG) - use charge density to calculate absorption spectrum for large-scale insulating systems - TDDFT absorption spectrum(Linear response) - gilbert damping constant - Heisenberg exchange interaction constant - magnetic exchange parameters - ELPWmat - Berry Phase - Born effective charge - Piezoelectric tensor	- Defect Level - Defect Nonradiative Decay - Charge trapping calculation - Charged defect calculation by TRSM - anharmonic multi-phonon nonradiative transition - Image charge interaction correction - autodefect	- Water splitting - Pourbaix diagram - Hybrid solvent model

PWmat 80个材料性质计算模块

涵盖化学、电子、原子层面材料性质计算，模块持续增加中...

输运	超快动力学	Beyond DFT	电子束辐照分解	大体系	机器学习力场	其它
• EMC 接口 • Electrical conductivity • Boltzmann接口 • BoltzTraP 接口 • Anomalous Hall Conductivity (AHC) calculation • pwmat_transport • Anomalous Hall Conductivity • NONEQUILIBRIUM_SCF • Spin Hall Effect (SHE) • BoltzTraP2 接口	• TDDFT Carrier Cooling • Boltzman-NAMD • Ion collision simulation by rt-TDDFT • Bulk Multi-k NAMD	• YAMBO 接口 • BSE-YAMBO • PWmat_BSE • RPA_correlation_energy	• TDDFT Carrier Cooling • Auger Decay Rate calculation • Cross Section calculation	• Charge Patching Method • DFTB	• MLFF on_the_fly	• Hybrid solvent model • huang-rhys factor • EPC spectral function • Fermi Surface • COHP计算 (LOBSTER接口) • Pymatgen 接口 • phonon-assisted absorb



软件功能对比

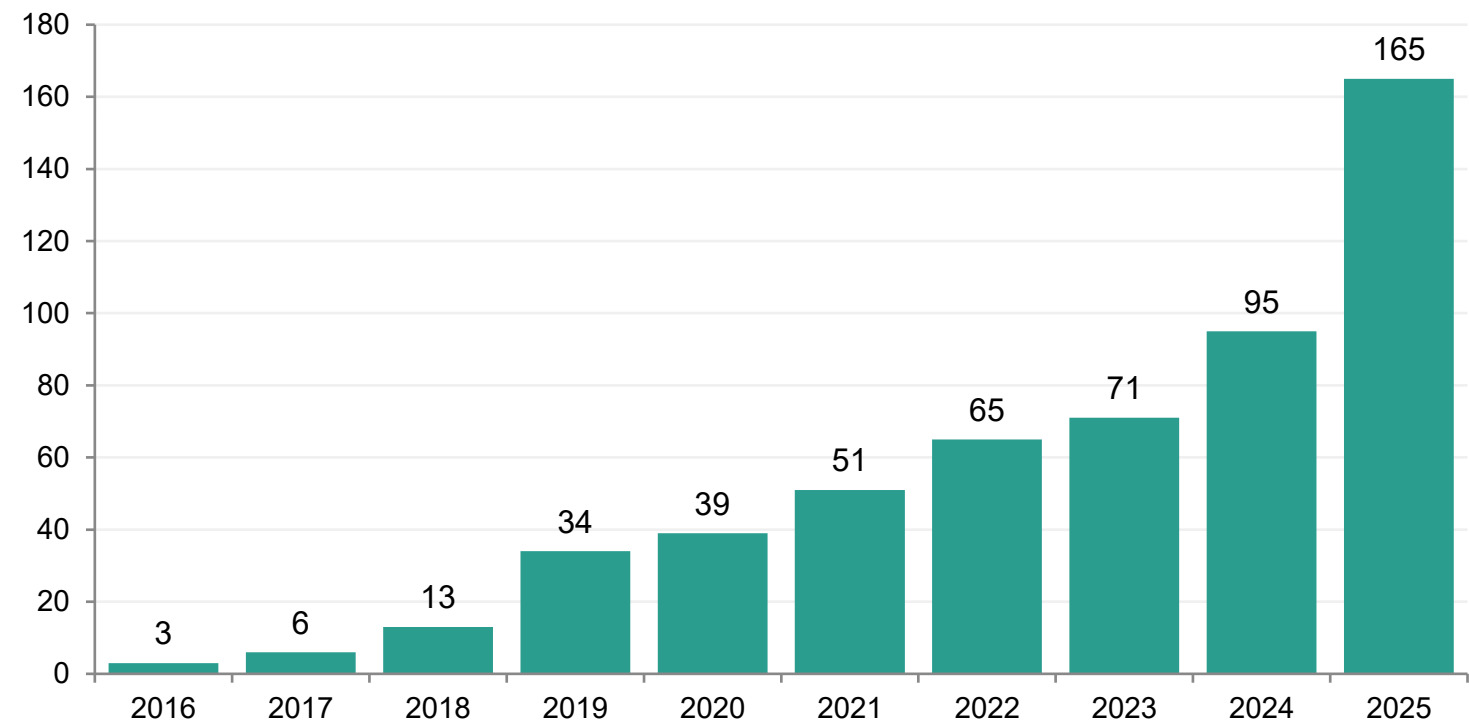
软件	结构优化	分子动力学	非绝热分子动力学	实时含时DFT	量子输运	恒电势方法	线性标度	多基组 PW+GTO	GPU加速
PWmat	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
VASP	✓	✓	X	X	X	X	X	X	✓
Quantum Espresso	✓	✓	X	X	X	X	X	X	✓
CP2K	✓	✓	X	X	X	X	X	✓	✓
ATK	✓	✓	X	X	✓	X	X	✓	X
Nanodcal	✓	X	X	X	✓	X	X	X	X
RESCU	✓	✓	X	X	X	X	X	X	X
DS-PAW	✓	✓	X	X	X	X	X	X	X

功能齐全的产品

核心功能特点

- 平面波基组 (对标 VASP)
- 高斯基组 (对标 CP2K)
- NEGF 量子输运 (对标 ATK)
- DFTB 半经典快速计算
- 大规模计算 (支持1000原子)
- 多平台: GPU, CPU, DCU, Windows
- 图形界面: Q-Studio
- 自动化流程: Q-Flow

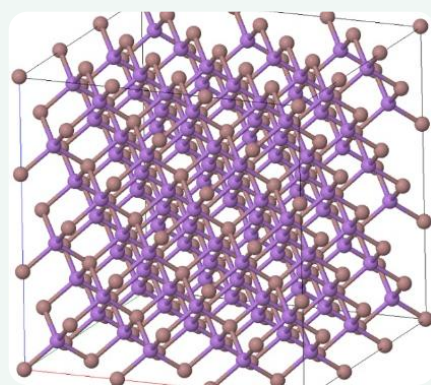
PWmat 高质量论文发表趋势



功能齐全的一款产品 —— 对标多款国际主流软件

大尺度计算标杆

计算能力: Plane Wave PBE: 1000原子 | Plane Wave HSE: 500原子 | Gaussian basis: 10,000原子 (4×4090 GPU)



$\text{Ga}_{149}\text{N}_{150}:\text{Mn}$

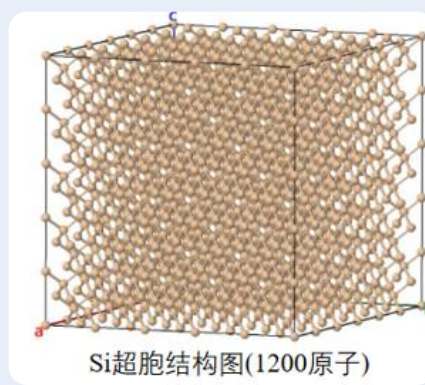
Method: Plane Wave, HSE

Ecut: 50 Ryd

System: 300 atoms, 2702 e^- , Spin=2

Resource: 4 × 3090 GPU

Result: 1.63 hours for full SCF



Si超胞结构图(1200原子)

1200 Si atoms

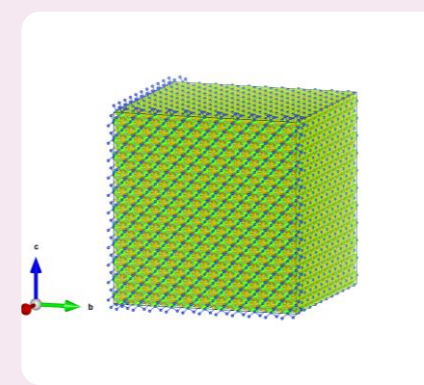
Method: Plane Wave, PBE

Ecut: 50 Ryd

System: 1200 atoms, 4800 e^-

Resource: 4 × 3090 GPU

Result: 28 min for full SCF



10,648 Si atoms

Method: Gaussian Basis (GTH)

System: 10,648 Si atoms

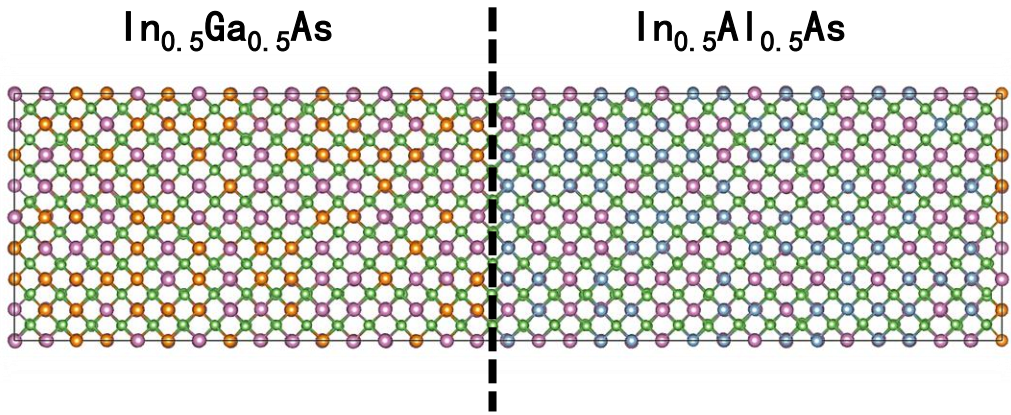
Resource: 8 (SZV) / 64 (DZVP) GPU

Result: SZV 1h | DZVP 2.3h

Relaxation: 500 atoms | AIMD: 200–300 atoms | All calculations done with PWmat

大体系应用案例

2048-atom InGaAs/InAlAs Superlattice — HSE-SCF on 72 GPU in 3.1 hours



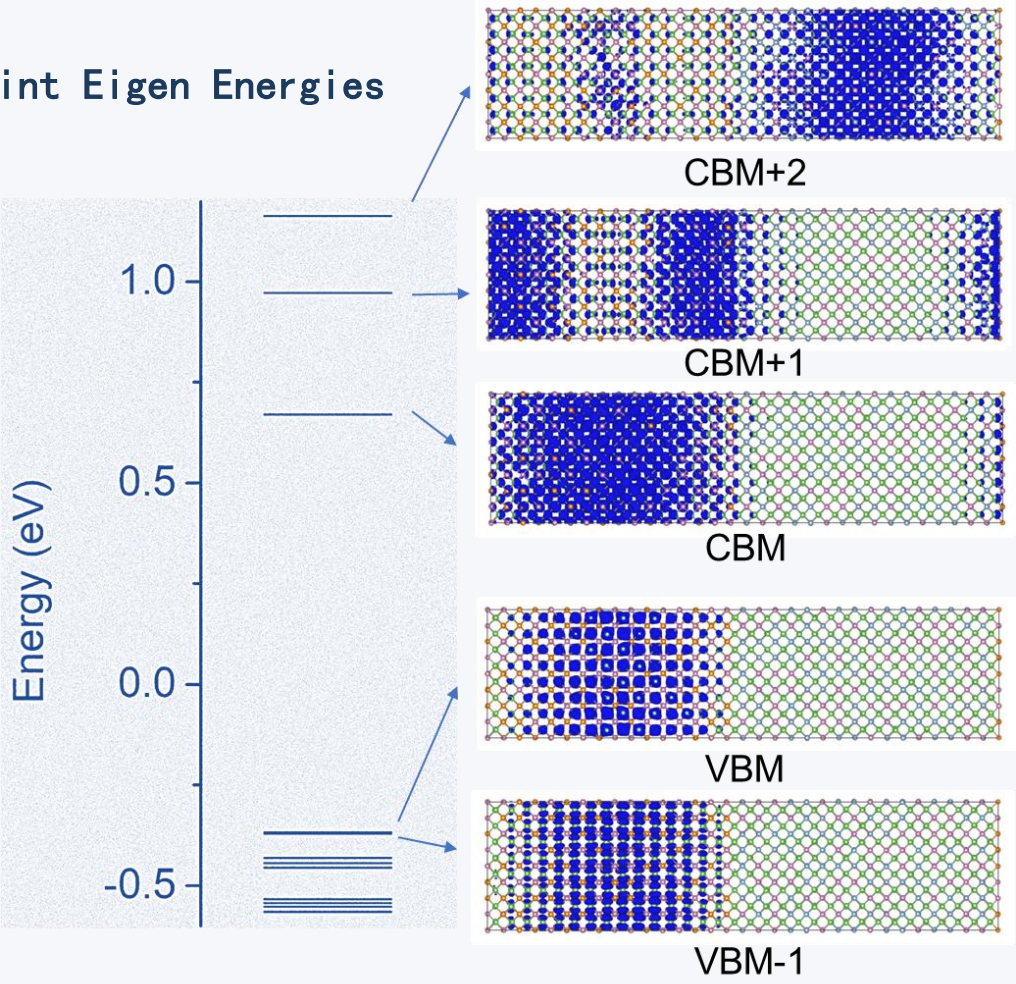
```
iter= 50  ave_lin= 1.0  iCGmth= 3
Ef(eV)    = 0.1646762E+00
err of ug  = 0.2220E-04
dv ave, drho_tot = 0.4287E-04 0.1065E-04
E NSC      = -.47153129107186E+05 0.6125E-01
E sx       = -.11295293407841E+05 -.8147E-02
E tot(eV)  = -.25638995771987E+06 -.7135E-04
update_sxp(err) (eV) = 0.1598E-03 0.2455E-03

E_Fermi (eV)= 0.164676200905207

Ef(eV)    = 0.1646762E+00
dvE, dvE(n)-dvE(n-1) = 0.1838E-08 0.3841E-09
dv ave, drho_tot = 0.4287E-04 0.1065E-04
err of ug  = 0.2220E-04

ending scf reason = tol Rho err 2.500000000000000E-005
```

Γ -point Eigen Energies



(June Kang)

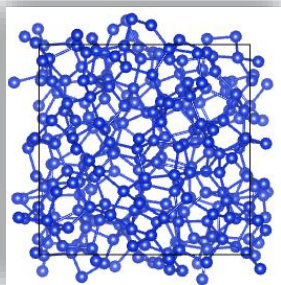
与其他软件速度对比

通过混合单双精度等技术的应用，PWmat大幅提升了计算速度。以下对比数据来自真实计算场景：

PWmat vs CP2K (PBE-SCF)

Software	Resources	Full SCF	Per Step
CP2K	CPU 28c x 2 nodes	126 s	8s
PWmat	GPU RTX 4090 x 4	66 s	3s

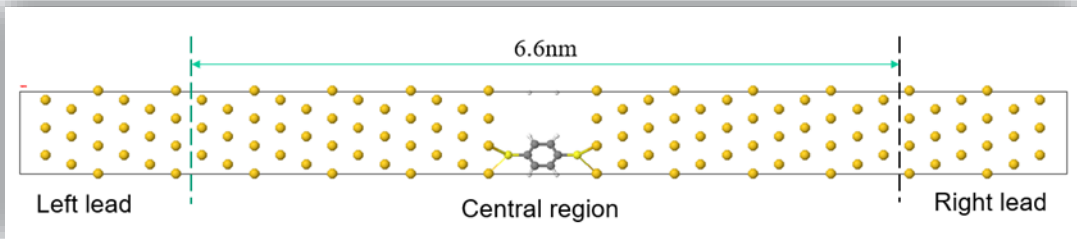
System: 216-atom Si



PWmat NEGF vs Quantum ATK

Software	Resources	Task	Time
Quantum ATK	CPU 12 cores	PLDOS	1 h
		IV-curve	6 h
LonXun NEGF	GPU RTX 3080Ti x 4	PLDOS	10 min
		IV-curve	1 h

System: Au-DTB-Au

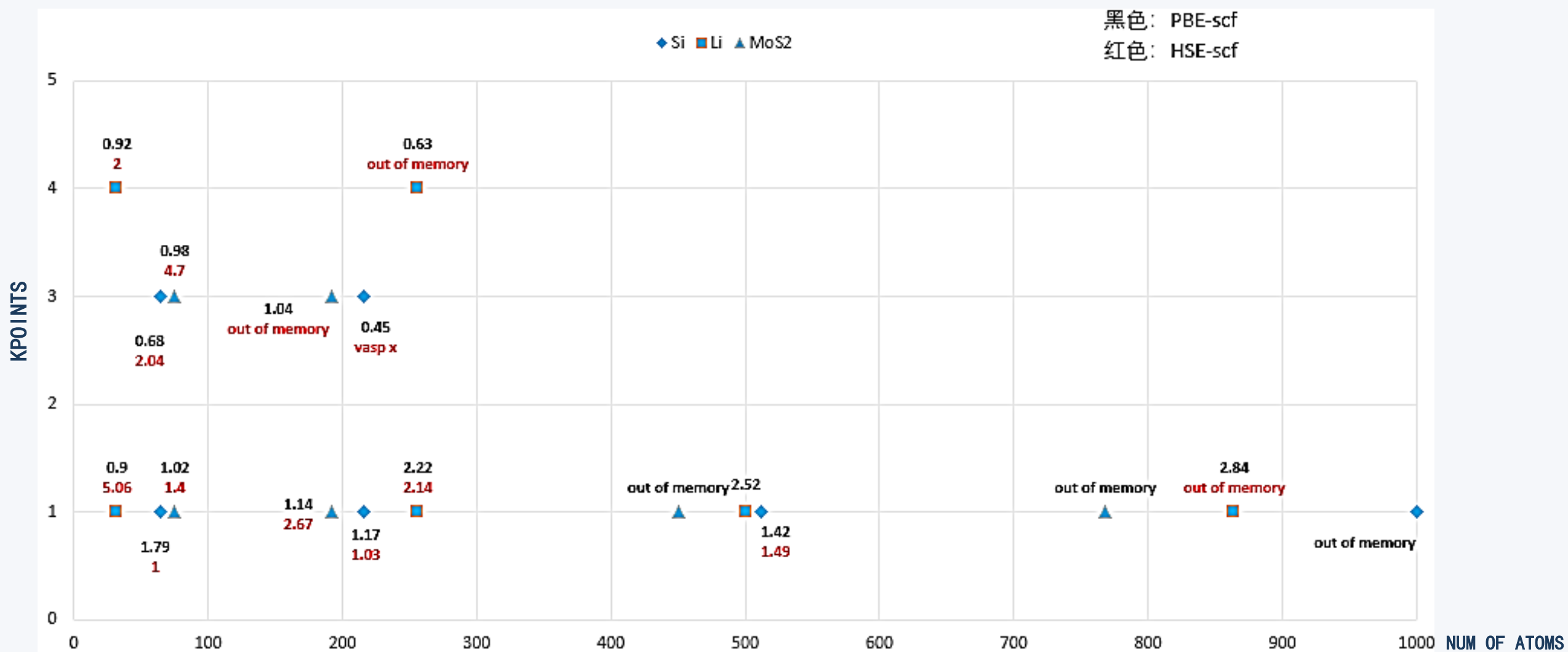


与其他软件速度对比

通过混合单双精度等技术的应用，PWmat大幅提升了计算速度。以下对比数据来自真实计算场景：

PWmat vs VASP (HSE/PBE)

Resources: GPU RTX 3080Ti * 4



本单元核心要点回顾

1. **第一性原理方法**：从多体薛定谔方程出发，不借助经验参数求解材料电子结构
2. **密度泛函理论 (DFT)**：将多体问题转化为单电子Kohn-Sham方程，是材料计算的主流理论框架
3. **Hohenberg-Kohn定理**：基态能量是电荷密度的唯一泛函；变分原理确定真实基态密度
4. **Kohn-Sham方程**：引入无相互作用参考体系，将未知关联能归入交换关联泛函
5. **交换关联泛函**：从LDA到GGA、meta-GGA、杂化泛函，精度逐步提高
6. **赝势与基组**：赝势减少计算量，平面波/高斯/数值原子轨道满足不同体系需求
7. **常用软件**：VASP（平面波）、Gaussian（高斯基组）、QE（开源）、Materials Studio（图形界面）、ABACUS（国产）
8. **PWmat**：国产GPU加速第一性原理软件，支持大体系高效计算，功能全面