

模守恒赝势的生成

aI2o333

2024 年 11 月 25 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：

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

截断半径内模守恒：

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{\text{PP}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr. \quad (2)$$

本征值相同

$$\epsilon_l^{\text{PP}} = \epsilon_l^{\text{AE}}. \quad (3)$$

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，

$$V_{\text{scr},l}^{\text{PP}}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{\text{PP}}(r)]. \quad (4)$$

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：

$$\left. -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(r, \epsilon) \right|_{\epsilon=\epsilon_l, r=r_{cl}} = \frac{1}{r_{cl}^2 R^2(r_{cl}, \epsilon_l)} \int_0^{r_{cl}} R^2(r, \epsilon_l) r^2 dr. \quad (5)$$

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

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

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，

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

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

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

非局域势的矩阵元为

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

满足以下 7 个边界条件:

1. 截断半径内模守恒

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

2. 赝势波函数及其 1-4 阶导数在截断半径处的连续性

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

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

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

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

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

3. 赝势在 0 处曲率为 0 即 $V''_{scr} = 0$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0. \quad (22)$$

(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

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 - 2h) - 8f(x_0 - h) + 8f(x_0 + h) - f(x_0 + 2h)}{12h} \quad (23)$$

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多项式拟合，再求导。这里 Kerker 赝势用到二阶导数，所以把 Quantum Espresso 输出的径向波函数 rR_{nl} 拟合成三阶多项式。

在 $r = r_c$ 处有

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

令 $P(r) = rR_l^{\text{AE}}(r)$ 有

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

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：

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

如果对于 Troullier-Martins 赝势，需要计算 $P(r_{cl})$ 的一到四阶导数，可以局部拟合成 5 次多项式再求导计算。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)：

$$\vec{k}_0 c_0 + \vec{k}_2 c_2 + \vec{k}_4 c_4 + \vec{k}_6 c_6 + \vec{k}_8 c_8 + \vec{k}_{10} c_{10} + \vec{k}_{12} c_{12} = \vec{b} \quad (27)$$

$$\vec{k}_0 c_0 + \vec{k}_6 c_6 + \vec{k}_8 c_8 + \vec{k}_{10} c_{10} + \vec{k}_{12} c_{12} = \vec{b} - \vec{k}_2 c_2 - \vec{k}_4 c_4 \quad (28)$$

$$\vec{c} = A^{-1} \vec{b} - A^{-1} \vec{k}_2 c_2 - A^{-1} \vec{k}_4 c_4 \quad (29)$$

其中 \vec{b} 由式 (17)-(21) 的五个边界条件的右式组成， $\vec{c} = [c_0 \ c_6 \ c_8 \ c_{10} \ c_{12}]^T$

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。

参考文献：[1] Troullier, N.; Martins, J. L. Phys. Rev. B 1991, 43, 1993. [2] 数值计算方法与算法, 张韵华, 王新茂, 陈效群, 张端, 科学出版社, 2016.