用于精确、自动化电子结构哈密顿量的可投影性解纠缠

Junfeng Qiao*Theory and Simulations of Materials (THEOS), and National Centre for Computational Design and Discovery of Novel Materials (MARVEL), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Giovanni Pizzi 和 Nicola Marzari

Theory and Simulations of Materials (THEOS), and National Centre for Computational Design and Discovery of Novel Materials (MARVEL), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland and Laboratory for Materials Simulations (LMS), Paul Scherrer Institut (PSI), CH-5232 Villigen PSI, Switzerland(日期：2023年7月6日)

最大局域化Wannier函数（MLWFs）是一种功能强大且应用广泛的工具，可用于表征材料的电子结构，涵盖从化学键到介电响应再到拓扑性质等方面。通常，可以构造描述孤立能带流形的MLWFs（例如绝缘体的价带），也可以构造描述纠缠能带流形的 MLWFs（例如金属中的能带，或绝缘体中同时描述价带和导带流形的能带）。要获得能够准确描述目标流形且表示最紧凑的MLWFs，往往需要化学直觉并经过反复试验；即使对经验丰富的研究人员而言，这也是一项颇具挑战的工作，也阻碍了自动化高通量计算。在此，我们提出一种强有力的方法，可自动提供覆盖占据能带及其对应空态自然补空间的 MLWFs，从而得到 Wannier哈密顿量模型，以紧束缚图像描述晶体中优化后的原子轨道。该算法成功的关键在于引入了可投影性度量，用于衡量每个布洛赫态在原子轨道（此处选自赝势投影子）上的投影程度，并据此决定该态应原样保留、舍弃，还是纳入解缠算法。我们将参考测试集中 200 种材料的结果与密度矩阵选列算法进行比较，以展示本方法的准确性；同时，通过为 Materials Cloud 中的 21，737 种材料构造 Wannier 哈密顿量，展示了其可靠性。

arXiv:2303.07877v2 [physics.comp-ph] 4 Jul 2023

I. 引言

在周期性晶体中，电子结构通常用单粒子布洛赫波函数来描述。选择同样具有周期性的基组来描述这些波函数往往有益，但另一种方法是在实空间中采用局域轨道。Wannier函数（WFs）便是这类轨道的一种选择，可通过将周期性波函数从倒空间傅里叶变换到实空间而得到。WFs 并非唯一，因为它们取决于布里渊区（BZ）中每一点处规范的选择（即波函数相位的选择）。最大局域Wannier函数（MLWFs） [1–4] 通过选择一种规范而得到，该规范经过优化，可生成局域程度最高的一组 WF，也就是使其在实空间中的二次展宽总和最小化的一组 WF [1]。电子结构的高度局域化表象不仅有助于深入分析固体中的化学键，还在 MLWF 中心与现代电极化理论之间建立了形式上的联系 [5]。此外，MLWF 的实空间局域性使得物理算符能够实现精确且快速的插值 [6], ，从而可以计算需要对布里渊区进行密集采样的材料性质，例如费米面、轨道磁化 [7], 、反常霍尔电导率 [8, 9], 和自旋霍尔电导率 [10], 等。实际操作中，MLWF 从一组布洛赫波函数出发获得，例如这些波函数可由密度泛函理论（DFT）计算得到。通常会将这些布洛赫态投影到某些局域轨道（通常由用户选择）上，以生成 MLWF 的初始猜测。在绝缘体中，通过最小化衡量局域化程度的展宽泛函 [1]，可以得到一组 MLWF，即对材料进行“Wannier化”。如果目标布洛赫态并未与其他能带流形隔离，Wannier化还包含一个额外的解纠缠步骤 [2] 。对于这类纠缠能带——金属的能带或绝缘体的导带——需要先确定用于构造 MLWF 的相关布洛赫态，然后将这些态与所有布洛赫态混合或“解纠缠” [2]。实际上，初始投影以及待解纠缠态的选择会显著影响最终 MLWF 的形状和质量。

近年来，人们投入了大量精力来获取高质量最大局域Wannier函数，并实现 Wannier 化流程的自动化。相关研究可分为以下几类：(a) 新型最小化算法，例如：通过添加约束来强制生成的 Wannier函数满足相应对称性的对称性适配Wannier函数方法 [11]；直接针对孤立（或“Γ 仅有”）系统最小化展宽泛函的同时对角化算法 [12]；部分占据 Wannier 函数方法，其中总展宽会被直接

* junfeng.qiao@epfl.ch

最小化为一个步骤 [13, 14], ，而不是像标准流程 [2] 那样，分两步最小化其规范不变部分和依赖规范部分；或者变分形式，它将单步优化与流形优化相结合，使最小化算法更加稳健 [15]；(b) 展宽泛函的新形式，例如选择性局域化的万尼尔函数（SLWF），它只局域化一部分感兴趣的 Wannier 函数，并添加惩罚项以约束 Wannier 函数中心的位置 [16], ；或者展宽均衡 Wannier 函数方法，它添加惩罚项，使所有 Wannier 函数之间的展宽分布尽可能均匀 [17]；(c) 针对部分轨道，例如针对部分最大局域 Wannier 函数的 SLWF [16] ；或者优化投影函数方法，通过从更大的初始投影集合中选取投影，为 Wannier 化生成初始投影函数 [18]；(d) 使用矩阵流形算法而非投影方法，以非迭代方式构造光滑规范 [19, 20]；(e) 密度矩阵的基向量分解，例如密度矩阵选列（SCDM）算法 [21, 22], ，该算法从系统的密度矩阵出发，使用带列主元的 QR 分解（QRCP），从密度矩阵的列中自动生成一组最优基向量。

与此同时，高通量（HT）计算在材料发现与设计中的应用日益普及。由工作流引擎管理的计算及其结果会汇集到原始计算数据库中，例如材料项目 [23], AFLOW [24],OQMD [25], CMR [26], 和 Materials Cloud [27], ，或像 NOMAD [28]那样进行聚合。得益于近期 Wannier 化算法的研究进展，如今已开始能够对多种材料进行高通量 Wannier 化，并生成能够可靠描述其物理性质的紧束缚（TB）模型。迄今为止，人们已在这一方向上进行了多项尝试。Gresch 等人 [29]收集了 195 个万尼尔紧束缚哈密顿量，并通过后处理对称化来研究应变 III-V 半导体材料。Vitale 等人 [30] 实现了 SCDM算法，并设计了一套自动确定该算法其余自由参数的方案；该方案被纳入自动化工作流后，经验证能够在一组 200 种结构（金属，或绝缘体的价带与导带）以及 81 种绝缘体（仅价带）上实现良好的能带插值。Garrity和Choudhary [31]利用标准类氢轨道投影，建立了一个包含 1771 种材料的万尼尔紧束缚哈密顿量数据库。然而，要实现准确且自动化的高通量 Wannier 化，仍面临若干挑战；其中一些挑战的重要性可能取决于研究目标和所要计算的具体性质：最大局域 Wannier函数应能忠实表示原始能带结构，通常（例如研究输运性质时）至少应覆盖费米能附近的能带；对于固体，最大局域Wannier函数应类似于物理直观的原子轨道，以便参与布洛赫求和；算法应当完全且可靠地实现自动化，且其实现应足够高效，以适用于高通量计算。

为克服上述挑战，本文提出了一种新的自动化 Wannier 化方法。首先，我们选择受物理原理启发的轨道作为最大局域 Wannier 函数的初始投影子，即来自赝势的赝原子轨道[32]。然后，对于每个态 $|n\mathbf{k}\rangle$ （n 为能带指标，$\mathbf{k}$为布洛赫准动量），我们根据其投影到所选赝原子轨道集合上的可投影性，决定将其舍弃、原样保留，还是交由解纠缠算法处理，从而取代仅基于能量窗口的标准解纠缠和冻结流形。这种方法自然而有效地以晶体中原子轨道的紧束缚图像为目标，我们的结果也将进一步展现这一点。此外，我们将这种方法完全自动化，并以开源 AiiDA [33–35] 工作流程的形式实现。为评估其有效性和精度，我们将采用本文方法生成的哈密顿量（我们称之为可投影性解纠缠Wannier函数（PDWFs））的能带插值质量和局域性，与 SCDM 算法[30]的结果进行比较。对 200 种材料的统计表明，PDWFs 的局域性更强、更具原子轨道特征，且能带插值精度达到毫电子伏特量级。此外，为了展示我们的方法和工作流程的可靠性及自动化程度，我们对来自 Materials Cloud[27, 36]的 21，737 种材料开展了大规模高通量 Wannier 化。

为说明下文的背景，我们在此简要概述 Wannier 函数的记号；详细说明见文献 [1–3]。Wannier 函数 $|w_{n\mathbf{R}}\rangle$ 是布洛赫波函数 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$的酉变换，定义为

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\mathrm{BZ}} \mathrm{d}\mathbf{k} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{m=1}^{J \text{ or } J_{\mathbf{k}}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle\, U_{mn\mathbf{k}}, \quad (1)$$

其中，$\mathbf{k}$ 和$\mathbf{R}$ 分别表示布里渊区中的布洛赫准动量和实空间晶格矢量； m 是能带指标， n 是 Wannier函数指标（从 1 到 Wannier函数的数量 J）。对于孤立能带组， J 等于能带数，且 $U_{mn\mathbf{k}}$ 是酉矩阵；对于纠缠能带，在每个 $k-$点考虑的能带数为 $J_{\mathbf{k}} \geq J$，且 $U_{mn\mathbf{k}}$ 是半酉矩形矩阵。最大局域Wannier函数是二次展宽泛函 [1]的极小值

$$\Omega = \sum_{n=1}^{J} \left[\langle w_{n\mathbf{0}}|\mathbf{r}^2|w_{n\mathbf{0}}\rangle - |\langle w_{n\mathbf{0}}|\mathbf{r}|w_{n\mathbf{0}}\rangle|^2 \right]. \quad (2)$$

由于式 (2) 是一个具有多个局部极小值的最小化问题，$U_{mn\mathbf{k}}$ 的初始猜测会显著影响优化路径以及最终得到的极小值。为了找到局域性最强且化学上更合理的解，Marzari 和 Vanderbilt [1] 使用了

类氢波函数 $|g_n\rangle$（即孤立类氢薛定谔方程的解析解）作为一组合理的初始猜测 $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$，并将其投影到相关布洛赫态定义的空间中：

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^{J \text{ or } J_{\mathbf{k}}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle\psi_{m\mathbf{k}}|g_n\rangle . \tag{3}$$

投影矩阵 $A_{mn\mathbf{k}} = \langle\psi_{m\mathbf{k}}|g_n\rangle$经 L¨owdin 正交归一化 [37]，后，构成$U_{mn\mathbf{k}}$的初始猜测。我们强调，尽管布洛赫波函数 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$ 的规范是任意的，式 (3) 对这种规范自由度是不变的：假设 $|\psi'_{i\mathbf{k}}\rangle$ 也同样是电子结构问题的解，那么 $|\psi'_{i\mathbf{k}}\rangle$与 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$ 之间存在酉矩阵 $|\psi'_{i\mathbf{k}}\rangle = \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle U_{mi\mathbf{k}}$的关系；因此，

$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle\psi_{m\mathbf{k}}|g_n\rangle = \sum_m \sum_i |\psi'_{i\mathbf{k}}\rangle U^*_{im\mathbf{k}} U_{mi\mathbf{k}} \langle\psi'_{i\mathbf{k}}|g_n\rangle = \sum_i |\psi'_{i\mathbf{k}}\rangle \langle\psi'_{i\mathbf{k}}|g_n\rangle$

不依赖于布洛赫波函数的规范，其中上标 $*$ 表示共轭转置。对于纠缠能带，“标准”解纠缠方法[2]利用能量窗口来选取解纠缠流形和冻结流形：(a) 一个（外部）解纠缠窗口，其中包含大量布洛赫态，这些态可以相互混合，以获得较小的去纠缠流形；(b) 一个（内部）冻结窗口，用于指定一组较小的布洛赫态（通常是费米能量附近的态），并使这些态在最终的去纠缠流形中保持不变。

由于以下各节将把本文结果与 SCDM 进行比较，我们也在此概述 SCDM 流程。SCDM 方法 [21] 从实空间密度矩阵 $\langle\mathbf{r}|P_{\mathbf{k}}|\mathbf{r}'\rangle$出发，其中 $P_{\mathbf{k}} = \sum_{m=1}^{J_{\mathbf{k}}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle\psi_{m\mathbf{k}}|$，并利用带列主元的 QR 分解（QRCP）将 $\langle\mathbf{r}|P_{\mathbf{k}}|\mathbf{r}'\rangle$分解为一组局域实空间轨道，这得益于近邻性原理 [38, 39] ：该原理指出，在绝缘系统中，矩阵元 $\langle\mathbf{r}|P_{\mathbf{k}}|\mathbf{r}'\rangle$会随两点 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 之间距离的增加而指数衰减。存储完整的 $\langle\mathbf{r}|P_{\mathbf{k}}|\mathbf{r}'\rangle$ 需要大量内存（其大小为 $N_{\mathbf{r}} \times N_{\mathbf{r}}$，其中 $N_{\mathbf{r}}$ 为实空间网格点数），但也可以等价地分解由实空间 Bloch 波函数 $\Psi^*_{\mathbf{k}} = [\psi_{1\mathbf{k}}, \ldots, \psi_{J_{\mathbf{k}}\mathbf{k}}]^*$构成的矩阵，其规模较小，为 $J_{\mathbf{k}} \times N_{\mathbf{r}}$。对于周期性系统，QRCP 算法中的列通常只需根据 Γ点处的波函数进行选择（Ψ_Γ） [40], ，随后对所有其他 k 点使用相同的列选择结果。对于纠缠能带，由于密度矩阵在 k 点之间并不连续，可以构造准密度矩阵（或等价地，波函数矩阵） $\sum_{m=1}^{J_{\mathbf{k}}} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle f(\varepsilon_{m\mathbf{k}}) \langle\psi_{m\mathbf{k}}|$，其中 $f(\varepsilon_{m\mathbf{k}})$ 是能量本征值 $\varepsilon_{m\mathbf{k}}$的平滑函数，用于指定所构造最大局域 Wannier 函数的目标能量窗口。通常选择互补误差函数 $\frac{1}{2}\operatorname{erfc}(\frac{\varepsilon-\mu}{\sigma})$ 作为 $f(\varepsilon)$； μ 和 σ 的取值决定了最大局域 Wannier 函数的形状以及能带插值质量。利用后文式（5）中定义的可投影性，可以自动确定 μ和 σ，从而实现 Wannier 化流程的自动化过程 [30]。

II. 结果与讨论

A. 赝原子轨道投影

除了上文讨论的类氢轨道外，还可以使用其他初始猜测来进行 Wannier化。例如，在赝势平面波方法中，PAO 是源自赝势生成过程的局域轨道 [32]。在这一过程中，对每种元素，孤立原子的原子波函数经过赝化以去除径向节点，并成为局域于原子周围的函数；选择具有确定角动量特征的球谐函数（s、 p、 d 或 f）来描述其角度依赖性。随后，将 PAO 以适当的相位在晶格点上求和，得到布洛赫求和，再傅里叶变换到平面波基组，进行 Löwdin 正交归一化，最后用作初始投影的投影子。PAO 常用于分析能带结构中的轨道贡献、作为非迭代构造 TB 哈密顿量的基组 [32], ，或用作 DFT+Hubbard 计算中的投影子 [41]。

为了理解各个轨道$|g_n\rangle$ 对布洛赫态 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$的贡献，我们将可投影性定义为$|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$ 与 $|g_n\rangle$之间内积的平方：

$$p_{nm\mathbf{k}} = |\langle g_n|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle|^2 ; \tag{4}$$

$|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$ 在所有投影原子轨道上的可投影性定义为

$$p_{m\mathbf{k}} = \sum_n p_{nm\mathbf{k}}. \tag{5}$$

如果投影子 $|g_n\rangle$ 对于 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$是完备的，那么 $p_{m\mathbf{k}}$ =1。能带可投影性是识别能带轨道特征的一个非常有用的判据；图1a展示了这一点，其中我们展示了石墨烯能带投影到碳的 $2s$和 $2p$ 投影原子轨道上的可投影性。显然，我们可以轻松识别出导带流形中具有显著 $2p$ 和 $2s$成分的态。

与类氢投影相比，投影原子轨道（PAO）更适合各个元素。类氢投影是 Wannier90 [4] 及其与 Quantum ESPRESSO [42] 的接口代码 pw2wannier90.x 所默认采用的方法，而 PAO 则直接来自实际固态计算中使用的赝势。此外，对于含有半芯态的赝势，半芯态对应的 PAO 没有节点，而价电子波函数对应的 PAO 至少有一个径向节点（以便与具有相同角动量的半芯态正交）；因此，能带可投影性能够清楚地区分半芯态与价电子态，使 PAO 比类氢轨道更方便，因为使用类氢轨道时，用户需要

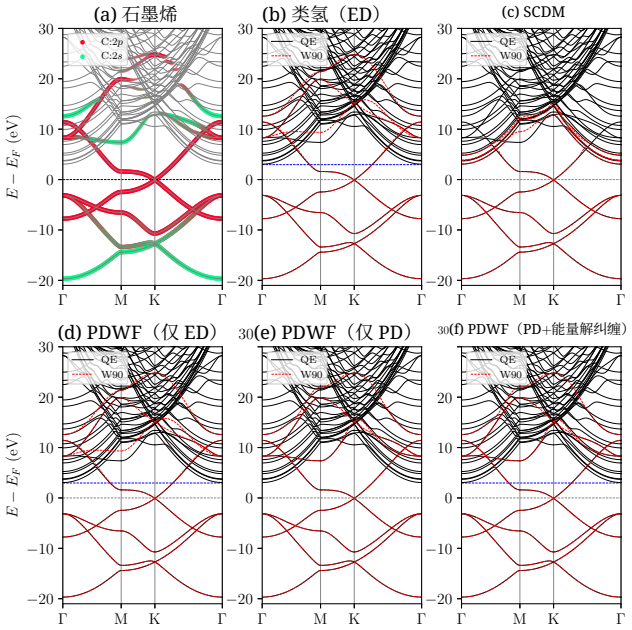

图 1. **采用不同方法插值的石墨烯能带结构对比。**(a) 密度泛函理论能带结构，以灰色线条表示。彩色圆点表示投影到碳 $2s$（绿色）和 $2p$（红色）轨道上的可投影性。每个圆点的大小与该能带 m 在 k-点的总可投影性 $p_{m\mathbf{k}}$ 成正比 $\mathbf{k}$；参见式（5）。总可投影性的详细图示见图 S1。原始能带与 Wannier 插值能带的对比：(b) 采用能量解缠（ED）的类氢投影，(c) SCDM，(d) 采用 ED 的 PAO，(e) 采用可投影性解纠缠（PD）的 PAO，以及 (f) 采用 PD+ED 的 PAO。费米能 E_F（黑色水平虚线）为零；蓝色水平虚线表示内能量窗口的上限（如适用）。

手动为半芯态和价电子投影子设置正确的径向函数。基于这些原因，本研究采用 PAO 作为初始且更准确的投影。若有需要，可以构造赝势文件中未包含的更高能量轨道，例如，使用限制势下 Schr¨odinger 方程的解来构造（另见第 IIF 节的讨论）。

B. 可投影性解纠缠

如前所述，标准解纠缠方法通过两个能量窗口 [2]来选择解纠缠流形和冻结流形。我们将此称为能量解纠缠（ED）。然而，由于能带在布里渊区内具有色散，对所有 k 点使用固定窗口可能并非最佳选择。以石墨烯的能带结构（图1a）为例，具有较高可投影性的能带与许多可投影性为零的自由电子能带（导带区的灰色能带）混杂在一起

在这种情况下，外能量窗口和内能量窗口有几种选择，但各有不足：（a）如果内窗口包含自由电子能带，最终的最大局域 Wannier 函数（MLWFs）将是 $2s$, $2p$原子轨道与自由电子能带的混合，从而使所得 MLWFs 的局域性变差；（b）如果外窗口排除了自由电子能带以及位于自由电子能带内的原子轨道态，Wannier函数（WFs）就会缺少成键/反键闭合 [13], 中的反键部分，进而降低 WF 的局域性；（c）如果将内窗口的上限设为允许的最大值，即图1b中位于自由电子能带最低点的蓝色虚线，并将所有密度泛函理论（DFT）本征态都纳入外窗口，解纠缠算法 [2] 就会提取出平滑度最优的流形，但代价是降低自由电子区域中原子轨道能带的化学表征能力；换言之，得到的 MLWFs 会丢失该化学环境下紧束缚原子轨道的信息（见图1b）。

石墨烯案例凸显了标准能量解纠缠的局限性。为此，我们在此提出根据每个态在所选投影原子轨道上的可投影性 $p_{m\mathbf{k}}$ 来选择解纠缠流形和冻结流形（即，不论态的能量如何，而是根据其化学代表性来选择态）。具体而言，我们根据两个阈值 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$选择态：(a) 若 $p_{m\mathbf{k}} < p_{\min}$，则舍弃态 $\psi_{m\mathbf{k}}$。(b) 若$p_{m\mathbf{k}} \geq p_{\max}$，则原样保留态 $\psi_{m\mathbf{k}}$。至关重要的是，所有满足 $p_{\min} \leq p_{m\mathbf{k}} < p_{\max}$ 的态都会交由解纠缠算法处理。$p_{\min}$ 和 $p_{\max}$ 的最佳数值将在后文讨论。对于石墨烯，$p_{\max}$ 可识别自由电子能带内完全呈原子轨道特征的态，而 $p_{\min}$ 则会将完全自由电子能带排除在解纠缠过程之外，从而避免原子态与自由电子态发生混合。两个阈值 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$ 构成解纠缠过程的参数，取代了四个定义能量窗口的参数（外能量窗口和内能量窗口的上下界）。需要指出的是，可投影性解纠缠不同于部分占据的 Wannier 函数 [13, 14]：后者使用能量窗口选择冻结态，并直接最小化总展宽泛函；而可投影性解纠缠则依据可投影性选择局域态，而非在所有 k点使用固定能量窗口。事实上，可将可投影性解纠缠与变分形式 [15]结合，通过直接最小化总展宽泛函来构造最大局域 Wannier 函数。

理想情况下，如果投影原子轨道始终构成完备集合，能够描述价带和费米能附近的导带，那么投影解缠就会选出最相关的布洛赫态，并准确地插值这些密度泛函理论能带。然而，由于投影原子轨道是针对每种元素通过孤立单原子计算得到的固定轨道，如果晶体结构中的化学环境与赝势生成时的环境显著不同，那么总可投影性

$p_{m\mathbf{k}}$ 对于导带底附近的能带，甚至价带而言，可能小于 1。在这种情况下，一种解决方案是增加投影原子轨道的数量，即添加角动量更高的投影子，正如我们将在 II F 节中讨论的那样。然而，由于人们几乎总是希望正确再现价带（以及可能的导带底部），同时出于计算方面的考虑，保持 Wannier 哈密顿量较小，因此我们建议另外冻结金属中所有低于费米能的态（或绝缘体中所有低于导带底的态），以及高出费米能或导带底几电子伏特（通常约 2 电子伏特）的态。这种投影解缠与能量解纠缠的结合，能够准确插值费米能以下及其附近的能带（或绝缘体的能带边缘），同时最大程度地恢复原子轨道图像。+

这里我们强调，尽管为便于说明，我们将所得的 Wannier 函数称为 PDWF，但我们最优的建议始终是同时冻结上述能量窗口内的态，正如我们将在下一节中讨论的那样。

C. 比较

我们选择四种典型材料来讨论本方法：石墨烯、硅、铜和钒酸锶（$SrVO_3$）。石墨烯是一个棘手的案例，其中原子轨道态与自由电子能带高度混合；硅用于检验绝缘体价带和导带的 Wannier 化；铜用于检验金属体系；$SrVO_3$ 则代表一类（金属）钙钛矿。我们比较采用前文提到的五种方法得到的最大局域 Wannier 函数的形状、中心和展宽：结合能量解纠缠的氢样投影（即标准方法）、SCDM、结合能量解纠缠的投影原子轨道投影、结合投影解缠的投影原子轨道投影，以及结合投影解缠+能量解纠缠的投影原子轨道投影。

1. *Graphene*

图 1b 至 1f 展示了所讨论的五种方法得到的原始能带结构和插值能带结构。图 1b、1d 和 1f 中的蓝色虚线表示内能量窗口的上限，该上限经过优化（并手动设定），恰好位于自由电子能带下方，以尽可能冻结原子轨道态，同时排除任何自由电子态。对于 PD 和 PD+ED，我们选择$p_{\max} = 0.85$ 和 $p_{\min} = 0.02$（稍后将讨论这些阈值的选择）。比较图 1d 和图 1b 可知，无论采用类氢投影还是投影原子轨道投影，ED 产生的能带都相似。然而，如图 2（第一行和第三行）所示，这两种情况下的 ML-Wannier函数会落入略有不同的极小值：

采用氢样投影进行能量解纠缠得到的最大局域Wannier函数为 p_z，以及指向六边形中心的杂化 $s \pm p$ 轨道；采用投影原子轨道进行能量解纠缠得到的最大局域Wannier函数则为 p_z、p_x 和 $s \pm p_y$。这是因为投影原子轨道投影会引导最小化过程趋向球形哈-

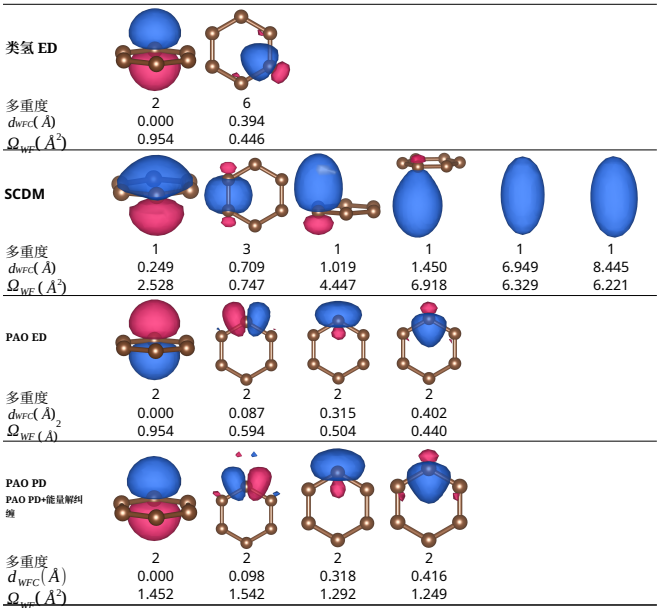

图 2. **石墨烯最大局域Wannier函数：采用不同方法得到的形状、中心和展宽。** d_{WFC} 表示 Wannier 函数中心到最近邻原子的距离，Ω_{WF} 表示最大局域Wannier函数的展宽。多重度是等价最大局域Wannier函数的数量，即具有相同 d_{WFC}、Ω_{WF} 和形状，但取向不同的最大局域Wannier函数的数量。

轨道，而类氢投影离这样的局部极小值更远，因此优化算法恰好得以逃离并收敛到更优的极小值。未来的一项可行工作是引入更先进的优化算法，以改善最大局域化的收敛性。采用 PD 的 PAO 和采用 PD+ED 的 PAO 得到相同的一组最大局域 Wannier 函数，即 p_z、p_x 和 $s \pm p_y$，但其展宽大于采用 ED 的 PAO，因为 PD 和 PD+ED 冻结了更多态，从而使最大局域化的自由度更少。尽管如此，采用 PD 的 PAO 和采用 PD+ED 的 PAO 所得的插值能带，能够更好地再现自由电子能带中的原子轨道态。最后，与其他情形相比，SCDM 包含了一些自由电子能带，其中一些甚至可以通过 Wannier插值再现。然而，为了跟踪这些自由电子能带，导带中的特征和能带导数需要发生突变。根据奈奎斯特–香农采样定理[45]，这意味着需要在**k**空间进行更密集的采样，才能获得良好的插值质量。此外，最大局域 Wannier 函数的局域性较差，也不像原子轨道：如图 2 所示，SCDM 的最后两个最大局域 Wannier 函数远离石墨烯二维晶格，模糊了固体中原子轨道的紧束缚图像。

2. *Silicon*

如图 S3 所示，SCDM 方法得到四个前键合最大局域化 Wannier 函数和四个后键合最大局域化 Wannier 函数，而其他所有情形均得到以原子为中心的 s 和 p 最大局域 Wannier 函数。总体而言，SCDM 能带（图 3c）似乎更好地再现了较高的导带，但无法正确再现 X 点附近的导带底，在 X 点和 W 点附近产生更多波动，且展宽大得多。由于 X 点附近布洛赫态的可投影性较低（$p_{m\mathbf{k}}$ 约为 0.83），采用 PD 的 PAO 未能正确再现导带底，因为在当前的 $p_{\max} = 0.95$ 和 $p_{\min} = 0.01$ 选择下，PD 不会冻结这些态。若要明确冻结导带底，$p_{\max}$ 就需要降至 0.83 以下。然而，这种降低也会导致冻结一些高能导带，从而降低局域性。PD+ED 通过明确冻结费米能级附近以及导带底处可投影性较低的态，解决了这一问题；同时，它只冻结高能导带中可投影性较高的原子轨道态（见图 3f），从而改善了能带插值。我们注意到，硅导带底可投影性较低是材料本身的特性——其导带底也具有 $3d$ 特征。因此，通过添加 d PAO，导带底的可投影性会提高（从 0.83 升至 0.99），并且可以在 PD 方法下恢复高质量的能带结构插值：如图 3e 所示，只要重新生成包含 $3d$PAO 的硅赝势，就能正确再现低能导带。因此，只要纳入足够多的 PAO，PD 就足以实现精确的能带插值（我们还将在 II F 节讨论这一点）。为完整起见，我们在图 3c 中展示了使用重新生成的赝势进行的 SCDM 插值：新增的 d PAO 凭借可投影性的提高，有助于选取更大的流形，使 SCDM 能够再现更高的导带，并修正 W 点处错误的插值。此外，额外的 PAO 也有利于 ED，因为可以扩大冻结窗口，从而再现更多态。一般而言，当目标能带的可投影性较低时，增加 PAO 能够提升插值质量，但代价是计算成本增加。PD+ED 是在保持相应紧束缚模型规模较小的同时，实现良好插值精度的更佳选择。

3. *Copper and $SrVO_3$*

铜和 SrVO 充信息中展示（图 S4、S6、S7 和 S9），因为结论相同：在我们考察的所有方法中，PD+ED 始终能提供最佳的插值质量，同时无需增大哈密顿量模型的规模，并且得到的 Wannier函数与原子轨道或其杂化形式相似。

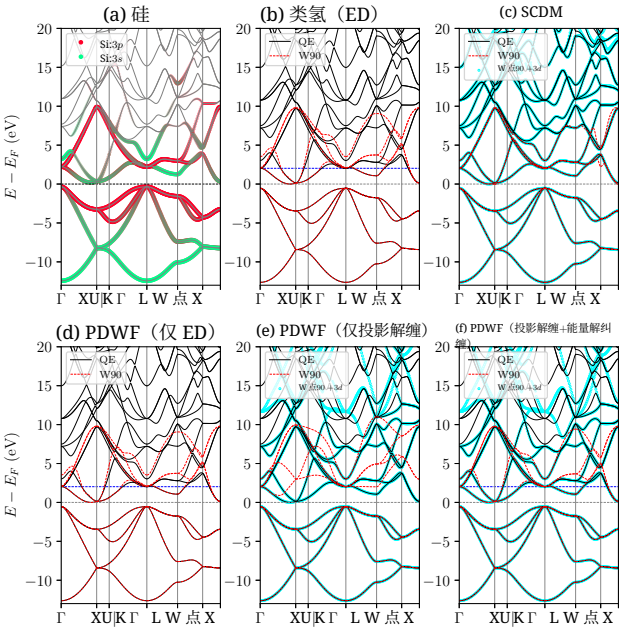

图 3. **使用不同方法插值得到的硅能带结构对比。**(a) 密度泛函理论能带结构，以灰线表示。彩色圆点表示硅 $3s$ （绿色）和 $3p$ （红色）轨道的可投影性。圆点大小与 $p_{m\mathbf{k}}$ 处 k 点能带 m 的总可投影性成正比。总可投影性的详细图示见图 S2。原始能带与 Wannier 插值能带的对比：(b) 使用能量解纠缠的类氢投影，(c) SCDM，(d) 使用能量解纠缠的投影原子轨道，(e) 使用投影解缠的投影原子轨道，以及 (f) 使用投影原子轨道并结合投影解缠+能量解纠缠。导带底（黑色水平虚线）位于零点；蓝色水平虚线表示内能量窗口的上限，即适用时导带底 $+2$电子伏特。注意，在 (c)、(e) 和 (f) 中，带圆圈标记的青色线表示同时纳入三维轨道后得到的插值能带，这也增加了去纠缠流形的维数。由于导带流形底部存在固有的 d 分量，这些额外态有助于提高能带插值的准确性。

D. 高通量验证

本节讨论如何应用本文的 PDWF方法，以完全自动化且无需用户输入的方式，为任意材料获取 Wannier函数。为了定量评估其性能，我们将其与同样可以完全自动化的 SCDM 进行比较（见参考文献 [30]）。

在以下所有结果中，我们在两种方法中均排除半芯轨道，因为这些低能态对应于几乎平坦的能带，对材料的化学性质没有任何影响。我们在文献 [30] 所用的 200 个结构集合上，定量比较两种方法的能带插值质量，以及相应的 Wannier 函数中心和展宽；该集合涵盖占据能带和未占据能带，两种方法各涉及 6818 个最大局域Wannier函数。

根据文献 [30, 46], , 能带插值质量以平均能带距离衡量,

$$\eta_\nu = \sqrt{\frac{\sum_{n\mathbf{k}} \tilde{f}_{n\mathbf{k}} (\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{DFT}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{Wan}})^2}{\sum_{n\mathbf{k}} \tilde{f}_{n\mathbf{k}}}}, \tag{6}$$

以及最大能带距离,

$$\eta_\nu^{\max} = \max_{n\mathbf{k}} \left(\tilde{f}_{n\mathbf{k}} \left| \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{DFT}} - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{Wan}} \right| \right), \tag{7}$$

其中 $\tilde{f}_{n\mathbf{k}} = \sqrt{f_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{DFT}}(E_F+\nu,\sigma) f_{n\mathbf{k}}^{\mathrm{Wan}}(E_F+\nu,\sigma)}$ 和 $f(E_F+\nu,\sigma)$ 是费米-狄拉克分布。这里, $E_F+\nu$和 σ 是虚构的费米能级和展宽宽度，我们选择它们来比较特定范围内的能带。由于 Wannier紧束缚模型描述的是低能价电子，因此在较高的导带区域，能带插值预计会偏离原始能带。因此, ν 越高, η_ν 预计就越大。在接下来的段落中，我们将使用η_0 和 η_2 分别比较低于 E_F 和 E_F + 2 电子伏特的能带; σ 始终固定为 0.1 电子伏特。

在补充信息第 S8 节中，我们给出了 PDWF 和 SCDM 两种方法的 Wannier 插值能带与密度泛函理论能带的比较、各自的能带距离，以及 200 种材料各自的哈密顿量衰减图。下文将讨论这些性质。

1. *Projectability thresholds and automation*

对于 PDWF，我们将内窗口的上限设为金属的费米能 + 2 电子伏特，或绝缘体的导带底+ 2电子伏特，以完整再现费米能或能带边缘附近的态。我们还指定了另外两个参数 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$。根据我们的测试，在大多数情况下, $p_{\max} = 0.95$ 和 $p_{\min} = 0.01$ 已能得到非常好的结果。然而，由于不同晶体结构中的化学环境各不相同，这两个参数并非通用参数，并会影响能带插值的质量。图 4 展示了若干材料的能带距离随 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$ 变化的情况。对于 Al_3V（图 4a 和 4b）, η_0 和 η_2 分别在两组不同的参数下达到极小值，即 $p_{\max} = 0.99$, $p_{\min} = 0.01$ 和 $p_{\max} = 0.97$, $p_{\min} = 0.01$。在某些情况下, η 随 $p_{\max}$ 和 $p_{\min}$ 的变化可能呈非单调性，并出现多个局部极小值：例如，在 Au_2Ti（图 4c）中，当 $p_{\min} = 0.01$ 时, η_2 从 $p_{\max} = 0.90$ 到 0.95 逐渐减小，但从 $p_{\max} = 0.95$ 到 0.98 又逐渐增大，最终在 $p_{\max}$ =0.99 处达到局部极小值。另一些情况下, η 则相当稳定，基本不受参数影响：例如，对于 Ba_6Ge_{10} （图 4d）, η_2 在 $p_{\max} = 0.99$ 到 0.88 的范围内均达到相同的极小值。

因此，我们实施迭代优化用于自动寻找最优值的工作流程

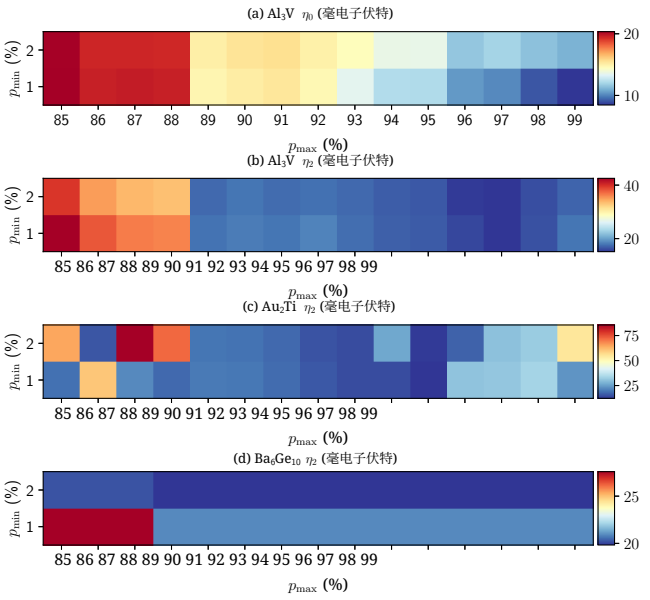

图 4. **能带插值的质量：不同 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$选择下的能带距离。**(a) Al_3V 的 η_0 , (b) Al_3V 的 η_2 , (c) Au_2Ti 的 η_2 , 以及 (d) Ba_6Ge_{10} 的 η_2 。请注意，各图的色标不同。

$p_{\max}$ 和 $p_{\min}$，以实现 Wannier 化过程的完全自动化。该工作流程作为 aiida-wannier90-workflows 软件包 [47] 的一部分发布。首先，我们运行量子 ESPRESSO 能带结构工作流程，获取用于计算 η_2 的参考密度泛函理论能带；此外，这些密度泛函理论能带也用于计算材料的带隙。其次，我们使用以下设置运行优化工作流程：对于金属，内窗上限设为费米能 + 2电子伏特；对于绝缘体，则设为导带底 + 2电子伏特； $p_{\max}$ 和 $p_{\min}$ 分别采用默认值 0.95 和 0.01。第三，如果平均能带距离 η_2 低于阈值（此处设为 10 毫电子伏特），工作流程便会停止；否则，工作流程将在由 $p_{\max}$ 和 $p_{\min}$构成的网格上迭代，即$p_{\max}$ 从 0.99 以 -0.01 的步长递减至 0.80，且 $p_{\min}$ = 0取 0.01 或 0.02，直至达到 $\eta_2 \leq$ 阈值。如果穷尽所有参数组合后， η_2 仍高于阈值，工作流程将输出最小-η_2 计算结果。

2. *Band distance*

为了定量比较 SCDM 和 PDWF 的能带插值质量，我们对前文提到的 200 个结构进行 Wannier 化，并计算它们相对于相应密度泛函理论能带的能带距离。我们选择 η_2 和 $\eta_2^{\max}$来比较费米能附近能带。图5展示了这 200 个结构的能带距离直方图。为了直接比较 SCDM 和 PDWF，每个面板中均以竖线标出均值和中位数

200 次计算的 η 。对于 PDWF，均值 η_2 为 4.231 电子伏特，而 SCDM 为 11.201 电子伏特。对于 $\eta_2^{\max}$（这是对插值质量更严格的测试），PDWF方法的表现同样更好，其数值为 $\eta_2^{\max} = 36.743$ 电子伏特，而 SCDM 为 84.011 电子伏特。图5也体现了这一趋势：对于 η_2 和 $\eta_2^{\max}$，PDWF 的直方图柱更加集中在$\eta = 0$附近。请注意，在 η_2的累积直方图中，当达到 $\eta = 20$ 电子伏特时，PDWF 的累积计数更接近计算总数（200）。这表明 PDWF 将插值误差降低至 20 电子伏特以下的成功率更高。同样，对于 $\eta_2^{\max}$，PDWF 将插值误差降至 100 电子伏特以下的成功率也更高（为了更全面地了解 η 和 $\eta^{\max}$，我们还在图 S11 和 S12 中分别展示了 η 在 0 至 100 电子伏特范围内，以及 $\eta^{\max}$ 在 0 至 500 电子伏特范围内的相同直方图）。为减小重大离群值的影响，我们还可以比较成功计算的插值精度，即排除能带距离显著偏大的离群计算。如表 S1 所示，$\eta_2^{\leq 20}$，即所有满足 $\eta_2 \leq 20$ 电子伏特的计算结果的平均值，表明 PDWF（2.922 电子伏特）的表现是 SCDM（5.280 电子伏特）的两倍好，且成功率也更高：对于 $\eta_2^{\leq 20}$，$193/200 = 96.5\%$ 的结构满足 η_2 ≤20 电子伏特，而 SCDM 的这一比例为 $183/200 = 91.5\%$。更多详情见表 S1。

总之，PDWF 可提供更准确、更稳健的插值，尤其适用于费米能或带隙边缘附近的能带；这些能带与许多应用最为相关。最后但同样重要的是，通过增加投影原子轨道的数量，可以准确插值更高的能量范围（见 II F 节）。

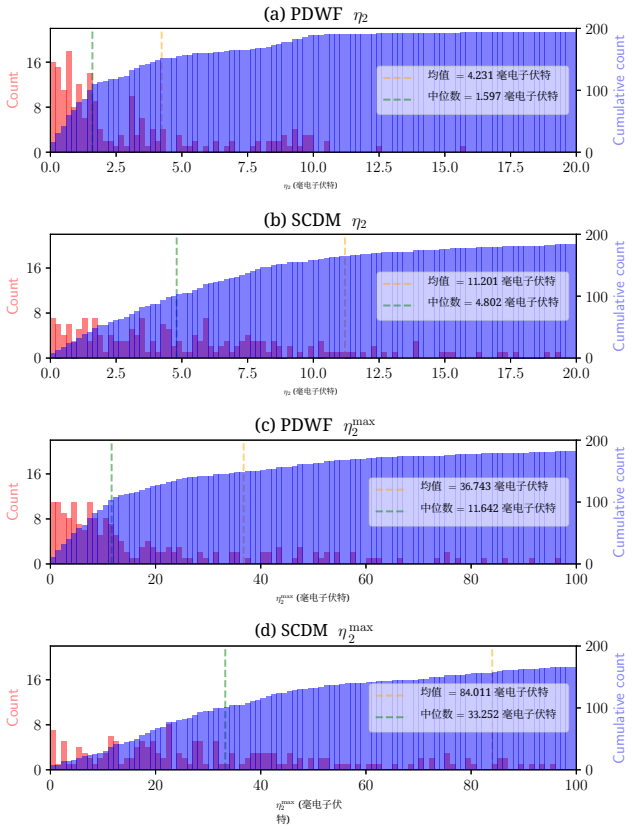

图5. **200 个参考结构的能带距离直方图（红色）和累积直方图（蓝色）** η_2 **和** $\eta_2^{\max}$。(a) PDWF 的 η_2，(b) SCDM 的 η_2，(c) PDWF 的 $\eta_2^{\max}$，以及 (d) SCDM 的 $\eta_2^{\max}$。橙色（绿色）竖线表示 200 个结构的能带距离均值（中位数）；其数值显示在各面板右侧；PDWF 的精度约提升了 3 倍。

3. *MLWF centers*

由于我们的目标是借助 PDWF 恢复紧束缚原子轨道图像，因此我们分别针对 SCDM 和 PDWF，比较 Wannier 函数中心到最近邻（NN）和次近邻（NNN）原子的距离。对于每种方法，我们计算 d_{NN} 和 d_{NNN}，即全部 6818 个最大局域 Wannier 函数到相应 NN 和 NNN 原子的平均距离。如果 d_{NN} 为 0，则原子轨道图像得以严格保留。然而，这种情况不太可能发生，因为在解纠缠和局域化过程中都没有对 Wannier 函数中心施加约束；而最终的 PDWF（近似于原子轨道）是根据化学环境优化得到的。尽管如此，如果一个 Wannier 函数中

ter 离 NN 原子比离 NNN 原子近得多，因此仍可将其归属于 NN 原子，从而保留原子轨道图像。图6展示了两种方法的 d_{NN} 和 d_{NNN} 直方图。PDWF 的平均值 $d_{\mathrm{NN}} = 0.43$ ˚A 小于 SCDM$d_{\mathrm{NN}} = 0.53$ ˚A；相应地，PDWF $d_{\mathrm{NNN}} = 2.19$ ˚A 则大于 SCDM $d_{\mathrm{NNN}} = 2.11$ ˚A。

图6也体现了这一点：PDWF 的d_{NN} 和 d_{NNN} 直方图重叠程度小于 SCDM。为进一步理解这种重叠，我们在图6的插图中绘制了每个最大局域 Wannier 函数的比值 $d_{\mathrm{NN}}/d_{\mathrm{NNN}}$ 直方图。对于一个最大局域 Wannier 函数，若 $d_{\mathrm{NN}}/d_{\mathrm{NNN}} = 1$，则该函数是一个位于两个原子之间的成键轨道；若 $d_{\mathrm{NN}}/d_{\mathrm{NNN}} \ll 1$，则可将其视为（近似）原子轨道。SCDM 的比值直方图有一条延伸至 1.0 的长尾，也就是说，有大量 SCDM 最大局域 Wannier 函数位于键中心附近；相反，绝大多数 PDWF 最大局域 Wannier 函数都更靠近 NN 原子。

我们可以进一步比较最大局域化对 Wannier 函数中心的影响。由投影矩阵 $A_{mn\mathbf{k}}$ 得到的 Wannier函数严格以原子为中心，即 $d_{\mathrm{NN}} = 0$。图 S13a 的插图展示了 PDWF 初始 Wannier函数（即解纠缠后、最大局域化前）和最终最大局域 Wannier函数（即最大局域化后）的直方图。若选择 $d_{\mathrm{NN}} \leq 0.1$ ˚A 作为判断最大局域Wannier函数是否以原子为中心的标准，则 $5594/6818 =$

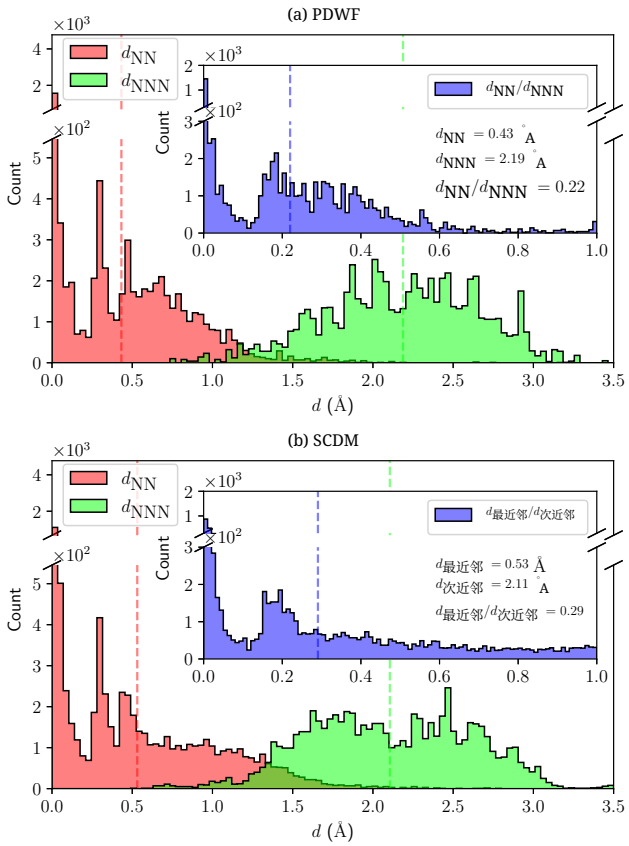

图 6. **200 个参考结构中，Wannier 函数中心与最近邻原子（红色，d_{NN}）和次近邻原子（绿色，d_{NNN}）之间距离的直方图。**(a) PDWF 和 (b) SCDM。每个面板中的插图显示了 $d_{\mathrm{NN}}/d_{\mathrm{NNN}}$ 比值的直方图。每个插图右下角的数字是对全部 6818 个最大局域Wannier函数取的平均值；PDWF 得到的最大局域Wannier函数既更靠近最近邻原子，又离次近邻原子更远。

82.0% 的初始 Wannier函数和 $2045/6818 = 30.0\%$ 的最终最大局域Wannier函数以原子为中心。解纠缠和最大局域化改善了能带插值，但由于展宽泛函公式 (2) 中没有对 Wannier 函数中心施加约束，许多最终 Wannier 函数中心并非以原子为中心。作为比较，对于 SCDM，$955/6818 = 14.0\%$ 的初始 Wannier函数和 $1823/6818 = 26.7\%$ 的最终最大局域Wannier函数以原子为中心。为完整起见，表 S2 和图 S13 展示了初始和最终d_{NN}、 d_{NNN}以及 $d_{\mathrm{NN}}/d_{\mathrm{NNN}}$ 的统计数据和直方图。

总而言之，对于 PDWF，大多数初始 Wannier函数（解纠缠之后、最大局域化之前）都以原子为中心；在局域化过程中，许多函数会稍微偏离原子中心，但最大局域Wannier函数仍然比起次近邻原子更靠近最近邻原子。对于 SCDM，大多数初始 Wannier函数都偏离原子中心，最大局域化会使一些函数回到原子位置，但仍有大量最大局域Wannier函数无法明确识别出代表其中心的原子。若要将最大局域Wannier函数精确固定在原子位置，需要在展宽泛函中加入约束 [16], ，但这可能会导致插值器性能变差。不过，这超出了本研究的范围；在此，我们依靠以原子为中心的 PAO 投影子引导最大局域Wannier函数趋向原子位置，从而使最终的最大局域Wannier函数实现最优局域化并以原子为中心。

4. *MLWF spreads*

接下来，我们研究 SCDM 和 PDWF 的展宽分布。通常，我们希望局域化的最大局域 Wannier 函数能够重现紧束缚原子轨道。图 7 展示了这两种方法的展宽分布直方图。由于 SCDM 的密度矩阵包含自由电子态，因此其展宽分布具有长尾，在图 7b 中延伸至 $10\,\text{Å}^2$ 以上；这会产生更离域的最大局域 Wannier 函数，正如前文所述（例如，见图 2）。相反，PDWF 从剩余能带中选取并冻结原子轨道态，从而得到局域程度高得多的最大局域 Wannier 函数；其展宽也因此更加集中在 $0\,\text{Å}^2$ 至 $4\,\text{Å}^2$, 的狭窄范围内，并且在 $5\,\text{Å}^2$ 处，累积直方图几乎已达到最大局域 Wannier函数的总数（见图 7a）。这可以解释如下：PAO 初始投影引导展宽最小化趋向于类似球谐函数的（局部）极小值，而 SCDM 分解的基矢被设计成能够尽可能多地张成密度矩阵的数学对象，但由此得到的 Wannier函数更难赋予明确的轨道特征。

我们还可以比较两种方法的初始平均展宽（解纠缠后、最大局域化前）和最终展宽（解纠缠和最大局域化后），如表 S3 及图 S14 中相应的直方图所示。最大局域化对于将 SCDM 展宽从初始 $\Omega^i = 30.82\,\text{Å}^2$ 降至最终 $\Omega^f = 3.54\,\text{Å}^2$是必要的；对于 PDWF，初始 $\Omega^i = 2.72\,\text{Å}^2$ 已经非常出色，且远优于 SCDM 的最终 Ω^f；之后，局域化将其优化至 $\Omega^f = 1.41\,\text{Å}^2$。

5. *Hamiltonian decay*

最后，我们在图 8 中比较了两种方法所得 Wannier 规范哈密顿量的衰减长度。得益于最大局域Wannier函数的局域化，最大局域 Wannier 函数基中量子力学算符的期望值（例如哈密顿量 $H(\mathbf{R})$）会随晶格矢量 $\mathbf{R}$ 迅速衰减（在绝缘体[48, 49] 和充分解纠缠的金属中呈指数衰减）。为比较哈密顿量矩阵元的这种衰减，我们近似计算哈密顿量的弗罗贝尼乌斯范数

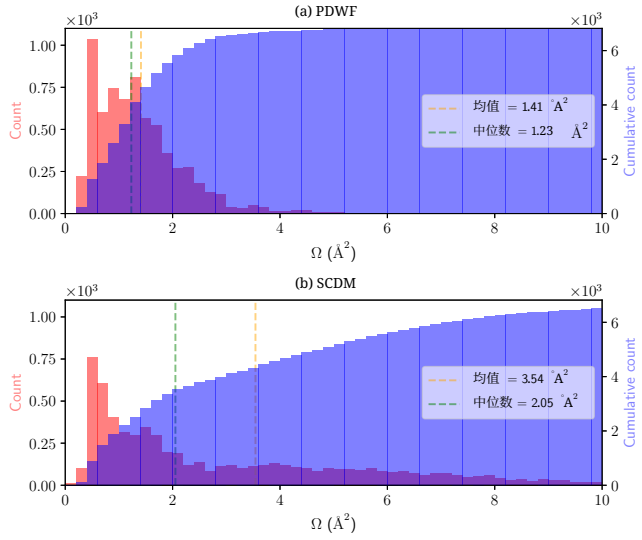

图 7. **200 个参考结构的 WF 展宽直方图（红色）和累积直方图（蓝色）**。(a) PDWF 和 (b) SCDM。橙色（绿色）竖线表示 6818 个最大局域Wannier函数的平均（中位）展宽，其数值显示在各面板右侧。SCDM 得到的最大局域 Wannier 函数展宽长尾在 PDWF 中并不存在。

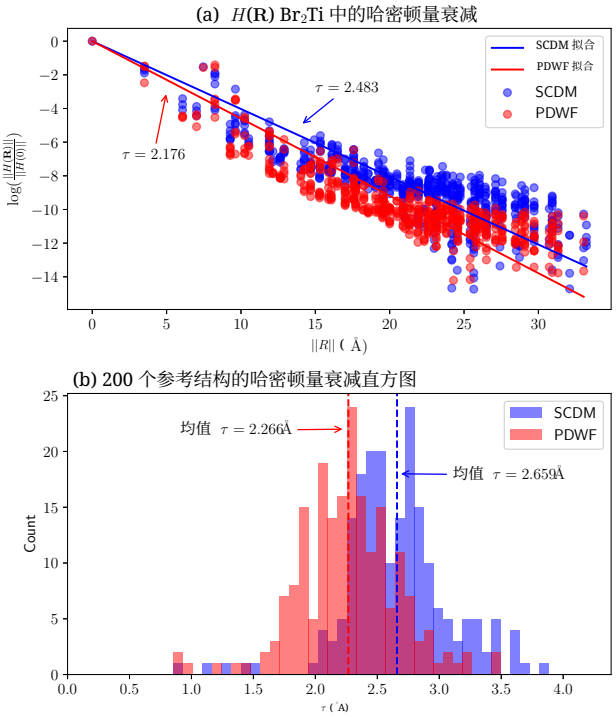

图 8. **最大局域 Wannier 函数基组中哈密顿量 $H(\mathbf{R})$的指数衰减**。(a) 对 Br_2Ti 情况下哈密顿量 $\|H(\mathbf{R})\|$ 的弗罗贝尼乌斯范数相对于晶格矢量 $\|\mathbf{R}\|$ 的 2-范数进行指数形式拟合，分别展示 PDWF（红色）和 SCDM（蓝色）。τ 所报告的是拟合得到的 PDWF 和 SCDM 哈密顿量的衰减长度。(b) 使用 PDWF（红色）和 SCDM（蓝色）得到的 200 种参考材料的衰减长度 τ 直方图。竖线分别表示 PDWF 和 SCDM 的均值 τ。

as

$$\|H(\mathbf{R})\| = \|H(\mathbf{0})\| \exp\left(-\frac{\|\mathbf{R}\|}{\tau}\right), \tag{8}$$

其中 τ 衡量衰减长度。随后，通过最小二乘法将 τ 拟合到计算得到的 $\|H(\mathbf{R})\|$；如图 8a 所示，对于 Br_2Ti，PDWF 的哈密顿量比 SCDM 衰减得更快。这里选取该材料来代表 PDWF 与 SCDM 哈密顿量之间的总体趋势。图 8b 展示了 200 种材料的 τ 直方图；PDWF 和 SCDM 的均值 τ分别为 2.266 Å 和 2.659 Å，这表明 PDWF 哈密顿量的衰减速度快于 SCDM，与图5中讨论的 PDWF 能带插值效果更好这一点一致。

E. 高通量 Wannier 化

基于上述验证，我们使用 PDWF 对从 MC3D 数据库 [36] 的非磁性材料中选取的 21，737 种材料进行了高通量 Wannier 化。图9展示了 η_2 和$\eta_2^{\max}$的能带距离直方图。总体而言，其统计趋势与图5中的 200 种材料集相同：平均 η_2 和平均 $\eta_2^{\max}$分别为 3.685 毫电子伏特和 42.768 毫电子伏特。请注意，图9a中的 η_2 并非截断于 10 毫电子伏特，而是自动化优化工作流程所致：对于 η_2 大于阈值（10 毫电子伏特）的结果，会进一步针对 $p_{\min}$ 和 $p_{\max}$进行优化，从而改善平均能带距离 $\eta_{2\circ}$。表 S4 中

我们还展示了能带距离的其他几项统计数据。例如，可以从满足$\eta_2 \leq 20$毫电子伏特的体系数量（占所有计算的 $\approx 97.8\%$（21259/21737））看出 PDWF 出色的插值质量；对这 21259 项计算得出的相应能带距离为 $\eta_2^{\leq 20} = 2.118$毫电子伏特。这一显著结果表明，如今 Wannier 化可以自动、可靠地用于单项计算和高通量应用。

F. 用于高能量高精度插值的额外投影原子轨道

根据 HT Wannier 化的结果，可以识别出通过增加投影原子轨道数量能够进一步提高插值质量的情况。通常，投影原子轨道的数量在赝势生成过程中确定，且这些轨道通常用于描述低能价电子。在某些情况下，这些投影原子轨道的成键/反键组合

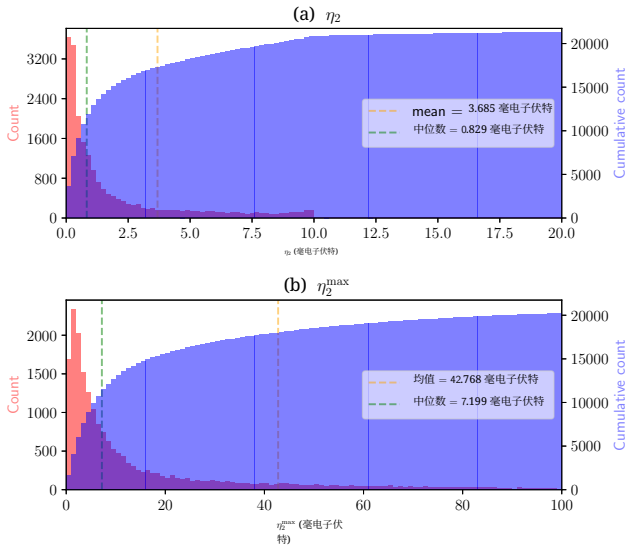

图 9. **材料云 MC3D 数据库中获得的21,737 种非磁性结构的 PDWF 能带距离直方图（红色）和累积直方图（蓝色） [36]**。(a) 平均能带距离 η_2 和 (b) 最大能带距离 $\eta_2^{\max}$。橙色（绿色）竖线表示 21,737 种结构的能带距离均值（中位数）；各值显示在每个面板的右侧。

不足以张成目标导带的空间，导致插值质量下降。我们以硅为例，说明准确描述其导带底 [50], 所面临的困难：它并不位于任何高对称 k–点，而是处于 Γ–X 线上。每个原子采用一个 s 和三个 p 类氢投影子或投影原子轨道的常见选择，会导致 Wannier 插值能带出现毫电子伏特量级的振荡。为解决这一问题，可以使用更多投影原子轨道，例如按照第 II C 2 节所述，重新生成包含 d 投影原子轨道的硅赝势。不过，生成新赝势需要进行大量测试和验证，因此另一种方案是使用一组不同于赝势所用轨道的投影原子轨道。为比较这种方案，我们还测试了从 OpenMX 代码 [44], 获得的投影原子轨道，并使用能量解纠缠，分别采用每个原子一个 s、三个 p和五个 d 投影原子轨道对硅进行 Wannier 化。如图 S17 所示，这能显著改善对导带底的描述。此外，额外的 d轨道使得内能量窗口可以提高，并能更好地再现更多导带，如图 S18 所示，这可能有利于某些应用。为求完整，我们还在图 S19 中展示了 d 轨道的 WF 展宽和形状。不过，这种方法也有一些注意事项。使用外部投影原子轨道时，理想情况下应采用与密度泛函理论计算所用赝势相同的赝化方案来生成这些轨道。然而，OpenMX 的投影原子轨道采用不同的方案生成，因此导致较低的投影度（即使对于价带也小于 1，如图 S21 所示）。在这种情况下，PD 无法重现原始能带（见图 S20b），因此需要采用 ED（使用更高的内能量窗口）以获得准确的插值（见图 S18d）。相比之下，我们用 $3d$轨道重新生成的赝势原子轨道投影子（如第 II C 2 节所述）是更好的波函数投影子。事实上，前 12 条能带的投影度几乎等于 1，因此仅用 PD 就能实现准确的能带插值（所有低能导带态均被冻结，因为它们的投影度较高，见图 S20a）。此外，我们指出，添加额外投影子时，必须确保其径向节点数正确：例如，SSSP 中的金赝势 [46] 含有 $5s + 5p$ 个半芯态，以及用于价电子的 $6s + 5d$个轨道。如果要添加一个额外的 $6p$ 轨道，务必确保该$6p$ 轨道有一个径向节点，使其与无节点的 $5p$ 半芯态正交；否则，布洛赫波函数会投影到 $5p$ 半芯态上，PD 只会解缠 $5p$ 个半芯态，而非对费米能以上能带有贡献的 $6p$ 个轨道。总之，增加投影子可以进一步提高插值质量，但代价是增加模型中的轨道数。结合使用 PD 和 ED，能够在保持紧束缚模型规模较小的同时，提高低可投影性态的插值质量。未来可在 AiiDA 工作流中实现自动检查，以检测投影度是否低于某个阈值；若低于阈值，则发出警告或自动添加更多投影子。

III. 结论

我们提出了一种基于最大局域 Wannier 函数（MLWF）的自动化方法，用于自动、稳健且可靠地构造紧束缚模型。该方法同样适用于金属、绝缘体和半导体，在所有情况下都能提供类原子轨道，这些轨道既覆盖占据态，也覆盖那些仍保持轨道特征而非类自由电子特征的空态。该方法基于能带对赝原子轨道的可投影性，以选择哪些态被原样保留、舍弃，或交由成熟的解纠缠过程处理。我们在这种基于可投影性的选择基础上，加入了额外的能量窗口，以确保费米能级或导带边缘附近的所有态都能得到良好再现；结果表明，即使选择最小的初始原子轨道集合，这种组合也能实现精确插值。由此得到的紧凑型 Wannier紧束缚模型能够提供准确的能带插值，同时保留晶体中原子轨道的图像。我们将这种方法统称为可投影性解纠缠Wannier函数（PDWF）。

Wannier化过程通过完全自动化的 AiiDA 工作流实现。我们将 PDWFs 与另一种同样完全自动化的方法 SCDM 进行了比较。通过对 200 种结构的详细研究，我们表明，PDWFs 能够带来更准确的能带插值（相对于原始能带的误差处于 meV 量级），并且比源自 SCDM 的函数更以原子为中心、局域性更强。能带插值的高精度、所获得的目标原子轨道以及较低的计算成本，使 PDWFs 成为自动化或高通量 Wannier化的理想选择。我们通过对 Materials Cloud MC3D数据库中的 21,737 个非磁性结构执行 Wannier化，展示了这一点。

IV. 方法

我们在 Quantum ESPRESSO (QE) [42, 51] 中的 pw2wannier90.x 可执行程序内实现了投影原子轨道投影；PD 和 PD+ED 方法则基于 Wannier90 代码实现 [4]。在实际实现中，计算投影原子轨道投影在计算时间和内存方面都比 SCDM 带列主元的 QR 分解（QRCP）算法更高效，因为 $A_{mn\mathbf{k}}$ 矩阵（即布洛赫波函数与投影原子轨道的内积）可以在平面波 G 矢量空间中求得，无需对大型实空间波函数矩阵进行傅里叶变换和分解。此外，鉴于 HT Wannier 化的计算开销可能很大，我们在 pw2wannier90.x 中实现了“k–池并行化策略”，与 QE 的主程序 pw.x 类似，通过将各个 k–点上几乎可直接并行的计算分配到多个处理器“池”中并行执行，从而高效利用众核架构。测试结果表明， k–池并行化显著提高了 pw2wannier90.x 的效率（基准测试见图 S10）。

密度泛函理论计算使用量子ESPRESSO进行，采用 SSSP效率库（1.1 版，PBE泛函） [46] 中的赝势及其推荐的能量截断值。高通量计算由 AiiDA基础设施 [33–35] 管理，该基础设施会向远程集群提交量子 ESPRESSO和 Wannier90 计算、解析并将结果存入数据库，同时协调所有模拟序列和工作流程。自动化的 AiiDA 工作流以开源形式托管于 GitHub [47]。工作流以晶体结构为输入，输出 Wannier 插值能带结构、实空间最大局域化瓦尼尔函数以及若干其他物理量。系统会自动检测赝势中的半芯态，并在 Wannier 化时将其排除；但在少数情况下，某些半芯态会与价态重叠，此时会对所有半芯态进行 Wannier 化，否则能带插值质量会降低，尤其是 SCDM。Wannier 计算采用规则的 k–点网格，网格点间距为 $k-0.2\ ^{\circ}\mathrm{A}^{-1}$，该设置由 Vitale 等人 [30]提出的方案选定。使用 VESTA [52]渲染最大局域Wannier函数。图表使用 Matplotlib [53]生成。

V. 数据可用性

本研究生成的所有数据均可从 Materials Cloud Archive 获取（https://doi.org/ 10.24435/materialscloud:v4-e9）。

VI. 代码可用性

本研究使用的所有代码均为开源代码；最新稳定版本可从 http://www.wannier.org/、https://www.quantum-espresso.org/、https://www.aiida.net/ 和 https://github.com/aiidateam/aiida-wannier90-workflows 下载。

为本研究对上述代码所做的修改将在 Quantum ESPRESSO（pw2wannier90.x）和 Wannier90 的后续版本中发布。

VII. 致谢

我们感谢 NCCR MARVEL（国家研究能力中心，由瑞士国家科学基金会资助，资助编号 205602）、瑞士国家科学基金会（SNSF）项目资助（资助编号 200021E 206190 “FISH4DIET”）提供的经费支持。本研究还获得了瑞士国家超级计算中心（CSCS）提供的试点访问资助，用于在 LUMI 系统的瑞士份额上开展项目，项目编号为“PILOT MC EPFL-NM 01”；同时还获得了 CSCS 提供的 CHRONOS 资助，用于在 LUMI 系统的瑞士份额上开展项目，项目编号为“REGULAR MC EPFL-NM 02”，以及 CSCS 提供的资助，项目编号为 s0178。

VIII. 作者贡献

J. Q. 实现并测试了 PDWF 方法。N. M. 提议采用可投影性阈值。G. P. 和 N. M. 负责监督本项目。所有作者均分析了结果，并参与撰写论文。

IX. 利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

[1] N. Marzari 和 D. Vanderbilt，复合能带的最大局域化广义 Wannier 函数，《物理评论B》**56**，12847（1997年）。[2] I. Souza、N. Marzari 和 D. Vanderbilt，纠缠能带的最大局域化Wannier函数，《物理评论B》**65**，035109（2001年）。[3] N. Marzari、A. A. Mostofi、J. R. Yates、I. Souza 和 D. Vanderbilt，最大局域化Wannier函数：理论与应用，现代物理评论**84**，1419（2012年）。[4] G. Pizzi、V. Vitale、R. Arita、S. Bl¨ugel、F. Freimuth、G. G´eranton、M. Gibertini、D. Gresch、C. Johnson、T. Koretsune、J. Iba˜nez-Azpiroz、H. Lee、J.-M. Lihm、D. Marchand、A. Marrazzo、Y. Mokrousov、J. I. Mustafa、Y. Nohara、Y. Nomura、L. Paulatto、S. Ponc´e、T. Pon- weiser、J. Qiao、F. Th¨ole、S. S. Tsirkin、M. Wierzbowska、N. Marzari、D. Vanderbilt、I. Souza、A. A. Mostofi 和 J. R. Yates，作为社区代码的 Wannier90：新功能与应用，《物理学杂志：凝聚态物质》**32**，165902（2020年）。[5] R. Resta 和 D. Vanderbilt，《极化理论：一种现代方法》（施普林格，2007年），第31–68页。[6] Y.-S. Lee、M. B. Nardelli 和 N. Marzari，利用最大局域化Wannier函数研究纳米结构的能带结构与量子电导：以功能化碳纳米管为例，物理评论快报**95**，076804（2005年）。[7] M. G. Lopez、D. Vanderbilt、T. Thonhauser 和 I. Souza，晶体中轨道磁化的Wannier方法计算，《物理评论B》**85**，014435（2012年）。[8] X. Wang、J. R. Yates、I. Souza 和 D. Vanderbilt，通过Wannier插值第一性原理计算反常霍尔电导率，《物理评论B》**74**，195118（2006年）。[9] J. R. Yates、X. Wang、D. Vanderbilt 和 I. Souza，通过Wannier插值得到的能谱与费米面性质，《物理评论B》**75**，195121（2007年）。[10] J. Qiao、J. Zhou、Z. Yuan 和 W. Zhao，通过Wannier插值计算本征自旋霍尔电导率，《物理评论B》**98**，214402（2018年）。[11] R. Sakuma，极大局域化过程中对称性适配瓦尼尔函数的应用，《物理评论B》**87**，235109（2013年）。[12] F. Gygi、J.-L. Fattebert 和 E. Schwegler，使用同时对角化算法计算最大局域化Wannier函数，计算物理通讯**155**，1（2003年）。[13] K. S. Thygesen、L. B. Hansen 和 K. W. Jacobsen，部分占据瓦尼尔函数，物理评论快报**94**，026405（2005年）。[14] K. S. Thygesen、L. B. Hansen 和 K. W. Jacobsen，部分占据瓦尼尔函数：构造与应用，《物理评论B》**72**，125119（2005年）。[15] A. Damle、A. Levitt 和 L. Lin，纠缠能带结构下Wannier函数的变分形式，Multiscale Model. Simul. **17**，167（2019年）。[16] R. Wang、E. A. Lazar、H. Park、A. J. Millis 和 C. A. Marianetti，选择性局域化瓦尼尔函数，《物理评论B》**90**，165125（2014年）。[17] P. F. Fontana、A. H. Larsen、T. Olsen 和 K. S. Thygesen，展宽平衡瓦尼尔函数：稳健且可自动化的轨道局域化，《物理评论B》**104**，125140（2021年）。[18]J. I. Mustafa、S. Coh、M. L. Cohen 和 S. G. Louie，《最大局域化Wannier函数的自动构造：优化投影函数方法》，《物理评论B》**92**，165134（2015年）。[19] ´E. Canc`es、A. Levitt、G. Panati 和 G. Stoltz，《最大局域化Wannier函数的稳健确定》，《物理评论B》**95**，075114（2017年）。[20] D. Gontier、A. Levitt 和 S. Siraj-dine，《通过同伦数值构造Wannier函数》，《数学物理杂志》**60**，031901（2019年）。[21] A. Damle、L. Lin 和 L. Ying，《通过密度矩阵的选定列压缩表示Kohn–Sham轨道》，《化学理论与计算杂志》**11**，1463（2015年）。[22] A. Damle 和 L. Lin，《通过纠缠解纠缠：Wannier局域化的统一方法》，《多尺度建模与模拟》**16**，1392（2018年）。[23] A. Jain、S. P. Ong、G. Hautier、W. Chen、W. D. Richards、S. Dacek、S. Cholia、D. Gunter、D. Skinner、G. Ceder 和 K. A. Persson，《评论：材料项目：加速材料创新的材料基因组方法》，《APL材料》**1**，011002（2013年）。[24] S. Curtarolo、W. Setyawan、G. L. W. Hart、M. Jahnatek、R. V. Chepulskii、R. H. Taylor、S. Wang、J. Xue、K. Yang、O. Levy、M. J. Mehl、H. T. Stokes、D. O. Demchenko 和 D. Morgan，《AFLOW：用于高通量材料发现的自动化框架》，《计算材料科学》**58**，218（2012年）。[25] J. E. Saal、S. Kirklin、M. Aykol、B. Meredig 和 C. Wolverton，《利用高通量密度泛函理论进行材料设计与发现：开放量子材料数据库（OQMD）》，《JOM》**65**，1501（2013年）。[26] 计算材料资源库，https://cmr. fysik.dtu.dk/，[在线；访问日期：2023-02-28]。[27] L. Talirz、S. Kumbhar、E. Passaro、A. V. Yakutovich、V. Granata、F. Gargiulo、M. Borelli、M. Uhrin、S. P. Huber、S. Zoupanos、C. S. Adorf、C. W. Andersen、O. Sch¨utt、C. A. Pignedoli、D. Passerone、J. VandeVon- dele、T. C. Schulthess、B. Smit、G. Pizzi 和 N. Marzari，《Materials Cloud：开放计算科学平台》，《科学数据》**7**，299（2020年）。[28] C. Draxl 和 M. Scheffler，《NOMAD：大数据驱动材料科学的FAIR理念》，《MRS公报》**43**，676（2018年）。[29] D. Gresch、Q. Wu、G. W. Winkler、R. H¨auselmann、M. Troyer 和 A. A. Soluyanov，《从第一性原理计算自动构造对称化Wannier类紧束缚模型》，《物理评论材料》**2**，103805（2018年）。[30] V. Vitale、G. Pizzi、A. Marrazzo、J. R. Yates、N. Marzari 和 A. A. Mostofi，《自动化高通量Wannier化》，《npj计算材料》**6**，66（2020年）。[31] K. F. Garrity 和 K. Choudhary，《利用高通量密度泛函理论构建Wannier紧束缚哈密顿量数据库》，《科学数据》**8**，106（2021年）。[32] L. A. Agapito、S. Ismail-Beigi、S. Curtarolo、M. Fornari 和 M. B. Nardelli，《从第一性原理计算获得精确的紧束缚哈密顿量矩阵：最小基组》，《物理评论B》**93**，035104（2016年）。

[33] G. Pizzi、A. Cepellotti、R. Sabatini、N. Marzari 和 B. Kozinsky，《AiiDA：用于计算科学的自动化交互式基础设施和数据库》，《计算材料科学》**111**，218（2016年）。[34] S. P. Huber、S. Zoupanos、M. Uhrin、L. Talirz、L. Kahle、R. H¨auselmann、D. Gresch、T. M¨uller、A. V. Yakutovich、C. W. Andersen、F. F. Ramirez、C. S. Adorf、F. Gargiulo、S. Kumbhar、E. Passaro、C. Johnston、A. Merkys、A. Ce- pellotti、N. Mounet、N. Marzari、B. Kozinsky 和 G. Pizzi，《AiiDA 1.0：用于自动化可复现工作流和数据溯源的可扩展计算基础设施》，《科学数据》**7**，300（2020年）。[35] M. Uhrin、S. P. Huber、J. Yu、N. Marzari 和 G. Pizzi，《AiiDA中的工作流：为稳健且模块化的计算工作流构建高通量事件驱动引擎》，《计算材料科学》**187**，110086（2021年）。[36]Materials Cloud三维晶体数据库（MC3D），https://www.materialscloud.org/discover/mc3d/dashboard/ptable，[在线；访问日期：2023-02-28]。[37] P.-O. L¨owdin，《与在分子与晶体理论中使用原子波函数相关的非正交问题》，《化学物理杂志》**18**，365（1950年）。[38] E. Prodan 和 W. Kohn，《电子物质的近视性》，《美国国家科学院院刊》**102**，11635（2005年）。[39] M. Benzi、P. Boito 和 N. Razouk，《谱投影算符的衰减性质及其在电子结构中的应用》，《SIAM评论》**55**，3（2013年）。[40] A. Damle、L. Lin 和 L. Ying，《SCDM-k：通过密度矩阵的选定列获得固体中的局域化轨道》，《计算物理学杂志》**334**，1（2017年）。[41] R. Mahajan、I. Timrov、N. Marzari 和 A. Kashyap，《位点间哈伯德相互作用在 $\beta-MnO_2$中的重要性：一项第一性原理密度泛函理论+U+V研究》，《物理评论材料》**5**，104402（2021年）。[42] P. Giannozzi、O. Baseggio、P. Bonf`a、D. Brunato、R. Car、I. Carnimeo、C. Cavazzoni、S. de Gironcoli、P. Delugas、F. F. Ruffino、A. Ferretti、N. Marzari、I. Timrov、A. Urru 和 S. Baroni，《Quantum ESPRESSO迈向百亿亿次级计算》，《化学物理杂志》**152**，154105（2020年）。[43] T. Ozaki，《用于大规模电子结构的变分优化原子轨道》，《物理评论B》**67**，155108 (2003年). [44] T. Ozaki and H. Kino, 从 H 到 Kr 的数值原子基组轨道，《物理评论B》**69**, 195113 (2004). [45] S. N. Alan Oppenheim, Alan Willsky, *Signals and Systems* 1997 957 (普伦蒂斯·霍尔,) p. . [46] G. Prandini, A. Marrazzo, I. E. Castelli, N. Mounet, and N. Marzari, 固态赝势计算中的精度与效率, npj Comput. Mater. **4**, 72 (2018年).[47] aiida-wannier90-workflows：一个使用 AiiDA 和 Wannier90 代码计算 Wannier函数的高级自动化工作流程集合，https://github.com/ aiidateam/aiida-wannier90-workflows，[在线；访问于 2023-02-28]. [48] C. Brouder, G. Panati, M. Calandra, C. Mourougane, and N. Marzari, 绝缘体中Wannier函数的指数局域化, 物理评论快报**98**, 046402 (2007年). [49] G. Panati and A. Pisante, 布洛赫丛、Marzari-Vanderbilt泛函与最大局域化Wannier函数, 数学物理通讯**322**, 835 (2013年). [50] S. Ponc´e, F. Macheda, E. R. Margine, N. Marzari, N. Bonini, and F. Giustino, 半导体中霍尔迁移率与漂移迁移率的第一性原理预测, 物理评论研究**3**, 043022 (2021年). [51] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococ- cioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentz- covitch, QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《物理学杂志：凝聚态物质》**21**, 395502 (2009). [52] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3：用于晶体、体积和形貌数据三维可视化，《应用晶体学杂志》**44**, 1272 (2011). [53] J. D. Hunter, Matplotlib：一个二维图形环境，《计算机科学与工程》**9**, 90 (2007年).