arXiv:2304.03528v2 [physics.comp-ph] 3 Aug 2023

适用于简单金属和硅的截断非局域动能密度泛函

Liang Sun, [1] Yuanbo Li, [1] 和 Mohan Chen[1,2,*1] *HEDPS, CAPT, School of Physics and College of Engineering,Peking University, Beijing 100871, P. R. China*[2] *AI for Science Institute, Beijing 100080, P. R. China*(日期：2023年8月4日)

在无轨道密度泛函理论（OFDFT）框架下，采用准确的动能密度泛函（KEDF）来描述非相互作用动能颇具挑战。我们提出了一种新型非局域动能密度泛函，其具有实空间截断截止，并满足均匀电子气极限；据此设计了适用于简单金属和硅的动能密度泛函。通过最小化残差函数得到这些新型动能密度泛函；该函数包含若干代表性系统的总能量和电荷密度与科恩-沈密度泛函理论计算结果之间的差异。通过系统地测试新型动能密度泛函的不同截断值，我们发现，截断值对金属铝和半导体硅体系性质的确定起着关键作用。我们得出结论，具有足够长截断范围的新型动能密度泛函在某些方面甚至优于一些具有代表性的非局域动能密度泛函，这为优化无轨道密度泛函理论中的动能密度泛函、提高计算精度带来了新的思路。

PACS编号：71.15.Mb, 71.20.Mq

I. 引言

科恩-沈密度泛函理论（KSDFT）是应用最广泛的从头算方法之一。[1,2] 然而，由于传统的 KSDFT 方法引入了正交单电子轨道，求解科恩-沈方程的计算复杂度通常随原子数 N 按 $O(N^3)$ 增长，这不利于大规模计算或长时间分子动力学模拟。轨道自由密度泛函理论（OFDFT）[3,4] 是提高 DFT 效率的另一种选择，它通过动能密度泛函（KEDF）计算非相互作用电子动能 T_s，而非使用单电子科恩-沈轨道。OFDFT 已成功应用于多种科学问题，例如合金、[4–8] 液态金属、[9] 量子点、[10,11] 以及温稠密物质。[12,13]

最近，含时无轨道密度泛函理论已被提出，用于研究温稠密物质中电子的阻止本领、纳米棒中的局域表面等离激元共振，以及金属与半导体团簇的光学光谱。由于电子动能（T_s）的大小与凝聚态物质和分子体系中的总能量相当，含时无轨道密度泛函理论的准确性对动能密度泛函的近似形式十分敏感。就此而言，在含时无轨道密度泛函理论框架内提出一种准确且高效的动能密度泛函，数十年来一直是该领域面临的挑战性课题。

在过去几十年中，人们持续致力于动能密度泛函的开发。因此，提出了各种形式的动能密度泛函。动能密度泛函的一个典型类别包括局域和半局域成分，这些成分可以高效地进行评估。例如，Constantin等人证明了在构建动能密度泛函时采用电荷密度的拉普拉斯算子的重要性，并提出了一系列新的半局域动能密度泛函[18,19]。Luo 等人将 LKT 动能密度泛函[20] 至有限温度[21] 并将其应用于温稠密氢。[13] 下一类动能密度泛函是非局域形式，这表明每个实空间点处的动能密度取决于非局域电荷密度。对于凝聚态物质系统，非局域动能密度泛函通常比半局域动能密度泛函更精确，例如用于金属的Wang-Teter（野生型）[22]、Smargiassi-Madden（SM）[23], 和 Wang-Govind-Carter（WGC）[24] 动能密度泛函，以及用于半导体的Huang-Carter（HC）动能密度泛函[25] 。尽管大多数动能密度泛函都是基于Lindhard响应函数构建的，但通过施加更多限制条件或使用更多参数，还引入了另一类动能密度泛函。例如，增强型冯·魏茨泽克¨WGC动能密度泛函[26] 、基于带隙均匀电子气模型的KGAP动能密度泛函[27] 、采用泛函积分形式的动能密度泛函[28,29]。特别是，修订后的HC动能密度泛函[30]被提出，以实现对半导体表面的更高精度。

尽管大多数非局域动能密度泛函都采用非局域动能核，但动能核的长程和短程部分如何影响动能密度泛函的精度，这一根本而重要的问题仍不明确。对此，采用选定实空间截断的截断动能密度泛函核（截断核，TKK）或可为这一问题提供更多信息。近期，有研究提出了一种截断野生型（WT）核[31] ，以便利用轨道自由密度泛函理论（OFDFT）高效计算 1,024,000 个锂（Li）原子。该截断 WT 核由八个球贝塞尔函数组成，能够为锂系统给出合理的结果。值得注意的是，球贝塞尔函数已被用作密度泛函理论计算中的局域基组。[32–35] 类似地，Kumar 等人提出了一种非局域动能密度泛函，其动能核由六个高斯函数组成，并发现其在一系列一维

系统中表现有所改善。[36] 对此，研究已证明，在 OFDFT 框架内构造精度足够的截断核是可行的；然而，一个尚待解决的重要问题是，揭示动能密度泛函的长程和短程部分对所选目标系统的影响。

[{"id":0,"output":"在本工作中，我们构建了两组 TKK：一组用于金属（标记为 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{\lambda_c}$，其中 λ_c 为实空间截断值），另一组用于半导体（标记为 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{\lambda_c}$），因为金属和半导体的 KEDFs 渐近行为不同。[25] 具体而言，作为寻找适用于金属和半导体的最优 KEDF 的第一步，我们分别选取 Al 和 Si 来验证这两组 TKKs。对于每一组，若干 TKK 由一组球贝塞尔函数表示，并采用不同的半径截断值生成[31] 。球贝塞尔函数的系数通过模拟退火方法进行优化。[37,38] 我们系统地测试了这些核在各种 Al 和 Si 系统中的表现。总体而言，随着截断值增大，TKKs 的精度提高。特别是，我们发现，在 TKK 中考虑原子与其最近邻以及次近邻原子之间的相互作用至关重要；否则，Al 的层错能和表面能，以及 Si 的空位形成能和表面能在定性上都是不正确的。此外，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 核在 Li 和 Mg 体系统中表现良好，说明其具有可迁移性。TKKs 的计算效率与 WT 和 WGC 动能密度泛函相近，并且高于 HC 动能密度泛函。"}]

本文其余部分安排如下。第二节介绍优化截断 WT 核的方法。第三节列出 KSDFT 和轨道自由密度泛函理论计算的数值细节。第四节分析新型 KEDF 核的性能并讨论结果。最后，第五节给出结论。

II. 方法

A. 动能密度泛函核

WT 动能密度泛函[22] 由 Lindhard 响应函数推导而来，其形式为

$$T_{\mathrm{WT}}[\rho(\mathbf{r})] = C_{\mathrm{TF}} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \frac{1}{8}\int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + C_{\mathrm{TF}} \iint \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho^{\beta}(\mathbf{r}')\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}', \tag{1}$$

其中 $C_{\mathrm{TF}} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$。参数 α 和 β通常设为 $5/6$。第一项是 Thomas-Fermi（TF）动能密度泛函，[39], 它是对均匀电子气严格成立的局域泛函。第二项是半局域 von Weizs¨acker（vW）动能密度泛函，[40] 它是 T_s的严格下界。最后一项是由 Lindhard响应函数导出的非局域形式的动能密度泛函函数，其中 $W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 是非局域动能密度泛函核。此外，该核可以在倒易空间中解析地写为[22,24]

$$W(\eta) = \frac{5G(\eta)}{9\alpha\beta\rho_0^{\alpha+\beta-5/3}}, \tag{2}$$

其中

$$G(\eta) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta}\ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right|\right)^{-1} - 3\eta^2 - 1. \tag{3}$$

这里，$\eta = \frac{k}{2k_{\mathrm{F}}}$ 是无量纲倒易空间矢量，而 $k_{\mathrm{F}} = (3\pi^2\rho_0)^{1/3}$ 是费米波矢，其中 ρ_0为平均电荷密度。截断动能核表示为球贝塞尔函数的线性组合，其形式为

$$W_{\mathrm{T}}(\lambda) = \begin{cases} \sum_i c_i j_l(q_i\lambda) & \lambda < \lambda_c \\ 0 & \lambda \geq \lambda_c, \end{cases} \tag{4}$$

其中 $j_l(q_i\lambda)$为球贝塞尔函数， c_i 为系数。参数 q_i 满足 $j_l(q_i\lambda_c) = 0$。此处实空间截断为 $\lambda_c = 2k_{\mathrm{F}}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$。 l 参数设为 0，这与参考文献 31 中相同。

B. 残差函数

为获得更准确的 KEDF核，我们提议针对一组精选的代表性系统，优化式 4 中球贝塞尔函数的系数。为此，我们将残差函数定义为

$$R = |\Delta E_{\mathrm{tot}}| + \mu|\Delta E_{\mathrm{H}}| + \nu|J| + \xi|G|, \tag{5}$$

其中， μ、 ν和 ξ 是系数。这里，第一项表示使用轨道自由密度泛函理论和 KSDFT 方法计算得到的目标系统的绝对总能量差，公式如下

$$|\Delta E_{\mathrm{tot}}| = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \left|E^{\mathrm{OF}}_{\mathrm{tot},j} - E^{\mathrm{KS}}_{\mathrm{tot},j}\right|/n_j, \tag{6}$$

其中， $E^{\mathrm{OF}}_{\mathrm{tot},\,j}$ 和 $E^{\mathrm{KS}}_{\mathrm{tot},\,j}$ 分别是采用截断动能核的轨道自由密度泛函理论和 KSDFT 方法计算得到的第 j 个系统的总能量。 N 是选定的参考体系数量， n_j 是第 j 个系统中的原子数。

为了最小化电荷密度差，我们添加第二项，以最小化Hartree能量项的绝对能量差异，其形式为

$$|\Delta E_{\mathrm{H}}| = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \left|E^{\mathrm{OF}}_{\mathrm{H},j} - E^{\mathrm{KS}}_{\mathrm{H},j}\right|/n_j, \tag{7}$$

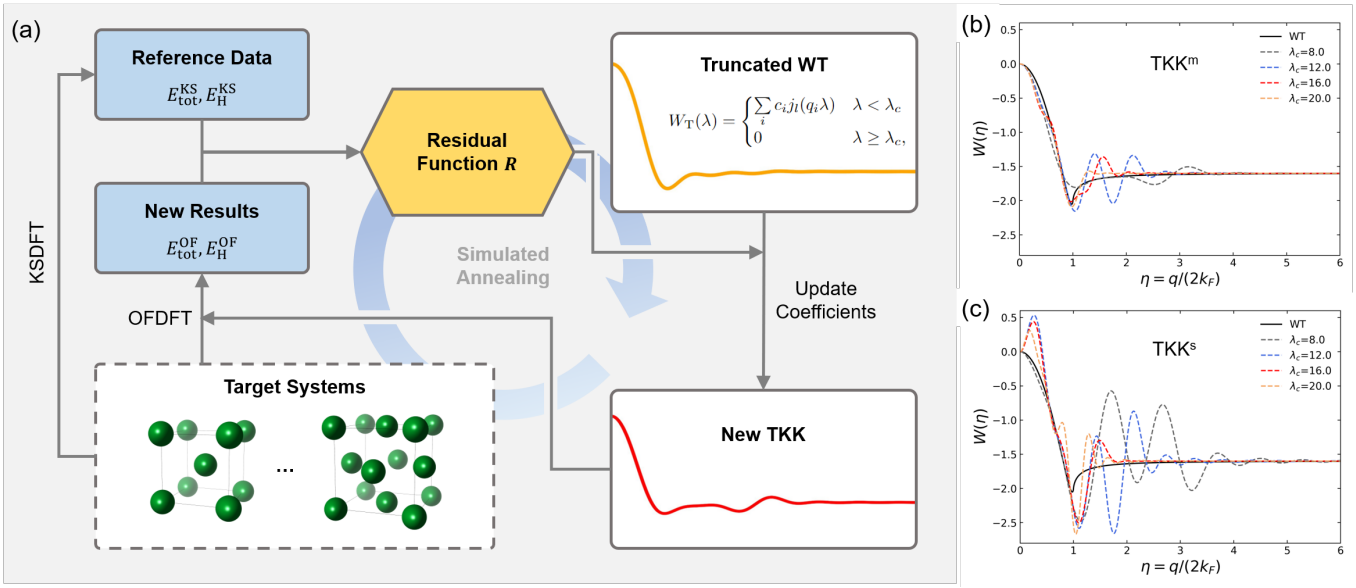


图 1：（a）在轨道自由密度泛函理论框架下，采用模拟退火方法优化截断动能密度泛函（TKK）的流程。（b）金属体系在倒易空间中拟合得到的 TKK（标记为 TKK$^{\rm m}$），目标体系为铝体系。图中绘出了王-泰特（WT）动能密度泛函核以供比较。实空间截断 λ_c 取值范围为 8 至 20。（c）半导体体系在倒易空间中拟合得到的 TKK（标记为 TKK$^{\rm s}$），目标体系为硅体系。

其中$E_{{\rm H},j}^{\rm OF}$ 和 $E_{{\rm H},j}^{\rm KS}$ 分别表示轨道自由密度泛函理论和 KSDFT 计算中的哈特里能量；两个哈特里能量均可由$\frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ 计算得到，其中 $\rho(\mathbf{r})$ 为电荷密度。

事实上，在均匀电子气中，电子密度保持恒定，TF 模型能够精确描述电子的动能。在这种情况下，非局域项应当消失，TKK 动能密度泛函应等同于 TF 模型。这意味着非局域 TKK 项的积分应为零。为此，我们对第三项J 施加约束，以满足均匀电子气极限，具体可写为

$$J = \sum_{i=1}^{N_i} c_i \int_0^{\lambda_c} \lambda^2 j_0(q_i\lambda)\,{\rm d}\lambda. \tag{8}$$

术语 J 是实空间中截断核的积分，其中N_i 为球贝塞尔函数的数量。对于使残差函数最小化的截断核， J 项应为零，以满足上述约束。

最后，加入第四项 G 作为惩罚项，以减小截断动能核的振荡，其形式为

$$G = \sum_{i=1}^{N_i} c_i \int_0^{\eta_c} \eta^4 \widehat{F}[j_0(q_i\lambda)]\,{\rm d}\eta. \tag{9}$$

这里， $\widehat{F}$ 表示傅里叶变换。添加最后一项是因为我们发现，所得的截断核在实空间中呈现振荡行为。通常，通过优化倒易空间中函数的形状，可以有效减弱这种振荡行为。因此，我们将核函数在倒易空间中的傅里叶变换乘以一个 η^4 项，以减弱振荡，尤其是在无量纲倒易空间矢量 η 较大时。实际操作中，我们将球贝塞尔函数的数量设为 $N_i = 8$，并将方程 5 中其余参数，即 μ、 ν和 ξ，分别设为 3、 $1/10$和 $1/20$，使上述四项对残差的贡献比例相近。

C. 模拟退火方法

如图 1(a) 所示，我们采用模拟退火方法最小化式 5 中定义的残差函数 R。工作流程包含三个步骤。首先，进行 KSDFT 计算，以获得所选目标系统的总能量 $E_{\rm tot}^{\rm KS}$ 和 Hartree 能量 $E_{\rm H}^{\rm KS}$，作为参考数据。其次，从截断的 WT 核开始，更新球贝塞尔函数的系数$\{c_i\}$，以获得新的截断核 $W_{\rm T}$（λ）。然后，我们使用这个新的截断核对目标系统进行 OFDFT 计算，得到残差函数 R 以及残差变化量ΔR。第三，我们使用 Metropolis 算法更新系数 $\{c_i\}$，也就是说，如果 $\Delta R \leq 0$，则接受先前更新的系数；或者，如果 $\Delta R > 0$，则以概率 $p = e^{-\Delta R/T}$ 接受更新后的系数，其中 T 是 the

人工温度，并在优化过程中逐渐降低。

请注意，我们分别为金属和半导体优化两种类型的 TKK：$\mathrm{TKK^m}$ （图 1(b)）和 $\mathrm{TKK^s}$ （图 1(c)）。目标系统的选择如下。对于目标金属体系，我们选取块体 Al 的面心立方（fcc）、体心立方（bcc）、简单立方（sc）和六方密堆积（hcp）晶体结构。此外，还考虑 Al 的面心立方 (111)、(100) 和 (110) 表面。我们还采用面心立方铝的三种不同超胞（$1\times1\times1$、$2\times1\times1$ 和 $2\times2\times2$ 超胞），每个超胞均含有一个空位，用于拟合空位形成能。另一方面，对于半导体体系的目标系统，我们选取块体硅的立方金刚石（CD）和 β-锡晶体结构。此外，目标系统还包括金刚石硅的 (100) 表面，以及两个含有一个空位的不同金刚石硅超胞（$1\times1\times1$ 和 $2\times1\times1$ 超胞）。

在优化 TKK 时，我们施加了一个约束，以确保 TKK 的流体动力学极限（$\eta = 0$）固定为零，与传统的 WT KEDF 核 $W(\eta)$ 相同。[31] 使用 Metropolis 算法对 10 个温度进行优化；对于 $\mathrm{TKK^m}$s 和 $\mathrm{TKK^s}$s 动能密度泛函，每个温度分别执行 2,100 步和 1,400 步。

III. 数值细节

我们使用 PROFESS 3.0[41] 和 ABACUS 2.1.0[42] 软件包进行 OFDFT 和 KSDFT 计算。上述系统在 OFDFT 和 KSDFT 计算中所使用的平面波能量截断，以及 KSDFT 中的 Monkhorst-Pack k 点采样[43]，均列于表 S1。在 OFDFT 和 KSDFT 计算中，均使用局域密度近似（LDA）[44] 和体相导出的局域赝势（BLPS）[45]。具体而言，在金属体系的 KSDFT 计算中使用高斯展宽法，展宽宽度为 0.1 电子伏特。为计算基态体相性质，我们首先优化晶体结构，直至应力张量各元素低于 5×10^{-7} Hartree/Bohr^3,，随后将晶胞从 $0.99a_0$ 压缩并扩展至 $1.01a_0$，其中 a_0 为平衡晶格常数。得到能量-体积曲线后，通过拟合 Murnaghan 状态方程[46] 计算体积模量 B。为评估 B的误差，我们选取面心立方和六方密堆积铝结构的两组不同数据，并采用基于 BLPS 和局域密度近似泛函的 KSDFT。首先，晶格常数范围选为 $0.990a_0$ 至 $1.010a_0$，计算得到的面心立方铝和六方密堆积铝的体积模量分别为 84 和 81 吉帕。其次，我们将晶格常数范围改为 $0.995a_0$ 至 $1.005a_0$，得到的面心立方铝和六方密堆积铝的体积模量分别为 83 和 81 吉帕。两组数据接近，这表明我们估算体积模量的方法具有较高的准确性。

我们将 TKK 结果与采用传统动能密度泛函进行 OFDFT 计算所得的结果进行比较。具体而言，对于涉及铝、锂和镁的系统，采用野生型和 WGC 动能密度泛函；对于硅体系，采用野生型、WGC 和 HC 动能密度泛函。对于铝、锂和镁金属，我们在 WGC 动能密度泛函中设置 $\alpha=\frac{5+\sqrt{5}}{6}$，$\beta=\frac{5-\sqrt{5}}{6}$和 $\gamma=2.7$，这些参数是文献 24 所提出的 WGC 动能密度泛函的优化参数。此外，对于硅体系，我们选择$\alpha=\frac{5+\sqrt{5}}{6}$，$\beta=\frac{5-\sqrt{5}}{6}$和 $\gamma=4.2$，这些参数对于半导体而言是最优的，正如文献 47 所建议的那样。对于硅，选择 HC 动能密度泛函，其参数为 $\beta = 0.65$，$\lambda = 0.01$（对应金刚石结构）以及$\beta = 0.65$，$\lambda = 0.0055$（对应 β-锡结构），这些参数对于相应体系而言是最优的。[25] 在所有 OFDFT 计算中，我们将平均电荷密度 ρ_0 设为整个晶胞上的平均电荷密度。

面心立方铝 (111)、(100) 和 (110) 表面分别采用 5、5 和 7 层原子进行测试，[24] 而硅 CD(100) 表面则采用 9 层原子进行建模。[25]此外，上述各薄膜的每一层均包含一个原子，晶格矢量固定为平衡体相晶格矢量，同时真空层设置为大于 10 ˚A。表面能 σ 定义为

$$\sigma = \frac{E_{\mathrm{slab}} - NE_0}{2A}, \tag{10}$$

其中，E_{slab} 为薄膜的总能量，E_0 为体相面心立方铝或金刚石硅的每原子基态能量，N 为薄膜中的原子数，A 为薄膜的横向面积。

面心立方铝（金刚石硅）的空位构型通过从超晶胞中移除一个原子构建而成；该超晶胞由 n 个面心立方铝（硅 CD）立方晶胞以 $n_1\times n_2\times n_3$ 方式组合而成，并具有 $n = n_1n_2n_3$。随后，空位形成能 E_{vf} 通过下式计算：[48]

$$E_{\mathrm{vf}} = E\left(N-1,\,1,\,\frac{N-1}{N}\Omega\right) - \frac{N-1}{N}E(N,\,0,\,\Omega), \tag{11}$$

其中，$E(N, m, \Omega)$ 是晶胞的总能量。参数 Ω、N 和 m 分别表示体积、原子数和缺陷数。

性质 x 的平均绝对相对误差（MARE）定义为

$$\mathrm{MARE} = \frac{1}{N}\sum_i^N \left|\frac{x_i^{\mathrm{OF}} - x_i^{\mathrm{KS}}}{x_i^{\mathrm{KS}}}\right|. \tag{12}$$

这里，N 是数据点的数量，x_i^{OF} 和 x_i^{KS} 分别由轨道自由密度泛函理论（OFDFT）和 KSDFT 得到。

层错能的计算采用与 Bernstein 和 Tadmor 的工作[49]相同的设置。更多信息（例如计算得到的层错能）见补充信息中的图 S1。

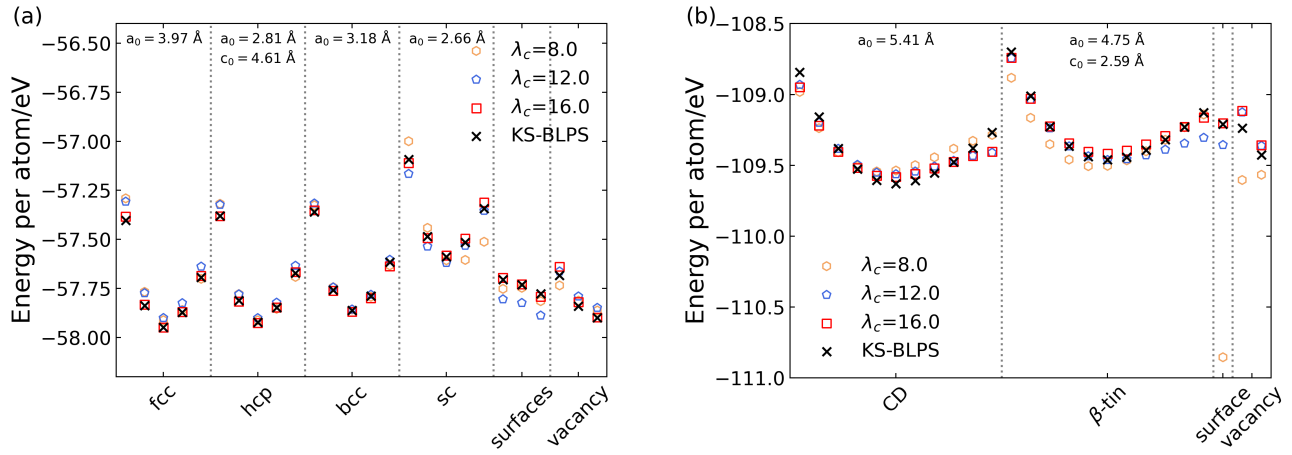


图 2：使用 KS-BLPS 和 OFDFT 方法计算得到的目标体系总能量（单位：电子伏特/原子）。在 OFDFT 计算中，选择截断分别为 $\lambda_c = 8$、12 和 16 的三种不同 TKK 核。图（a）展示了金属体系，包括 Al 的面心立方、六方密堆积、体心立方和简单立方晶体结构；这些结构在平衡晶格常数 a_0 的基础上进行压缩和膨胀，其范围从 $0.9a_0$ 到 $1.1a_0$，并为每种结构选取五个点。此外，还选取了 Al 的面心立方表面（依次为 (110)、(100) 和 (111) 表面），以及空位构型（依次为 $1 \times 1 \times 1$、$2 \times 1 \times 1$ 和 $2 \times 2 \times 2$ 超胞）。对于图（b）所示的半导体体系，我们选取了 Si 的立方金刚石（CD）和 β-锡固相（将晶胞从 $0.9a_0$ 压缩和膨胀至 $1.1a_0$，从而为每种构型获得十一个点）、CD (100) 表面，以及 CD 空位构型（依次为 $1 \times 1 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 1$ 超胞）。

表 I：面心立方铝、六方密堆积铝、金刚石结构硅和 β-锡硅中的实空间距离（r_1 and r_2）与实空间截断（λ_1=$2k_F r_1$and λ_2=$2k_F r_2$）之间的对应关系

晶体 l 体系。此处 r_1 （r_2) d示意了 he d 原子与其最近邻（次近邻）之间的距离，而 $k_F = (3\pi^2\rho_0 A^{1/3})$ （ ˚A）是费米矢量，其中 ρ_0 为平均电荷密度。

	ρ_0 （˚A^{-3})	k_F （˚A^{-1})	r_1 （˚A)	r_2 (˚A)	λ_1	λ_2
面心立方铝	0.192	1.785	2.807	3.970	10.020	14.171
六方密堆积铝	0.191	1.782	2.808	4.586	10.006	16.341
金刚石硅	0.202	1.815	2.342	3.824	8.502	13.883
β-锡 硅	0.274	2.010	2.462	2.591	9.894	10.412

IV. 结果与讨论

我们针对金属和半导体体系生成具有不同截断值的 TKK，即 λ_c =8.0, 12.0,16.0, 20.0；图 3 展示了不同截断值下的初始残差函数 R_0 （绿色条形）和最终残差函数 $R_{\min}$ （蓝色条形）。我们发现，最终残差 $R_{\min}$ 明显小于初始残差 R_0，这表明优化方案是有效的。值得注意的是，随着 λ_c 增大，残差先减小，随后略有增加。这可能是因为引入了长程部分，从而提高了 TKK 的精度。然而，随着 λ_c增大，两个 TKK 的拟合能力趋于饱和。

此外，鉴于参数 $\lambda = 2k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$是无量纲的，应注意，同一实空间截断值 λ_c 在费米矢量 k_F 取不同值时，可能对应不同的实空间距离。为阐明这一点，我们在表 I 中列出了实空间距离与截断值 λ 之间的对应关系。值得注意的是，在分析铝和硅体系的行为时，必须考虑原子之间最远至次近邻的相互作用。这是因为这些相互作用会对系统的整体性质产生显著影响。具体而言，当 λ_c 小于 16时，TKK 仅考虑六方密堆积铝中的最近邻原子；而当λ_c 大于 16时，则考虑最远至次近邻的原子。总之，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 和 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$考虑了最远至次近邻的相互作用，而其他 $\lambda_c < 16$ TKK则不包括这些相互作用。

A. 简单金属

表 II 列出了采用 KSDFT 和 OFDFT 中使用的各种动能密度泛函计算得到的 Al 的面心立方、六方密堆积、体心立方和简单立方晶体结构的体相性质。体相性质包括体积模量、平衡体积和总能量。与实验数据相比，我们发现，使用 BLPS 的 KSDFT 方法对面心立方铝给出的体积模量略大、平衡体积略小，但结果仍属合理。在

表 II：Al 的面心立方、六方密堆积、体心立方和简单立方晶体结构的体相性质，即体积模量（B 以吉帕为单位）、平衡体积（V_0 以 $\mathring{A}^3$/原子为单位），以及给定系统的能量（E_0 以电子伏特/原子为单位）。选取面心立方铝的能量（E_0）作为总能量，而其他能量项则设为面心立方铝与其他结构之间的能量差异。通过比较 OFDFT 和 KS-BLPS 的结果，得到按公式 12 定义的平均绝对相对误差（MARE）。KSDFT 和 OFDFT 计算均采用体相导出赝势（BLPS）。对于 OFDFT 计算，我们使用 WT 动能密度泛函以及针对不同截断值 λ_c 的金属 TKK（标记为 $\mathrm{TKK}^m_{\lambda_c}$）。部分 KS-BLPS 和 WGC 动能密度泛函数据取自参考文献 45。列出面心立方铝的体积模量和平衡体积实验数据以供比较。

		fcc	hcp	bcc	sc	MARE
B (吉帕)	KS-BLPS（此工作）	84	81	77	66	-
	KS-BLPS[45]	84	81	76	64	-
	WGC[45]	81	80	75	62	3.11%
	WT	85	83	77	65	1.72%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$	87	85	76	69	3.99%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{12}$	89	88	81	68	5.88%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{8}$	80	80	75	47	9.01%
	Exp.[50]	76.2				
V_0 ($\mathring{A}^3$)	KS-BLPS（本工作）	15.644	15.741	16.084	18.797	-
	KS-BLPS[45]	15.623	15.767	16.063	18.825	-
	WGC[45]	15.632	15.764	15.887	19.223	0.93%
	WT	15.821	15.928	16.223	18.774	0.83%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$	15.646	15.712	16.117	18.568	0.41%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{12}$	15.729	15.777	16.107	18.507	0.61%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{8}$	16.005	15.997	16.192	20.130	2.92%
	实验[51]	16.363				
E_0 (电子伏特)	KS-BLPS（这个工作）	−57.949	0.027	0.087	0.361	-
	KS-BLPS[45]	−57.955	0.038	0.087	0.362	-
	WGC[45]	−57.941	0.018	0.079	0.354	0.00%
	WT	−57.934	0.020	0.078	0.335	0.02%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$	−57.949	0.021	0.080	0.366	0.01%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{12}$	−57.900	0.000	0.043	0.280	0.05%
	$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{8}$	−57.914	0.000	0.057	0.293	0.04%

此外，KSDFT和 OFDFT（WGC 和 WT动能密度泛函）计算对铝的四种相给出了相似的体相性质，包括预测面心立方结构是四种固相结构中最稳定的固相。

值得一提的是，WT、WGC 和 KS-BLPS 计算得到的六方密堆积结构与面心立方结构之间的能量差异分别仅为 0.020、0.018 和 0.027 eV/atom。值得注意的是，在轨道自由密度泛函理论中，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{\lambda_c}$ 对固态铝各相体相性质的预测精度会随无量纲半径截断值 λ_c而变化。总体而言，随着 λ_c 从 8 增至 16，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{\lambda_c}$ 的精度会提高，并接近 WT/WGC 动能密度泛函的精度。有趣的是，我们注意到，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{8}$、$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{12}$和 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 得到的六方密堆积结构与面心立方结构之间的能量差异分别为 0.000、0.000 和 0.021 eV/atom。结果表明，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{\lambda_c}$ 在 $\lambda_c = 8$ 或 12 时，预测的面心立方结构与六方密堆积结构具有相同的能量。此外，我们注意到，这种微小的

采用局域密度近似泛函的 KSDFT-BLPS 和采用 PBE 泛函的 KSDFT-BLPS 预测的面心立方与六方密堆积铝结构之间的能量差异十分接近，分别为 0.027 和 0.025 eV/atom。

如表 I 所述，结果表明，$\lambda_c = 8$或 12的相对短程 TKK（仅涉及最近邻）无法区分铝的面心立方结构和六方密堆积结构之间细微的能量差异。其原因在于，这两种结构具有相似的局部结构，均由紧密堆积的原子平面构成，并且具有相同的 0.74原子堆积因子和相同的12配位数。值得注意的是，我们强调，带有$\lambda_c = 16$的$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函涉及次近邻，对六方密堆积结构和面心立方结构之间的能量差异给出了令人满意的0.021电子伏特/原子数值。此外，由$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函获得的铝的四种结构的体积模量和平衡体积，与KS-BLPS 数据的符合程度优于由 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{8}$和 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{12}$获得的结果。

表III：各种Li和Mg固相的OFDFT和KSDFT结果，包括体积模量（B 以吉帕计）、平衡体积（V_0 以 $\mathring{A}^3$ 每个原子计）以及总能量（E_0 以电子伏特每个原子计）。最后一列为平均绝对相对误差（%）。给出了体心立方Li 和六方密堆积Mg的平衡总能量，而其他结构则显示能量差异。Mg 的所有 KSDFT 和 WGC 动能密度泛函结果均取自文献 45。

Li		bcc	fcc	sc	CD	MARE
B (吉帕)	KS-BLPS	17	17	17	12	-
	WGC	17	17	17	12	0.15
	WT	17	17	17	12	0.15
	TKK^m_{16}	17	18	17	12	0.70
V_0 ($\mathring{A}^3$)	KS-BLPS	18.767	18.693	19.441	21.929	-
	WGC	18.810	18.728	19.528	21.956	0.25
	WT	18.796	18.714	19.495	21.980	0.19
	TKK^m_{16}	18.699	18.628	19.474	21.989	0.29
E_0 (电子伏特)	KS-BLPS	−7.599	−0.0004	0.139	0.538	-
	WGC	−7.595	−0.002	0.140	0.535	0.04
	WT	−7.595	−0.002	0.140	0.536	0.04
	TKK^m_{16}	−7.599	−0.003	0.145	0.543	0.05
Mg		hcp	fcc	bcc	sc	MARE
B （吉帕）	KS-BLPS[45]	38	38	37	29	-
	WGC[45]	36	36	36	28	4.15
	WT	37	36	36	29	2.54
	TKK^m_{16}	37	37	36	29	2.02
V_0 ($\mathring{A}^3$)	KS-BLPS[45]	21.176	21.363	21.393	24.929	-
	WGC[45]	21.616	21.465	21.534	25.036	0.91
	WT	21.358	21.533	21.590	25.006	0.72
	TKK^m_{16}	21.246	21.312	21.384	24.933	0.16
E_0 (电子伏特)	KS-BLPS[45]	−24.678	0.011	0.033	0.370	-
	WGC[45]	−24.651	0.006	0.024	0.351	0.08
	WT	−24.654	0.010	0.032	0.352	0.08
	TKK^m_{16}	−24.652	0.007	0.027	0.337	0.08

这可以通过比较平均绝对相对误差看出。

为验证 TKK 的可迁移性，我们采用轨道自由密度泛函理论计算了面心立方铝的层错能。这些层错能是金属的重要力学性质，结果如图 4 所示。值得注意的是，大多数轨道自由密度泛函理论计算得到的层错能均低于 KSDFT。特别是，截断半径较小的 TKK 动能密度泛函（8 和 12）得到的内禀层错能 γ_{isf} 和外禀层错能 γ_{esf} 均接近于零，结果有误。这可以解释为它们无法区分六方密堆积和面心立方晶体结构，因为面心立方铝中靠近层错面的原子呈六方密堆积排列。有趣的是，当 TKK 的截断范围增至次近邻时，我们发现 TKK^m_{16} 动能密度泛函得到的层错能较为合理，甚至优于野生型和 WGC 动能密度泛函的结果。由于 TKK^m_{16} 函数的实空间截断范围大于 TKK^m_8 和 TKK^m_{12} 函数，我们由此得出结论：TKK 函数实空间形式中的长程部分，对于区分铝的面心立方和六方密堆积结构之间的能量差异至关重要，而这也是获得合理层错能的关键。

如表 IV 所列，铝面心立方 (100)、(110)和 (111) 表面的表面能均采用 BLPS 通过轨道自由密度泛函理论和 KSDFT 计算得到。我们发现，与 KSDFT 数据相比，WT 动能密度泛函显著高估了表面能。具体而言，KSDFT 预测铝的 (111)、(100) 和 (110) 面心立方表面的表面能分别为 1010、1104 和 1212 $\mathrm{mJ/m^2}$ ；WT 动能密度泛函预测的表面能分别为 1808、1971 和 1996 $\mathrm{mJ/m^2}$ 。此外，WGC 动能密度泛函显著改善了结果，预测面心立方 (111)、(100) 和 (110) 表面的表面能分别为 1176、1373 和 1378 $\mathrm{mJ/m^2}$ 。对于具有不同截断值的 TKK，TKK^m_8 和 TKK^m_{12} 动能密度泛函预测的面心立方铝表面能显著低于 KSDFT 数据，这可能是因为这两种动能核的短程特征不适合描述电子的动能。值得注意的是，TKK^m_{16} 动能密度泛函不仅预测的面心立方铝表面能接近 KSDFT 结果，而且还给出了面心立方铝三个表面的正确能量排序。

表 IV 列出了铝的空位形成能。首先，WT 动能密度泛函得到的结果显著高于 KSDFT 数据。例如，WT 和 KS-BLPS 计算得到的 $2\times2\times2$ 晶胞空位形成能分别为 1.447 和 0.794 电子伏特。WGC 动能密度泛函能够改善这一情况。

表 IV：面心立方铝和金刚石硅的表面能（σ，单位为 mJ/m^2）和空位形成能（E_{vf}，单位为电子伏特）。铝和硅的 BLPS 同时用于 KSDFT 和 OFDFT 计算。

Al	系统	KS-BLPS	WGC	WT	截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$	截断核$^{\mathrm{m}}_{12}$	截断核$^{\mathrm{m}}_{8}$
σ	铝 面心立方 (111)	1010[a]	1176	1808	919	81	584
	铝 面心立方 (100)	1104[a]	1373	1971	1117	394	848
	铝 面心立方 (110)	1212[a]	1378	1996	1276	485	813
E_{vf}[b]	铝 $1\times1\times1$	0.796	0.706	1.237	0.931	0.725	0.574
	铝 $2\times1\times1$	0.757	0.740	1.347	0.905	0.786	0.751
	铝 $2\times2\times1$	0.747	0.809	1.407	0.769	0.794	0.799
	铝 $2\times2\times2$	0.794	0.874	1.447	0.592	0.763	0.791
Si	系统	KS-BLPS	HC	WT	截断核$^{\mathrm{s}}_{16}$	截断核$^{\mathrm{s}}_{12}$	截断核$^{\mathrm{s}}_{8}$
σ	硅 CD (100)	2062	2548	−7824	2228	1307	−6172
E_{vf}[c]	硅 $1\times1\times1$	2.735	2.651	−0.572	3.277	3.081	−0.552
	硅 $2\times1\times1$	3.026	2.313	−0.453	3.367	3.024	−0.551
	硅 $2\times2\times2$	3.240	1.445	−0.346	3.583	3.143	−0.575

[a]参考文献 45。[b]实验值为 0.66 电子伏特。
[52] [c] 实验值为 3.6 电子伏特。[53,54]

将该值提高至 0.874 电子伏特，更接近 KSDFT。其次，我们发现，三种 TKK^{m} KEDFs 对空位形成能的计算精度均高于 WT 动能密度泛函。其中，TKK$^{\mathrm{m}}_{12}$KEDF 在所研究的所有系统尺寸下表现最佳。补充信息（SI）中的图 S2(a) 展示了空位形成能随系统尺寸变化的收敛行为。我们发现，与 TKK$^{\mathrm{m}}_{16}$ KEDF 相比，TKK$^{\mathrm{m}}_{12}$ 和 TKK$^{\mathrm{m}}_{8}$ KEDFs 在预测大型系统中的空位形成能时精度更高，这可能是因为目标系统中缺少足够大的含空位超胞。

图 5(a) 和 (c) 分别展示了 KSDFT 和 OFDFT 计算得到的块体面心立方铝及其 (100) 表面的电子密度；我们选择块体铝的 (010) 表面来绘制电子密度剖面。对于块体铝，OFDFT 与 KSDFT 计算所得的电子密度差以及相应的平均绝对相对误差显示在图 5(b) 中。我们观察到，WGC、WT 和 TKK$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函能够重现 KSDFT 得到的基态电荷密度，其平均绝对相对误差均在 0.001 量级（依次为 0.0018、0.0045 和 0.0040）。另一方面，在处理铝面心立方 (100) 表面时，我们发现真空中的电子密度较小，可能会对公式 12 中定义的平均绝对相对误差产生较大贡献。因此，我们没有计算铝薄层中选定真空区域长度（5.2 $^{\circ}$A）对应的平均绝对相对误差贡献。铝面心立方 (100) 表面对应的平均绝对相对误差分别为 WGC 的 0.17、WT 的 0.35 和 TKK$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函的 0.25。我们发现，面心立方 (100) 表面的平均绝对相对误差仍比铝面心立方块体系统大两个数量级。这一现象可以解释为：这些动能密度泛函基于 Lindhard响应函数，适用于描述电子密度分布类似于均匀电子气的铝块体系统的情况。然而，将其用于铝表面时，表面附近的电子密度会迅速变化，并显著偏离均匀电子气，从而导致较大的平均绝对相对误差。尽管如此，我们发现，与 WGC 和 WT 动能密度泛函相比，TKK$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函的精度相近，这表明 TKK$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函能够准确描述金属体系的电子结构。

为了评估截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函的可迁移性，我们对 Li 和 Mg 的各种固相进行了体相性质计算。计算结果与 WGC、WT 动能密度泛函以及 KSDFT 得到的结果进行了比较，结果列于表 III。由于 Li 和 Mg 是简单金属，其中的电子近似为自由电子气，因此基于 Lindhard 理论的动能密度泛函（如 WGC 和 WT 动能密度泛函）适用于这两种金属。正如预期，WGC 和 WT 动能密度泛函计算得到的能量平均绝对相对误差在 Li 和 Mg 系统中均约为 0.01。特别是，截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函得到的结果接近 KSDFT 的结果，其平均绝对相对误差也与 WGC 和 WT 动能密度泛函的结果相当。值得注意的是，截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$动能密度泛函能够再现不同构型之间的微小能量差异，例如面心立方和六方密堆积 Mg 结构之间 0.007 电子伏特/原子的能量差异，这与 KSDFT 得到的 0.011 电子伏特/原子接近。总体而言，这些发现凸显了截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函对简单金属具有出色的可迁移性。此外，截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函对镁铝合金也表现出良好的可迁移性，详情请参阅补充信息。

使用轨道自由密度泛函理论研究过渡金属将非常有趣。然而，只有少数研究尝试处理过渡金属，且仍存在两项挑战。首先，轨道自由密度泛函理论框架很难处理局域化的 d 电子，因此需要新的方法。例如，电子密度

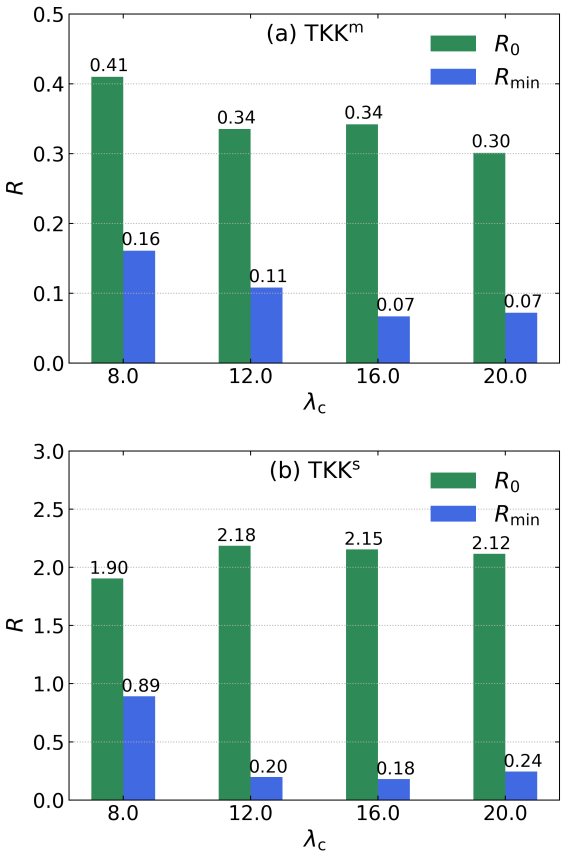


图3：使用模拟退火方法优化截断动能密度泛函核（TKK）前后，目标系统的残差值（公式5中的R_0 和 $R_{\min}$ ）。对于（a）金属体系和（b）半导体体系，优化后的截断核分别标记为$\mathrm{TKK^m}$ 和$\mathrm{TKK^s}$ 。TKK的无量纲径向截断为 λ_c。 R_0 和 $R_{\min}$ 分别为优化前的原始残差和优化后的最小残差。

有人提出了分解方法来研究Cu 和Ag。[55] 此外，有人提出了依赖角动量的轨道自由密度泛函理论来研究Ti。[56,57] 其次，经过充分测试的适用于过渡金属的局域赝势仍然是必需的。

B. 硅

表V 列出了通过 KSDFT 和采用各种动能密度泛函的 OFDFT 获得的金刚石结构和 β- 锡晶体结构硅的体相性质，其中金刚石硅是一种典型的半导体。对于金刚石硅的体积模量，KS-BLPS 计算得出的数值约为 99 吉帕，与98.0 吉帕的实验数据高度一致。同时，KS-BLPS预测平衡体积为 19.774$^{\circ}\mathrm{A}^3$/原子，比实验值小 1.19%。

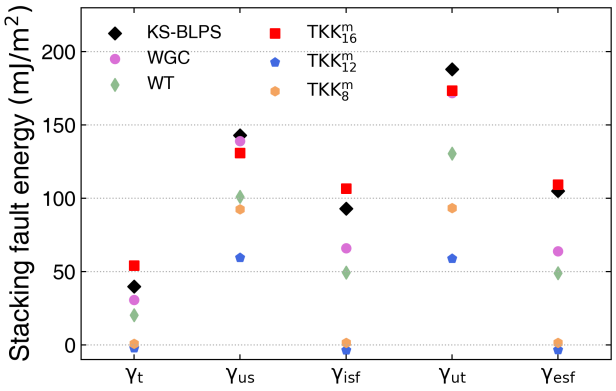


图 4：KS-BLPS[45] 和轨道自由密度泛函理论计算所得的铝层错能（单位：$\mathrm{mJ/m^2}$）。面心立方铝的层错能包括孪晶能γ_{t}、不稳定层错能 γ_{us}、本征层错能 γ_{isf}、不稳定孪晶能γ_{ut}和外禀层错能 γ_{esf}。上述五种层错能的定义和说明见参考文献 49。

数值为20.013 $^{\circ}\mathrm{A}^3$/原子。根据这些数据，我们得出结论，KS-BLPS结果是合理的。

对于 OFDFT 计算，由于 WT 动能密度泛函是为类自由电子系统设计的，因此 WT 动能密度泛函无法准确计算金刚石硅结构的体相性质并不令人意外。因此，表 V 中未列出 WT 的结果。为此，我们采用了更复杂的 WGC 动能密度泛函；与 98.0 吉帕的实验值相比，它给出的体积模量明显较小，仅为 54 吉帕。更糟的是，WGC 得到的平衡体积为 21.504$^{\circ}\mathrm{A}^3$/原子，比实验值大 7.45%。此外，我们还列出了引自参考文献 25 的 HC 动能密度泛函结果。HC 动能密度泛函是为半导体设计的，在所测试的金刚石硅性质方面，表现显著优于 WGC 动能密度泛函。遗憾的是，与 WGC 相比，HC 动能密度泛函对 β-锡结构给出的体积模量和平衡体积结果更差。

值得注意的是，HC动能密度泛函得到的金刚石结构与 β-锡硅之间的能量差异（0.170 电子伏特/原子）接近 KS-BLPS 的结果（0.168 电子伏特/原子），而 WGC 动能密度泛函给出的能量差异要小得多，仅为 0.016 电子伏特/原子。通过采用截断值从 8 增至 16 的 $\mathrm{TKK^s}$s，我们观察到金刚石结构与 β-锡硅之间的能量差异从 0.035 变为 0.165 电子伏特/原子，接近 KSDFT 的结果（0.168 电子伏特/原子）。尽管 $\mathrm{TKK^s_{16}}$ 动能密度泛函对金刚石硅给出的体积模量（78 吉帕）不如 HC 动能密度泛函（97 吉帕），但对于 β-锡硅，其表现（110 吉帕）优于 HC（83 吉帕）。此外，$\mathrm{TKK^s_{16}}$ 动能密度泛函和 HC 动能密度泛函给出的 β-锡硅结构平衡体积分别为 14.482 和 15.662 $^{\circ}\mathrm{A}^3$/原子；

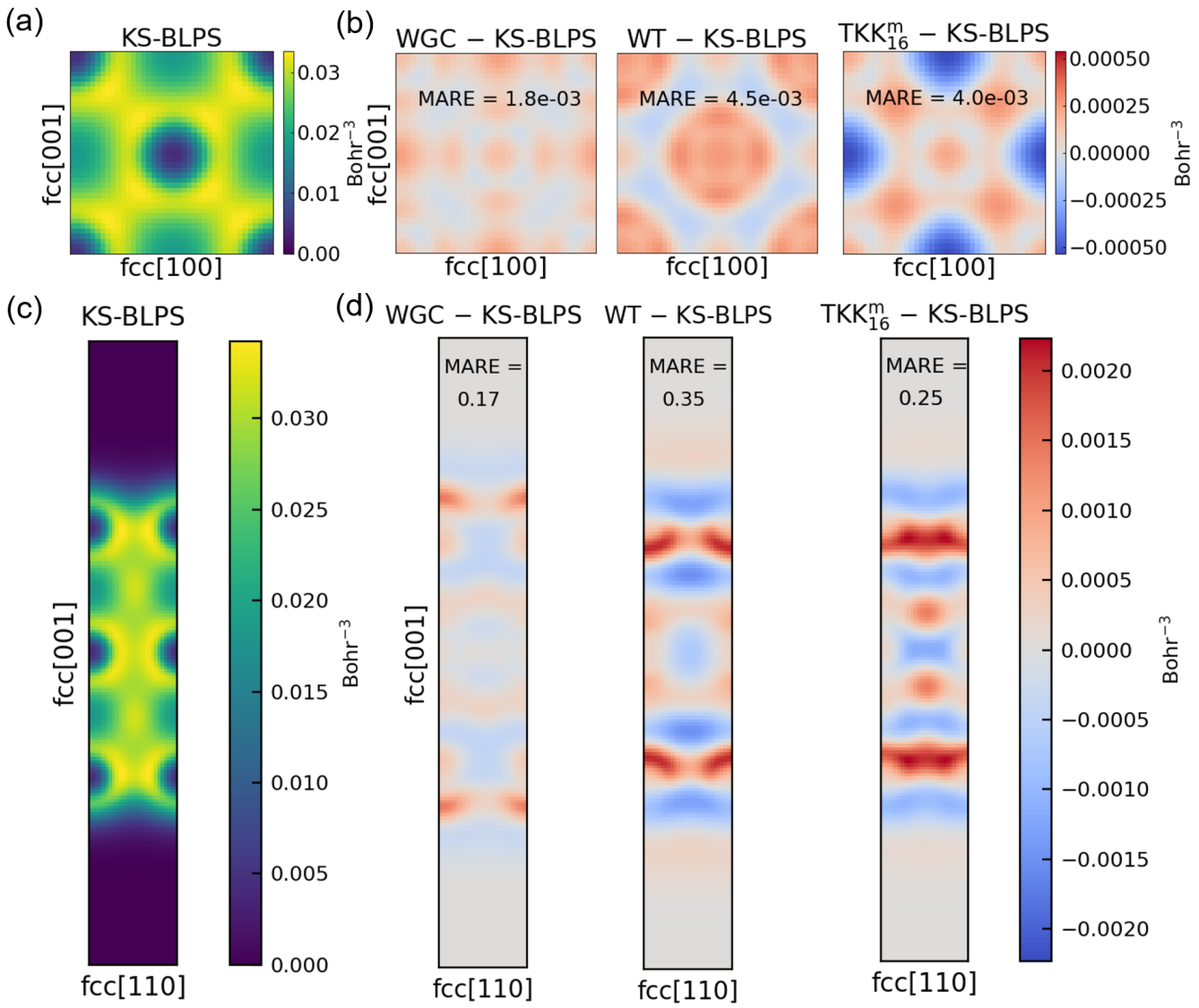


图 5：（a）通过 KS-BLPS 计算获得的体相面心立方铝内部（010）晶体表面的电子密度剖面。（b）通过轨道自由密度泛函理论与 KSDFT 计算得到的面心立方铝（010）晶体表面之间的电子密度差。（c）铝面心立方（100）表面纵向截面上的电子密度剖面，即面心立方（$1\bar{1}0$）表面。结果通过 KSDFT 计算获得。补充信息 SI 中的图 S3(a) 展示了薄片构型。（d）轨道自由密度泛函理论与 KSDFT 计算得到的铝面心立方（100）表面之间的电子密度差。我们进行 KSDFT 计算，以获得上述计算中使用的平衡构型。在轨道自由密度泛函理论中采用 HC、WT 和 TKK^{s}_{16}动能密度泛函。图中所示密度差的平均绝对相对误差（如公式 12 所定义）根据体相面心立方铝和铝面心立方（100）表面晶胞中的全部电子密度计算得到。

前者明显更接近本研究 KS-BLPS 计算得到的 14.621 $^{\circ}$ A^3/原子。对于本研究提出的新型动能密度泛函，我们发现，三种 $TKK^{s}_{\lambda_c}$s 的表现均优于 WGC动能密度泛函，这一点从它们在体积模量、平衡体积和总能量这三项性质上的平均绝对相对误差均显著更小可以看出。这表明，与 HC 动能密度泛函相比，TKK^{s}_{16} 动能密度泛函在描述硅的两个相时实现了更好的平衡，而 TKK 的长程部分发挥了在决定非局域动能密度泛函的准确性方面起着至关重要的作用。

Si 的表面能和空位形成能列于表 IV。由于硅体系比铝体系拥有更局域化的电子，且相应的表面涉及真空的存在，因此 Lindhard 型动能密度泛函无法为硅的表面或空位给出合理结果并不令人意外，正如先前的研究所表明的那样。例如，我们使用 WGC 时遇到了收敛问题。

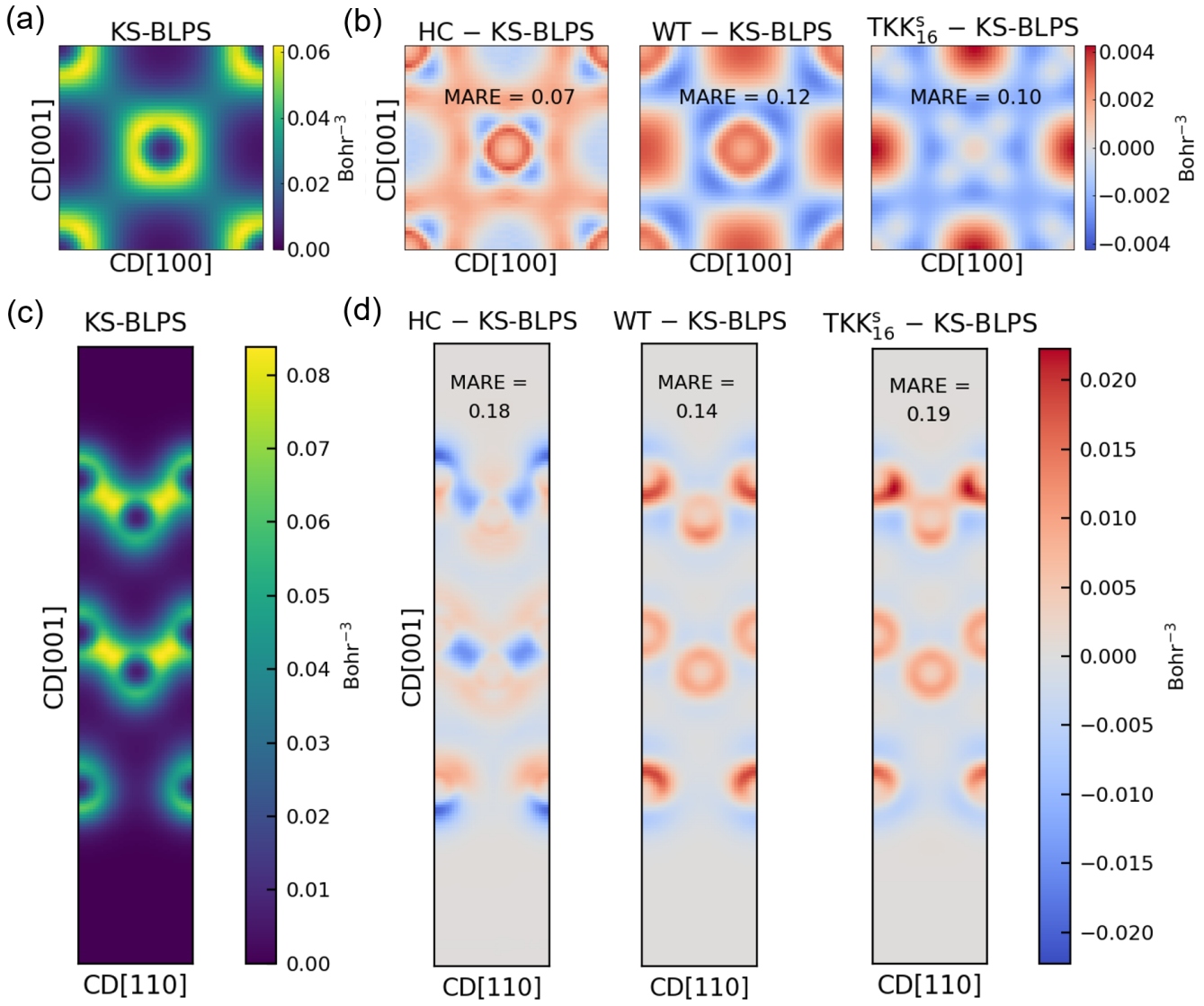


图 6：(a) KSDFT 得到的体相金刚石硅内部 (010) 晶体表面的电子密度剖面。(b) 轨道自由密度泛函理论与 KSDFT 计算得到的金刚石硅 (010) 晶体表面的电子密度差。(c) KSDFT 计算得到的硅 CD (100) 表面纵向截面上的电子密度，即 CD $(1\bar{1}0)$ 表面的电子密度。薄片构型见补充信息中的图 S3(b)。(d) 轨道自由密度泛函理论与 KSDFT 计算得到的硅 CD (100) 表面的电子密度差。所有计算均在 KSDFT 得到的平衡构型下进行。轨道自由密度泛函理论计算使用 HC、野生型和截断核$^{s}_{16}$ 动能密度泛函。图中给出了根据公式 12 定义的密度差平均绝对相对误差。体相金刚石硅和硅 CD (100) 表面的平均绝对相对误差均根据晶胞内的全部电子密度计算。

处理金刚石硅的表面和空位时使用的动能密度泛函。更糟的是，我们发现，野生型和截断核$^{s}_{8}$动能密度泛函预测的表面能和空位形成能为负值，与 KSDFT 数据相比，这些值在定性上是错误的。有趣的是，截断核$^{s}_{16}$ 动能密度泛函得到的数值与 KS-BLPS 方法的结果接近。具体而言，截断核$^{s}_{16}$ （KS-BLPS）预测金刚石硅（100）表面能以及金刚石硅相中（在一个 $2\times2\times2$ 晶胞内）的空位形成能分别为 2228（2062）毫焦耳/米^2 和 3.583（3.240）电子伏特，分别地。TKK$^{s}_{16}$ 动能密度泛函的表现显著优于HC动能密度泛函，后者预测的空位形成能为1.445电子伏特。此外，TKK$^{s}_{12}$ 也得到了合理的3.143电子伏特空位形成能，但表面能较低，为1307mJ/m^2。因此，我们得出结论：对于硅的表面能和空位形成能，TKK$^{s}_{16}$ 的表现优于WT、WGC和HC动能密度泛函。我们在SI的图S2中绘制了空位能随系统尺寸变化的收敛趋势。我们注意到，在系统

表V：立方金刚石（金刚石结构，CD）和 β-锡晶体结构的硅的体相性质，即体积模量（B，单位为吉帕）、平衡体积（V_0，单位为 $\mathrm{\AA}^3$/原子）以及给定系统的能量（E_0，单位为电子伏特/原子），以及可获得的实验数据。按照公式 ??中的定义，通过比较轨道自由密度泛函理论与 KS-BLPS 结果得出平均绝对相对误差。

我们将 E_0 设为金刚石结构的总能量，而 β-锡的值则设为相对于金刚石硅总能量的能量差异。KSDFT 和轨道自由密度泛函理论计算均采用体相导出赝势（BLPS）。对于轨道自由密度泛函理论计算，我们使用 WGC 和 HC 动能密度泛函，以及用于半导体、具有不同截断值 λ_c 的 TKK（标记为 $\mathrm{TKK}^s_{\lambda_c}$）。

		CD	β-锡	MARE
B （吉帕）	KS-BLPS（本研究）	99	123	-
	KS-BLPS（参考文献 45）	98	122	-
	HC（参考文献 25）	97	83	17.18%
	WGC	54	140	29.40%
	TKK^s_{16}	78	110	15.86%
	TKK^s_{12}	74	87	27.25%
	TKK^s_{8}	93	132	6.45%
	实验值（参考文献 58）	98.0		
V_0 ($\mathrm{\AA}^3$)	KS-BLPS（本工作）	19.774	14.621	-
	KS-BLPS（参考文献 45）	19.777	14.663	-
	HC（参考文献 25）	19.962	15.662	4.04%
	WGC	21.504	14.406	5.11%
	TKK^s_{16}	19.470	14.482	1.24%
	TKK^s_{12}	19.540	14.860	1.41%
	TKK^s_{8}	18.974	14.133	3.69%
	实验（参考文献58）	20.013		
E_0 (电子伏特)	KS-BLPS（本工作）	-109.629	0.168	-
	KS-BLPS（参考文献 45）	-109.629	0.166	-
	HC (参考文献 25)	-109.624	0.170	0.01%
	WGC	-109.332	0.016	0.2%
	TKK^s_{16}	-109.583	0.165	0.04%
	TKK^s_{12}	-109.562	0.100	0.03%
	TKK^s_{8}	-109.545	0.035	0.06%

对于包含一百多个原子的体系，通过 TKK^s_{16} 动能密度泛函获得的结果与通过 KSDFT 获得的结果几乎无法区分。这些结果再次证明了 TKK^s_{16}动能密度泛函的出色性能。

我们进一步比较了通过 OFDFT 和 KSDFT 计算得到的体相金刚石硅及其 (100) 表面的电子密度差，如图 6 所示。请注意，我们选取体相硅构型的 (010) 晶体表面来表示体相硅的电子密度差。体相硅和硅的 $(1\bar{1}0)$ 表面的代表性电子密度剖面分别如图 6(a) 和 (c) 所示。如图 6(b) 所示，通过 HC、WT 和 TKK^s_{16} 动能密度泛函得到的体相金刚石硅电子密度平均绝对相对误差分别为 0.07、0.12 和 0.10。这些结果比体相面心立方铝中的结果大两个数量级，表明与金属相比，半导体的电子结构更难以用动能密度泛函描述。图 6(d) 展示了硅 CD (100) 表面纵向截面上的电子密度差，以及相应的平均绝对相对误差。如前所述，真空中的电子密度较小，可能会对公式 12 中定义的平均绝对相对误差产生较大贡献，因此我们确实。未计算 Si 薄膜中选定真空长度（6.0 $\mathrm{\AA}$）对平均绝对相对误差的贡献。因此，我们发现HC、WT和 TKK^s_{16}动能密度泛函得到的平均绝对相对误差分别为 0.18、0.14和0.16。我们注意到，表面系统和体相系统的平均绝对相对误差处于相同数量级。Si CD(100) 表面的平均绝对相对误差略大于体相金刚石硅的平均绝对相对误差。这可以解释为，大多数动能密度泛函不适合描述由电子形成的硅共价键。从图6(d)中，我们还观察到 WT 和 TKK^s_{16} 动能密度泛函具有相似的电子密度差模式。未来，可以测试revHC动能密度泛函[30] 并考察其在上述测试中的表现。尽管WT动能密度泛函给出了更好的电子密度，但它定性地错误预测了表面能和空位形成能，如表IV所列。在这三个动能密度泛函中，HC和 TKK^s_{16} 动能密度泛函都能够以与 KSDFT 相近的精度同时捕捉能量和电子密度。

五、结论

在本工作中，我们构建了两组具有不同截断值的TKK，用于金属和半导体体系，这是寻找适用于金属和半导体的最优动能密度泛函的第一步。我们进一步比较了这些核的性能，以验证实空间截断如何影响铝和硅体系的性质。我们系统地研究了铝和硅的体相结构和表面结构的若干性质。

一般而言，TKK的准确性会随着截断范围的增大而提高。然而，我们发现，具有短程动能核的 TKK 动能密度泛函（$\lambda_c = 8,\ 12$）会对 Al 系统给出不合理的层错能、表面能和空位形成能。有趣的是，当 TKK的实空间截断大于一个原子与其次近邻原子之间的距离时，TKK 能够准确表征这些性质，其表现甚至优于 WT 动能密度泛函。

总之，考虑原子与其次近邻原子之间的相互作用，对于非局域动能密度泛函区分体相结构的能量排序至关重要，例如铝的面心立方和六方密堆积固相，以及硅的金刚石结构和 β-锡固相。此外，这也有助于准确预测铝和硅体系的表面能与点空位。

我们发现，本研究提出的 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 和 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 核函数在上述所有测试中都给出了合理的结果。此外，在某些方面，这些核函数甚至优于 WT、WGC 和 HC 动能密度泛函。例如，对于铝的面心立方结构，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{m}}_{16}$ 得出的层错能比 WGC 和 WT 动能密度泛函更准确。在处理面心立方铝的表面能和空位形成能时，该核函数优于 WT 动能密度泛函。另一方面，对于金刚石硅结构，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 核函数得出的空位形成能优于 HC 动能密度泛函。它在预测体相铝和硅体系的电子密度，以及铝面心立方 (100) 表面和硅金刚石结构 (100) 表面的电子密度方面，也展现出合理的准确性。

尽管新提出的截断核具有上述优势，我们也在以下三个方面遇到了问题。首先，为金属设计的截断核^{m}并不适用于诸如硅的半导体体系。另一方面，截断核^{s}（为半导体设计）对于铝等金属体系而言并不准确。这可能归因于半导体和金属的动能密度泛函具有不同的渐近行为[25], ，我们认为机器学习是为金属和半导体实现通用动能密度泛函的潜在工具。其次，与金属中观察到的差异相比，轨道自由密度泛函理论和KSDFT获得的半导体电子密度之间的差异要大得多。特别是对于硅的金刚石结构相，提出一个能够达到与KSDFT相同精度的截断动能密度泛函核仍然具有挑战性。未来，测试更多硅的固相将会很有意义。第三，正如预期的那样，与体系统相比，这些差异在表面系统中往往要大得多。然而，我们注意到，WGC、HC、WT和TKK 动能密度泛函都存在上述问题。

采用 TKK 核的力计算已实现，我们发现当前的 TKK 动能密度泛函可用于弛豫体相结构，甚至进行分子动力学模拟。然而，使用 TKK 动能密度泛函弛豫得到的表面结构仍与 KSDFT 结果存在偏差。原因之一是残差函数中未包含力，我们期待在未来的工作中测试几何弛豫和分子动力学功能。

总之，我们对采用非局域动能密度泛函表征简单金属和硅体系的可行性进行了研究，这加深了我们对动能密度泛函形式及其精度的理解。此外，这也为设计新型动能密度泛函带来了新的启示。未来研究分子、绝缘体和过渡金属等其他体系时，需要克服两项挑战。首先，生成可迁移局域赝势。[45, 59–61] 其次，需要开发能够应用于多种体系的更通用的动能密度泛函。

致谢

L.S.、Y.L. 和 M.C. 的工作得到了中国国家自然科学基金委员会资助，项目编号为 12074007 和 12122401。数值模拟在 CAPT 高性能计算平台和深势科技支持的 Bohrium 平台上完成。

* 电子邮箱：mohanchen@pku.edu.cn
[1] P. Hohenberg 和 W. Kohn，《物理评论》**136**，864B（1964）。[2] W. Kohn 和 L. J. Sham，《物理评论》**140**，1133A（1965）。[3] Y. A. Wang和 E. A. Carter，《凝聚相化学理论方法》第117页（2002）。[4] W. C. Witt、G. Beatriz、J. M.Dieterich 和 E. A. Carter，《材料研究杂志》**33**，777（2018）。[5] I. Shin 和 E. A. Carter，《材料学报》**64**，198（2014）。[6] H. L.Zhuang、M. Chen 和 E. A. Carter，《建模与模拟》。《材料科学与工程》**25**，075002（2017）。[7] H. L.Zhuang、M. Chen 和 E. A. Carter，《物理评论材料》**2**，073603（2018）。[8] W.C. Witt、B. W. Shires、C. W. Tan、W.J.Jankowski 和 C. J. Pickard，《物理化学杂志A》**125**，1650（2021）。[9] M. Chen、L. Hung、C.Huang、J. Xia 和 E. A. Carter，《分子物理学》**111**，3448（2013）。[10] W. Mi 和 M. Pavanello，《物理评论B辑》**100**，041105（2019）。[11] Q.Xu、J. Lv、Y. Wang 和 Y. Ma，《物理评论B辑》**101**，

045110 (2020)。[12] Q. Liu、D. Lu 和 M. Chen，《物理学杂志：凝聚态物质》32，144002 (2020)。[13] D. Kang、K. Luo、K. Runge 和 S. Trickey，《极端条件下的物质与辐射》5，064403 (2020)。[14] Y. Ding、A. J. White、S. Hu、O. Certik 和 L. A. Collins，《物理评论快报》121，145001 (2018)。[15] A. J. White、O. Certik、Y. Ding、S. Hu 和 L. A. Collins，《物理评论B辑》98，144302 (2018)。[16] H. Xiang、Z. Wang、L. Xu、X. Zhang 和 G. Lu，《物理化学杂志C辑》124，945 (2019)。[17] K. Jiang、X. Shao、M. Pavanello 等，《物理评论B辑》104，235110 2021( )。[18] L. A. Constantin、E. Fabiano 和 F. Della Sala，《物理化学快报》9，4385 (2018)。[19] L. A. Constantin、E. Fabiano 和 F. Della Sala，《化学理论与计算杂志》15，3044 (2019)。[20] K. Luo、V. V. Karasiev 和 S. Trickey，《物理评论B辑》98，041111 2018( )。[21] K. Luo、V. V. Karasiev 和 S. Trickey，《物理评论B辑》101，075116 2020( )。[22] L.-W. Wang 和 M. P. Teter，《物理评论B辑》45，13196 (1992)。[23] E. Smargiassi 和 P. A. Madden，《物理评论B辑》49，5220 (1994)。[24] Y. A. Wang、N. Govind 和 E. A. Carter，《物理评论B辑》60，16350 (1999)。[25] C. Huang 和 E. A. Carter，《物理评论B辑》81，045206 (2010)。[26] I. Shin 和 E. A. Carter，《化学物理学杂志》140，18A531 (2014)。[27] L. A. Constantin、E. Fabiano 和 F. Della Sala，《物理评论B辑》97，205137 (2018)。[28] W. Mi、A. Genova 和 M. Pavanello，《化学物理学杂志》148，184107 2018( )。[29] Q. Xu、Y. Wang 和 Y. Ma，《物理评论B辑》100，205132 (2019)。[30] X. Shao、W. Mi 和 M. Pavanello，《物理评论B辑》104，045118 2021( )。[31] M. Chen、X.-W. Jiang、H. Zhuang、L.-W. Wang 和 E. A. Carter，《化学理论与计算杂志》12，2950 (2016)。[32] P. D. Haynes 和 M. C. Payne，《计算物理通讯》102，17 (1997)。[33] M. Chen、G. Guo 和 L. He，《物理学杂志：凝聚态物质》22，445501 (2010)。[34] M. Chen、G. Guo 和 L. He，《物理学杂志：凝聚态物质》23，325501 (2011)。[35] P. Li、X. Liu、M. Chen、P. Lin、X. Ren、L. Lin、C. Yang 和 L. He，《计算材料科学》112，503 (2016)。[36] S. Kumar、B. Sadigh、S. Zhu、P. Suryanarayana、S. Hamel，

B. Gallagher, V. Bulatov, J. Klepeis, and A. Samanta，《化学物理学杂志》156, 024107 (2022). [37] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller，《化学物理学杂志》21, 1087 (1953). [38] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr, and M. P. Vecchi, Science 220, 671 (1983). [39] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 5 (1927). [40] C. v. Weizs¨acker, Zeitschrift f¨ur Physik 96, 431 (1935). [41] M. Chen, J. Xia, C. Huang, J. M. Dieterich, L. Hung, I. Shin, and E. A. Carter，《计算物理通讯》190, 228 2015( ). [42] P. Li, X. Liu, M. Chen, P. Lin, X. Ren, L. Lin, C. Yang, and L. He，《计算材料科学》112, 503 (2016). [43] H. J. Monkhorst and J. D. Pack，《物理评论B辑》13, 5188 (1976). [44] J. P. Perdew and A. Zunger，《物理评论B辑》23, 5048 (1981). [45] C. Huang and E. A. Carter, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 7109 2008( ). [46] F. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244 (1944). [47] G. S. Ho, V. L. Lign`eres, and E. A. Carter，《计算物理通讯》179, 839 (2008). [48] M. Gillan，《物理学杂志：凝聚态物质》1, 689 (1989). [49] N. Bernstein and E. Tadmor，《物理评论B辑》69, 094116 (2004). [50] J. Tallon and A. Wolfenden, J. Phys. Chem. Solids 40, 831 (1979). [51] M. Straumanis and C. Woodward, Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography 27, 549 (1971). [52] W. Triftsh¨auser，《物理评论B辑》12, 4634 (1975). [53] G. Watkins and J. Corbett，《物理评论》134, A1359 (1964). [54] S. Dannefaer, P. Mascher, and D. Kerr，《物理评论快报》56, 2195 (1986). [55] C. Huang and E. A. Carter，《物理评论B辑》85, 045126 (2012). [56] Y. Ke, F. Libisch, J. Xia, L.-W. Wang, and E. A. Carter，《物理评论快报》111, 066402 (2013). [57] Y. Ke, F. Libisch, J. Xia, and E. A. Carter，《物理评论B辑》89, 155112 (2014). [58] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data* (Springer Science & Business Media, 2006). [59] B. Zhou, Y. A. Wang, and E. A. Carter，《物理评论B辑》69, 125109 2004( ). [60] F. Legrain and S. Manzhos, Chem. Phys. Lett. 622, 99 (2015). [61] B. G. Del Rio, J. M. Dieterich, and E. A. Carter，《化学理论与计算杂志》13, 3684 (2017).

arXiv:2304.03528v2 [physics.comp-ph] 3 Aug 2023

支持信息：简单金属和硅的截断的非局域动能密度泛函

Liang Sun,[1] Yuanbo Li,[1] 和 Mohan Chen[1,2,*1]*HEDPS, CAPT, School of Physics and College of Engineering,Peking University, Beijing 100871, P. R. China*[2]*AI for Science Institute, Beijing 100080, P. R. China*(日期：2023年8月4日)

PACS编号：71.15.Mb，71.20.Mq

I. OFDFT 和 KSDFT 计算中使用的参数

KSDFT和 OFDFT计算的详细参数如表 S1 所示，包括 KSDFT 计算中的能量截断值和 k 点采样，以及 OFDFT 中使用的能量截断值。

表 S1：能量截断截添　ff（E_{cut} 以电子伏特计）以及 k点的KSDFT网格，以及OFDFT的能量截断（E_{cut} 以电子伏特计）.

系统	轨道自由密度泛函理论 E_{cut}	KSDFT E_{cut}	KSDFT k-点网格
fcc, bcc, 简单立方 铝	800	800	$20 \times 20 \times 20$
六方密堆积铝、六方密堆积镁	800	800	$12 \times 12 \times 12$
铝面心立方(111)表面	800	800	$18 \times 18 \times 1$
铝面心立方(100)、(110)表面	800	800	$20 \times 20 \times 1$
铝面心立方($1 \times 1 \times 1$)超晶胞	800	800	$20 \times 20 \times 20$
铝面心立方($2 \times 1 \times 1$)超晶胞	800	800	$10 \times 20 \times 20$
铝面心立方($2 \times 2 \times 1$)超晶胞	800	800	$8 \times 8 \times 16$
面心立方铝($2 \times 2 \times 2$)超晶胞	800	800	$8 \times 8 \times 8$
面心立方铝中的层错能（20 层）	800	480	$10 \times 10 \times 1$
面心立方铝中的层错能（22 层）	800	480	$10 \times 10 \times 1$
金刚石结构，β-锡硅	1000	800	$12 \times 12 \times 12$
硅 CD(100) 表面	1000	900	$12 \times 12 \times 1$
硅 CD($1 \times 1 \times 1$)超晶胞	1000	800	$12 \times 12 \times 12$
硅 CD($2 \times 1 \times 1$) 超晶胞	1000	800	$6 \times 12 \times 12$
硅 CD($2 \times 2 \times 2$) 超晶胞	1000	800	$8 \times 8 \times 8$
bcc, fcc, sc, CD 锂	800	800	$20 \times 20 \times 20$
面心立方、体心立方、简单立方镁	800	800	$20 \times 20 \times 20$

II. 截断动能核的优化

本研究构建的截断动能核由八个球贝塞尔函数组成，并使用模拟退火方法优化这些函数的系数。

TKK^{m}s 和 TKK^{s}s 的优化系数列于表 S1 中。
优化过程中，采用不同截断值的 TKK^{m}s 和 TKK^{s}s 的残差（定义见式 5）显示于图 S1 中。

III. 堆垛层错能量

面心立方铝中的层错构型及相应的计算结果如图 S2 所示。如图 S2(a)、(b) 所示，“A、B、C”表示面心立方铝中的三种原子层，箭头表示原子层的横向平移。每个原子层包含一个原子。为获得层错能，在每次微小平移后，我们沿 z 方向进行结构优化，同时固定 x-y 平面内的晶格矢量。平移过程中能量的变化已记录，并展示于图 S2(c) 中。

表 S2：截断核^{m}s和截断核^{s}s 的系数，c_i 是公式 4 中 i^{th} 球贝塞尔函数的系数。

系数	$\mathrm{TKK}_8^{\mathrm{m}}$	$\mathrm{TKK}_{12}^{\mathrm{m}}$	$\mathrm{TKK}_{16}^{\mathrm{m}}$	$\mathrm{TKK}_8^{\mathrm{s}}$	$\mathrm{TKK}_{12}^{\mathrm{s}}$	$\mathrm{TKK}_{16}^{\mathrm{s}}$
c_1	3。15274e−3	1。19734e−3	5.48093e−4	3.30735e−3	1。93888e−3	7.61877e−4
c_2	1.65886e−4	2。83447e−3	1.44417e−3	9.39512e−4	3.46579e−3	2.49824e−3
c_3	−4.91858e−3	8.69688e−4	2.57833e−3	−2.36730e−2	1.61192e−3	2.16296e−3
c_4	−3.36048e−3	−8.03775e−3	−3.63401e−7	3.76058e−2	−1.30013e−2	1.32278e−3
c_5	−3.82667e−3	3.38437e−3	−3.92908e−3	2.14557e−2	−1.73982e−3	−5.87812e−3
c_6	−1.47054e−2	−1.87532e−3	−4.04051e−3	−6.63402e−4	−5.63089e−3	−1.06169e−2
c_7	−1.38724e−2	−1.55350e−2	−1.46224e−3	1。13403e−1	−3.84815e−2	2.08889e−3
c_8	1.87566e−2	1。47871e−2	5。88883e−3	−7.51445e−2	4。08864e−2	5。79804e−3

IV. 镁铝合金

为了进一步评估截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函的可迁移性，我们对两种镁铝合金，即 β'' 铝$_3$镁$^?$ 和L1_2 镁$_3$铝$^?$，进行了KSDFT 和轨道自由密度泛函理论计算。两种合金的体积模量和平衡体积列于表S3中。如表中所示，我们发现 WGC、野生型和截断核$^{\mathrm{m}}_{16}$ 动能密度泛函能够再现通过 KSDFT 获得的两种镁铝合金的体积模量和平衡体积。

表 S3：两种镁铝合金的体积模量（B 以吉帕为单位）和平衡体积（V_0 以 $^{\circ}\mathrm{A}^3$/原子为单位）的 OFDFT 和 KSDFT 计算结果。KSDFT 和 OFDFT 计算均采用体相导出赝势（BLPS）。对于 OFDFT 计算，我们使用 WGC 和 WT 动能密度泛函。

镁铝合金		β'' 铝$_3$镁	L1_2 镁$_3$铝
B (吉帕)	KS-BLPS	67	48
	WGC	67	47
	WT	63	39
	$\mathrm{TKK}_{16}^{\mathrm{m}}$	64	39
V_0 ($^{\circ}\mathrm{A}^3$)	KS-BLPS	16.773	19.547
	WGC	16.786	19.469
	WT	17.152	20.270
	$\mathrm{TKK}_{16}^{\mathrm{m}}$	16.956	20.138

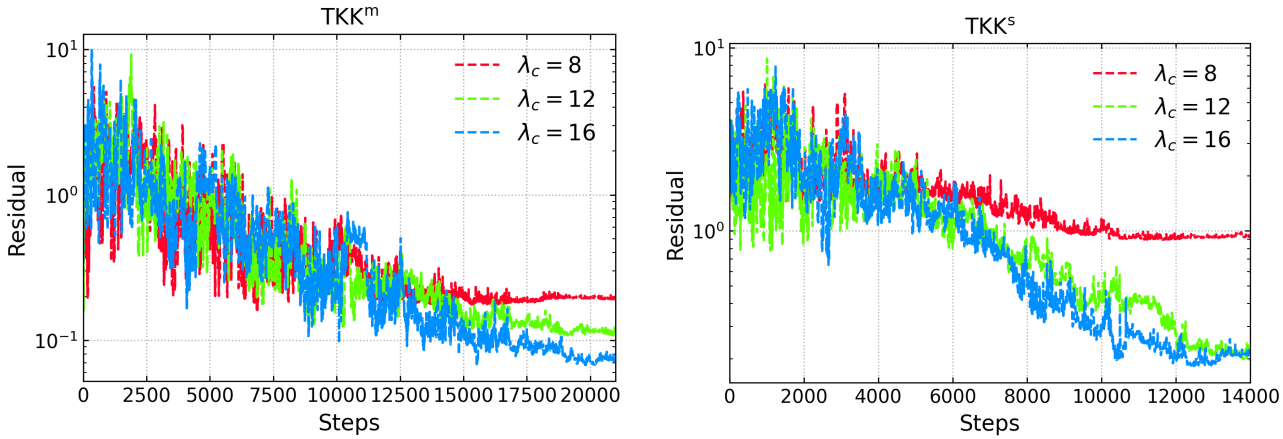
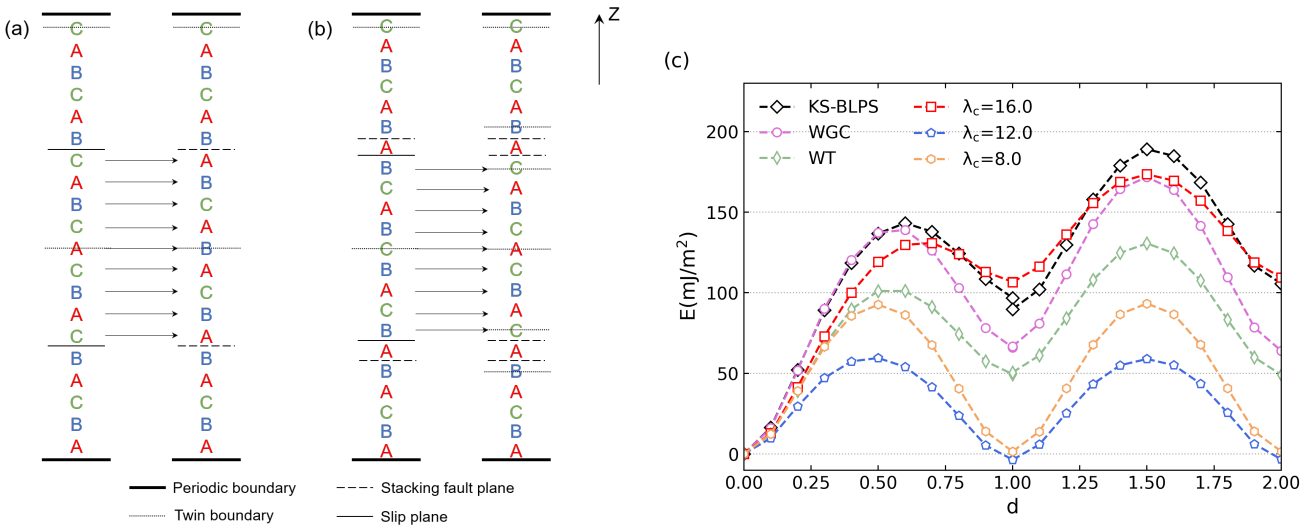


图 S1：几个(a) 截断核^{m}s和 (b) 截断核^{s}s 的残差（定义见公式 5）随优化步数的变化。



图S2：图 (a) 和 (b) 展示了面心立方铝中层错的示意图（据 Bernstein和 Tadmor[?] ）。其中 A、B 和C表示面心立方铝结构中的三种原子层，Z 描绘了 $[11\bar{1}]$ 方向，箭头表示原子层的横向平移。图 (a) 和 (b)分别展示了 (c) 中从 $d = 0.0$ 到1.0 以及从 $d = 1.0$ 到2.0的变形过程。图 (c) 展示了面心立方铝的计算层错能（E，单位为mJm^{-2}）随总分数位移 d的变化关系，其中总分数位移是沿 $[112]$ 方向、分十步进行的平移。步长间隔为$\frac{1}{10}\frac{a}{\sqrt{6}}$，其中 a 为面心立方铝的平衡晶格常数。在 $d = 0.0$处仅存在孪晶界面。 $d \approx 0.5$处形成不稳定层错， $d \approx 1.0$处形成内禀层错， $d \approx 1.5$处形成不稳定孪晶层错，$d \approx 2.0$处形成外禀层错。我们采用轨道自由密度泛函理论和KSDFT 计算。轨道自由密度泛函理论计算中使用了多种动能密度泛函，相关说明见正文。KSDFT的结果取自文献? 。

V. 硅的六方金刚石相和复杂体心立方相

为测试 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函的可迁移性，我们对硅的六方金刚石（HD）相和复杂体心立方（cbcc）相进行了 KSDFT 和轨道自由密度泛函理论计算，结果列于表 S4 中。对于轨道自由密度泛函理论计算，我们采用了 HC[?] 和 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函。总体而言，我们观察到，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函能够给出 CD、HD 和 cbcc 相的正确能量排序；然而，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函预测的能量差异略大于 HC 和 KS-BLPS 方法所得的结果。此外，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函得到的体积模量小于另外两种方法得到的结果。总之，$\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函的准确性略低于 HC 动能密度泛函，这是意料之中的，因为仅使用 CD 数据来优化 $\mathrm{TKK}^{\mathrm{s}}_{16}$ 动能密度泛函核。未来可以纳入硅的其他相以及其他半导体体系，以进一步优化动能密度泛函核。

VI. 空位形成能

图 S3 显示了通过 OFDFT 和 KSDFT 计算得到的面心立方铝和金刚石硅的空位形成能。面心立方铝的系统尺寸从 3 个原子到 1371 个原子不等，金刚石硅则从 7 个原子到 2743 个原子不等。

VII. 表面构型

图 S4(a) 和 (b) 分别展示了 Al 面心立方 (100) 和硅 CD (100) 的表面构型。

* 电子邮箱地址：mohanchen@pku.edu.cn

表 S4：HD 和复杂体心立方（cbcc）Si 相的 OFDFT 和 KSDFT 计算结果，包括体积模量（B 吉帕）、平衡体积（V_0 $\mathring{A}^3$/原子）以及基态能量（E_0 电子伏特/原子）。HD/cbcc 相的总能量设为其相对于 Si 的 CD 相总能量的能量差异。KSDFT 和 OFDFT 计算均采用 BLPS。对于 OFDFT 计算，采用 HC动能密度泛函[?] 和 TKK^s_{16} 动能密度泛函。

		CD	HD	cbcc
B （吉帕）	KS-BLPS[?]	99	99	101
	HC[?]	97	98	105
	TKK^s_{16}	78	81	77
V_0 （$\mathring{A}^3$）	KS-BLPS[?]	19.774	19.641	17.594
	HC[?]	19.962	19.875	18.419
	TKK^s_{16}	19.470	19.159	17.385
E_0 （eV）	KS-BLPS[?]	−109.629	0.014	0.157
	HC[?]	−109.624	0.007	0.141
	TKK^s_{16}	−109.583	0.184	0.227

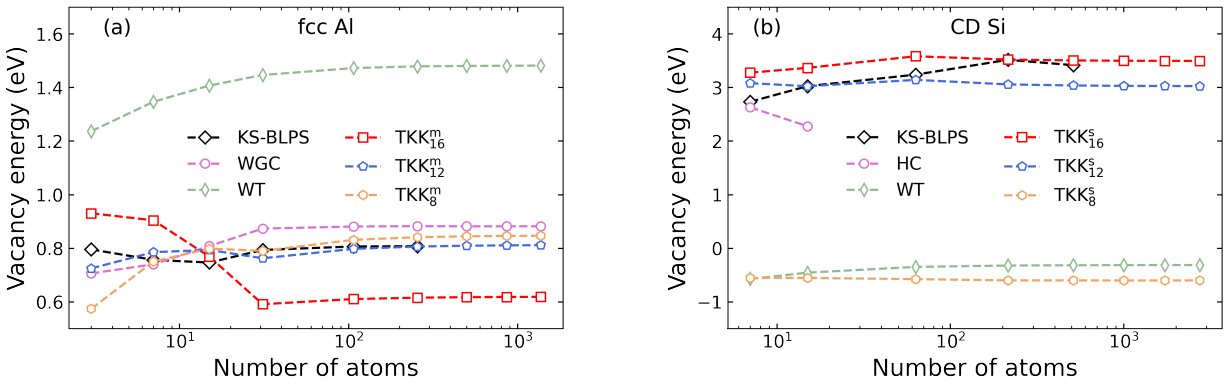


图 S3：采用 KS-BLPS 和轨道自由密度泛函理论方法及各种动能密度泛函计算得到的 (a) 面心立方铝和 (b) 金刚石硅的空位能（单位：电子伏特）。面心立方铝的系统尺寸分别为 3、7、15、31、107、255、499、863、1371 个原子；金刚石硅的系统尺寸分别为 7、15、63、215、511、999、1727、2743 个原子。

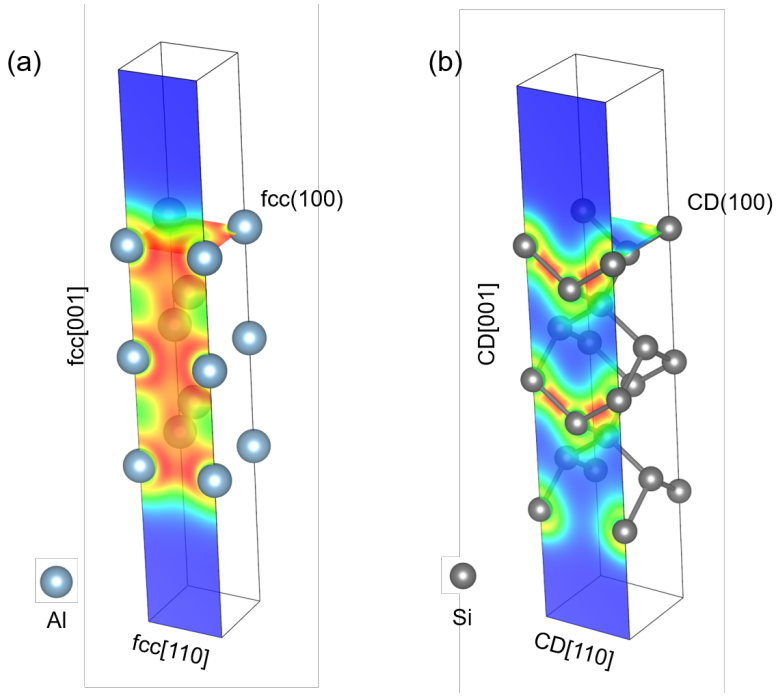


FIG. S4: (a) 铝面心立方(100)表面和 (b) 硅 CD(100) 表面的构型，以及纵向截面上的电子密度。计算结果由 KSDFT 获得。