6. 自洽循环方法

Kohn-Sham方程必须用自洽计算法求解，给定第m次输入电子密度 n_m^{in}，可确定 Kohn-Sham 方程中的势能，解方程可得出新的电子密度 n_m^{out}。可认为 Kohn-Sham 方程给出了 n_m^{out} 和 n_m^{in} 之间的一种泛函关系：

$$n_m^{out} = f[n_m^{in}]$$

最终结果满足条件： $n = f[n]$ （定点）

由于电子间库仑力是长程力，所以第m次输入电子密度的较小变化可引起第m次输出电子密度很大的变化。如果直接用第m次输入的电子密度作为第m+1次自洽计算的输入，很可能引起计算结果的振荡，以至无法达到自洽。所以一般采用第m次的输入和输出电子密度的一种组合做为第m+1次自洽计算的输入，从便更快达到自洽。

初始值：一种常用的初始状态为取晶体中各原子的屏蔽赝势的叠加为 Kohn-Sham 方程中势能的初始值：

$$V_{coul}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}\vec{S}} \sum_{l} V^{pp}_{sl,\, screen}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{S})$$

可求出电子密度，再计算赝势，再计算电子密度，……。但更为主要的是自洽计算方法。

6.1 线性组合方法

$$n_{m+1}^{in} = \alpha n_m^{out} + (1-\alpha) n_m^{in} = n_m^{in} + \alpha[f(n_m^{in}) - n_m^{in}] \quad (0<\alpha<1)$$

可利用以下数值判断是否自洽：

$$d(n_m^{out}, n_m^{in}) = \left\{ \int_{\Omega_c} \frac{d\vec{r}}{\Omega_c} [n_m^{out}(\vec{r}) - n_m^{in}(\vec{r})]^2 \right\}^{1/2}$$

如果α很小，上述方法不会引起计算结果的振荡，但可能需要很多项的自洽计算，甚至出现"僵局"：$d(n_m^{out}, n_m^{in})$随m增大趋于一个不变的非零值。线性组合方法比较简单，且可以证明，在离开定点不远处，一定存在着一个α区域，可使计算达到自洽。

6.2 Broyden方法 [Bend - Zunger (1982)]

记电子密度为一L维矢量 $n(\vec{r}) \to |n\rangle$，如波函数中平面波的展开系数：

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} c_{\vec{G}}(n\vec{k})\, e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

用小写δ表示任何量在两次叠代中的差值。如：

$$\delta|n_m\rangle = |n_m\rangle - |n_{m-1}\rangle$$

用大写Δ表示Kohn-Sham方程在同一次叠代中输出和输入值之差：

$$|\Delta(n_m)\rangle = |n_m^{out}\rangle - |n_m^{in}\rangle = |f[n_m^{in}]\rangle - |n_m^{in}\rangle$$

以下略去上标"in"，而输出值以 $f[n]$ 表示. 希望最终使

$$|\Delta(n)\rangle = 0 \longrightarrow |f[n]\rangle = |n\rangle \qquad (\text{定点})$$

考虑：

$$|\Delta(n_{m+1})\rangle - |\Delta(n_m)\rangle = \{|f[n_{m+1}]\rangle - |n_{m+1}\rangle\} - \{|f[n_m]\rangle - |n_m\rangle\}$$

或

$$|\Delta(n_{m+1})\rangle = |\Delta(n_m)\rangle + J_m\{|n_{m+1}\rangle - |n_m\rangle\}$$

Jacobian 行列式为：

$$J_{m,ll'} = \frac{\delta\{|f[n]\rangle - |n\rangle\}_l}{\delta |n\rangle_{l'}}\Bigg|_{|n\rangle = |n_m\rangle}$$

或

$$|n_{m+1}\rangle = |n_m\rangle + J_m^{-1}\{|\Delta(n_{m+1})\rangle - |\Delta(n_m)\rangle\}$$

如取：

$$|n_{m+1}\rangle = |n_m\rangle - J_m^{-1}|\Delta(n_m)\rangle \Rightarrow |\Delta(n_{m+1})\rangle = 0$$

但无法严格求得 J_m^{-1}，只能近似得出 J_m^{-1}，所以一般 $|\Delta(n_{m+1})\rangle \neq 0$，但仍以上式定义 $|n_{m+1}\rangle$ (第 m+1 次输入密度). Brogden 方法使 J_m^{-1} 在自洽计算中逐步逼近严格解，达到自洽.

J_m^{-1} 的确定：

(i) 要求 $|g\rangle = |n_m\rangle - |n_{m-1}\rangle - J_m^{-1}\{|\Delta(n_m)\rangle - |\Delta(n_{m-1})\rangle\} = 0$

表示 $J_{m,ll'} = \dfrac{\partial\{|\Delta(n_{m+1})\rangle - |\Delta(n_m)\rangle\}_l}{\partial\{|n_{m+1}\rangle - |n_m\rangle\}_{l'}} = \dfrac{\partial\{|\Delta(n_{m-1})\rangle - |\Delta(n_m)\rangle\}_l}{\partial\{|n_{m-1}\rangle - |n_m\rangle\}_{l'}}$

(ii) 要求 J_m^{-1} 和 J_{m-1}^{-1} 之间的差最小. 即

$$Q = \sum_{ll'} \left[J^{-1}_{m,ll'} - J^{-1}_{m-1,ll'} \right]^2 \quad 极小.$$

条件极值, 引入 Lagrange 乘子 $|\lambda\rangle$ (L 维矢量), 构造.

$$K = Q + \langle\lambda|g\rangle = \sum_{ll'} \left[J^{-1}_{m,ll'} - J^{-1}_{m-1,ll'} \right]^2 +$$

$$+\sum_l \lambda_l \left\{ |n_m\rangle_l - |n_{m-1}\rangle_l \right\} - \sum_{ll'} \lambda_l J^{-1}_{m,ll'} \left\{ |\Delta(n_m)\rangle_{l'} + |\Delta(n_{m-1})\rangle_{l'} \right\}$$

由:

$$\frac{dK}{dJ^{-1}_{m,ll'}} = 0 \;\Rightarrow\; J_m^{-1} = J_{m-1}^{-1} + \frac{1}{2}|\lambda\rangle \underbrace{\left\{ \langle\Delta(n_m)| - \langle\Delta(n_{m-1})| \right\}}_{\langle\delta\Delta(n_m)|}$$

$$|\lambda\rangle = \frac{2\left\{ J_m^{-1}|\delta\Delta(n_m)\rangle - J_{m-1}^{-1}|\delta\Delta(n_m)\rangle \right\}}{\langle\delta\Delta(n_m)|\delta\Delta(n_m)\rangle}$$

$$= 2\left\{ |\delta n_m\rangle - J_{m-1}^{-1}|\delta\Delta(n_m)\rangle \right\} / \langle\delta\Delta(n_m)|\delta\Delta(n_m)\rangle$$

所以:

$$J_m^{-1} = J_{m-1}^{-1}\left\{ 1 - \frac{|\delta\Delta(n_m)\rangle\langle\delta\Delta(n_m)|}{\langle\delta\Delta(n_m)|\delta\Delta(n_m)\rangle} \right\} + \frac{|\delta n_m\rangle\langle\delta\Delta(n_m)|}{\langle\delta\Delta(n_m)|\delta\Delta(n_m)\rangle}$$

其中:

$$|\delta\Delta(n_m)\rangle = |\Delta(n_m)\rangle - |\Delta(n_{m-1})\rangle = |f(n_m)\rangle - |n_m\rangle - \{|f(n_{m-1})\rangle - |n_{m-1}\rangle\},$$

$$|\delta n_m\rangle = |n_m\rangle - |n_{m-1}\rangle \;;\quad |n_m\rangle = |n_{m-1}\rangle - J_{m-1}^{-1}|\Delta(n_{m-1})\rangle.$$

一般取 $J_0^{-1} = -\alpha I$，

$$|n_1\rangle = |n_0\rangle - \alpha|\Delta(n_0)\rangle = |n_0\rangle - \alpha\{|f(n_0)\rangle - |n_0\rangle\}$$

线性组合(第一次叠代)。