

原子模守恒势生成报告

谢昀城

22307110070

2025 年 12 月 27 日

1 简介

本报告实现了基于对数网格和 Troullier-Martins (TM) 方案的模守恒势生成器，并结合 Kleinman-Bylander (KB) 投影方法以生成非局域投影算符。

2 算法原理

2.1 全电子波函数的提取

势生成的起点是原子的全电子计算。对于球对称原子，径向 Kohn-Sham 方程为（原子单位制）：

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{eff}}^{\text{AE}}[\rho](r) \right] u_{nl}^{\text{AE}}(r) = \epsilon_{nl} u_{nl}^{\text{AE}}(r) \quad (1)$$

其中 $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ 是径向波函数， $V_{\text{eff}}^{\text{AE}}$ 包含核势、Hartree 势和 XC 势。

2.2 Troullier-Martins (TM) 赝化方案

这是赝势生成的核心，目的是构造一个在截断半径 r_c 内部平滑无节点，且与全电子波函数性质一致的赝波函数。

Troullier 和 Martins 提出在 $r < r_c$ 区域使用以下形式的赝波函数：

$$u_l^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} r^{l+1} \exp(c_0 + c_1 r^2 + c_2 r^4 + c_3 r^6 + c_4 r^8) & r \leq r_c \\ u_l^{\text{AE}}(r) & r > r_c \end{cases} \quad (2)$$

这种形式（多项式中仅含 r 的偶次幂）保证了波函数在原点附近的解析性，且所有奇数阶导数在原点为零，从而获得极其平滑的势函数。

为了确定系数 $\{c_i\}$ ，我们需要满足以下条件：

1. 模守恒 (Norm-Conservation): $r < r_c$ 区域内的电荷量相等。

$$\int_0^{r_c} |u_l^{\text{PP}}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |u_l^{\text{AE}}(r)|^2 dr \quad (3)$$

2. 连续性: 在 r_c 处, 波函数的值及其直至 3 阶导数连续。在计算中, 我们考虑 $p_l(r)$ 在 r_c 处的连续性:

$$p_l(r) = \begin{cases} c_0 + c_1 r^2 + c_2 r^4 + c_3 r^6 + c_4 r^8 & r \leq r_c \\ -(l+1) \ln r + u_l^{\text{AE}}(r) & r > r_c \end{cases} \quad (4)$$

3 屏蔽势的反演与去屏蔽

一旦确定了 $u_l^{\text{PP}}(r)$, 我们可以通过反转径向薛定谔方程来求得该通道感受到的“屏蔽赝势” $V_{\text{scr},l}(r)$:

$$V_{\text{scr},l}(r) = \epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{\text{PP}}(r)} \frac{d^2 u_l^{\text{PP}}(r)}{dr^2} \quad (5)$$

$V_{\text{scr},l}(r)$ 包含了原子核的赝化势以及价电子产生的 Hartree 势和 XC 势。为了得到可移植的离子赝势 $V_{\text{ion},l}(r)$, 必须减去价电子的贡献:

$$V_{\text{ion},l}(r) = V_{\text{scr},l}(r) - V_H[\rho_{\text{val}}^{\text{PP}}] - V_{xc}[\rho_{\text{val}}^{\text{PP}}] \quad (6)$$

其中 $\rho_{\text{val}}^{\text{PP}}(r) = \sum_l \text{occ}_l |u_l^{\text{PP}}(r)|^2 / (4\pi r^2)$ 。

4 Kleinman-Bylander (KB) 投影

为了在计算中高效处理非局域势, 我们将半局域势 $V_{\text{ion}} \approx V_{\text{loc}}(r) + \sum_l \delta V_l(r) \hat{P}_l$ 转化为完全分离的形式。

选择一个角动量通道 (通常是最高 l 或最弥散的通道) 作为局域成分 $V_{\text{loc}}(r)$ 。其余通道定义为:

$$\delta V_l(r) = V_{\text{ion},l}(r) - V_{\text{loc}}(r) \quad (7)$$

KB 投影算符 $|\beta_l\rangle$ 定义为:

$$|\beta_l\rangle = \delta V_l(r) |\phi_l^{\text{PP}}\rangle \quad (8)$$

对应的非局域哈密顿量项为:

$$\hat{V}_{\text{NL}} = \sum_{l,m} \frac{|\beta_{lm}\rangle \langle \beta_{lm}|}{E_{KB}^l}, \quad E_{KB}^l = \langle \phi_l^{\text{PP}} | \beta_l \rangle = \langle \phi_l^{\text{PP}} | \delta V_l | \phi_l^{\text{PP}} \rangle \quad (9)$$

最终生成的 Pseudopotential 对象包含了 V_{loc} (局域势) 和一系列 BetaProjector (非局域投影子) 以及对应的 D 矩阵系数。

5 计算结果

我们使用上述方法生成了 Al 原子的赝势，并选择 p 通道作为局域势。截断半径 r_c 均为 1.6 a.u., 采用 LSDA 进行 DFT 计算。

图1展示了 Al 原子赝势的局域势和 s 通道投影算符。可以看到赝势在阶段半径内，相较库伦势能被大幅平滑处理，在 $r = r_c$ 处平滑过度，在 $r > r_c$ 处与趋向于 r^{-1} 的库伦势。

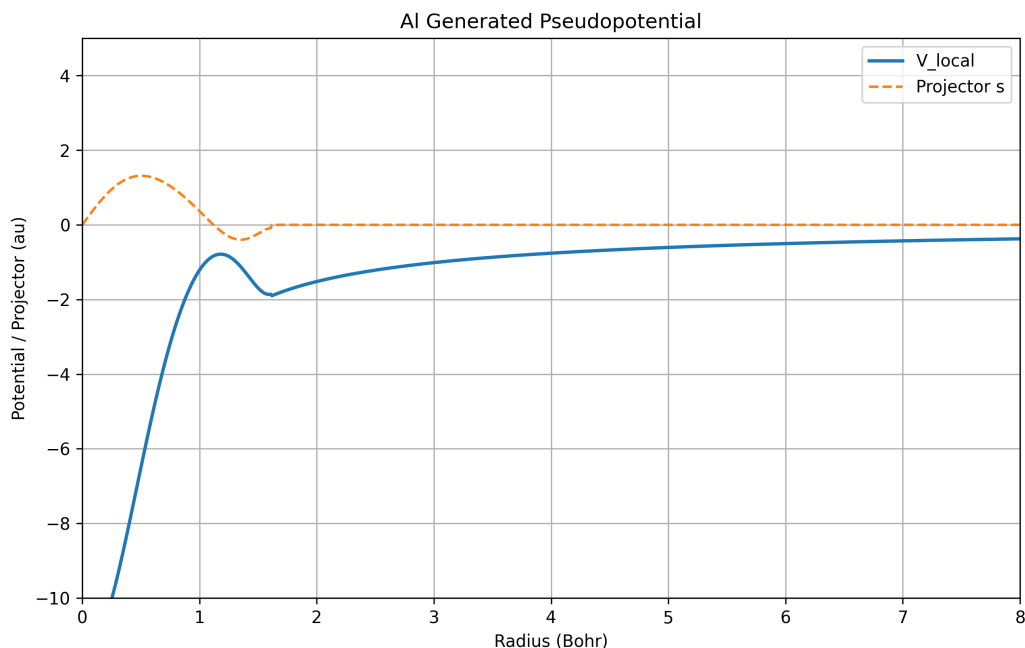


图 1: Al 原子赝势势能曲线。蓝色曲线为局域势 $V_{loc}(r)$ ，橙色为 s 通道对应的投影算符。

表1与表2分别展示了 Al 原子全电子的 DFT 轨道和以赝波函数为基组的赝势 DFT 轨道分析结果。图2与图3分别展示了 Al 原子 3s 和 3p 轨道的全电子与赝势波函数比较。可以看到在 $r < r_c$ 处，赝波函数消除了全电子波函数的节点，而在 $r > r_c$ 处两者完全重合。

6 程序使用方法

本程序基于 assignment23 的 LSDA DFT 程序扩展,主要功能位于 `core/pseudo_gen.py` 模块中,提供了 `PseudopotentialGenerator` 类用于生成赝势。以下为主要使用步骤:

6.1 使用示例

```
1 from core import *
2
```

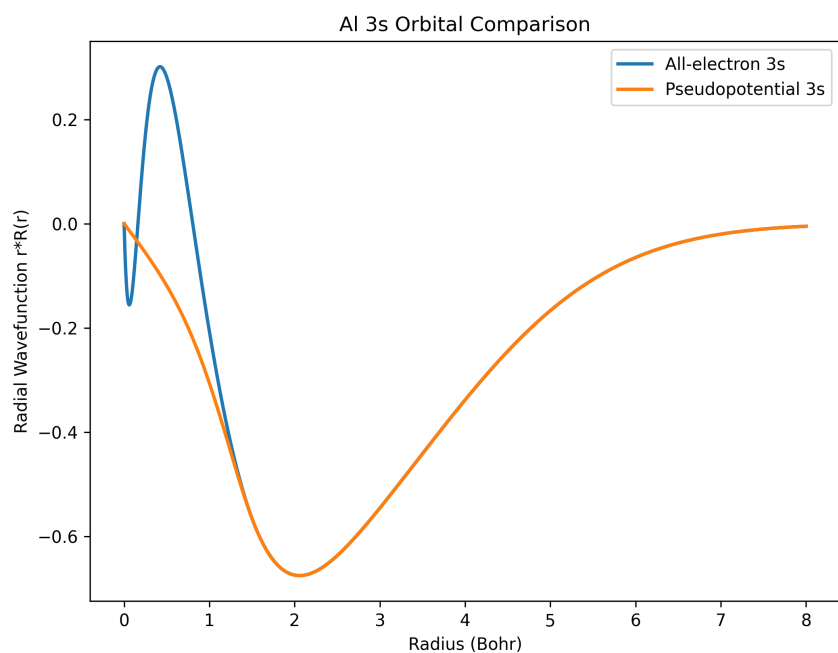


图 2: Al 原子 3s 轨道的全电子与赝势波函数比较（对数尺度）。蓝色曲线为全电子波函数，橙色曲线为赝势波函数。

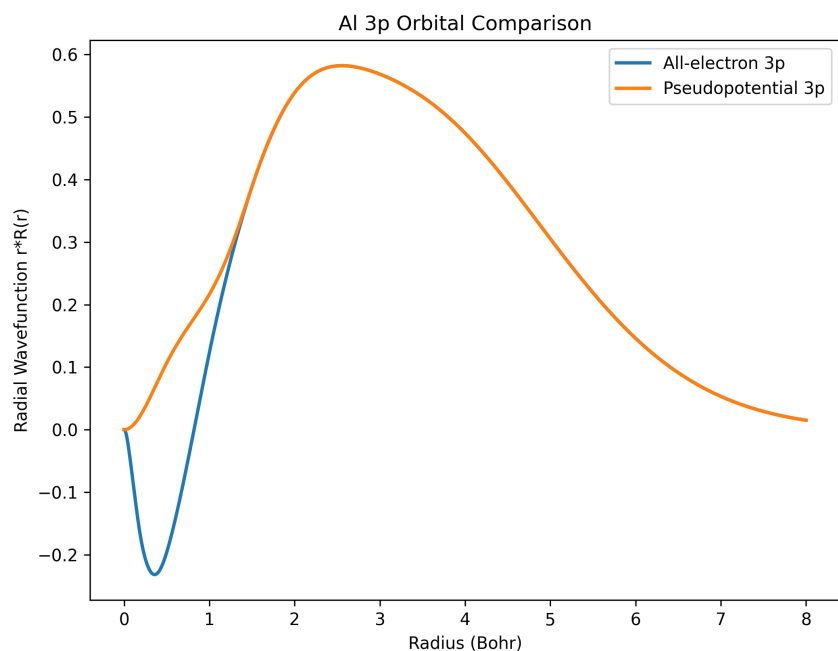


图 3: Al 原子 3p 轨道的全电子与赝势势能比较。蓝色曲线为全电子有效势，橙色曲线为赝势势能。

表 1: Al 原子全电子 DFT 轨道分析

KS 轨道		LSDA		
序号	自旋	能量	主要成分 (占比)	占据
1	α	-55.1403	14s (0.45)	1.00
	β	-55.1381	14s (0.45)	1.00
2	α	-3.9127	8s (0.26)	1.00
	β	-3.9101	8s (0.27)	1.00
3	α	-2.5405	23px (0.43)	1.00
	β	-2.5371	23px (0.43)	1.00
4	α	-2.5405	24pz (0.43)	1.00
	β	-2.5371	24pz (0.43)	1.00
5	α	-2.5405	25py (0.43)	1.00
	β	-2.5371	25py (0.43)	1.00
6	α	-0.2816	1s (0.85)	1.00
	β	-0.2577	1s (0.84)	1.00
7	α	-0.0934	4py (0.77)	0.33
	β	-0.0704	4py (0.74)	0.00
8	α	-0.0934	3pz (0.77)	0.33
	β	-0.0704	3pz (0.74)	0.00
9	α	-0.0934	2px (0.77)	0.33
	β	-0.0704	2px (0.74)	0.00
10	α	0.1912	2s (0.61)	0.00
	β	0.2093	2s (0.61)	0.00

表 2: Al 原子赝势 DFT 轨道分析

KS 轨道		LSDA		
序号	自旋	能量	主要成分 (占比)	占据
1	α	-0.2933	2s (1.00)	1.00
	β	-0.2672	2s (1.00)	1.00
2	α	-0.1018	5pz (1.00)	0.33
	β	-0.0776	5pz (1.00)	0.00
3	α	-0.1018	5px (1.00)	0.33
	β	-0.0776	5px (1.00)	0.00
4	α	-0.1018	5py (1.00)	0.33
	β	-0.0776	5py (1.00)	0.00

```
(base) PS C:\Users\ASUS\Desktop\固体电子结构\DFtatom> & C:/ProgramData/anaconda3/python.exe c:/Users/ASUS/Desktop/固体电子结构/DFtatom/main/gen_pseudo.py
2025-12-25 11:26:05,013 - INFO - 核电荷数 Z: 13
2025-12-25 11:26:05,013 - INFO - 开始为元素 Al 生成赝势...
2025-12-25 11:26:05,013 - INFO - 应用真空能级偏移 v_shift: 0.000000 Ha
2025-12-25 11:26:05,016 - INFO - 提取到的价态(修正后): [L=0 n=4 e=-0.2830 Z_val=2.00] [L=1 n=10 e=-0.0949 Z_val=1.00]
2025-12-25 11:26:05,017 - INFO - 处理 L=0 (s) 通道 (rc=1.60 au,  $\epsilon$ =-0.2830 Ha)...
2025-12-25 11:26:05,028 - INFO - 处理 L=1 (p) 通道 (rc=1.60 au,  $\epsilon$ =-0.0949 Ha)...
2025-12-25 11:26:05,037 - INFO - 计算赝价电荷密度的 Hartree 和 XC 势...
2025-12-25 11:26:05,038 - WARNING - 指定的局域通道 d 无数据, 自动切换为 L=1
2025-12-25 11:26:05,038 - INFO - 构建 Kleinman-Bylander 投影算符 (强制归一化 Beta)...
2025-12-25 11:26:05,039 - INFO - 赝势及配套基组生成完成!
=====
Pseudopotential Information for Element: Al
=====
Valence Electrons (Z_valence): 3.0
Functional: LDA-PZ/VWN
Norm-Conserving: True
Max Angular Momentum (l_max): 1
Radial Mesh Size: 2000
Number of Projectors: 1
D_ij Matrix shape: (1, 1)
=====
```

图 4: 程序运行截图 (部分)

```
3 # === 1. 全电子计算 ===
4 #使用精度更高的unc-sto6g基组,务必使用对数网格
5 basis_set = get_sto6g_basis('Al',radius_cutoff=8.0,grid_type='log',
    mesh_size=2000,uncontracted)
6 integral=AtomicIntegrals(basis_set,13,real_basis=True)
7 lsda_calc=AtomicLSDA(integral)
8
9 # === 2. 生成赝势 ===
10 r_cuts = {'s': 1.6, 'p': 1.6}
11 generator = PseudopotentialGenerator(lsda_results, r_cuts=r_cuts)
12 # 选择 'p' 通道作为局域势
13 pseudo,basis_set_ps = generator.generate(local_channel="p")
```

6.2 数据生成脚本

所有计算数据通过 gen_pseudo.py 脚本统一生成, 由于使用较大的 STO-6G 基组, 耗时较长。图4为程序运行截图。相关代码见 github 仓库 <https://github.com/xyz2718/DFtatom>。