

布里渊区的积分

January 20, 2007

1 布里渊区的积分

对于周期体系的第一定律计算，在SCF的过程中（计算Fermi能，构造密度矩阵）和过程后（DOS，诸多可观测量）都涉及布里渊区（BZ）或约化布里渊区（IBZ）内的积分。积分可分为两类，即体积分

$$J(E) = \sum_n \int_V f_n(\mathbf{k}) \theta(E - \varepsilon_n(\mathbf{k})) d^m \mathbf{k} \quad (1)$$

和面积分

$$I(E) = \frac{dJ(E)}{dE} = \sum_n \int_V f_n(\mathbf{k}) \delta(E - \varepsilon_n(\mathbf{k})) d^m \mathbf{k} \quad (2)$$

$$= \sum_n \int_{E=\varepsilon_n(\mathbf{k})} \frac{f_n(\mathbf{k})}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|} dS \quad (3)$$

由于解析积分要比数值积分快很多（解析方法还有其他一些优点，后面将会涉及），因此人们更希望得到解析解。计算这两类积分的方法，目前有两种，分别是特殊点方法（special points method）和四面体方法（tetrahedron method）。

1.1 特殊点方法

对于体积分，当阶梯函数 θ 消失后，可对平滑被积函数 $f(\mathbf{k})$ 做Fourier变换

$$f(\mathbf{k}) = F_0 + \sum_{n=1} \left(\sum_{|\mathbf{R}|=C_n} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \right) F_n = F_0 + \sum_{n=1} A_n(\mathbf{k}) F_n \quad (4)$$

其中 C_n 是距离原点的第 n 近邻球半径， \mathbf{R} 为实空间格矢。可见 $A_n(\mathbf{k})$ 是 N_n 个距原点距离相同的平面波之叠加，其中 N_n 与距原点的距离（或层数）有关。

如果能找到一组特殊 \mathbf{k} 点，使得当 $n \in [1, N_n]$ 时，有 $\sum_{i=1}^{N_k} \omega_i A_n(\mathbf{k}_i) = 0$ ，且 $\sum_{i=1}^{N_k} \omega_i = 1$ ，于是得到

$$\bar{f} = \int_{IBZ} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \approx \sum_{i=1}^{N_k} \omega_i f(\mathbf{k}_i) \quad (5)$$

$$= F_0 \sum_{i=1}^{N_k} \omega_i + \sum_{n=1}^{N_n} F_n \left(\sum_{i=1}^{N_k} \omega_i A_n(\mathbf{k}_i) \right) + \sum_{n=N_n+1}^{\infty} F_n \left(\sum_{i=1}^{N_k} \omega_i A_n(\mathbf{k}_i) \right) \quad (6)$$

$$= F_0 + \sum_{n=N_n+1}^{\infty} F_n \left(\sum_{i=1}^{N_k} \omega_i A_n(\mathbf{k}_i) \right) \quad (7)$$

如果 $f(k)$ 是平滑函数，那么随着 n 增大 F_n 会迅速衰减，使第二项小到足以被忽略，就可近似求出积分。在实际计算中第二项常用于收敛性的检查。

满足条件的特殊 k 点集合，通常用Monkhorst-Pack方案 [1,2]获得。较早的还有Baldereschi方案 [3]和Chadi-Cohen方案 [4]。对于三方、六方、单斜等形状的Bravais格子，还需要使用不同的特殊点产生方案。

特殊点法的优点是：所用的 k 点通常比较少，计算量较小。例如在高对称体系中，通常IBZ内几十个点，即可使总能量达到 10^{-4} Hartree精度。此外，特殊点法包含的高对称点比较少，由于高对称点所含的能量、密度等分布信息较少，在能带计算中通常避免使用。

虽然特殊点法有很多优点，但是由于它要求被积函数足够平滑，因此在处理能带部分占据的体系（如金属）时，计算局部积分（如散射率，两种材料的界面）时，以及计算面积分 $I(E)$ 时，存在困难。有时对有些半导体材料也会出现收敛问题 [5]，甚至用上千个 k 点也不收敛 [6]。

1.1.1 金属体系的处理

为了使特殊点法用于金属体系，人们提出了一些近似处理方法。

1) 展宽方法 (Smearing method)。这种方法用较为平滑的解析函数（见图1）替换 θ 函数，把费米面进行展宽：

$$\lim_{\Delta\varepsilon \rightarrow 0} \theta'(\Delta\varepsilon, \varepsilon) = \theta(\varepsilon) \quad (8)$$

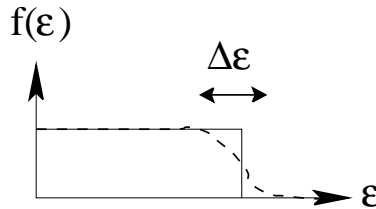


Figure 1: 图1

随着追求精度的提高，费米面宽度 $\Delta\varepsilon$ 越小，平滑函数就越接近 θ 函数。但另一方面，越接近 θ 函数，被特殊点法所忽略的误差项（第二项）就越大，这必须通过增加特殊 k 点数目来解决。例如用PW-PP进行金属铝的能带计算 [7]，总能量的误差列于表1。可以看到，当用较大的费米面展宽（ $\Delta\varepsilon=0.2$ Rydberg）时，IBZ内用28个 k 点和用60个 k 点得到的能量基本一致（平面波截断能为30 Rydberg）；当费米面展宽减小到0.01 Rydberg时，能量差增加到 $0.86 \cdot 10^{-3}$ Rydberg。

因此在做金属体系的计算时，必须选用较多的 k 点。但是对于磁矩的计算，一般认为展宽方法不可靠。

2) Fourier-Legendre展开方法 [8]。第一步作Fourier变换；第二步用正交的Legendre 函数集展开，直接求解析积分。这种方法虽然速度很快，但精度不高。

1.2 四面体方法

这一方法最早由Gilat和Raubenheimer [9]最早提出，其核心思想借鉴了略早产生的有限元方法。

四面体方法通过把被积分区域（IBZ）划分为小四面体（2维为小三角形，1维为线段），将积分变为对这些小四面体积分后求和。根据在小四面体中所用被积函数的形式不同，又

Table 1: 表1。单位：Ry=0.5 Hartree

$\Delta\varepsilon$	E_{cut}	6 pt./IBZ	10 pt./IBZ	28 pt./IBZ	60 pt./IBZ
0.2	12	2.09×10^{-3}	4.38×10^{-3}	4.09×10^{-3}	4.05×10^{-3}
	20	0.83×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.14×10^{-3}	1.13×10^{-3}
	30	-1.98×10^{-3}	0.34×10^{-3}	0.00×10^{-3}	(-4.2068)
0.01	12	-4.02×10^{-3}	8.03×10^{-3}	4.91×10^{-3}	2.09×10^{-3}
	20	-6.89×10^{-3}	5.19×10^{-3}	1.99×10^{-3}	2.09×10^{-3}
	30	-8.04×10^{-3}	4.06×10^{-3}	0.86×10^{-3}	(-4.2073)

分为线性四面体LT（ f 为常数或线性函数， ε 为线性函数）、二次四面体QT（ f 和 ε 都为二次函数）、和线性-二次混合HT（ f 为线性函数， ε 为二次函数）四面体方法，这些方法总结在文献 [10]中。此外，当 θ 函数或 δ 函数从被积函数中消失，还有人提出了三次四面体方法 [11]。

其实，早期使用的分割单元并不是四面体，而是立方体。相应地，有线性立方体 [9]和二次立方体方法 [12]。以上提到的四面体和立方体，以及二维情况下的三角形和正方形，一维情况下的线段，统称为单形（simplex）。对大多数IBZ而言，由于立方体无法完全填充IBZ导致边界问题，误差较大，因此目前很少采用。

Chen还提出过另外一种四面体分割方法 [13]。他把IBZ划分为一系列顶点位于 Γ 点的四面体长楔子，进而把三维积分转化为沿着这些长楔子轴向上的一维解析积分。

1.2.1 解析求解面积分

在线性四面体方法中，面积分 $I(E)$ 的解析求解方法如下。在每个小四面体的四个顶点，对 $f(k)$ 和 $\varepsilon(k)$ 可以分别得到两组线性方程组：

$$f_l(x, y, z) = p_1 + p_2x + p_3y + p_4z \quad (9)$$

和

$$\varepsilon_l(x, y, z) = q_1 + q_2x + q_3y + q_4z \quad (10)$$

其中的参数 p_i 和 q_i 可通过解四未知数的方程组获得。于是积分 $I(E)$ 变为：

$$I(E) = \int_V f(k)\delta(E - \varepsilon(k))dk = \sum_{i=1}^4 p_i I_i(E) \quad (11)$$

其中

$$I_i(E) = \int_V \mu_i(x, y, z)\delta(E - \varepsilon_l(x, y, z))dxdydz \quad (12)$$

对于 $i=1,2,3,4$ ，有 $\mu_i(x,y,z)=1,x,y,z$ 。

这样， $I(E)$ 变为四个独立的积分。接下来换元，令

$$\begin{cases} x = f(e, u, v) \\ y = g(e, u, v) \\ z = h(e, u, v) \end{cases} \quad (13)$$

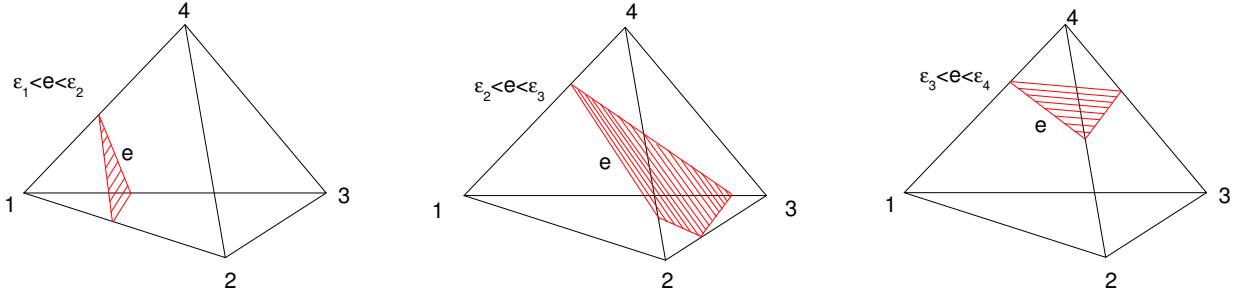


Figure 2: 图2

得到 $\varepsilon_l(x,y,z) = \varepsilon_l(e,u,v) = e$ 。于是

$$I_i(E) = \int_{V_{x,y,z}} \mu_i(x,y,z) \delta(E - \varepsilon_l(x,y,z)) dx dy dz \quad (14)$$

$$= \int_{V_{e,u,v}} \mu_i(e,u,v) \delta(E - e) \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} de du dv \quad (15)$$

$$= \int_{V_{u,v}(E)} \mu_i(E,u,v) \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} \Big|_{e=E} de du dv \quad (16)$$

其中的 $V_{u,v}(E)$ 是在 (u,v) 空间中的积分区域，对应于能量面 $E = \varepsilon_l(x,y,z)$ 位于小四面体中的部分。

在接下来的参数化过程中，假设四个顶点的能量满足关系 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \varepsilon_4$ （若不满足此条件，则自动调整四个顶点的顺序），并引入以下的简化符号： $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ 和 $K_i = k_{i+1} - k_1$ ($i,j = 1,2,3,4$)，且 $K_0 = k_1$ 。根据能量关系（见图2），能量面上 k 点的直角坐标如下：

$$\left\{ \begin{array}{l} k = K_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 + u \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}} K_2 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 \right) + v \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{21}} K_1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 \right) \quad (\varepsilon_1 < e < \varepsilon_2) \\ k = K_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 + u \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{31}} K_2 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 \right) + v \left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_3}{\varepsilon_{32}} K_1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_{32}} K_2 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_{41}} K_3 \right) \quad (\varepsilon_2 < e < \varepsilon_3) \\ k = K_3 + K_0 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{41}} K_3 + u \left(\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{42}} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{41}} \right) K_3 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{43}} K_2 \right) + v \left(\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{42}} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{43}} \right) K_3 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_4}{\varepsilon_{42}} K_1 \right) \quad (\varepsilon_3 < e < \varepsilon_4) \end{array} \right. \quad (17)$$

其中 $0 \leq u \leq 1$ ， $0 \leq v \leq 1 - u$ 。从图2中可以看出，当 $\varepsilon_1 < e < \varepsilon_4$ 时，积分区域由两个三角形组成；当 e 小于 ε_1 或大于 ε_4 时，由于小四面体内没有能量面穿过，积分区域为0。

获得了积分区域内任意 k 点的坐标后，通过推导可以得到积分 $I_i(E)$ 中的雅可比行列式 $D(e)$ ：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{\varepsilon_{41} \varepsilon_{31} \varepsilon_{21}} \cdot V \quad (\varepsilon_1 < e < \varepsilon_2) \\ \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} = \left[\frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - e)}{\varepsilon_{41} \varepsilon_{31} \varepsilon_{32}} + \frac{(e - \varepsilon_2)(\varepsilon_4 - e)}{\varepsilon_{42} \varepsilon_{32} \varepsilon_{41}} \right] \cdot V \quad (\varepsilon_2 < e < \varepsilon_3) \\ \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_4)^2}{\varepsilon_{41} \varepsilon_{42} \varepsilon_{43}} \cdot V \quad (\varepsilon_3 < e < \varepsilon_4) \end{array} \right. \quad (18)$$

其中 $V = K_1 \cdot (K_2 \times K_3)$ ，是整个小四面体体积 V_{tetra} 的6倍。

当 $\varepsilon_2 < e < \varepsilon_3$ 时，文献上列出的雅可比行列式还有其它一些看似不同的形式，但实际是相等的。

通过以上的参数化，可以得到一般形式：

$$\left\{ \begin{array}{l} x = t_x(E) + uu_x(E) + vv_x(E) \\ y = t_y(E) + uu_y(E) + vv_y(E) \\ z = t_z(E) + uu_z(E) + vv_z(E) \end{array} \right. \quad (19)$$

和

$$\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(e,u,v)} = D(E) \quad (20)$$

于是得到积分的一般形式：

$$\begin{cases} I_1 = D(E)/2 \\ I_2 = (3t_x + u_x + v_x)D(E)/6 \\ I_3 = (3t_y + u_y + v_y)D(E)/6 \\ I_4 = (3t_z + u_z + v_z)D(E)/6 \end{cases} \quad (21)$$

计算的细节参见 [10]。二维情况也可以类似地推导 [14]。

1.2.2 解析求解体积分

计算体积分的一种办法是对面积分 $I(e)$ 进行数值积分：

$$J(E) = \int_{-\infty}^E I(e)de = \int_{E_{\min}}^E I(e)de \quad (22)$$

但是我们更希望得到解析解。

首先对 $J(E)$ 作变换：

$$J(E) = \int_{tetra} f(k)\theta(E - \varepsilon(k)) d^3k = V_{tetra}^{occ}(E) \langle f^{occ} \rangle \quad (23)$$

其中 $\langle f^{occ} \rangle$ 是 $f(k)$ 在四面体占据区内的平均值， $V_{tetra}^{occ}(E)$ 是占据区的体积。如果把 $V_{tetra}^{occ}(E)$ 写作 $V_{tetra}^{occ}(E) = \frac{V}{6} c^{occ}(E)$ ，其中 $V/6$ 是整个小四面体的体积（ V 的定义见面积分部分），于是有

$$J(E) = \frac{V}{6} c^{occ}(E) \langle f^{occ} \rangle \quad (24)$$

当小四面体被全部占据时，即 $c^{occ}(E) = 1$ ，有 $\langle f^{occ} \rangle = \langle f \rangle = (f_1 + f_2 + f_3 + f_4)/4$ 。也就是说， $\langle f^{occ} \rangle$ 是 $f(k)$ 在四面体四个顶点的平均值。

根据能量关系（见上一节图2）， $J(E)$ 积分结果如下：

$$\begin{cases} J(E) = 0 & (e < \varepsilon_1) \\ J(E) = \frac{V}{6} \frac{(e-\varepsilon_1)^3}{\varepsilon_{21}\varepsilon_{31}\varepsilon_{41}} \left[f_1 + \frac{1}{4} (e - \varepsilon_1) \left(\frac{f_{21}}{\varepsilon_{21}} + \frac{f_{31}}{\varepsilon_{31}} + \frac{f_{41}}{\varepsilon_{41}} \right) \right] & (\varepsilon_1 < e < \varepsilon_2) \\ (see later) & (\varepsilon_2 < e < \varepsilon_3) \\ J(E) = \frac{V}{6} \left\{ \frac{f_1+f_2+f_3+f_4}{4} - \frac{(e-\varepsilon_4)^3}{\varepsilon_{14}\varepsilon_{24}\varepsilon_{34}} \left[f_4 + \frac{1}{4} (e - \varepsilon_4) \left(\frac{f_{14}}{\varepsilon_{14}} + \frac{f_{24}}{\varepsilon_{24}} + \frac{f_{34}}{\varepsilon_{34}} \right) \right] \right\} & (\varepsilon_3 < e < \varepsilon_4) \\ J(E) = \frac{V}{6} \frac{f_1+f_2+f_3+f_4}{4} & (\varepsilon_4 < e) \end{cases} \quad (25)$$

其中 $f_{ji}=f_j-f_i$ ($i,j=1,2,3,4$)， ε_{ji} 的定义见上一节。

当 $\varepsilon_2 < e < \varepsilon_3$ 时，占据区的形状比较复杂，需要做额外处理。我们把占据区再分割为三部分（见图3），分别积分。由于每一部分都是完全占据的，所以这三个积分的形式与 $\varepsilon_4 < e$ 的情况类似。计算的细节参见 [15]。

二维情况也可以类似地推导 [16,17]。

1.2.3 四面体方法存在的问题

以上介绍的是利用线性四面体方法解析求解面积分和体积分的过程，简单直观。与特殊点方法相比，线性四面体方法不仅与Bravais格子的对称性无关，而且与能带的电子占据情况无关。如此看来，线性四面体方法已经很完美了，然而情况并不是如此。

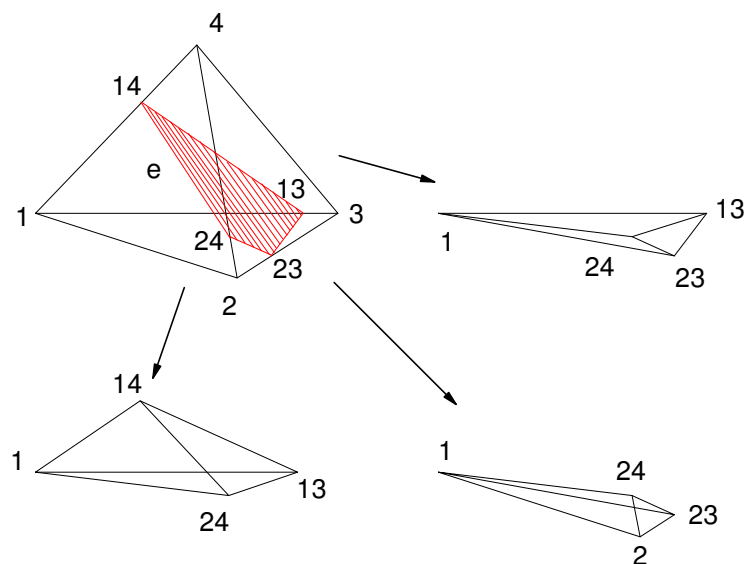


Figure 3: 图3

a. 收敛速度

线性四面体方法划分四面体所需的k点数通常要比特殊点方法的k点数多两个数量级，能量相对于k点数的收敛很慢（通常称为收敛慢，**注意**：这和SCF或结构优化的“收敛”不是同一概念）。为了在不损失精度的前提下减少计算量，人们提出了一些解决办法。

Blöchl等人 [18]对传统的线性四面体方法加以改良（iLT）。他们把体积分 $J(E)$ 转化为对被积函数加权求和的形式，其中的权重由四面体方法获得，与被积函数 f 的形式无关。也就是说，被积函数 f 不参与权重的计算（可以对比上一节的体积分计算），从而节省了计算时间。对于金属体系，他们还引入了一个用于加速收敛的校正项。iLT能够实现与特殊点法（包括用于金属体系的展宽方法）相当的甚至更好一些的收敛速度 [19]（另外参见文献 [20]的图2）。iLT的问题是认为总能量不随部分占据数变化，这一近似使得该方法不能用于计算力，有时候还会导致个别小四面体出现负的权重和能量。此外，由于iLT所用的k点较少，不适于做大的超晶胞计算 [20]。

在iLT的基础上，陈勇等还提出了非均匀四面体划分技术 [21]，能够进一步降低k点数目，提高计算速度。

提高收敛速度的另一个途径，是在拟合 $f(k)$ 和 $\epsilon(k)$ 的时候不用线性函数，而是用高次函数，通常是二次函数，即二次四面体（QT）方法。QT方法求积分非常复杂，目前只能对一维和二维体系的面积分 [14]和体积分 [22]做到解析求解。对于三维体系，由于二次曲面形式复杂，除了态密度（DOS，即 $I(E)$ 中的被积函数恒等于1）的计算能做到解析求解 [23]以外，目前最多只能做到半解析求解 [10]（即，在某些维度上是解析的，其它维度上是数值的），因此积分的计算量稍大。此外，由于数值积分无法避免von Hove奇点，积分的收敛很慢。

b. van Hove奇点

所谓van Hove奇点就是费米面上能量梯度为0的点，这在实际体系中是真实存在的。通过 $I(E)$ 的一般形式可以看到，由于能量梯度作为分母，该点的积分是发散的。线性四面体方法由于使用线性函数，因此即便是解析方法也无法避免奇点，这比在没有奇点的情况下的收敛更慢。这可以通过增加四面体分割数目的办法逐渐加以改善，但要彻底解决，必须用高次的拟合函数通过解析的方法求积分。

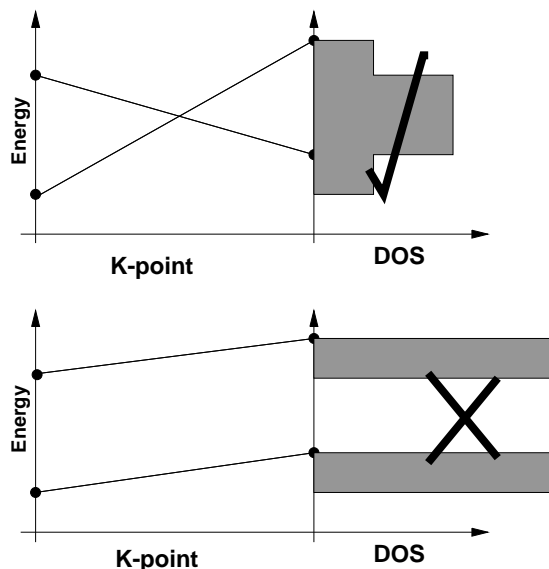


Figure 4: 图4

c. 能带交叉

引起收敛慢的另一个原因是能带发生交叉，有人把能带交叉点也称为奇点。无论是在特殊点方法还是在四面体方法中，如何解决能带交叉都是一个问题 [24]。如图4所示，对能带是否交叉的判断，将会导致不同的态密度图像 [24]。而一旦费米面经过能带交叉点，将会导致体系是金属还是非金属的定性错误 [25]。

在四面体方法中，由于QT使用高次函数来拟合 $f(k)$ 和 $\epsilon(k)$ ，因此导致的误差比LT更严重。

能带交叉误判导致的收敛问题，也可以通过分割更多的四面体近似地解决，但这显然是不经济的。判断能带交叉的一种办法是根据能带的梯度进行线性或二次外推 [24]，这种方法会增加较多计算时间，而且对斜率较大的能带效果不好。另一种办法是通过轨道因子的最大重叠来判断交叉 [25]，可以较好地克服这些问题。此外，Winkler提出把可能的交叉点用作四面体的顶点，效果也不错 [17]。

d. 权重问题

四面体方法存在权重问题 [26]，例子可参见文献 [27]的图3。下面分析一下权重问题的来源。

我们知道，高对称点位于IBZ的边界上，IBZ内部都是一般点。对于特殊点方法，在求得IBZ内的积分后，可以利用对称性获得整个BZ内的积分。假设BZ有 N 个点群操作，那么把IBZ的积分乘上系数似乎就可以了。这对一般点是正确的，但是对边界上的高对称点则存在问题。以图5为例，IBZ是BZ的 $1/4$ ，因此IBZ中心的点 g 在BZ内必须重复4次 (g_1, g_2, g_3, g_4)。但是IBZ边界上的点却存在着重迭：在BZ中，原本只有一个 Γ 点，却重复了四次；X点虽然有两个，但经过平移后它们是等价的，实际仍然是一个，现在也重复了4次；Y和M点与X点类似。所以在特殊点方法中，需要对不同的k点使用不同的权重来避免这个问题。

与特殊点方法不同，在四面体方法中，作为四面体顶点的每个k点，在进行IBZ内的积分时是可以重复使用的。例如对于线性四面体方法，由于在每个小四面体中有 $\langle f \rangle = (f_1 + f_2 + f_3 + f_4) / 4$ ，即四个顶点中的每一个都会使用一次，所以一个k点用于多少个四面体的顶点，它的绝对权重就是几，最后通过归一化得到相对权重。

由于允许k点重复使用，在每个小四面体的体积都相同的情况下，我们希望每个k点使用的次数相同，使得它们的权重都相等。因此，把四面体方法中的权重与特殊点方法中的权重进

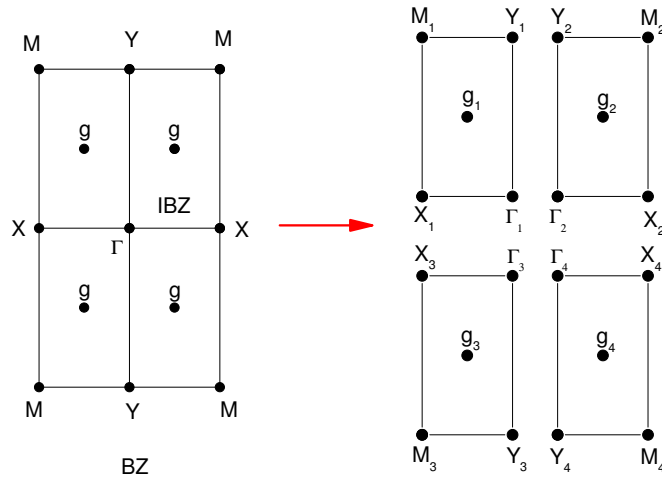


Figure 5: 图5

行比较是没有意义的。权重相等的条件通常很难实现，其中，影响最大的就是IBZ的分割方法。

当把形状比较复杂的IBZ多面体分割为几个基本四面体后，需要把这些四面体进一步分割。通常有两种分割四面体的方案。第一种：连接三边的中点；第二种：连接最长边的中点及其相对的顶点。以BZ为正方形的二维体系为例，它的IBZ为一等边直角三角形 $\Delta_{\Gamma XM}$ ，是BZ的1/8。两种分割方案如图6所示。

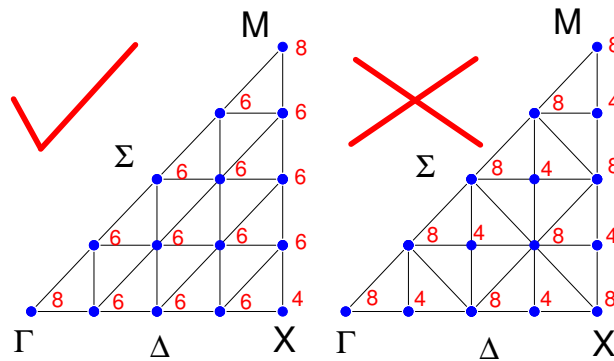


Figure 6: 图6

我们知道，IBZ内部的一般点都没有高对称性，它们的权重应该是相同的，因此第二种分割方案（图6的右图）是不合适的。而第一种分割方案（图6的左图）就不会造成一般点的权重问题。

那么位于IBZ边界上的高对称点是否有权重问题呢？

注意：在计算IBZ边界k点的权重时，不要丢掉IBZ之外的区域！

对于位于BZ内部且在IBZ边界上的k点（如图6的Gamma点，Delta轴和Sigma轴上的一般点），由于它们还会被IBZ以外的区域使用，因此对于第一种分割方案（图6的左图），Gamma在BZ中用了8次（IBZ中是1次），因此它的绝对权重不是1，而是8；Delta轴和Sigma轴上一般k点在BZ中用了6次（IBZ中是3次），因此它们的权重不是3，而是6。

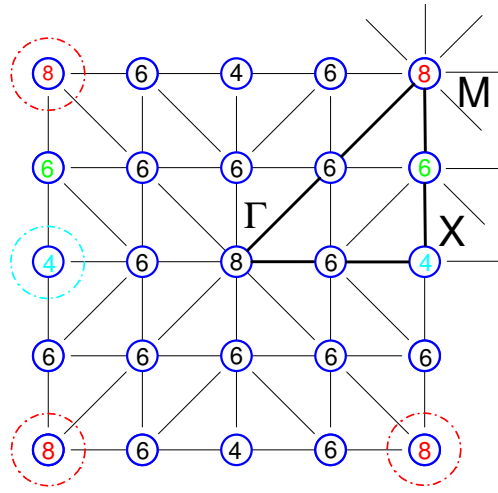


Figure 7: 图7

对于那些位于BZ边界上的k点（如XM轴上的一般点），通过平移操作可以出现在BZ边界的其它位置，二者之间相差一个倒格矢，实际是同一个点。因此计算权重时要把这些等价点的权重加在一起。因此图6的左图XM轴上一般k点的权重不是3，而是6。

对于X和M点，则要分别考虑以上两个因素，见图7。因此权重分别为4和8。

可以发现，在第一种分割方案中，绝大多数点的权重都等于6，只有 Γ 、X和M这三个点例外。因此，在第一种分割方案中，存在权重问题的有 Γ 点和BZ的顶点。

用第二种分割方案也可类似地算出高对称点的权重。可以发现，权重是8-4-8这样等间隔分布的。只有当k点取得足够多时，才可近似认为各个k点的权重相等。

权重问题不是不能解决。有人发现，若采用第一种分割方案，对BZ而不是IBZ进行分割时，就不会有体重问题（见图8）。但问题是，对于具有高对称性的体系，这会大大降低计算效率，得不偿失。

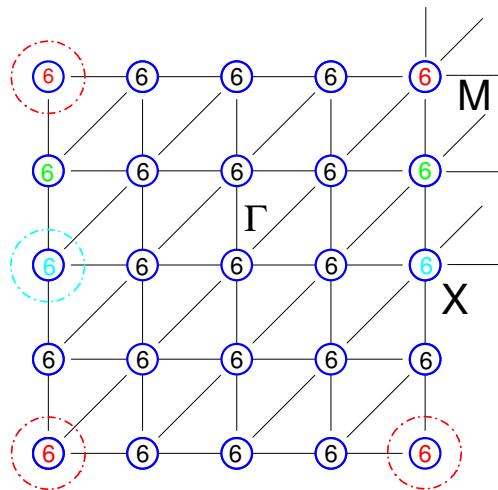


Figure 8: 图8

为了了解不同分割方案对权重的影响，这里给出两个算例。首先是体积分。我们采用Blöchl的线性四面体方法，对四个顶点位于(0,0,0)，(1,0,0)，(1,1,1)，和(1,1,0)的四面体进

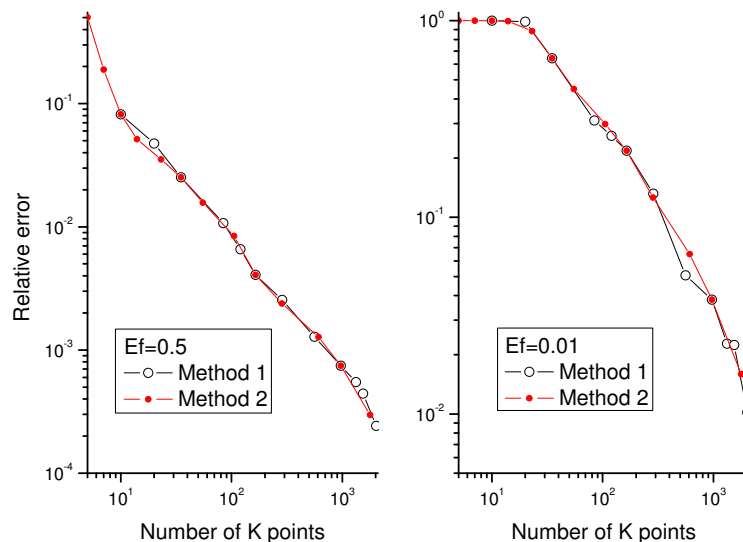


Figure 9: 图9

行体积分计算。作为测试，各个 $k(x,y,z)$ 点的能量为 $e = 5(x - 0.65)^4 + 2(y - 0.33)^4 + 3z^4$ 。当费米能级分别为0.5和0.01时，两种分割方案得到的权重相对误差如图9所示（精确权重采用4000个以上的k点获得），误差曲线基本重合。结果表明，虽然两种分割方法都有权重问题，而且第二种要严重得多，但在k点数目相同（或相近）的情况下，它们的积分权重相差并不大。

接下来是面积分计算。我们采用线性四面体方法计算DOS（即被积函数 $f \equiv 1$ ），四面体不变，每个 $k(x,y,z)$ 点的能量为 $e = [5(x - 0.65)^4 + 2(y - 0.33)^4 + 3z^4] \times |\sin(i)|$ ，其中 i 为能带指标，这里采用10个能带。计算发现，当k点数目超过100个以后，两种分割方案计算的DOS曲线已基本重合。两种分割方案计算的DOS峰强（位于 $e \approx 0.105$ ）如图10所示。可见，在面积分计算中要考虑分割方案对权重的影响，除非k点数目相当多。

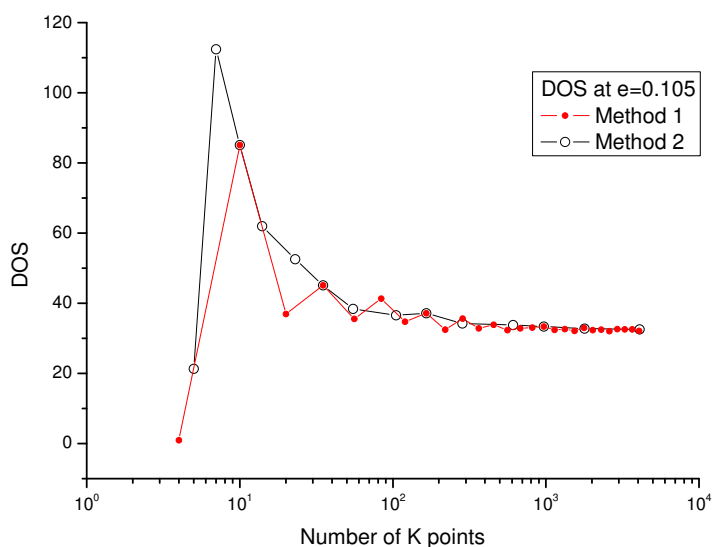


Figure 10: 图10

通过以上分析可知，四面体方法用于二维和三维体系时，一旦考虑了对称性，或多或少都存在权重问题，无法避免。权重问题对体积分计算的影响并不大，但在面积分中比较严重，权重问题对面积分的影响随着k点数目不断增多而逐渐减弱。

对于一维体系，线性四面体方法蜕化为线段上的Simpson积分（参见文献 [28] 的4.1节）。除了线段的端点以外，线段上任意一点都在积分中使用了两次，在均匀分割的情况下，权重是2；对于线段的两个端点，虽然它们都使用了一次，但是两个端点是等价点，端点的总权重仍为2。因此对一维体系，在均匀分割的情况下，四面体方法不存在权重问题。

参考文献

- [1] H. J Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [2] H. J Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 16, 1748, 1977.
- [3] A. Baldereschi, Phys. Rev. B 7, 5212, 1973.
- [4] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747, 1973.
- [5] P. Enders, Semicond. Sci. Technol. 11, 187, 1996.
- [6] H.-Ch. Weissker, PhD thesis, Friedrich-Schiller-University of Jena, 2004.
- [7] A. Dal Corso, in C. Pisani (Ed.), Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 67, Springer, 1996.
- [8] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hartree-Fock ab initio Treatment of Crystalline Systems, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer, 1988.
- [9] G. Gilat and L. J. Raubenheimer, Phys. Rev. 144, 390, 1966.
- [10] G. Wiesenekker and E. J. Baerends, J. Phys.: Condens. Matter 3, 6721, 1991.
- [11] D. Zaharioudakis, Comput. Phys. Commun. 167, 85, 2005.
- [12] F. M. Mueller, J. W. Garland, M. H. Cohen, and K. H. Bennemann, Ann. Phys. 67, 15, 1971.
- [13] A.-B. Chen, Phys. Rev. B 16, 3291, 1977.
- [14] G. Wiesenekker, G. te Velde and E. J. Baerends, J. Phys. C: Solid State Phys. 21, 4263, 1988.
- [15] C. S. Wang and J. Callaway, Comput. Phys. Commun., 14, 327, 1978.
- [16] J. A. Ashraff and P. D. Loly, J. Phys. C: Solid State Phys., 20, 4823, 1987.
- [17] R. Winkler, J. Phys: Condens. Matter, 5, 2321, 1993.
- [18] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49 16223, 1994.
- [19] O. Pulci, B. Adolph, U. Grossner, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 58, 4721, 1998.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Materials Sci. 6, 15, 1996.
- [21] 陈勇, U. Ravaioli, 计算物理, 23, 477, 2006.

- [22] F. E. Harris, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 621, 2002.
- [23] M. H. Boon, M. S. Methfessel, and F. M. Mueller, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 5337, 1986.
- [24] C. J. Pickard and M. C. Payne, *Phys. Rev. B*, 59, 4685, 1999.
- [25] O. V. Yazyev, K. N. Kudin, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* 65, 205117, 2002.
- [26] J. Hama, M. Watanabe, and T. Kato, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 7445, 1990.
- [27] O. Pulci, B. Adolph, U. Grossner, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 58, 4721, 1998.
- [28] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing, Second Edition*, Cambridge University Press, 1992.