

原子模守恒赝势生成报告

谢昀城

22307110070

2025 年 12 月 25 日

1 简介

本报告实现了基于对数网格和 Troullier-Martins (TM) 方案的模守恒赝势生成器，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

赝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 $u_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$ 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) 蕴化方案

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。

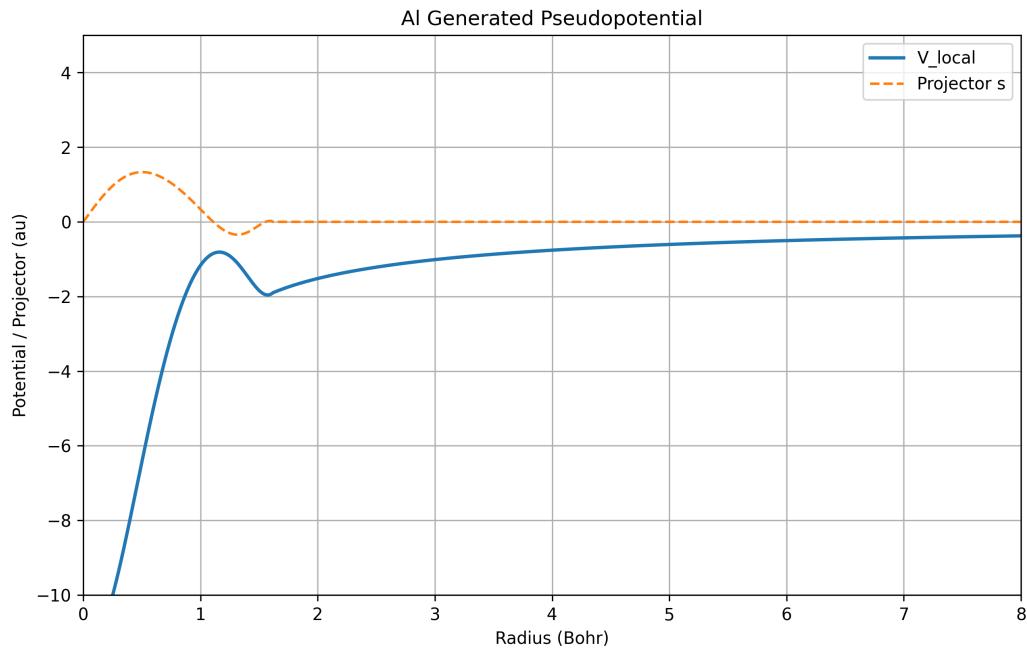


图 1: Al 原子赝势势能曲线。蓝色曲线为局域势 $V_{\text{loc}}(r)$, 橙色为 s 通道对应的投影算符。

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
```

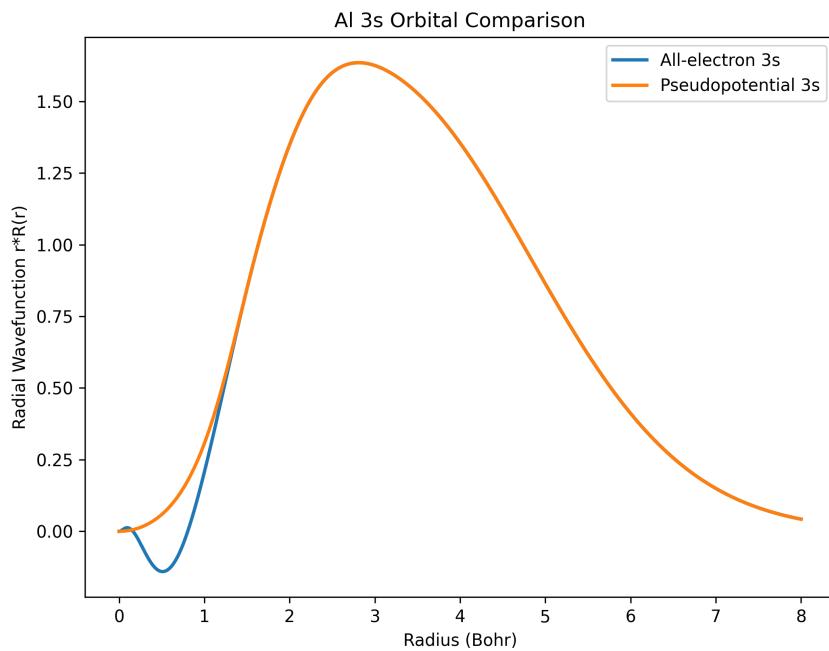


图 2: Al 原子 3s 轨道的全电子与赝势波函数比较 (对数尺度)。蓝色曲线为全电子波函数, 橙色曲线为赝势波函数。可以清晰看到赝势波函数在截断半径内的平滑行为以及与全电子波函数的重合。

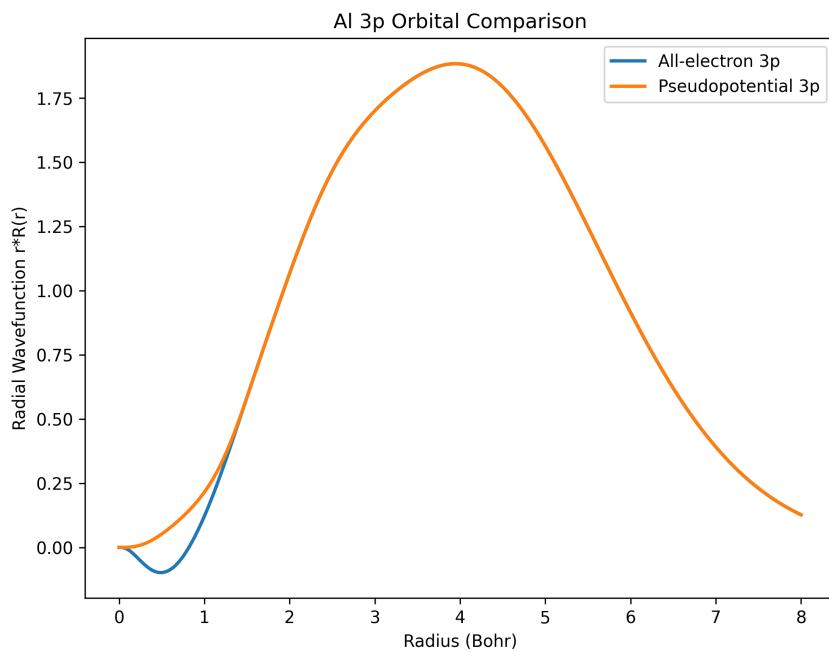


图 3: Al 原子 3p 轨道的全电子与赝势势能比较。蓝色曲线为全电子有效势, 橙色曲线为赝势势能。可以看到赝势在截断半径内被平滑处理, 同时在截断半径外与全电子势能一致。

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	-55.1417	13s (0.59)	1.00
	β	-55.1396	13s (0.59)	1.00
2	α	-3.9147	7s (0.43)	1.00
	β	-3.9121	7s (0.43)	1.00
3	α	-2.5426	12pz (0.36)	1.00
	β	-2.5392	12pz (0.31)	1.00
4	α	-2.5426	11px (0.36)	1.00
	β	-2.5392	13py (0.31)	1.00
5	α	-2.5426	13py (0.36)	1.00
	β	-2.5392	11px (0.36)	1.00
6	α	-0.2830	4s (0.49)	1.00
	β	-0.2592	4s (0.48)	1.00
7	α	-0.0949	11px (0.49)	0.33
	β	-0.0720	11px (0.49)	0.00
8	α	-0.0949	13py (0.49)	0.33
	β	-0.0720	13py (0.49)	0.00
9	α	-0.0949	12pz (0.49)	0.33
	β	-0.0720	12pz (0.49)	0.00
10	α	0.1678	7s (0.48)	0.00
	β	0.1849	7s (0.48)	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	-0.2967	5s (1.00)	1.00
	β	-0.2707	5s (1.00)	1.00
2	α	-0.1082	12px (1.00)	0.33
	β	-0.0842	12px (1.00)	0.00
3	α	-0.1082	12pz (1.00)	0.33
	β	-0.0842	12pz (1.00)	0.00
4	α	-0.1082	12py (1.00)	0.33
	β	-0.0842	12py (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 - 应用真空中能级偏移 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, ε=-0.2830 Ha)...
2025-12-25 11:26:05,028 - INFO - 处理 L=1 (p) 通道 (rc=1.60 au, ε=-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 - 蕴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)
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/xyc2718/DFTatom>。