arXiv:2301.01393v1 [physics.comp-ph] 4 Jan 2023

用于扭转双层材料体系电子结构计算的扩展平面波框架

戴小英

LSEC，研究所 计算数学与科学/工程计算研究所，数学与系统科学研究院 *ce,*
中国科学院，北京 *100190*，中国

中国科学院大学数学科学学院，北京 *100049*，中国

周爱辉

中国科学院数学与系统科学研究院计算数学与科学工程计算研究所 *LSEC/*，北京 *100190*，中国

中国科学院大学数学科学学院，北京 *100049*，中国

周玉志*

中国工程物理研究院高性能数值模拟软件中心，北京 *100088*，中国

应用物理与计算数学研究所，北京 *100088*，中国

摘要

本文提出了一种扩展平面波框架，使扭转双层二维材料体系的电子结构计算具备实际可行性。在 [Y. Zhou, H. Chen, A. Zhou, J. Comput. Phys. 384, 99（2019）], 所奠定基础的上，进行了以下扩展：（1）采用张量积基组，在非公度维度中使用平面波，在层间维度中使用局域基组；（2）实际应用我们近期开发的一种新型截断技术；（3）在小扭转角和弱层间耦合极限下引入准能带结构图景。借助（1）和（2），哈密顿矩阵的维度相比原始框架降低了约两个数量级。而（3）使我们能够更好地组织计算并理解结果。作为数值示例，我们研究了具有魔角（~ 1.05°）的线性双层石墨烯晶格体系的电子结构。著名的平带得以重现，其特征与实验及其他理论计算结果定量一致。此外，与公度晶胞近似相比，该扩展框架的计算成本大幅降低，并且

*通讯作者电子邮箱：daixy@lsec.cc.ac.cn（戴小英），azhou@lsec.cc.ac.cn（周爱辉），zhou_yuzhi@iapcm.ac.cn（周玉志）

提交至爱思唯尔的预印本 *2023*年*1*月*5*日

与传统模型哈密顿量和紧束缚模型相比，其可扩展性更强。最后，该框架可以直接适用于非线性模型，从而为更高效且精确的密度泛函理论（DFT）计算奠定基础。

关键词： 非公度系统、扭转双层材料、平带、扩展平面波框架

---

1. 引言

缺乏周期性给扭转二维材料系统电子性质的理论研究带来了重大困难，而这类系统中存在丰富而迷人的关联现象和物理特性 [1, 2, 3, 4]。一种常见的方法是用公度超胞对其进行近似，从而恢复周期性边界条件，并应用布洛赫定理。然而，在许多情况下，可接受的公度晶胞尺寸过大，通常超出大多数计算资源的能力。一个典型例子是魔角（~ 1.05°）扭转双层石墨烯（TBG）。然而，用于近似该 TBG 系统的最小超胞需要包含一万多个原子，这给使用平面波基组进行密度泛函理论计算带来了严峻挑战 [5]。与此同时，这种近似也妨碍了更系统的误差分析。

另一种选择是改用紧束缚（TB）基组，这在一定程度上可以降低计算成本。我们还注意到，近期出现了改进的紧束缚模型及相应的高效数值算法，它们基于严谨的数学基础处理非公度系统 [6, 7,8]。即便如此，仍需考虑哈密顿量中的参数、局域轨道的构造以及收敛问题。在许多情况下，人们希望为平面波基组建立类似的基础；从本质上说，平面波基组几乎不受上述问题的困扰，这将更有利于开展非公度材料系统的理论研究。

我们此前的工作通过为非公度系统的量子特征值问题引入通用平面波框架，部分实现了这一目标，并讨论了其中主要的理论问题 [9]。然而，由于该问题原则上属于更高维问题，离散化哈密顿量所需的平面波数量十分庞大。因此，需要采用有效方案来降低非公度问题的维度。基于这一考虑，人们开发了分层方法，用于模拟量子态在非公度势中的时间演化；在这种方法中，量子态依次受各个组成周期势的作用而演化，而非受完整的非公度势作用。这将

原问题化为若干低维子问题 [10]。

另一方面，在尝试理解非公度系统中的扩展-局域化转变时，我们观察到，高维倒空间中的低能本征态呈现出非常明显的方向性分布 [11]。这为我们改进截断方案提供了线索。随后，我们通过严格的数值分析和高效算法巩固了这一想法 [12]。通过将截断分为横向截断和按二次增长的截断，我们在数值实验中表明，可以使用规模小得多的平面波基组，同时实现更快的收敛。然而，这一方案尚未应用于二维材料系统中更实际的计算。

除此之外，为了简便起见，先前的工作通常忽略层间维度（记作z）[9, 12, 10]。但在TGB中，层间耦合对于产生平带至关重要，进而也对超导性和莫特绝缘体等关联现象至关重要 [1, 2]。然而，当试图在完整的平面波基组下重新加入这一维度时，需要非常长的z 晶胞，才能将虚假图像相互作用与周期性边界条件分离开来。因此，这会导致z 维度贡献的平面波数量非常庞大。由于非公度性带来的影响，这一问题还会进一步加剧，因为我们在x、y方向上已经面临一个高维问题。一个自然的改进方法是用z方向上的局域函数替代平面波，不过框架中的许多公式也必须相应调整。

基于上述讨论，本文从以下几个方面扩展了我们的平面波框架：（1）采用张量积基组，在非公度维度使用平面波，在z 方向使用局域基组，并据此重新表述特征值问题；（2）将我们新开发的采样和截断技术应用于更实际的体系；（3）在小扭转角和弱层间耦合极限下构建准能带结构。原则上，结合（1）和（2），我们可以对扭转二维材料系统进行完整的电子结构计算，且计算成本适中，大多数现代计算机都能胜任。（3）也等价于大多数连续模型哈密顿量计算所采用的迷你布里渊区（BZ）描述 [5, 13]。尽管遍历性更为根本，但借助（3），我们可以更好地组织计算并理解结果。此外，它还使我们能够将计算结果与公度晶胞近似或模型哈密顿量得到的能带结构结果进行比较。

作为数值示例，我们研究了扭转角为 $\sim 1.05^\circ$ 的线性扭转石墨烯双层系统的电子结构。我们重现了著名的平带，其关键特征与实验结果和其他理论模型 [4, 5, 14, 15] 定量吻合。此外，与公度晶胞近似相比，我们的计算成本低得多。与传统的模型哈密顿量和紧束缚计算相比，我们的方法也更具扩展性，因为在本工作中我们最多使用

两个参数，而且原则上可以完全实现从头算。最后，该框架可以轻松纳入 Hartree 能和交换-相关能等非线性项，并为非公度二维材料体系中更高效、更准确的密度泛函理论计算奠定基础，这将留待未来工作探讨。

本文组织如下：第2节使用平面波⊗局域函数基组重新表述非公度量子本征值问题。第3节讨论新截断技术的实际应用。第4节讨论在小扭转角和弱层间耦合极限下可构造的准能带结构。第5节以具有魔角的线性扭转石墨烯双层系统为数值示例，并展示和讨论电子结构及密度分布的结果。最后一节给出结论。

2. 张量积基组下的问题

扭转双层系统的线性本征值问题可写为：

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_1(\mathbf{x}, z) + V_2(\mathbf{x}, z)\right) \Psi(\mathbf{x}, z) = E\, \Psi(\mathbf{x}, z), \tag{1}$$

其中，已明确包含层间维度z。$\mathbf{x}$ 简洁地表示面内维度x和y。根据定义，$V_1(\mathbf{x}, z)$和$V_2(\mathbf{x}, z)$是$\mathbf{x}$方向上的周期势：$V_j(\mathbf{x} + n\mathbf{R}_j, z) = V_j(\mathbf{x}, z)$，其中$\mathbf{R}_j$是第$j$ 层的晶格常数， = 1表示2。非公度约束为：

$$\mathbf{R}_1 \cup \mathbf{R}_2 + \tau = \mathbf{R}_1 \cup \mathbf{R}_2 \quad \Leftrightarrow \quad \tau = \mathbf{0} \in \mathbb{R}^d. \tag{2}$$

在完整的平面波基组下，模拟薄板体系（层、表面和界面）的一种常见做法是在z 方向加入真空层（通常约为 20 Å），以屏蔽镜像部分之间的虚假相互作用。与体相计算相比，这会使平面波数量增加几个数量级，并可能导致一些收敛问题 [16]。对于非公度体系，这些问题会进一步加剧，因为$\mathbf{x}$方向上的平面波数量本来就很多。本文采用一种张量积基组，在$\mathbf{x}$ 方向使用平面波，在z方向使用一些局域函数：

$$\Omega_{in} = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}} \xi_n(z), \tag{3}$$

其中A 是$\mathbf{x}$ 维空间中的一大片区域，所有耦合平面波均在其中归一化。采用适当选择的局域函数（如类原子轨道或有限元），有望在保持与平面波程序相当精度的同时，大幅减小基组规模。

现在，我们在新基底下重新表述特征值问题。对于平面波部分，集合$\{\mathbf{k}_i\}$ 中的元素仍由两组倒格矢 $\{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2\}$ 和 $\{\mathbf{Q}_1,\mathbf{Q}_2\}$之和区分，如[9]中所推导：

$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j = n\cdot\mathbf{G}_1 + m\cdot\mathbf{G}_2 + k\cdot\mathbf{Q}_1 + l\cdot\mathbf{Q}_2, \tag{4}$$

其中n、m、k、l为整数，而i、j可视为这些整数的简写。为便于表述，我们假设局域函数彼此正交（尽管这并非必要）：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi_m^*(z)\xi_n(z)\,\mathrm{d}z = \delta_{mn}.$$

并且可以很容易地验证，$\{\Omega_{in}\}$ 也彼此正交。式(1)中哈密顿量的离散化遵循 [9], 中的类似步骤，但由于局域函数的存在，过程会稍显复杂。动能算符的矩阵元形式如下：

$$\langle\Omega_{jm}|\hat{T}|\Omega_{in}\rangle = \delta_{ij}\left(\frac{1}{2}|\mathbf{k}_i|^2 + \int_{-\infty}^{\infty}\xi_m^*(z)\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\xi_n(z)\,\mathrm{d}z\right). \tag{5}$$

各势能分量的矩阵元可计算如下：

$$\langle\Omega_{jm}|V_l|\Omega_{in}\rangle = \frac{\delta_{\mathbf{G}_l,\mathbf{k}_{ij}}}{A_c}S_l(\mathbf{k}_{ij})\int_{-\infty}^{\infty}V_l^{at}(\mathbf{k}_{ij},z)\xi_m^*(z)\xi_n(z)\,\mathrm{d}z \tag{6}$$

$$= \frac{\delta_{\mathbf{G}_l,\mathbf{k}_{ij}}}{A_c}S_l(\mathbf{k}_{ij})\int_{-\infty}^{\infty}V_l^{at}(\mathbf{k}_{ij},k_z)(\xi_m^*\cdot\xi_n)(k_z)\frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi}, \tag{7}$$

其中，在式(7)中：

$$(\xi_m^*\cdot\xi_n)(k_z) = \int\xi_m^*(z)\xi_n(z)\mathbf{e}^{-ik_z z}\,\mathrm{d}z.$$

在上述公式中，$\mathbf{k}_{ij}$是$\mathbf{k}_i-\mathbf{k}_j$的简写，$A_c$为晶胞面积，$V^{at}{}_l$为原子势，而$S_l$为相应的结构因子。$z$ 的积分既可以直接在实空间中进行（式(6)），也可以在倒易空间中进行（式(7)）。密度泛函理论中其他组成部分的矩阵元，包括Hartree项、交换-相关项和势的非局域部分，也可以用类似方法推导。由于本文聚焦于线性系统，这些内容将留待后续研究。

利用方程 (5)、(6) 和 (7)，原则上可以构建完整的哈密顿矩阵并求解特征对。上述工作减轻了局域波函数沿z 方向采用低效平面波表示所带来的大量但不必要的计算成本。为了进一步降低计算成本，我们将简要介绍近期开发的截断方案，并将其应用于实际计算。我们还将介绍一些关于k点采样的见解，这有助于随后构建准能带结构描述。

3. k点采样与截断方案

如 [9, 11], 方程 (4) 中所述并讨论的，耦合平面波 $\{\mathbf{k}_i\}$ 具有遍历性，这意味着在截断足够大且趋于无穷时，它们会在二维倒易空间中稠密且均匀地分布。尽管原则上可以认为采用较大截断的单点采样已足够，但在许多实际情况下，为了更快收敛，仍然倾向于采用多k点采样。这在非常接近周期系统的体系中尤为明显，例如下文将讨论的小扭转角双层系统。首先，我们简要回顾k点采样和遍历性的相关基础知识。

在图1中，我们比较了具有小扭转角（1.05°）和大扭转角（17°）的双层六方晶格体系中平面波的分布。作为方程（4）的一种变体，由$\mathbf{k}_0$ 生成的平面波集合 $\{\mathbf{k}_0^i\}$ 可明确表示为：

$$\mathbf{k}_0^i = \mathbf{k}_0 + n \cdot \mathbf{G}_1 + m \cdot \mathbf{G}_2 + k \cdot \mathbf{Q}_1 + l \cdot \mathbf{Q}_2, \tag{8}$$

由于遍历性，不同的$\mathbf{k}_0$在无限截断下会生成相同的平面波集合。这里，索引i 实际上是$i(n,m,k,l)$，取决于n、m、k、l。为简单起见，此处及下文中，我们省略（n、m、k、l），并将其记为i。绘制耦合平面波时，我们将方程（8）中的整数限制在阈值n_t以内，即 $|n$、m、k、$l| < n_t$。此外，我们采用蛮力截断方案：

$$|\mathbf{k}_0^i| < k_c. \tag{9}$$

通常，我们取$n_t \cdot |\mathbf{G}| = 2 \sim 3\ k_c$ ，以获得令人满意的均匀性。

在较小的扭转角下，平面波倾向于形成簇状位点，并以准晶格排列（并非严格周期性）分布，其尺度由生成晶格矢量决定。每个簇的大小与阈值n_t成正比。在这种情况下，最好采用多k 点采样，因为单k 点采样所需的n_t会大得多，从而需要极大量的平面波才能覆盖倒易空间。随着扭转角增大，位点间距也随之增大，簇开始变大。继续增大扭转角后，各个位点相互接触并重叠，形成图 1(b) 中较为均匀的分布。在这种情况下，采用单k 点采样即可。上述观察对于绘制准能带结构图也很重要。

然而，截断方案仍可改进。如果切换到高维表示，先前的方案实际上只在高维倒空间的某些方向引入截断，而不影响其他方向。这正是我们可以改进之处。基于我们在[11] 中的观察以及在 [12], 中的更详细分析，平面波能量沿某些方向呈二次增长，与通常情况相同，但沿另一些方向则几乎保持不变。这一改进方案

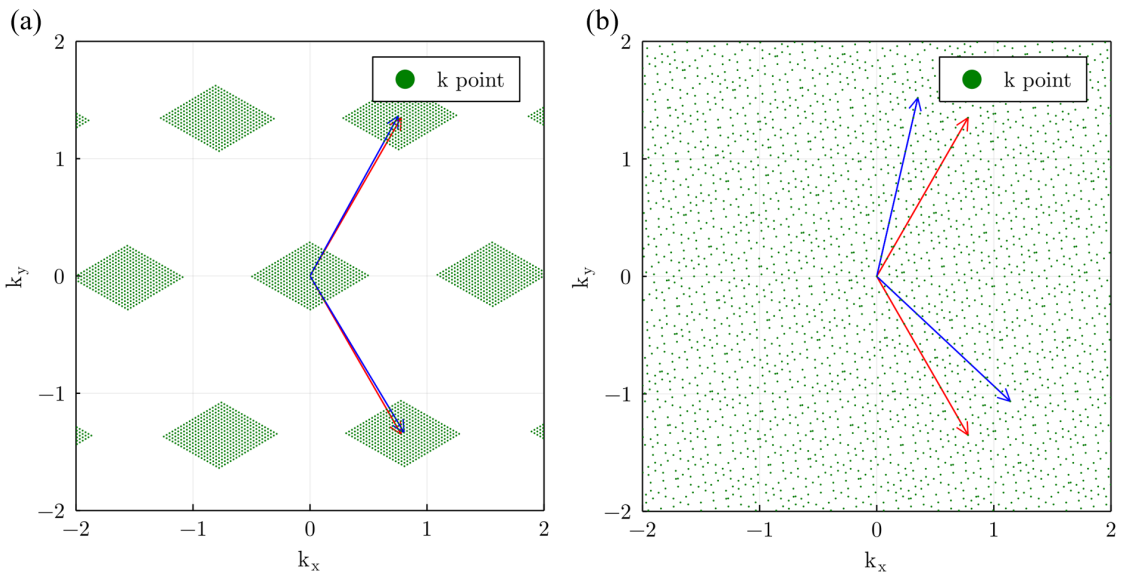


图 1：扭转角为 (a) 1.05° 和 (b) 17° 的双层六角系统中的平面波分布。箭头表示原始晶格矢量和扭转后的晶格矢量。截断值为$k_c = 6$。比例尺单位为原子单位。

如图 2 所示，在二维分量一维非公度系统中得到了说明。沿对角方向，平面波能量呈二次变化；而沿反对角方向，平面波能量仅在某个值附近波动。鉴于这一特性，可以用我们新提出的方案（黑色方框）替代蛮力截断方案（绿色虚线）。该方案还会从其他方向进行截断，从而显著减少平面波的数量。详细分析和数值计算见 [12]。

对于扭转双层系统，更具体地说，我们为每个$\mathbf{k}_0^i$定义一个共轭的 $\tilde{\mathbf{k}}_0^i$：

$$\tilde{\mathbf{k}}_0^i = \mathbf{k}_0 + n \cdot \mathbf{G}_1 + m \cdot \mathbf{G}_2 - k \cdot \mathbf{Q}_1 - l \cdot \mathbf{Q}_2. \tag{10}$$

请注意，与方程（8）相比，符号发生了变化。新截断方案要求 $\{\mathbf{k}_0^i\}$ 中的平面波及其横向共轭满足：

$$|\mathbf{k}_0^i| < k_W, \tag{11}$$

$$|\tilde{\mathbf{k}}_0^i| < k_L. \tag{12}$$

通常，$k_L > k_W$，这是因为它们分别以$\mathbf{e}^{-ck_W}$ 和 $1/k_L$的速度收敛 [12]。在实际计算中，我们选择$k_L = 3 \sim 5\, k_W$。

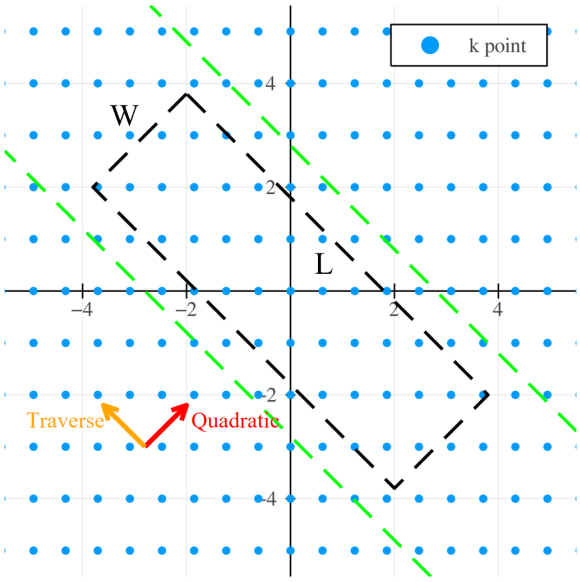


图 2：二维双分量非公度晶格在二维倒易空间中的一组耦合平面波。两个晶格常数之比为 $\frac{\sqrt{5}-1}{2}$。红色和橙色箭头分别表示二次方向和遍历方向，沿这两个方向能量的变化方式不同。绿色虚线和黑色虚线框分别表示蛮力截断方案以及一种在 [12], 中更有效的方案。

新基底与新截断的结合显著降低了计算成本，使本征值计算（无论是本文中的模型计算，还是完整的密度泛函理论计算）都能在大多数现代计算机上完成。我们通过前面的例子来说明这一点。在图 3 中，我们绘制了采用新截断方案时的平面波分布，其中$k_L = 20$ 和$k_W = 6$。如图所示，新截断方案所需的平面波数量少得多。对于 1.05° 的扭转角，在此情况下，平面波数量从 42000 减少到 8000。为进一步估算，我们假设系统为双层石墨烯。结合z方向上的局域函数，哈密顿矩阵的维数处于 15000 ~ 80000范围内（因为对于碳原子， 2 ~ 10个局域函数便已足够）。该矩阵的规模与采用完整平面波离散化、包含数十个原子的小型至中型系统相当，与公度近似方案中的 11164 原子超胞形成鲜明对比 [5]。

4. 准能带结构

在转向数值计算之前，我们先说明，在小扭转角和弱层间耦合的极限下，可以构建准能带结构图像，尽管遍历性通常会排斥这类解读，

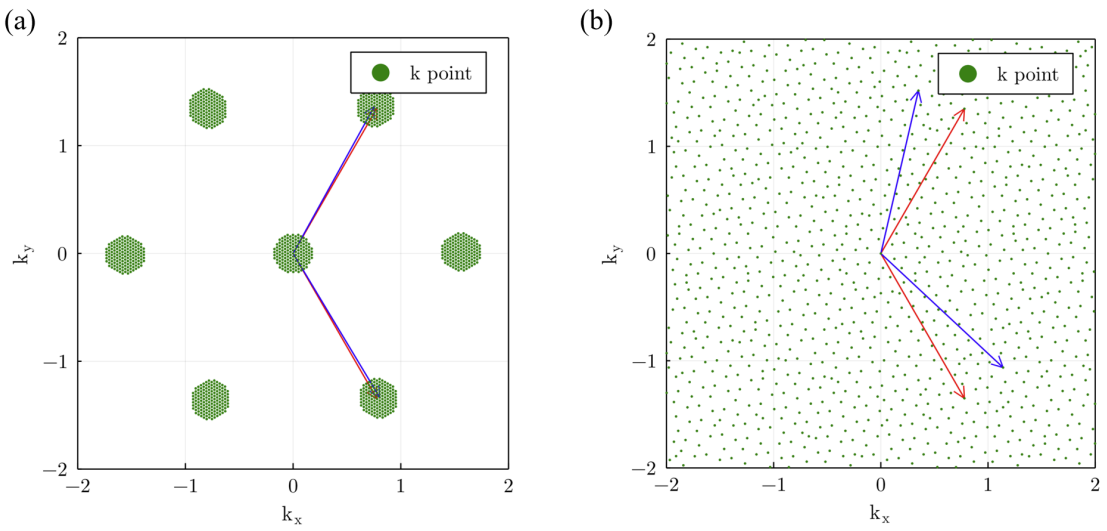


图3：采用新截断方案时，扭转角为 (a) 1.05° 和 (b) 17° 的双层六角系统中的平面波分布。在此情况下，$k_L = 20$ 和 $k_W = 6$。

并且遍历性更为根本。这里我们在所用框架下进行初步分析。虽然下文以TGB晶格为例，但结论应适用于其他晶格系统。

准能带结构的概念主要源于我们此前的观察：对于足够小的扭转角以及不太大的 n_t，$\{\mathbf{k}_0^i\}$ 中的平面波会呈簇状分布，如图1(a)和图3(a)所示。若放大观察每个簇，它们会进一步构成一个六角晶格，其晶格矢量为：

$$\mathbf{m}_i = \mathbf{G}_i - \mathbf{Q}_i \quad i = 1, 2. \tag{13}$$

现在，我们可以选取簇的中心晶胞中的一个点（记为 $\mathbf{k}_0$）来生成耦合平面波集合。如果（1）来自不同生成点的平面波集合彼此独立，并且更重要的是，（2）特征值问题能够用这些平面波很好地描述，那么我们就可以借鉴能带结构的描述方式。有限截断的情况下，陈述（1）显然成立。要使陈述（2）成立，我们需要假设层间相互作用较弱；这一假设通常适用于层状二维材料。

这里我们以启发式的方式加以说明。为便于表述，定义以下记号：

$$\{\mathbf{k}_j^G\} = \{\mathbf{k}_j + n \cdot \mathbf{G}_1 + m \cdot \mathbf{G}_2\} \subset \{\mathbf{k}_i\}\,, \tag{14}$$

$$\{\mathbf{k}_j^Q\} = \{\mathbf{k}_j + k \cdot \mathbf{Q}_1 + l \cdot \mathbf{Q}_2\} \subset \{\mathbf{k}_i\}\,, \tag{15}$$

其中每个 子集仅包含由其中一个周期势耦合的平面波。通过适当地重新组合 g

方程（8）中的各项， $\{\mathbf{k}_0^i\}$可以使用这两个集合进行划分：

$$\{\mathbf{k}_0^i\} = \{\mathbf{k}_0^G\} \cup \{\mathbf{k}_1^G\} \cup \{\mathbf{k}_2^G\} \cup ... = \{\mathbf{k}_0^Q\} \cup \{\mathbf{k}_1^Q\} \cup \{\mathbf{k}_2^Q\} \cup ... . \tag{16}$$

其他生成点（例如$\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2,$ ）是$\mathbf{k}_0,$ 所属同一簇中的点，如图4(b)所示。此外，完整基组记为 $\{\mathbf{k}_0^i \otimes \xi_u$, $\mathbf{k}_0^i \otimes \xi_d\}$，其中 $\{\xi_u\}$ 表示上层的局域基组， $\{\xi_d\}$表示底层的局域基组。

首先假设扭转双层之间不存在相互作用。在我们的基组下，哈密顿量是分块对角的，即：

$$H_{full} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}_0^G \xi_u} & & & & & \\ & H_{\mathbf{k}_1^G \xi_u} & & & & \\ & & ... & & & \\ & & & H_{\mathbf{k}_0^Q \xi_d} & & \\ & & & & H_{\mathbf{k}_1^Q \xi_d} & \\ & & & & & ... \end{pmatrix}, \tag{17}$$

其中，区块$H^{\{\mathbf{k}_n^G \xi_u\}}$ 和$H^{\{\mathbf{k}_m^Q \xi_d\}}$ 是根据布洛赫定理得到的周期性哈密顿量。目前，上半部分区块仅包含顶层的本征态，下半部分则包含底层的本征态。由于不存在连接它们的非对角项，这些本征态可以用中央簇中的平面波标记，例如$\mathbf{k}_0$,$\mathbf{k}_1$,$\mathbf{k}_2$, 。

开启层间耦合后，同一簇中的平面波开始混合。完整的哈密顿矩阵现在具有以下形式：

$$H_{full} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}_0^G \xi_u} & & & & T_{\mathbf{k}_0,\mathbf{k}_1} & \\ & H_{\mathbf{k}_1^G \xi_u} & & T_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_0} & & \\ & & ... & & & \\ & T^{\dagger}_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_0} & & H_{\mathbf{k}_0^Q \xi_d} & & \\ T^{\dagger}_{\mathbf{k}_0,\mathbf{k}_1} & & & & H_{\mathbf{k}_1^Q \xi_d} & \\ & & & & & ... \end{pmatrix}. \tag{18}$$

在下一节中，我们将明确计算$T_{\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j}$。但在这里，我们仅作定性讨论。首先，$T_{\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j}$ 中的项通常较小，因为它们依赖于层间隧穿，其量级比二维材料中的对角项（或层内跃迁）小 2 ~ 3个数量级。此外，要连接同一簇中相邻的$\mathbf{k}_i$ 态，需要先正向跳跃$\mathbf{G}_i$ 到另一个

簇，再反向跳跃 $-\mathbf{Q}_i$ 到原始位置的相邻位置，其量级为$O(T^2)$。还可以进一步设想，彼此距离更远的平面波之间的耦合会更弱。因此，混合可能仅延伸至少数相邻位置，如图4(b)所示。如果我们更关注簇中心区域附近的电子结构，那么新的本征态仍可由同一平面波集合良好描述。

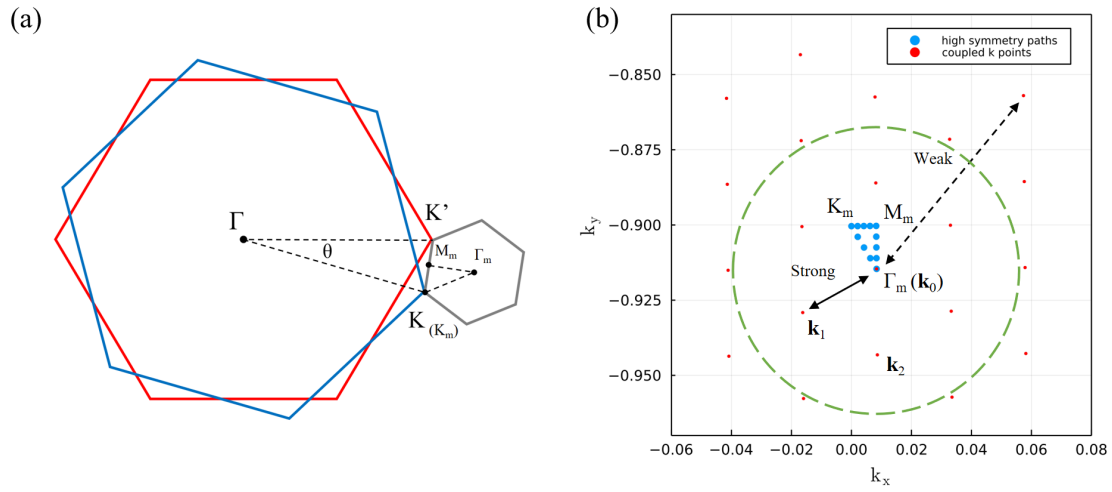


图4：（a）连续模型所使用的迷你布里渊区示意图，其中蓝色和红色六边形分别表示顶层和底层单层的布里渊区。（b）我们平面波框架中的等效示意图，其中高对称路径定义在图3(a)所示的扩展平面波簇内。$\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ 是式（14）中提到的生成 k 点。虚线圆圈表示，由于层间耦合较弱，只有少数相邻格点与单层的本征态发生混合。

上述分析支持了准能带结构图像的合理性，不过，这种图像可能仅适用于原始布里渊区的某些特定区域，通常是费米能级附近；由于额外的对称性和拓扑性质，某些态会在这些区域中脱颖而出。例如，若$\mathbf{K}_m$ 与单层布里渊区的$\mathbf{K}$ 重合，其意义便更为重要；否则只能得到高度折叠的能带态和一个清晰分离的带隙，难以从中获得进一步的见解。文献中常称为平带的非平凡情形，将在下文详细讨论。

5. 数值示例

本节以双层石墨烯晶格系统为数值示例。为简单起见，我们选用单体局域赝势作为原子势。即使在这一线性模型中，

也能定量再现关键的平带特征 [1]。此外，扩展到密度泛函理论计算十分直接，相关技术问题（例如自洽方案和误差分析）留待今后研究。

5.1. 模型细节

首先，我们根据石墨烯的晶格结构实现了式（1）中的势函数细节。六角晶格常数为 2.46 Å，层间距设为 3.52 Å [5]。原子势选用 Goedecker-Teter-Hutter（GTH）赝势的芯部与局域部分的组合 [17], , 可写为:

$$V_{core}(\mathbf{x},z) = -b\cdot\frac{Z_{eff}}{r}\mathrm{erf}(\frac{r}{\sqrt{2}\xi}), \tag{19}$$

$$V_{loc}(\mathbf{x},z) = b\cdot\exp[-(r/\xi)^2]\times[C_1+C_2\cdot(r/\xi)^2], \tag{20}$$

其中 Z_{eff}、ξ、C_1, C_2 为拟合参数，$r=\sqrt{|\mathbf{x}|^2+z^2}$。为简化起见，我们也忽略了非局域部分。上述势函数的傅里叶变换可以通过解析方法计算:

$$V_{core}(\mathbf{K}) = -b\cdot 4\pi\frac{Z_{eff}}{\Omega}\frac{\mathrm{e}^{-(K\xi)^2/2}}{K^2}, \tag{21}$$

$$V_{loc}(\mathbf{K}) = b\cdot\sqrt{(2\pi)^3}\frac{\xi^3}{\Omega}\mathrm{e}^{-(K\xi)^2/2}\{C_1+C_2\cdot[3-(K\xi)^2]\}, \tag{22}$$

其中 Ω 是平面波归一化所用的体积。接下来，我们将使用有限数量的基组；为解决由此带来的问题，我们引入缩放因子 b ，以重现单层石墨烯的能带结构。

由于 $2p_z$ 轨道是费米能级附近平带中最复杂的原子态，我们在z 方向上至少选取 2 个局域函数，分别对应上层和底层。根据对称性，这两个函数的形式也应相同，分别记为 $\xi_u(z)$ 和 $\xi_d(z)$。由于层间耦合较弱，对于不同层态之间的交叉项，只有 $\langle\xi_i|\,V_i\,|\xi_j\rangle$会产生非零贡献，其中$V_i$ 表示相应层中的势，而j 表示另一层。不同层之间的动能项以及诸如 $\langle\xi_i|\,V_j\,|\xi_i\rangle$ 的势项均取为零。

[1]我们还注意到，在 MacDonald 的原始论文 [13], 中，首次提出平带模型时，他们使用了更为简化的狄拉克锥模型。我们认为，线性模型更能体现非公度几何结构对涌现的非平庸电子结构的影响。另一方面，要研究相关的关联现象和物理性质，就必须超越单粒子图像。

此外，我们可以忽略公式（5）方括号中来自同一层的积分，因为它们只会使本征值发生一个常数偏移。

现在，我们可以开始对哈密顿量矩阵进行数值求值。我们将采用以下两种方法。概述这两种方法后，将展示并讨论结果。

5.1.1. 参数化处理

处理式 (5) 和式 (7) 中积分的一种简单方法，是根据单层石墨烯的能带结构和层间耦合强度对积分进行参数化。这种处理的优点是不必实际构造局域函数并计算积分，但在一定程度上削弱了模型的可扩展性。

首先，对于单层情况，式 (6) 中的积分可近似为：

$$\langle\Omega_{j0}|V_{mono}|\Omega_{i0}\rangle = \frac{\delta_{\mathbf{G}_{lm},\mathbf{k}_{ij}}}{A_c} S(\mathbf{k}_{ij}) \int_{-\infty}^{\infty} V^{at}(\mathbf{k}_{ij},z)\xi_0^*(z)\xi_0(z)\,\mathrm{d}z \approx b\cdot\delta_{\mathbf{G}_{lm},\mathbf{k}_{ij}} S(\mathbf{k}_{ij}) V_{core+loc}(\mathbf{k}_{ij})\,, \tag{23}$$

其中，$\mathbf{G}_{lm} = l\cdot\mathbf{G}_1 + m\cdot\mathbf{G}_2$ 是单层倒格子的简写。令 $b = 0$为 0.0097，即可重现单层石墨烯的能带结构[2] 。

据此，对于扭转双层情况，势能的矩阵元可推导为：

$$\begin{aligned}
\langle\Omega_{jm}|V|\Omega_{in}\rangle &= \sum_{rs}\frac{\delta_{\mathbf{G}_{rs},\mathbf{k}_{ij}}}{A_c} S_u(\mathbf{k}_{ij}) \int_{-\infty}^{\infty} V_u^{at}(\mathbf{k}_{ij},z)\xi_m^*(z)\xi_n(z)\,\mathrm{d}z && (24)\\
&\quad + \sum_{uv}\frac{\delta_{\mathbf{Q}_{uv},\mathbf{k}_{ij}}}{A_c} S_d(\mathbf{k}_{ij}) \int_{-\infty}^{\infty} V_d^{at}(\mathbf{k}_{ij},z)\xi_m^*(z)\xi_n(z)\,\mathrm{d}z && (25)\\
&\approx b\cdot\frac{\delta_{mu}\delta_{nu}\delta_{\mathbf{G}_{rs},\mathbf{k}_{ij}} S_u(\mathbf{k}_{ij}) + \delta_{md}\delta_{nd}\delta_{\mathbf{Q}_{uv},\mathbf{k}_{ij}} S_d(\mathbf{k}_{ij})}{A_c} V_{core+loc}(\mathbf{k}_{ij}) && (26)\\
&\quad + t\cdot b\cdot\frac{\delta_{mu}\delta_{nd}\delta_{\mathbf{G}_{rs},\mathbf{k}_{ij}} S_u(\mathbf{k}_{ij}) + \delta_{md}\delta_{nu}\delta_{\mathbf{Q}_{uv},\mathbf{k}_{ij}} S_d(\mathbf{k}_{ij})}{A_c} V_{core+loc}(\mathbf{k}_{ij})\,, && (27)
\end{aligned}$$

其中在最后两行中，我们对各项进行了重新分组：第 3 行为层内耦合项，第 4 行为层间耦合项。此前的积分也已替换为式（23）中的b 和层间隧穿参数t。在这种处理方法中，我们取$t = 0.01$，这最能再现平带的大部分特征。

这一选择可以与紧束缚模型中的参数进行比较，其中层内跃迁强度为 ~ 3.0 电子伏特，层间隧穿为 ~ 0.1 电子伏特 [4, 13, 18]。请注意，紧束缚模型中的跃迁强度同时包含动能算符和势能算符的贡献。为了估算紧束缚模型中相应的t' ，

[2]具体而言，我们再现了狄拉克点的绝对位置以及p_z 带的带宽。

我们利用维里定理，并粗略假设跃迁项中的动能贡献约为势能贡献的 $-\frac{1}{2}$。因此$t' \approx 0.1/6 = 0.0167$，与我们选择$t = 0.01$ 相当吻合。

5.1.2. 类原子轨道

或者，我们可以明确选择局域部分为$n = 2$ 壳层原子径向函数的形式，用原子单位制可将其写为 [19]:

$$\xi_{at}(z) = C \cdot z \cdot \exp[-3z] \,, \tag{28}$$

其中C 是归一化因子。具体而言，由于局域函数具有解析形式，我们使用式（7）计算矩阵元。在单层计算中，如果舍去式（5）中的积分部分，$\xi(z)$不会出现在动能项中，因为该积分部分仅使本征值发生常数平移。势能矩阵元只涉及同一层局域函数之间的积分，其形式为:

$$\langle \Omega_{j0} | V_l | \Omega_{i0} \rangle \sim \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V_l(\mathbf{k}_{ij}, k_z)}{(3 + \mathrm{i} \cdot k_z)^3} \frac{\mathrm{d}k_z}{2\pi} \,, \tag{29}$$

其中V_l 由式（21）和式（22）给出。我们通过设置$b_l = 10.277$ 重现了能带结构，其中下标l 用于与此前处理中的b 区分。归一化因子C 也已吸收在其中。

对于扭转双层，层间重叠产生的额外势能项形式如下:

$$\langle \Omega_{ju} | V_{u,d} | \Omega_{id} \rangle \sim \int V_{u,d}(\mathbf{k}_{ij}, k_z) \cdot \exp(-1.5 d_z - \mathrm{i} k_z d_z) \cdot \frac{-2\mathrm{i} + k_z d_z + \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_z d_z}(2\mathrm{i} + k_z d_z)}{k_z^3} \, \mathrm{d}k_z \,, \tag{30}$$

其中$d_z = 3.52$ Å为前文定义的层间距。鉴于局域函数会从其中心快速衰减，上述计算中我们仅计入来自层间区域的贡献。出于类似原因，诸如 $\langle \Omega_{ju} | V_d | \Omega_{iu} \rangle$或 $\langle \Omega_{jd} | V_u | \Omega_{id} \rangle$之类的项也予以忽略。

5.2. 结果与讨论

经过前期努力，现在所有计算都可以在配备 16G RAM 的 PC 上完成，并使用 Julia 作为编程语言 [20]。特征值问题通过调用 LinearAlgebra 软件包的谱分解求解。此外，我们使用自适应高斯-克朗罗德求积方法对方程（29）和（30）进行数值计算 [21]。

两种处理方法得到的能带结构和态密度（DOS）分别见图 5 和图 6。图中展示了费米能级附近的十条能带。为更好地说明

层间耦合的影响，图中展示了有层间耦合（中间的紫色圆圈）和无层间耦合（上方或下方的绿色圆圈）时的态密度。上方和下方的圆圈分别表示来自顶层和底层的态。中间圆圈的位置定量反映了各层的相对贡献：若它高于正中位置，则顶层态的贡献更大，反之亦然。

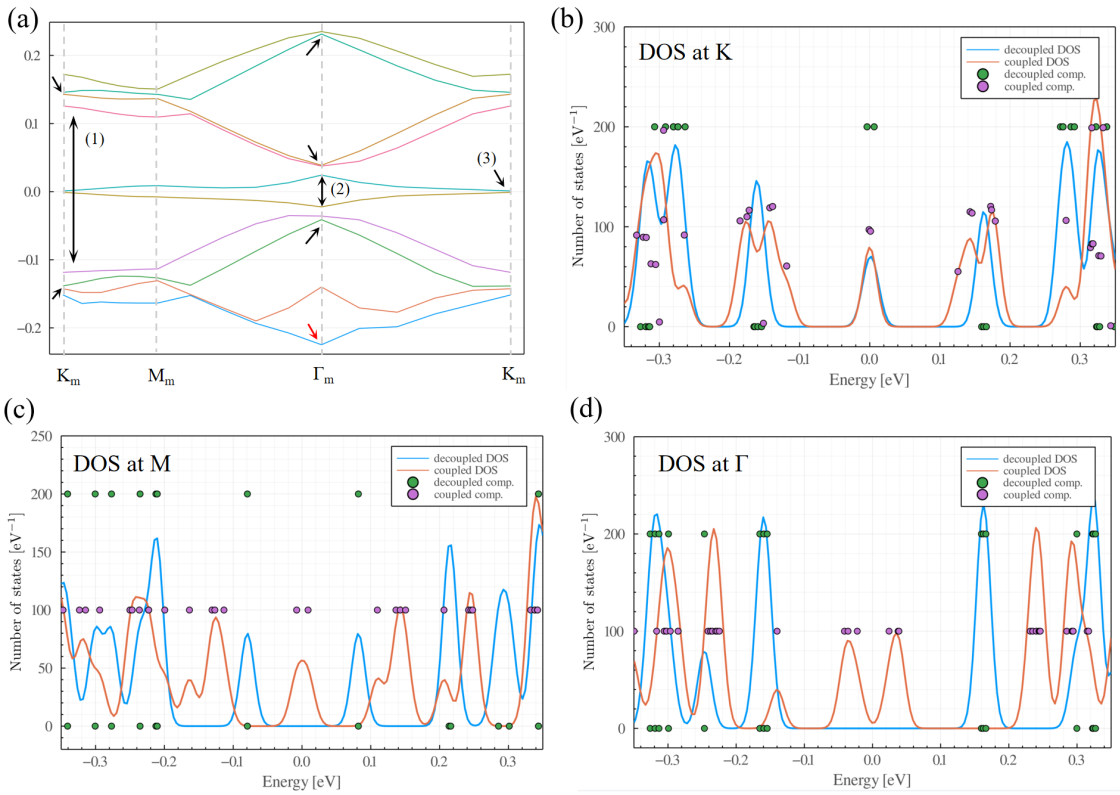


图5：参数化处理的计算结果。(a) 迷你布里渊区高对称路径上的能带结构。数字和箭头标示了这些能带的一些重要特征。特殊点处的态密度图：(b) K$_m$、(c) M$_m$ 和(d) Γ$_m$。

这里我们关注平带。仔细观察可以发现，正是层间耦合将能量相近的顶层和底层态混合在一起。大多数态都同时包含顶层和底层的贡献，但可以看出，这些平带与其余高度折叠的态明显分离。通过这两种处理方法计算得到的能带结构，在许多方面都与其他理论结果和实验结果吻合良好，包括：(1) 在 K$_m$ 点，平带（此处为二重简并态）与其他能带之间相隔 ~ 0.2 eV；(2) 在 Γ$_m$ 点，平带的色散宽度为

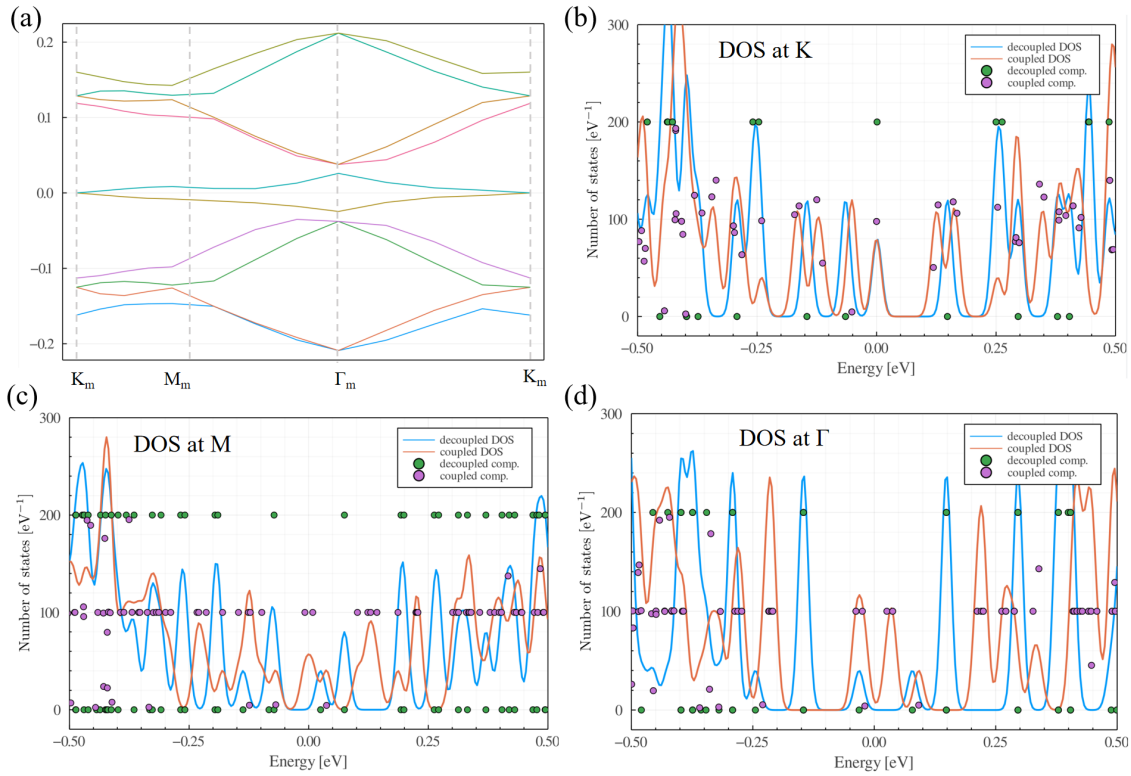


图 6：类原子轨道的计算结果。(a) 沿迷你布里渊区高对称路径的能带结构。特殊点处的态密度图：(b) K_m、(c) M_m 和 (d) Γ_m。

50 meV，落在实验和其他计算 [4, 5, 14, 15]所得的 30 ~ 80 meV 范围内；(3) 简并情况和变化趋势总体上与图 5(a) 中 [5], 的密度泛函理论结果一致，且费米能级附近也保持了粒子-空穴对称性。这些内容由图 5(a) 中的箭头和相应数字标出，图 6(a) 中也适用。

图 7 展示了最高占据态在 K_m 和 Γ_m 处顶层的密度分布。这些分布在 $1/|\Delta\mathbf{k}|$ （或 Mori´e 长度尺度）范围内高度重整化，其中 $|\Delta\mathbf{k}|$是耦合平面波之间的间距。有趣的是，图 7(a) 中的条纹分布也在扫描隧道谱测量中观测到；测量发现，局域净电荷在相同长度尺度上呈现出类似的图样 [22]。尽管这种比较并不严格，但密度图明确显示了强关联物理的前兆。

现在我们讨论效率和可扩展性。首先，计算成本已显著降低。对于每个

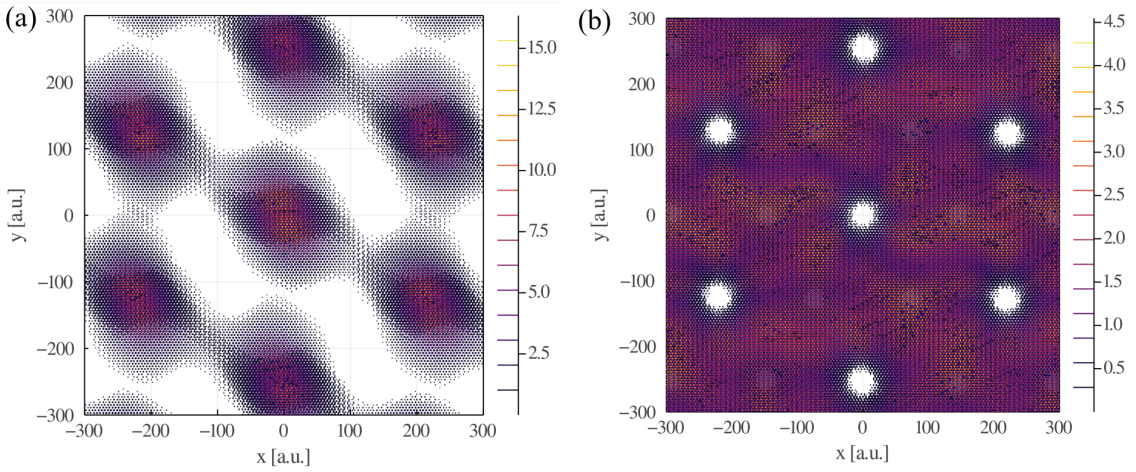


图 7：最高占据态在 (a) K_m 和 (b) Γ_m 处的密度分布。

k 点计算，大约需要 10 分钟完成，其中耗时最多的部分是矩阵的对角化。我们还可以进一步与公度晶胞方案进行比较：该方案需要包含 11,164 个原子的超胞，并且在魔角 TBG [4] 的计算中消耗 3,100,000 个核时。尽管 DFT 和自洽场计算更加复杂，但这并不改变我们的结论。不用说，我们还有很大的空间来提高效率，例如使用 GPU 硬件、实施并行化以及采用高效的迭代特征值求解器。接下来我们讨论可扩展性。目前，我们使用拟合参数来弥补未采用足够大的局域基组这一事实，并简化部分计算。然而，参数最多只有两个，而且无需付出太多努力，就可以将此类计算变为无参数计算。还应注意，近年来出现了一些新颖的电子结构方法，包括费米子神经网络试探波函数 [23]和自动微分机制 [24],，它们将有助于使我们的计算更加有效地从头算。因此，我们相信，与传统的模型哈密顿量和紧束缚模型相比，我们的框架具有更好的可扩展性。

下面再补充几点说明。尽管两种处理得到的结果看起来完全相同，但仍有一些细微差异。如图 5(a) 中红色箭头所示，参数化处理未能预测此处的一个简并态；仔细观察还发现，其他点处的简并也未得到严格满足。相比之下，使用类原子轨道能更好地保留这些对称性。这可以理解为，式 (27) 中的参数化对 z 中的积分作了过度简化，并可能在此过程中破坏某些z 相关对称性。而在原子轨道处理过程中，我们明确地

计算相关积分，并且预先在局域基组的形式中假定了某些对称性，这有助于更好地保留能带结构中的对称性。

最后，我们从数千条能带中聚焦于费米能级附近的 10 条能带，以展示先前的能带结构和态密度图。在倒易空间中，我们也只对K点附近的区域进行采样。因此，尽管平带对系统的低能物理极其重要，并因某种对称性保护拓扑而格外突出 [25, 26], ，但它们只是整个电子结构中极其微小的一部分。这意味着，只能重现平带及其附近能带的模型哈密顿量，无法恰当地描述整个系统的性质。不过，我们的框架提供了一种系统的方法，可对倒易空间进行全面采样并研究整体电子结构。

6. 结论

本文着重讨论扭转二维材料系统的实际计算，并从以下几个方面介绍我们对平面波框架的扩展：（1）采用张量积基组，在非公度维度上使用平面波，在z 方向上使用局域函数；（2）实际应用我们新开发的截断技术；（3）在小扭转角和弱层间耦合极限下采用准能带结构图像。借助（1）和（2），我们显著降低了哈密顿量矩阵的维数，使扭转双层二维材料系统的电子结构计算能够在大多数现代计算机上完成。（3）则有助于我们更好地组织计算并理解结果。我们进一步以具有魔角（~ 1.05°）的线性扭转石墨烯双层系统作为数值示例。我们重现了著名的平带，其关键特征在定量上与其他理论和实验结果吻合良好。在计算效率方面，与公度晶胞近似相比，我们的框架所需的计算成本低得多；与传统模型哈密顿量和紧束缚计算相比，该框架也更易扩展。最后，Hartree 能和交换-相关能等非线性项可轻松纳入该框架，因此预计不久的将来能够更有效、更准确地开展非公度二维材料系统的密度泛函理论计算。

7. 致谢

作者谨向陈华杰教授、王婷博士和 Daniel Massatt 教授致以诚挚谢意，感谢他们富有价值的讨论。本工作部分得到了国家重点研发计划项目（项目编号：2019YFA0709600 和 2019YFA0709601）的支持。Y. Zhou 的工作还部分得到了国家自然科学基金委员会项目（项目编号：12004047）的支持。

参考文献

参考文献

[1] Y. Cao、V. Fatemi、A. Demir、S. Fang、S. L. Tomarken、J. Y. Luo、J. D. Sanchez-Yamagishi、K. Watan- abe、T. Taniguchi、E. Kaxiras、R. C. Ashoori、P. Jarillo-Herrero，《魔角石墨烯超晶格中半填充态下的关联绝缘体行为》，《自然》556（2018）80。doi:10.1038/nature26154。[2] Y. Cao、V. Fatemi、S. Fang、K. Watanabe、T. Taniguchi、P. Kaxiras、Efthimios Jarillo-Herrero，《魔角石墨烯超晶格中的非常规超导性》，《自然》556（2018）43。doi：10.1038/nature26160。

[3] D. M. Kennes、M. Claassen、L. Xian、A. Georges、A. J. Millis、J. Hone、C. R. Dean、D. N. Basov、A. N. Pasupathy、A. Rubio，将莫尔异质结构作为凝聚态量子模拟器，《自然·物理》17 (2) (2021) 155–163。doi:10.1038/s41567-020-01154-3。URL https://doi.org/10.1038/s41567-020-01154-3

[4] E. Y. Andrei、A. H. MacDonald，扭转双层石墨烯，《自然·材料》19 (12) (2020) 1265–1275。doi:10.1038/s41563-020-00840-0。URL https://doi.org/10.1038/s41563-020-00840-0

[5] S. Carr, S. Fang, E. Kaxiras，扭转莫尔层的电子结构方法，《自然综述：材料》5 (10) (2020) 748–763. doi:10.1038/s41578-020-0214-0. URL https://doi.org/10.1038/s41578-020-0214-0[6] D. Massatt, M. Luskin, C. Ortner，非公度层的电子态密度，Mult. Mod. Simul. 15 (2017) 476–499.[7] D. Massatt, S. Carr, M.Luskin, C. Ortner，动量空间中的非公度异质结构，Mult. Mod. Simul. 16 (2018) 429–451.[8] D. Massatt, S. Carr, M. Luskin，非公度二维异质结构久保电导率的高效计算，《欧洲物理学杂志B辑》93 (4) (2020) 60. doi:10.1140/epjb/ e2020-100518-7. URL https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-100518-7

[9] Y. Zhou, H. Chen, A. Zhou，非公度系统量子本征值问题的平面波方法，J. Comput. Phys. 384 (2019年) 99 – 113.[10] T. Wang, H. Chen, A. Zhou, Y. Zhou，非公度系统时变薛定谔方程的分层方法，Commun. Comput. Phys. 30 (5) (2021) 1474–1498. doi:https: // doi.org/10.4208/cicp.OA-2021-0070. URL http://global-sci.org/intro/article_detail/cicp/19937.html[11] H. Chen, A. Zhou, Y. Zhou，平面波研究一维非公度系统中的局域-扩展转变，计算材料科学 188 (2021) 110242. doi:https://doi. org/10.1016/j.commatsci.2020.110242. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025620307333

[12] T. Wang、H. Chen、A. Zhou、Y. Zhou、D. Massatt，《量子非公度系统中平面波近似的收敛性》（2022）。arXiv:arXiv:2204.00994。

[13] R. Bistritzer、A. H. MacDonald，扭转双层石墨烯中的莫尔能带，美国国家科学院院刊 108(30) (2011) 12233–12237。arXiv:https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1108174108，doi:10.1073/pnas.1108174108。网址：https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1108174108

[14] G. Li、A. Luican、J. M. B. Lopes dos Santos、A. H. Castro Neto、A. Reina、J. Kong、E. Y. Andrei，扭转石墨烯层中范霍夫奇点的观测，《自然·物理》6 (2)(2010) 109–113。doi:10.1038/nphys1463。网址：https://doi.org/10.1038/nphys1463

[15] D. Massatt、S. Carr、M. Luskin，《动量空间中弛豫双层二维异质结构的电子观测量》（2021）。arXiv:arXiv:2109.15296。

[16] Y. Zhou、H. Wang、Y. Liu、X.Gao、H.Song，《Kerker预条件方案在非均匀系统自洽密度泛函理论计算中的适用性》，《物理评论E》97 (2018) 033305。doi:10.1103/PhysRevE.97.033305。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.97.033305

[17] S. Goedecker、M. Teter、J. Hutter，可分离双空间高斯赝势，物理评论B辑 54

（1996）1703–1710。doi:10.1103/PhysRevB.54.1703。网址：
https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.1703

[18] J. Jung, A. H. MacDonald，基于最大局域化 Wannier 函数的石墨烯 π 波段紧束缚模型，《物理评论B》87 (2013) 195450。doi:10.1103/PhysRevB.87.195450。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.195450

[19] J. Zeng，《量子力学》（第一卷，第4版），科学出版社，2007。

[20] J. Bezanson, A. Edelman, S. Karpinski, V. B. Shah，Julia：一种数值计算的新方法，《SIAM评论》59 (1) (2017) 65–98。doi:10.1137/141000671。URL https://epubs.siam.org/doi/10.1137/141000671

[21] D. P. Laurie，高斯-克朗罗德求积公式的计算，Math. Comput. 66 (1997) 1133。doi:10.1090/S0025-5718-97-00861-2。

[22] Y. Jiang, X. Lai, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Haule, J. Mao, E. Y. Andrei，《魔角扭转双层石墨烯中的电荷序与旋转对称性破缺》，《自然》573 (7772) (2019年) 91–95。doi:10.1038/s41586-019-1460-4。URL https://doi.org/10.1038/s41586-019-1460-4

[23] D. Pfau, J. S. Spencer, A. G. D. G. Matthews, W. M. C. Foulkes，利用深度神经网络从头算求解多电子 schr¨odinger 方程，《物理评论研究》2 (2020) 033429。doi:10.1103/PhysRevResearch.2.033429。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.033429

[24] X. Zhang, G. K.-L. Chan，《采用 PySCF 在平均场水平及更高水平上对分子和材料进行可微量子化学计算》，《化学物理杂志》157 (20)(2022)204801。arXiv:https://doi.org/10.1063/5.0118200，doi:10.1063/5.0118200。URL https://doi.org/10.1063/5.0118200

[25] B. A. Bernevig, Z.-D. Song, N. Regnault, B. Lian，《扭曲双层石墨烯 I：矩阵元、近似、微扰理论及一个 $k \cdot p$ 双带模型》，《物理评论B》103 (2021) 205411。doi:10.1103/PhysRevB.103.205411。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.205411

[26] Z.-D. Song, B. Lian, N. Regnault, B. A. Bernevig, 扭曲双层石墨烯。II. 稳定对称性反常，《物理评论B》103 (2021) 205412。doi:10.1103/PhysRevB.103.205412。网址：https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.205412