

凝聚态物理的第一性原理计算方法

Ab initio calculations in condensed matter physics

孙 弘

(2002. 5)

1. 密度泛函理论
2. 赝势
3. 交换相关能 (LDA 和 GGA)
4. 总能量及作用力
5. 布里渊区波矢的样点
6. 自洽循环方法
7. 结构弛豫
8. 应用

1. 密度泛函理论

1.1 密度泛函理论:

Hohenberg & Kohn (1964); Levy (1979)

相互作用电子气, 在外场作用下, 哈密顿量:

$$H = T + V_{e-e} + V_{ext} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i)$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 相互作用电子气波函数 (共 N 个电子).

定义电子密度:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2$$

显然

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad [\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \text{ 归一化}]$$

无相互作用系统 (费米子):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i_1}(\vec{r}_1) & \phi_{i_2}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{i_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{i_1}(\vec{r}_N) & \phi_{i_2}(\vec{r}_N) & \dots & \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} \text{Slater} \\ \text{行列式} \end{matrix}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

电子密度为:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{由以上定义可得相同结果})$$

定义泛函: $F[n] = \min_{\psi \rightarrow n(\vec{r})} \langle \psi | T + V_{e-e} | \psi \rangle$

则: $E[n] = F[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_G$

且 $n = n_G(\vec{r})$ 时: $E[n_G] = F[n_G] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n_G(\vec{r}) d\vec{r} = E_G$

密度泛函理论
的重要结论

证明: 设 $F[n] = \langle \psi_{\min}^n | T + V_{e-e} | \psi_{\min}^n \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\min}^n | V_{\text{ext}} | \psi_{\min}^n \rangle &= \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) |\psi_{\min}^n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \cdot N |\psi_{\min}^n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) n(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

所以:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi_{\min}^n | T + V_{e-e} | \psi_{\min}^n \rangle + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \langle \psi_{\min}^n | T + V_{e-e} + V_{\text{ext}} | \psi_{\min}^n \rangle \geq E_G \end{aligned}$$

如果 $n = n_G(\vec{r})$, 上式依然成立:

$$\langle \psi_{\min}^{n_G} | T + V_{e-e} | \psi_{\min}^{n_G} \rangle + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n_G(\vec{r}) d\vec{r} \geq E_G$$

但

$$E_G = \langle \psi_G | T + V_{e-e} + V_{\text{ext}} | \psi_G \rangle =$$

$$= \langle \psi_G | T + V_{e-e} | \psi_G \rangle + \int U_{ext}(\vec{r}) n_G(\vec{r}) d\vec{r}$$

得证:

$$\langle \psi_{min}^{n_G} | T + V_{e-e} | \psi_{min}^{n_G} \rangle \geq \langle \psi_G | T + V_{e-e} | \psi_G \rangle$$

但由定义:

$$\langle \psi_{min}^{n_G} | T + V_{e-e} | \psi_{min}^{n_G} \rangle = \min_{\psi \rightarrow n_G(\vec{r})} \langle \psi | T + V_{e-e} | \psi \rangle \leq \langle \psi_G | T + V_{e-e} | \psi_G \rangle$$

必有:

$$\langle \psi_{min}^{n_G} | T + V_{e-e} | \psi_{min}^{n_G} \rangle = \langle \psi_G | T + V_{e-e} | \psi_G \rangle$$

所以

$$\begin{aligned} E[n_G] &= \langle \psi_{min}^{n_G} | T + V_{e-e} | \psi_{min}^{n_G} \rangle + \int U_{ext}(\vec{r}) n_G(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \langle \psi_G | T + V_{e-e} | \psi_G \rangle + \int U_{ext}(\vec{r}) n_G(\vec{r}) d\vec{r} = E_G \quad \# \end{aligned}$$

$n_G(\vec{r})$ 可由 $E[n]$ 的极值条件定出, 粒子数 $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$ 保持不变 (条件极值):

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} - \mu \frac{\delta N}{\delta n} = 0 \rightarrow \frac{\delta E[n]}{\delta n} = \mu$$

1.2 Thomas - Fermi 方程¹⁹ (1927, 1928):

$$F[n] \cong \int t_0[n(\vec{r})] d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$t_0[n]$ 动能密度 (单位体积中电子的动能), 近似用 $n=n(\vec{r})$ 的无相互作用均匀电子气的动能密度表示 \vec{r} 处的 $t_0[n]$:

$$t_0[n] = \frac{T}{V} = \frac{1}{V} 2 \sum_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2}{V} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}$$

$$N = 2 \sum_{|\vec{k}| \leq k_F} 1 = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d\vec{k} = \frac{V}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3} \rightarrow n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}; \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$t_0[n] = C_K (n(\vec{r}))^{5/3} \quad C_K = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$E[n] = C_K \int d\vec{r} [n(\vec{r})]^{5/3} + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} n(\vec{r})$$

确定 $n_0(\vec{r})$ 的方程为:

$$\frac{5}{3} C_K [n(\vec{r})]^{2/3} + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + U_{\text{ext}}(\vec{r}) = \mu$$

优点: 方程简单, 求解方便.

最大缺点: 无法给出原子波函数的壳层结构. 由于该方法略去了 $\nabla n(\vec{r})$ 等对动能的贡献, 而动能占整个能量的比例很大, 所以误差较大. Thomas & Fermi 方法及其改进方法目前用得不多.

Thomas & Fermi 方法在密度泛函理论前提出, 对后者采用密度来描写系统的能量有重大启示.

1.3 Kohn & Sham 方程 (1965):

$$E[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int U_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \underbrace{E_x[n] + E_c[n]}_{E_{xc}[n]}$$

其中 $T_0[n]$ 是无互作用, 但 $n(\vec{r})$ 分布相同电子气的动能 (并无假设均匀系统, 与 Thomas-Fermi 方法不同). $E_{xc}[n]$ 是系统交换和相态能之和. 一般 $E_{xc}[n]$ 的具体形式很难求出, 需采用近似.

如 LDA, 类似于 Thomas-Fermi 对 $t_0[n]$ 的近似. 但 $E_{xc}[n]$ 在整个总能量中的比份较小, 所以对 $E_{xc}[n]$ 的近似不会引起总能量的很大误差.

与 Thomas-Fermi 方法比较: 对动能项的处理较严格, 引入了 $E_{xc}[n]$ 修正项.

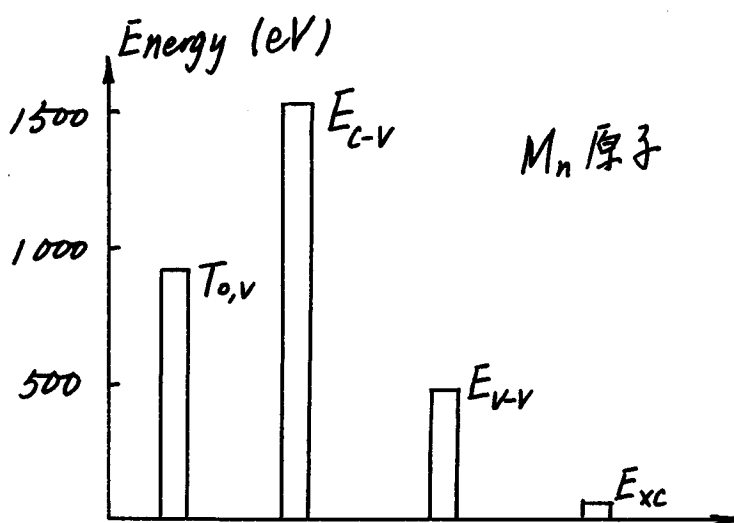
如图为 Mn 原子中价电子总能量分布:

$T_{0,v}$ — 价电子动能

E_{c-v} — 原子实与价电子间作用能

E_{c-c} — 价电子间的作用能

E_{xc} — 交换相态能



确定 $n_g(\vec{r})$ 的方程为:

$$\frac{\delta T_0[n]}{\delta n} + \underbrace{e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{U_{\text{coul}}(\vec{r})} + U_{\text{ext}}(\vec{r}) + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}}_{U_{xc}(\vec{r})} = \mu$$

考虑一个无相互作用电子气, 在一个有效外场 $U_{\text{eff}}(\vec{r})$ 作用下。类似的推导给出确定该假想系统电子密度的方程为:

$$\frac{\delta T_0[n]}{\delta n} + U_{\text{eff}}(\vec{r}) = \mu$$

如果取

$$U_{\text{eff}}(\vec{r}) = U_{\text{coul}}(\vec{r}) + U_{\text{ext}}(\vec{r}) + U_{\text{xc}}(\vec{r})$$

则该无相互作用系统与原来的互作用电子气有相同的电子分布 $n(\vec{r})$ (方程相同)。而该无相互作用电子气 (假想) 的电子密度可通过以下本征方程求得 (Kohn & Sham 方程):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{\text{coul}}(\vec{r}) + U_{\text{ext}}(\vec{r}) + U_{\text{xc}}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

和

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

求解方法: 自洽, 全电子计算。

2. 赝势

2.1 赝势的导出

内层电子被原子核束缚得很紧, 形成固体时变化很小。可将原子核与内层电子一起看作是原子实, 不变化。固体近似为由不变的原子实和价电子构成。

原子实



价电子

赝势：价电子与原子实（原子核+内层电子）间的有效势能。

价电子远离原子实时，受原子实影响较小，波函数类似平面波，而在原子实附近，必须与内层电子波函数正交。价电子波函数可设为：

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = f_{n\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{表示内层波函数}$$

由 $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 和 $\phi_{j\vec{k}}(\vec{r})$ 的正交性，定出：

$$a_{nj}(\vec{k}) = \int \phi_{j\vec{k}}^*(\vec{r}) f_{n\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 必须满足薛定谔方程 ($H = T + V$)：

$$H\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow$$

$$Hf_{n\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k}) E_j(\vec{k}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) f_{n\vec{k}}(\vec{r}) - E_n(\vec{k}) \sum_j a_{nj}(\vec{k}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r})$$

或

$$Hf_{n\vec{k}}(\vec{r}) + \int \sum_j [E_n(\vec{k}) - E_j(\vec{k})] \phi_{j\vec{k}}^*(\vec{r}') f_{n\vec{k}}(\vec{r}') \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r}' = E_n(\vec{k}) f_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

定义：

$$V_R f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \int \underset{\substack{\uparrow \\ \text{非局域}}}{V_R(\vec{r}, \vec{r}')} f_{n\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}' = \int \sum_j \underbrace{[E_n(\vec{k}) - E_j(\vec{k})] \phi_{j\vec{k}}^*(\vec{r}') f_{n\vec{k}}(\vec{r}') \phi_{j\vec{k}}(\vec{r})}_{F_j(\vec{r}') \text{ 的一种可能形式}} d\vec{r}'$$

则 $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ (赝势波函数) 满足方程：

$$(H + V_R) f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = (T + V + V_R) f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = (T + V_P) f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) f_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

与 $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 有相同的能级。而 $V_P = V + V_R$ 为系统赝势。由于 $f_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 类似于

平面波, 所以 V_p 应较为平坦, 即 V_R 抵消了原来原子核势能中的负无穷大部分。赝势波函数为:

$$f_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_j a_{nj}(\mathbf{k}) \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

远离原子实时, $\phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, $f_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$; 在原子实内, $f_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \neq \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

但赝势的定义并不唯一: 考虑赝势波函数

$$\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_j b_{nj}(\mathbf{k}) \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad [b_j(\mathbf{k}) \text{ 待定}]$$

定义势能:

$$V_R \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int V_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \sum_j \underset{\substack{\uparrow \\ \text{非局域}}}{F_j(\mathbf{r})} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{任意}}}{\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}')} \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

考虑 $\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的本征方程:

$$(H + V_R) \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (T + V + V_R) \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (T + V_p) \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{E}_n(\mathbf{k}) \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

不同的 $\{F_j(\mathbf{r})\}$ 给出不同的 V_R 或 V_p , 但一定有 $\tilde{E}_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$.

左乘 $\psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ 并积分得:

$$[E_n(\mathbf{k}) - \tilde{E}_n(\mathbf{k})] \int \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

一般 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 与 $\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 不正交, 必有 $E_n(\mathbf{k}) = \tilde{E}_n(\mathbf{k})$.

用 $\phi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ 左乘上述方程, 并积分, 有:

$$[E_i(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})] b_{ni}(\mathbf{k}) + \int F_i(\mathbf{r}') \chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0$$

或:

$$\sum_j \left\{ [E_j(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})] \delta_{ij} + \int F_i(\mathbf{r}') \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} b_{nj}(\mathbf{k}) = - \int F_i(\mathbf{r}') \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

是关于 $\{b_{nj}(\mathbf{k})\}$ 的非齐次线性方程组。适当选取 $\{F_i(\mathbf{r}')\}$ 使左边系数行列式不为零, 方程有唯一解 $\{b_{nj}(\mathbf{k})\}$ 。取不同 $\{F_i(\mathbf{r}')\}$ 可得不同的赝势 V_p 或赝势波函数 $\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 但 $E_n(\mathbf{k})$ 都相同。说明能级相同不能唯一确定 V_p 或 $\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 还可对 V_p 或 $\chi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 提出更多限制。

2.2 第一性原理赝势 (ab initio pseudopotential)

Hamann, Schlüter & Chiang (HSC) (1979);

Kerker (1980); Troullier & Matthys (1991).

对单原子, 采用密度泛函全电子计算确定赝势 (无拟合参数), 原子具有球对称, 价电子波函数为:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{nlm} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$R_{nl}(r)$ 满足 Kohn-Sham 方程 (以下略去下标 n):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \underbrace{e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{Ze^2}{r} + V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}_{V^{AE}(r)} \right\} rR_l^{AE}(r) = \epsilon_l^{AE} \cdot rR_l^{AE}(r)$$

设赝势和赝势波函数 (价电子) 满足方程:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_l^{PP}(r) \right\} rR_l^{AP}(r) = \epsilon_l^{PP} \cdot rR_l^{PP}(r)$$

要求: $\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE}$

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad r \geq r_c$$

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad r < r_c$$

$$\left(\int_{|\vec{r}| \leq r_c} d\vec{r} |u_l(\vec{r})|^2 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \cdot \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 dr \right)$$

光滑性, 普遍性.

由方程可得:

$$u_l^{PP}(r) = \epsilon_l - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2m r R_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PP}(r)]$$

定出 $R_l^{PP}(r)$, 可得 $u_l^{PP}(r)$. 取:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)] & r < r_c \end{cases} \quad p(r) = \sum_{i=0}^n C_i r^i, C_i \text{ 待定}$$

$$u_l^{PP}(r) = \begin{cases} u_l^{AE}(r) & r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{l+1}{2} \cdot \frac{p'(r)}{r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & r < r_c \end{cases}$$

由于 $p'(r) = C_1 + 2C_2 r + 3C_3 r^2 + \dots$, 取 $C_1 = 0$; 否则 $|u_l^{PP}(r)| \rightarrow \infty (r \rightarrow 0)$.

Kerker 假设: $p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_3 r^3 + C_4 r^4$. 共 4 个参数.

条件: (ii) $\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr$ (数值解)

(ii) - (iv):

$$\left. \begin{aligned} R_l^{PP}(r_c) &= R_l^{AE}(r_c) \\ [R_l^{PP}(r_c)]' &= [R_l^{AE}(r_c)]' \\ [R_l^{PP}(r_c)]'' &= [R_l^{AE}(r_c)]'' \end{aligned} \right\} \text{数值解}$$

Troullier & Matthys 赝势: $p(r) = C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + C_3 r^3 + C_4 r^4 + C_5 r^5 + C_6 r^6 + C_7 r^7 + C_8 r^8 + C_9 r^9 + C_{10} r^{10} + C_{11} r^{11} + C_{12} r^{12}$

条件: (i): $\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr$

$$\begin{aligned} \text{(ii) - (vi): } R_l^{PP}(r_c) &= R_l^{AE}(r_c) \\ [R_l^{PP}(r_c)]' &= [R_l^{AE}(r_c)]' \\ &\vdots \\ [R_l^{PP}(r_c)]^{(4)} &= [R_l^{AE}(r_c)]^{(4)} \end{aligned}$$

$$\text{(vii): } [U_l^{PP}(r)]_{r \rightarrow 0}'' = 0 \Rightarrow C_2^2 + C_4(2l+5) = 0$$

上述条件由光滑性和普遍性考虑得到。

原子实与某价电子之间的赝势为:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = U_l^{PP}(r) - e^2 \int \frac{\pi_v^{PP}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - U_{xc}^{LDA}[\pi_v^{PP}(\vec{r})]$$

总的赝势:

$$U_{ion}^{PP}(r) = \sum_l U_{ion,l}^{PP}(r) \hat{P}_l \quad \hat{P}_l \text{ 投影算符}$$

$$\hat{P}_l U(\vec{r}) = \hat{P}_l \sum_{l'm'} C_{l'm'} Y_{l'm'}(\theta, \phi) R_{l'}^{PP}(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) R_l^{PP}(r)$$

2.3 Kleinman-Bylander 赝势 (1982)

$$V_{im,l}^{PP}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{Z_c e^2}{r} = V^{AE}(r)$$

长程势，富利埃变换时对 $\vec{G}=0$ 的分量发散。

$$V_{im,l}^{PP}(\vec{G}) = \int d\vec{r} V_{im,l}^{PP}(r) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \Big|_{\vec{G}=0} = 4\pi \int_0^\infty V_{im,l}^{PP}(r) r^2 dr \rightarrow \infty$$

改写

$$V_{ion}^{PP}(\vec{r}) = \underbrace{V(r)}_{\text{局域部分}} + \sum_l \left(\underbrace{V_{im,l}^{PP}(r) - V(r)}_{\text{非局域部分}} \right) \hat{P}_l = V(r) + \sum_l \delta V_{im,l}^{PP}(r) \hat{P}_l$$

$V(r)$ 任意，但要求 $V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{Z_c e^2}{r}$ ，一般可取 $V(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) \Big|_{l=0}$ 。

$\delta V_{im,l}^{PP}(r) = V_{im,l}^{PP}(r) - V(r) \xrightarrow{r > r_c} V^{AE}(r) - V^{AE}(r) = 0$ ， $\delta V_{im,l}^{PP}(\vec{G})$ 都有限。

而 $V(r)$ 中的发散项 $V(\vec{G}) \Big|_{\vec{G}=0}$ 和正电背景，价电子库仑势中的发散项抵消。

设 $\psi^{PP}(\vec{r}) = \sum_{l'm'} C_{l'm'} Y_{l'm'}(0, \varphi) R_{l'}^{PP}(r)$ ，则：

$$\begin{aligned} \sum_l V_{im,l}^{PP}(r) \hat{P}_l \psi^{PP}(\vec{r}) &= \sum_{l'm'} C_{l'm'} \left(\sum_l V_{im,l}^{PP}(r) \hat{P}_l \right) Y_{l'm'}(0, \varphi) R_{l'}^{PP}(r) \\ &= \sum_{l'm'} C_{l'm'} V_{im,l'}^{PP}(r) Y_{l'm'}(0, \varphi) R_{l'}^{PP}(r) \end{aligned}$$

即：

$$\left\{ \psi(r) + \sum_l \left(u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l - \psi(r) \hat{P}_l \right) \right\} \psi^{pp}(\vec{r}) = \sum_l u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l \psi^{pp}(\vec{r}) +$$

$$+ \psi(r) \psi^{pp}(r) - \sum_l \psi(r) \hat{P}_l \cdot \sum_{l'm'} C_{l'm'} Y_{l'm'}(\theta, \phi) R_{l'}^{pp}(r) = \sum_l u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l \psi^{pp}(\vec{r})$$

所以:

$$\sum_l u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l = \psi(r) + \sum_l \left(u_{l,m,l}^{pp}(r) - \psi(r) \right) \hat{P}_l = \psi(r) + \sum_l \delta u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l$$

与表本作用在波函数右结果相同。

K-B 算符: (非奇核)

$$\delta u_{lm}^{pp}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l'm} \delta u_{l'm,l}^{pp}(r) Y_{l'm}(\theta, \phi) R_{l'}^{pp}(r) \cdot \delta_l \cdot \delta u_{l'm,l}^{pp}(r') Y_{l'm}^*(\theta', \phi') R_{l'}^{pp}(r')$$

其中:

$$\delta_l^{-1} = \int_0^\infty dr \cdot r^2 |R_{l'}^{pp}(r)|^2 \delta u_{l'm,l}^{pp}(r)$$

则:

$$\begin{aligned} \delta u_{lm}^{pp}(\vec{r}, \vec{r}') \psi^{pp} &= \int \delta u_{lm}^{pp}(\vec{r}, \vec{r}') \psi^{pp}(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= \int \delta u_{lm}^{pp}(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{l'm'} C_{l'm'} Y_{l'm'}(\theta', \phi') R_{l'}^{pp}(r') d\vec{r}' \\ &= \sum_{l'm'} C_{l'm'} \delta u_{l'm,l}^{pp}(\vec{r}) Y_{l'm'}(\theta, \phi) R_{l'}^{pp}(r) = \sum_l \delta u_{l,m,l}^{pp}(r) \hat{P}_l \psi^{pp}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$u_{lm}^{pp}(r)$ 可取各种不同的形式, 但能保证 $u_{lm}^{pp}(r) \psi^{pp}(\vec{r})$ 相同, 算符不唯一。

赝势矩阵元的计算. 固体中价电子波函数可用平面波展开

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{pp}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(n\mathbf{k}) \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad \mathbf{G} \text{ 倒格矢}$$

矩阵元:

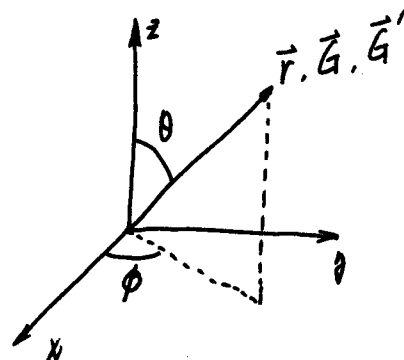
$$\langle \mathbf{G} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{G}' \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{1}{V} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}}{V} V(\mathbf{r})$$

依赖于 $\mathbf{G}-\mathbf{G}'$. 但 (取 $\mathbf{k}=0$).

$$\langle \mathbf{G} | \delta V_{ion,l}^{pp}(\mathbf{r}) \hat{P}_l | \mathbf{G}' \rangle = \int \frac{d\mathbf{r}}{V} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \delta V_{ion,l}^{pp}(\mathbf{r}) \hat{P}_l e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$$

$$e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l j_l(Gr) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_G, \phi_G)$$

$$e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (i)^{l'} j_{l'}(G'r) Y_{l'm'}(\theta_{G'}, \phi_{G'}) Y_{l'm'}^*(\theta, \phi)$$



$$\langle \mathbf{G} | \delta V_{ion,l}^{pp}(\mathbf{r}) \hat{P}_l | \mathbf{G}' \rangle = \frac{(4\pi)^2}{V} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_G, \phi_G) Y_{lm}(\theta_{G'}, \phi_{G'})^*$$

$$* \int_0^{\infty} \delta V_{ion,l}^{pp}(r) j_l(Gr) j_l(G'r) r^2 dr$$

$$= \frac{4\pi(2l+1)}{V} P_l\left(\frac{\mathbf{G}\cdot\mathbf{G}'}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|}\right) \int_0^{\infty} \delta V_{ion,l}^{pp}(r) j_l(Gr) j_l(G'r) r^2 dr$$

分别依赖于
 \mathbf{G} 和 \mathbf{G}' , 需

计算 $\frac{M^2+M}{2}$ 个
矩阵元. M
为 $\{\mathbf{G}\}$ 的个数.

K-B 赝势:

$$\langle \mathbf{G} | \delta V_{ion,l}^{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{G}' \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \sum_m \left\{ \delta u_{im,l}^{pp}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) R_l^{pp}(r) \cdot \delta_l \cdot \delta u_{im,l}^{pp}(r') Y_{lm}^*(\theta', \phi') R_l^{pp}(r') \right\} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}'} d\vec{r} d\vec{r}' \\
&= \frac{(4\pi)^2}{V} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_G, \phi_G) Y_{lm}(\theta_{G'}, \phi_{G'}) \cdot \int_0^\infty \delta u_{im,l}^{pp}(r) j_l(Gr) R_l^{pp}(r) r^2 dr * \delta_l * \\
&\quad * \int_0^\infty \delta u_{im,l}^{pp}(r') j_l(G'r') R_l^{pp}(r') r'^2 dr' \\
&= (2l+1) \frac{4\pi}{V} \delta_l P_l\left(\frac{\vec{G}\cdot\vec{G}'}{|\vec{G}||\vec{G}'|}\right) \cdot \underbrace{\int_0^\infty \delta u_{im,l}^{pp}(r) j_l(Gr) R_l^{pp}(r) r^2 dr \cdot \int_0^\infty \delta u_{im,l}^{pp}(r') j_l(G'r') R_l^{pp}(r') r'^2 dr'}_{\text{只需计算 } M \text{ 个矩阵之}}
\end{aligned}$$

2.4 赝势 ($u_{im,l}^{pp}(r)$) 的数值计算:

有各种赝势计算程序, 对同一类型的赝势 (如 TM 赝势), 各软件输出形式不尽相同. 必须保证赝势的形式与从头计算程序要求相匹配.

本软件: 建立输入文件 atom.ini, 执行: psgen -o atom atom.ini

Al.ini 文件:

13.00	3	2	8	0.0	1	Z	nc	nV	iexc	rnlc
1	0	2.00				n(i)	l(i)	f(i)		
2	0	2.00								
2	1	6.00								
3	0	2.00								
3	1	1.00								
1	t					lmax	S-pp-def			
0	1.25	0.00	t			lt	rc	re	S-pp-type	(opt)
1	1.40	0.00	t							

定义:

z	实	> 0	原子序数 (原子核电量)
nc	整	≥ 0	原子实电子态数目
nv	整	≥ 0	价电子电子态数目
ixc	整	1	交换相关能参数
		6	GGA: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)
		8	LDA: Perdew-Wang '92
		10	
rnle	实	> 0	partial core 修正
		= 0	无修正
n(i)	整		电子态的主要量子数
l(i)	整		电子态的角动量量子数
f(i)	实		占据该电子态的电子数
lmax	整	0, 1, ..., 4	最大角动量量子数
s-pp-df	字	t	TM 赝势为默认值
		h	HSC " " " " " "
选择参数			
lt	整	0, 1, ..., 4	赝势角动量量子数
rc	实	> 0	原子实半径 (自定义)
		= 0	用默认值
re	实	≠ 0	参考能量 (自定义)
		= 0	用默认值
s-pp-type	字	t	TM 赝势
		h	HSC 赝势
		无	用默认值

符号: 写 ± B, C,
N, O, Na, Mg,
Si, K, Ca Ge
基的 *.ini 文件

表 7.1 元素周期系

第一 周期	1 H																	2 He															
第二 周期	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne															
第三 周期	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar															
第四 周期	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
第五 周期	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
第六 周期	55 Cs	56 Ba	57 La * 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn															
第七 周期	87 Fr	88 Ra	89- 103 **																														
<table><tr><td>稀土 元素</td><td>57 La</td><td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td></tr></table>																		稀土 元素	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
稀土 元素	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																		
<table><tr><td>锕系 元素</td><td>89 Ac</td><td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lw</td></tr></table>																		锕系 元素	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
锕系 元素	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw																		

表 7.3 原子在基

元 素	电 子									
	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f						
1 H	1									
2 He	2									
3 Li	2	1								
4 Be	2	2								
5 B	2	2	1							
6 C	2	2	2							
7 N	2	2	3							
8 O	2	2	4							
9 F	2	2	5							
10 Ne	2	2	6							
11 Na	2	2	6	1						
12 Mg	2	2	6	2						
13 Al	2	2	6	2	1					
14 Si	2	2	6	2	2					
15 P	2	2	6	2	3					
16 S	2	2	6	2	4					
17 Cl	2	2	6	2	5					
18 A	2	2	6	2	6					
19 K	2	2	6	2	6	1				
20 Ca	2	2	6	2	6	2				
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22 Ti					2	2	2			
23 V					3	2	2			
24 Cr					5	1	2			
25 Mn					5	2	2			
26 Fe					6	2	2			
27 Co					7	2	2			
28 Ni					8	2	2			
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30 Zn					10	2	2			
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32 Ge					10	2	2	2		
33 As					10	2	3	3		
34 Se					10	2	4	4		
35 Br					10	2	5	5		
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

态时的电子组态

壳 层	原子基态	电 离 能 (电子伏特)
5s 5p 5d 5f 6s 6p 6d 7s 7p	$^2S_{1/2}$ 1S_0	13.599 24.588
	$^2S_{1/2}$ 1S_0	5.392 9.323
	$^2P_{1/2}$ 3P_0 $^4S_{3/2}$ 3P_2 $^2P_{3/2}$ 1S_0	8.298 11.260 14.53 13.618 17.423 21.565
	$^2S_{1/2}$ 1S_0	5.139 7.646
	$^2P_{1/2}$ 3P_0 $^4S_{3/2}$ 3P_2 $^2P_{3/2}$ 1S_0	5.986 8.152 10.487 10.360 12.967 15.760
	$^2S_{1/2}$ 1S_0	4.341 6.113
	$^2D_{3/2}$ 3F_2 $^4F_{3/2}$ 7S_3 $^6S_{5/2}$ 5D_4 $^4F_{9/2}$ 3F_4	6.54 6.82 6.74 6.765 7.435 7.87 7.864 7.633
	$^2S_{1/2}$ 1S_0	7.726 9.394
	$^2P_{1/2}$ 3P_0 $^4S_{3/2}$ 3P_2 $^2P_{3/2}$ 1S_0	5.999 8.126 9.81 9.750 11.814 14.000

表 7.3 原子在基态

元 素	电 子 壳 层									
	K 1s	L 2s 2p		M 3s 3p 3d		4s	4p	N 4d	4f	
37 Rb	2	2	6	2	6 10	2	6			
38 Sr						2	6			
39 Y	2	2	6	2	6 10	2	6	1		
40 Zr								2		
41 Nb								4		
42 Mo								5		
43 Tc								5		
44 Ru								7		
45 Rh								8		
46 Pd								10		
47 Ag	2	2	6	2	6 10	2	6	10		
48 Cd								10		
49 In	2	2	6	2	6 10	2	6	10		
50 Sn	2	2	6	2	6 10	2	6	10		
51 Sb										
52 Te										
53 I										
54 Xe	2	2	6	2	6 10	2	6	10		
55 Cs	2	2	6	2	6 10	2	6	10		
56 Ba										
57 La	2	2	6	2	6 10	2	6	10	1	
58 Ce									3	
59 Pr									4	
60 Nd									5	
61 Pm									6	
62 Sm									7	
63 Eu									7	
64 Gd									9	
65 Tb									10	
66 Dy									11	
67 Ho									12	
68 Er									13	
69 Tm									14	
70 Yb	2	2	6	2	6 10	2	6	10		

时的电子组态(续)

壳 层							原 子 基 态	电 离 能 (电子伏特)		
5s	5p	O	5d	5f	6s	P 6p			6d	7s
1									$^2S_{1/2}$	4.177
2									1S_0	5.696
2									$^2D_{3/2}$	6.370
2									3F_2	6.837
1									$^6D_{1/2}$	6.883
1									7S_3	7.10
2									$^6S_{5/2}$	7.28
1									5F_5	7.346
1									$^4F_{9/2}$	7.464
									1S_0	8.330
1									$^2S_{1/2}$	7.576
2									1S_0	8.994
2	1								$^2P_{1/2}$	5.786
2	2								3P_0	7.344
2	3								$^4S_{3/2}$	8.642
2	4								3P_2	9.01
2	5								$^2P_{3/2}$	10.451
2	6								1S_0	12.130
6	6				1				$^2S_{1/2}$	3.894
2	2				2				1S_0	5.212
2	6	1			2				$^2D_{3/2}$	5.614
2	6	1			2				1G_4	5.65
2	6				2				$^4I_{9/2}$	5.42
2	6				2				5I_4	5.49
2	6				2				$^6H_{5/2}$	5.55
2	6				2				7F_0	5.63
2	6				2				$^8S_{7/2}$	5.68
2	6	1			2				9D_2	6.16
2	6				2				$^6H_{15/2}$	5.98
2	6				2				5I_8	5.93
2	6				2				$^4I_{15/2}$	6.02
2	6				2				3H_8	6.10
2	6				2				$^2F_{7/2}$	6.18
2	6				2				1S_0	6.25

表 7.3 原子在基态

元 素	电 子									
	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	4s	4p	N 4d 4f				
71 Lu	2	2 6	2 6 10	2	6 10	14				
72 Hf										
73 Ta										
74 W										
75 Re										
76 Os										
77 Ir										
78 Pt										
79 Au	2	2 6	2 6 10	2	6 10	14				
80 Hg										
81 Tl	2	2 6	2 6 10	2	6 10	14				
82 Pb										
83 Bi										
84 Po										
85 At										
86 Rn										
87 Fr	2	2 6	2 6 10	2	6 10	14				
88 Ra										
89 Ac	2	2 6	2 6 10	2	6 10	14				
90 Th										
91 Pa										
92 U										
93 Np										
94 Pu										
95 Am										
96 Cm										
97 Bk										
98 Cf										
99 Es										
100 Fm										
101 Md										
102 No										
103 Lw										

时的电子组态(续)

壳 层	原 子 基 态					电 离 能 (电子伏特)
	5s	5p	O 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s 7p	
	2	6	1	2		6.15
			2	2		7.0
			3	2		7.88
			4	2		7.98
			5	2		7.87
			6	2		8.7
			7	2		9.2
			9	1		9.0
	2	6	10	1		9.22
			10	2		10.437
	2	6	10	2	1	6.108
				2		7.415
				3		7.287
				4		8.43
				5		9.4
				6		10.746
	2	6	10	2	1	4.0
				2	2	5.278
	2	6	10	2	2	6.9
				6	1	...
			2	6	2	5.7
			3	6	1	6.08
			4	6	1	5.8
			6	6	1	5.8
			7	6	2	6.05
			7	6	1	
			9	6	2	
			10	6	2	
			11	6	2	
			12	6	2	
			13	6	2	
			14	6	2	
			14	6	1	