模守恒赝势的生成

aI2o333

2024 年 11 月 24 日

1 基本框架

1.1 定义输入参数

- 原子核电荷 Z: 目标元素的核电荷。
- 价电子构型：指定目标的价电子构型，例如对氧原子。
- 截断半径：为每个角动量通道选择截断半径。
- 角动量通道：通常包括等。
- 其他控制参数：例如精度要求、数值积分的步长等。

1.2 求解径向 Schrödinger 方程以得到全电子波函数

- 使用径向 Schrödinger 方程计算各 l 的全电子波函数。
- 计划从 DFTAtom 计算程序中获取全电子波函数。

1.3 构建赝波函数

- 选择赝波函数形式：为不同的角动量通道选择赝波函数的形式。常见的选择包括多项式拟合、Bessel 函数等。
- 施加模守恒条件：在截断半径之外，确保赝波函数的积分等于全电子波函数的积分。
- 优化赝波函数参数：通过数值优化算法（例如最小二乘法）调节赝波函数的参数，使得在半径之外赝波函数尽可能匹配全电子波函数。

1.4 生成赝势函数

- 赝势的构建需要满足模守恒条件，并与真实的库伦势在价电子区域内尽量匹配。
- 常见的赝势构建方法有 Troullier-Martins 赝势、Hamann 赝势等
- 可以根据所生成的赝波函数反推出相应的赝势，保证在外赝波函数不再出现节点
- 使用平滑化策略来减少赝势在平面波基组下的展开能量要求。

2 关于赝势函数的生成

2.1 基本概念

由赝势生成的波函数没有节点。

截断半径之外波函数相等：

$$R_l^{\mathrm{PP}}(r) = R_l^{\mathrm{AE}}(r) \quad \text{for } r > r_{cl}, \tag{1}$$

截断半径内模守恒：

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{\mathrm{PP}}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{\mathrm{AE}}(r)|^2 r^2 \mathrm{d}r. \tag{2}$$

本征值相同

$$\epsilon_l^{\mathrm{PP}} = \epsilon_l^{\mathrm{AE}}. \tag{3}$$

满足以上条件的赝势称为模守恒赝势。构建满足条件的赝势波函数方法 8-13. 从赝势波函数再得到 screened 的赝势，

$$V_{\mathrm{scr},l}^{\mathrm{PP}}(r) = \varepsilon_l - \frac{l\,(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{\mathrm{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2}[rR_l^{\mathrm{PP}}(r)]. \tag{4}$$

对于 screened 的赝势，在给定的 screened 的全电子波函数和能量 (不一定是本征值) 下，对数的导数满足如下关系：

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\frac{\partial}{\partial r}\ln R\,(r,\varepsilon)\bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_l, r=r_{cl}} = \frac{1}{r_{cl}^2 R^2(r_{cl},\varepsilon_l)} \int_0^{r_{cl}} R^2(r,\varepsilon_l) r^2 dr. \tag{5}$$

2.2 赝势的平滑化

晶体中薛定谔方程在平面波基组和赝势近似下可以写成

$$\sum_j H_{ij}(\mathbf{k}) a\,(\mathbf{G}_j + \mathbf{k}) = \varepsilon a\,(\mathbf{G}_i + \mathbf{k})\,, \tag{6}$$

其中 $\mathbf{G}_i$ 是倒格矢，$\mathbf{k}$ 是电子波矢，$a\,(\mathbf{G}_i + \mathbf{k})$ 是波函数的系数，

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j a\,(\mathbf{G}_j + \mathbf{k})\, e^{i(\mathbf{G}_j+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \tag{7}$$

$H_{ij}(\mathbf{k})$ 是矩阵元。在平面波基组下，矩阵元可以写成

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}\delta_{ij}|\mathbf{G}_i + \mathbf{k}|^2 + V_{\mathrm{local}}(\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j) + \sum_l V_{\mathrm{nonlocal},l}(\mathbf{G}_i + \mathbf{k}, \mathbf{G}_j + \mathbf{k}), \tag{8}$$

非局域势的矩阵元为

$$V_{\text{nonlocal, }l}(\mathbf{G}_j+\mathbf{k},\mathbf{G}_i+\mathbf{k})=\frac{2l+1}{4\pi\Omega}P_l(\cos\gamma) \tag{9}$$
$$\times\int_0^\infty V_{\text{nonlocal, }l}(r)j_l(|\mathbf{G}_j+\mathbf{k}|\,r)\times j_l(|\mathbf{G}_i+\mathbf{k}|r)r^2dr,$$

Ω 是晶格体积，$j_l(|\mathbf{G}_j+\mathbf{k}|\,r$ 是球贝塞尔函数，$P_l(\cos\gamma)$ 是 Legendre 多项式, 且

$$\cos\gamma=\frac{(\mathbf{G}_i+\mathbf{k})\cdot(\mathbf{G}_j+\mathbf{k})}{|\mathbf{G}_i+\mathbf{k}||\mathbf{G}_j+\mathbf{k}|}. \tag{10}$$

平面波展开式需要在某个地方截断 $\frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)^2\leq E_{\text{cut}}$. 对于局域赝势

$$\begin{aligned}E_{\text{local}}^{\mathbf{PP}}&=\sum_j a\left(\mathbf{G}_j\right)\sum_i V_{\text{local}}(|\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i|)a\left(\mathbf{G}_i\right)\\&=\sum_i V_{\text{local}}(|\mathbf{G}_i|)\sum_j a(\mathbf{G}_j)a(\mathbf{G}_i-\mathbf{G}_j),\end{aligned} \tag{11}$$

为了波函数更加平滑我们可以增加截断半径 r_{cl}，但是赝势的可迁移性会降低。所以使用赝势对数的导数作为可迁移性的衡量标准。研究了 q 比较大的渐近行为帮助平滑 (啊我就不研究了他研究拉到吧)。

2.3 Kerker 赝势的构建

$$R_l^{\mathbf{PP}}(r)=\begin{cases}R_l^{\mathbf{AE}}(r) & \text{if } r\geq r_{cl}\\ r^l\mathbf{exp}[p(r)] & \text{if } r\leq r_{cl},\end{cases} \tag{12}$$

$$p(r)=c_0+\sum_{i=2}^{4}c_ir^i. \tag{13}$$

$$V_{\text{scr},l}(r)=\begin{cases}V_{\text{AE}}(r) & \text{if } r\geq r_{cl}\\ \varepsilon_l+\dfrac{l+1}{r}\dfrac{p'(r)}{2}+\dfrac{p''(r)+[p'(r)]^2}{2} & \text{if } r\leq r_{cl}.\end{cases} \tag{14}$$

由以下四个条件确定四个参数：

- (2) 式的模守恒条件。
- 赝势波函数及其 1, 2 阶导数在截断半径处的连续性。

2.4 Troullier-Martins 赝势的构建

在 Troullier-Martins 赝势中，$p(r)$ 为

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \tag{15}$$

满足以下 7 个边界条件：

1. 截断半径内模守恒

$$2c_0 + \ln\left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr\right] = \ln\left[\int_0^{r_{cl}} |R_l^{\mathrm{AE}}(r)|^2 r^2 dr\right]. \tag{16}$$

2. 赝势波函数及其 1-4 阶导数在截断半径处的连续性

$$p\left(r_{cl}\right) = \ln\left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}}\right], \tag{17}$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}}, \tag{18}$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_{\mathrm{AE}}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2, \tag{19}$$

$$p'''(r_{cl}) = 2V'_{\mathrm{AE}}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}), \tag{20}$$

$$\begin{aligned} p''''(r_{cl}) =& 2V''_{\mathrm{AE}}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) - \\ & \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}), \end{aligned} \tag{21}$$

3. 赝势在 0 处曲率为 0 即 $V''_{scr} = 0$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0. \tag{22}$$

(17)-(21) 式是线性方程组，可以先进行消元，(16)(22) 非线性方程组可以用试位法/二分法求解。

3 具体实践

这里计算的是 Kerker 赝势的生成，具体步骤如下：

1. 求解径向波函数。目前此步由 Quantum Espresso 完成。关于径向波函数的文件是 ld1.wfc，输入文件 si_radial.in。

2. 对于不同的径向波函数选择不同的截断半径。由输出文件 si_radial.out 可得知对于每个径向波函数的 $\bar{r}$, $\bar{r^2}$, r_{max}，由此选择截断半径。对于 1s 轨道选择 $r_c = 0.07$, 2s 轨道选择 $r_c = 0.46$,

2p 轨道选择 $r_c = 0.39$, 3s 轨道选择 $r_c = 1.78$, 3p 轨道选择 $r_c = 2.14$,

3. 求解赝势波函数的参数。先求解径向波函数的导数，在几个线性方程组里消元，再用试位法求解非线性方程组。有导数的计算方法是五点差分法

$$f'(x_2) \approx \frac{-f(x_0) + 8f(x_1) - 8f(x_3) + f(x_4)}{6h} \tag{23}$$

其中 h 是相邻点的间距。观察到网格格点不均匀，决定在截断半径附近的数据点进行

Quantum Espresso 输出的径向波函数是 rR_{nl}，在局部拟合出一个三阶多项式 $r = r_c$ 处有

$$r^{l+1} exp[p(r)] = rR_l^{\mathrm{AE}}(r), \tag{24}$$

令 $P(r) = rR_l^{\mathrm{AE}}(r)$ 有

$$p(r) = ln(\frac{P(r)}{r^{l+1}}) \tag{25}$$

由函数值及一阶导连续性得 (17)(18) 式，暂时不想计算全电子势，二阶导连续的式 (19) 用下面直接计算的式子代替：

$$p''(r) = \frac{P''(r_{cl})}{P(r_{cl})} - (\frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})})^2 + \frac{l+1}{{r_{cl}}^2} \tag{26}$$

如果对于 Troullier-Martins 赝势，需要计算 $P(r_{cl})$ 的一到四阶导数，这里只计算到二阶导数。可以局部拟合成 5 次多项式 (由于格点不均匀所以选择拟合法而非插值法) 再求导计算。四个线性方程组消元用 c_2, c_4 表示其他系数 (关于 c_2, c_4 的列放在右边求解，这样左边的系数矩阵就是 4*4 的方阵)，再用式 (22) 消掉 c_4, 最后与 Kerker 赝势求解类似, 用试位法求解模守恒的非线性方程。