

# Теорія псевдопотенціалів

Тарас Брик  
*Інститут фізики  
конденсованих систем НАН України*

Львів, 6 травня 2009р.

# Зміст

- Для чого потрібні псевдопотенціали (ПП)?
- Перші *ab initio* псевдопотенціали та їхні проблеми
- Модельні ПП
- Зберігаючі норму ПП
- Не-зберігаючі норму ПП
- RAW-потенціали

# Для чого потрібні псевдопотенціали ?

Теорія псевдопотенціалів є ефективним підходом для знаходження розв'язків одноелектронних рівнянь, коли хвильова функція шукається у вигляді розкладу по плоских хвилях:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$

Рівняння Кона-Шема для валентного електрона в кристалі:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_i V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V_{el}(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Розклад по плоских хвилях  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$  є

неефективним через кулонівську асимптотику  $V(r)$  для  $r \rightarrow 0$ .

Основна мета введення псевдопотенціалів:

- $|W(r)| \ll |V(r)|$  для  $r \ll r_c$
- Стани валентних електронів відповідають найнижчим по енергіях розв'язкам рівняння для псевдохвильових функцій з  $W(r)$

# Розклади хвильових функцій по ПЛОСКИМ ХВИЛЯМ

Теорема Блоха: при трансляційній інваріантності на вектор  $\boldsymbol{\tau}$  одноелектронна функція дістає фазовий множник:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}},$$

Можна ввести періодичну функцію  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

Тоді  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}$$

Фур'є-розклади густини  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}},$

потенціалу  $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$

На практиці береться скінчене число плоских хвиль  $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 < E_{\text{cutoff}}$

# Різниця між реальними потенціалами і псевдопотенціалами

Реальні потенціали у рівнянні КШ будуть генерувати власні хвильові функції з атомоподібною поведінкою в області ядра: енергетичному рівню  $n, l, m$  буде відповідати хвильова функція з  $(n-l-1)$  вузлом. Осциляції, пов'язані з великою кількістю вузлів вимагають дуже багато плоских хвиль для опису. Тому необхідно побудувати схему, яка б вирішувала проблему з великою кількістю вузлів зовнішніх електронів у розрахунках. Це і робиться за допомогою псевдопотенціалів.

Типи псевдопотенціалів (ПП):

1. Зберігаючі норму (норма псевдохвильових та хвильових функцій ідентична)
2. Ультрам'які (не-зберігаючі норму)
3. Точні ПП

# Псевдопотенціали з перших принципів

J.Phillips, L.Kleinman (1959) – псевдопотенціали, побудовані на базисі ортогоналізованих плоских хвиль.

- Сильнолокалізовані функції іонного кістяка  $1s, 2s, \dots$  вважаються власними функціями гамільтоніана кристалу:

$$H\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\alpha}\Psi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

- Ортогоналізовані до остовних станів плоскі хвилі:

$$|OPW_k\rangle = |k\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|k\rangle$$

- Хвильова функція валентних електронів:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_G a_G(k)(1-P)|k+G\rangle = (1-P)\Phi_k(\mathbf{r})$$

# ОПХ-псевдопотенціали з перших принципів

$$W_{OPW}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha|$$

Основні недоліки ОПХ-псевдопотенціалів:

- Залежність від шуканої енергії.
- Переповненість базисного набору ОПХ

# Формалізм повністю ортогоналізованих плоских хвиль

M.D.Girardeau // J.Math.Phys., 1971, v.12, p.165

Б.О.Гурський, З.О.Гурський // УФЖ, 1976, т.21, с.1603-1608

Основна ідея формалізму ПОПХ:

$$\{PW\} = \{k_\alpha\} \otimes \{k\}$$

Для кристалів:  $\{\alpha_k^\boxtimes\} \leftrightarrow \{k^\boxtimes + G_\alpha^\boxtimes\} \quad k \in BZ$

- Повністю ортогоналізовані плоскі хвилі:

$$|COPW_k^\boxtimes\rangle = |k^\boxtimes\rangle - \sum_\alpha (|\alpha_k^\boxtimes\rangle - |k^\boxtimes + G_\alpha^\boxtimes\rangle) M_{\alpha\alpha}^{-1} \langle \alpha_k^\boxtimes | \quad \equiv L |k^\boxtimes\rangle$$



# Переваги формалізму повністю ортогоналізованих плоских хвиль

- Унітарне перетворення між гамільтоніаном кристалу та гамільтоніаном що містить псевдопотенціал:

$$-\frac{\nabla^2}{2} + W_{\text{COPW}}(\mathbf{r}) = L^+ \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) \right] L$$

- ПОПХ –псевдопотенціал не залежить від шуканої енергії.
- Існує строге співвідношення між хвильовими функціями та псевдофункціями. Знаючи псевдогустину завжди можна відтворити електронну густину системи.
- Перерозподіл електронної густини викликаний ортогоналізаційними ефектами задовольняє правилу сум.

# Умови, що накладаються на “вибрані” вектори зворотньої ґратки $G_\alpha$

T.Bryk, Z.Gurskii // Theor.Math.Phys. 1993, v.96, p.473-481

$$\frac{|k + G_\alpha|^2}{2} > E_F, \quad \forall k \in BZ$$

$$\frac{G_\alpha^2}{2} \leq -E_\alpha + \frac{2}{3} E_F$$

# Недоліки формалізму ПОПХ

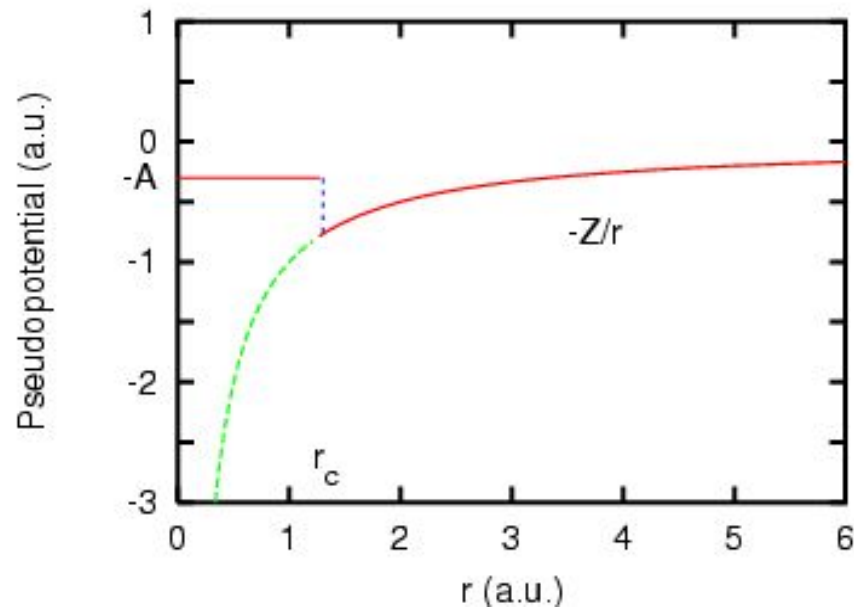
- Необхідність співставлення блохівським функціям  $|\alpha_k^\boxtimes\rangle$  не окремих плоских хвиль, а відповідних симетризованих комбінацій з метою збереження для ПОПХ-псевдопотенціалу точкової симетрії задачі:

$$\{\alpha_k^\boxtimes\} \leftrightarrow \{SYM[k + G_\alpha]\}, \quad k \in BZ$$

- Наявність лінійних по блохівських функціях  $|\alpha_k^\boxtimes\rangle$  членів у операторі  $L$  приводить до залежності ПОПХ-псевдопотенціалів від фази функцій  $|\alpha_k^\boxtimes\rangle$ , що вимагає додаткової оптимізації псевдопотенціалів.

# Модельний підхід у теорії псевдопотенціалів

Псевдопотенціал Гейне-Абаренкова (1964):



$$W_{HA}(r) = \begin{cases} -A(E) & r < r_c \\ -Z/r & r \geq r_c \end{cases}$$

Узагальнений ПП Гейне-Абаренкова

$$W_{HA}^l(r) = \begin{cases} -A_l(E_l) & r < r_c \\ -Z/r & r \geq r_c \end{cases}$$

Рівняння Шредінгера для псевдохвильової функції:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_i W(r - R_i) + V_{el}(r) \right] \Phi_k(r) = E_k' \Phi_k(r)$$

# Використання теорії збурень по псевдопотенціалу

Повна енергія електрон-іонної системи:

$$E_{tot} = E_{Ewald} + E_{el.gas} + E_{b.str.}$$

Енергія зонної структури:

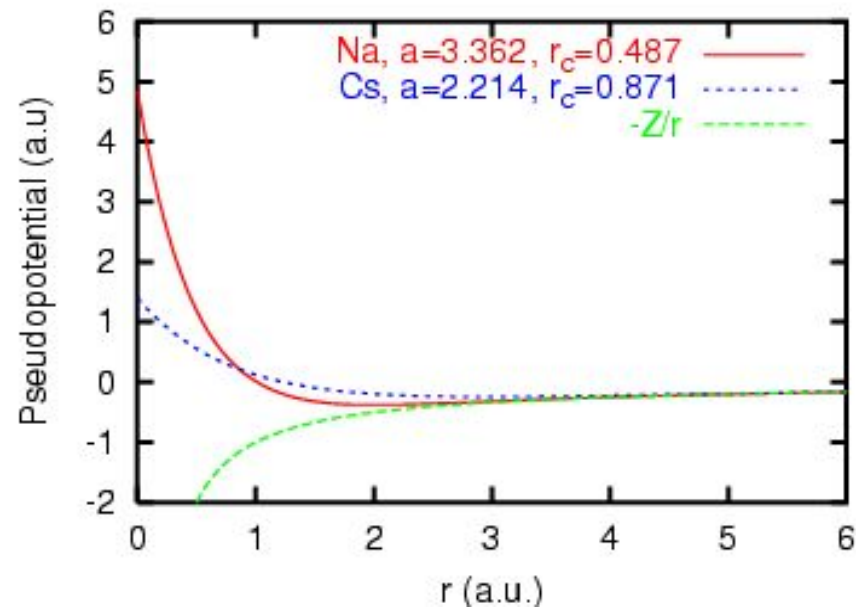
$$E_{b.str.} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q} \neq 0} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} F(\vec{q})$$

$F(\vec{q})$  визначається в рамках другого порядку теорії збурень за псевдопотенціалом:

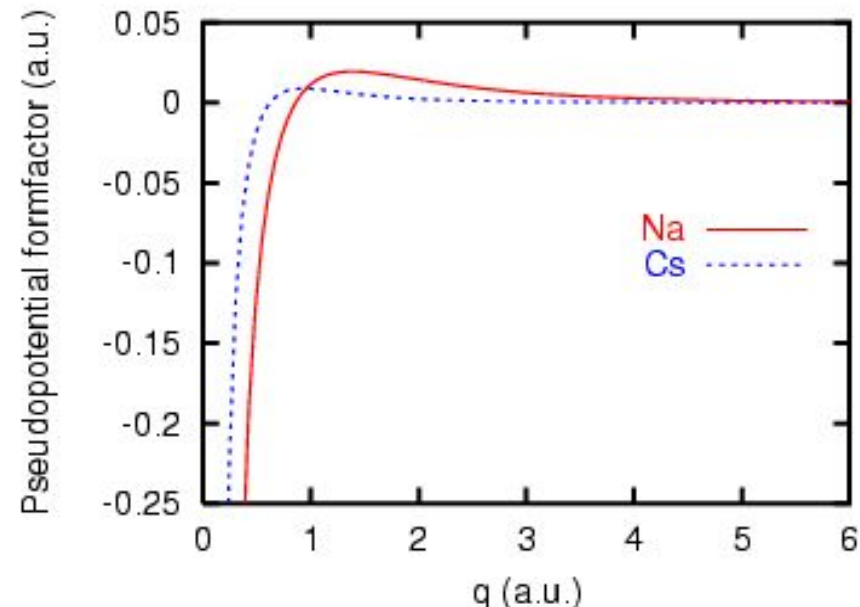
$$F(\vec{q}) \approx \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\langle \vec{k} | W | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\frac{1}{2} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)}$$

# Псевдопотенціал Краско-Гурського

- Г.Л.Краско, З.А.Гурский. Письма в ЖЭТФ, 1969, т.9, с.596-601
- З.А.Гурский, Г.Л.Краско. Доклады АН СССР, 1971, т.197, с.810



$$W_{KG}(r) = Z \left[ \frac{e^{-r/r_c} - 1}{r} + \frac{a}{r_c} e^{-r/r_c} \right]$$



$$W_{KG}(q) = \frac{4\pi Z}{\Omega_0} \frac{(2a-1)(qr_c)^2 - 1}{q^2 [(qr_c)^2 + 1]^2}$$

# Псевдопотенціал Краско-Гурського

Умови на знаходження параметрів  $a$  та  $r_c$  псевдопотенціалу Краско-Гурського:

- Безвузловій псевдохвильовій функції відповідає те ж значення енергії, що і для хвильової функції валентного електрона.
- Наявність мінімум повної енергії при експериментально спостережувальній сталій ґратки:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \Omega} \Big|_{a=a_{\text{exp}}} = 0$$

# Прогрес у теорії псевдопотенціалів після формалізму ПОПХ

- D.Hamann, M. Schluter, C.Chiang: Norm-conserving pseudopotentials (1979):

$$W_l(r) = E_l + \frac{\nabla^2 \varphi_l(r)}{2\varphi_l(r)} \quad |\varphi_l| = |\psi_l|$$

- D.Vanderbilt: Ultrasoft non-norm-conserving pseudopotentials (1990):

$$|\varphi_l| \leq |\psi_l|$$

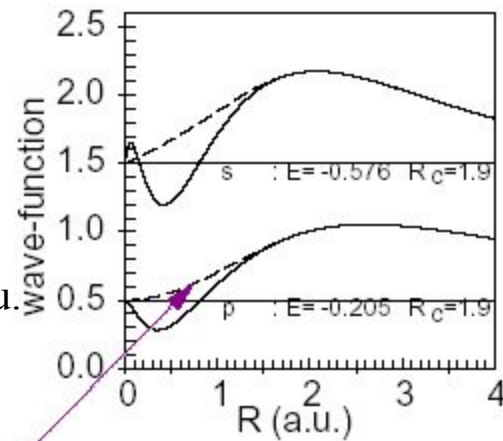
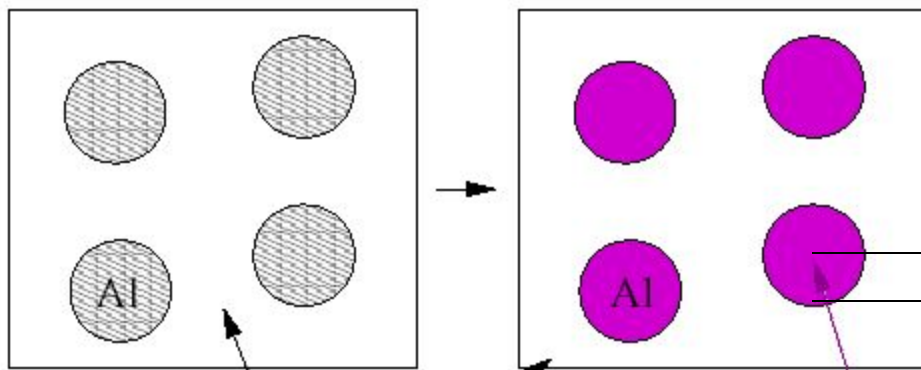
- L.Kleinman, D.M. Bylander: Exact “Phillips-Kleinman-like” pseudopotentials (1992):

$$W(\underline{r}) = S^+ (T + V(\underline{r}))S - T \quad S = 1 - \sum_{\alpha, \beta} (|\alpha\rangle - |\varphi_\alpha\rangle) G_{\alpha\beta}^{-1} (\langle\beta| - \langle\varphi_\beta|)$$

- P.Bloch1: Formalism of Projector-augmented waves (PAW), 1994



# Різниця між реальними потенціалами і зберігаючими норму ПП



Точний потенціал

псевдопотенціал

Al  
3p  
3s  
~~2p~~  
~~2s~~  
~~1s~~

Ефективний ПП

2p  
1s

Безвузлові  
функції

# Зберігаючі норму псевдопотенціалами

Умова збереження заряду

$$\int_0^{r_c} \phi_l(r, \varepsilon) \phi_l^*(r, \varepsilon) 4\pi r^2 dr = \int_0^{r_c} \tilde{\phi}_l(r, \varepsilon) \tilde{\phi}_l^*(r, \varepsilon) 4\pi r^2 dr$$

$\phi_l(r, \varepsilon)$  – справжня хвильова функція

$\tilde{\phi}_l(r, \varepsilon)$  – псевдохвильова функція

Важливий наслідок ЗНПП:

$$\left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \log \phi_l(r, \varepsilon)}{\partial r} \right|_{r_c} = \left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \log \tilde{\phi}_l(r, \varepsilon)}{\partial r} \right|_{r_c} \quad \forall l$$

В точці  $r_c$  розсіюючі властивості для  $\varepsilon$  ідентичні для потенціалу та псевдопотенціалу у деякому околі енергій !

# Алгоритм генерування зберігаючих норму псевдопотенціалів

1. Числовий розв'язок рівняння КШ для атома (Al, Si, ...) – знаходження атомних енергій та атомних хвильових функцій для заданої форми обмінно-кореляційного потенціалу;
2. Вибирається енергія  $\epsilon_l$  для якої буде генеруватись псевдофункція;
3. Заміна атомної хвильової функції на безвузлову функцію для  $r < r_c$

Умови: похідні до другого порядку

умова збереження норми  $\tilde{\phi}(r_c)^{(n)} = \phi(r_c)^{(n)} \quad \text{for } n = 0, \dots, 2$

4. Знаходження ПП через псевдохвильо:  $4\pi \int_0^{r_c} \tilde{\phi}(r)^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} \phi(r)^2 r^2 dr$
5. “Розекранування” ПП

# Алгоритм генерування зберігаючих норму псевдопотенціалів

Знаходження ПП через псевдохвильову функцію – для даного  $\varepsilon_l$  центрально-симетричне рівняння типу Шредінгера обертається:

$$W_l(r) = \varepsilon_l + \frac{\hbar^2 \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\tilde{\phi}_l}{dr} \right) \right]}{2m\tilde{\phi}_l} - \frac{l(l+1)}{r^2}$$

$$l=0,1,2,3,\dots$$

$$s,p,d,f,\dots$$

“Розекранування” ПП - від атомного псевдопотенціалу віднімаються кулонівський та обмінно-кореляційний потенціали, породжені валентними електронами. Мета – отримати ПП голого іону, який буде занурений у електронну густину.

# Аналітичне задання псевдофункцій

УМОВИ:

$$\tilde{\phi}(r) = \begin{cases} \sum_i \alpha_i \beta_i(r) & r < r_c \\ \phi(r) & r \geq r_c \end{cases}$$

$$\tilde{\phi}(r_c)^{(n)} = \phi(r_c)^{(n)} \quad \text{for } n = 0, \dots, 2$$

Аналітичне представлення:

1. поліноміальна функція (Troullier and Martins)

$$\tilde{\phi}(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

2. сферичні функції Бесселя

$$\tilde{\phi}(r) = \sum_{i=1}^{3(4)} \alpha_i j_l(q'_i r)$$

,  $q'_i$  з умови

$$\frac{j_l(q'_i r_c)'}{j_l(q'_i r_c)} = \frac{\phi(r_c)'}{\phi(r_c)}$$

# Аналітичне задання псевдофункцій

Як правило береться лише 3-4 члени в розкладі:

$$\tilde{\phi}(r) = \sum_{i=1}^{3(4)} \alpha_i j_l(q_i r)$$

максимальне

$q_i \Rightarrow$

$$E_{\text{cut}} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e} \max(q_i)^2 \times 1.5$$

# Факторизація псевдопотенціалів

Така процедура потрібна для пришвидшення розрахунків.

D.M. Bylander, et al., Phys. Rev. B **46**, 13756 (1992)

1. Вибрати локальний потенціал відліку  $V_{\text{loc}}$

2. Зконструювати проектор, такий що  $\langle p | \tilde{\phi} \rangle = 1$

$$|p\rangle \propto \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} - \varepsilon \right) |\tilde{\phi}\rangle$$

3. Факторизовані гамильтоніан задається виразом

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} + |p\rangle D \langle p| \quad \text{де}$$

$$D = \langle \tilde{\phi} | \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - V_{\text{loc}} + \varepsilon \right) | \tilde{\phi} \rangle$$

Легко можна перевірити, що

$$\langle \tilde{\phi} | \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} + |p\rangle D \langle p| \right) | \tilde{\phi} \rangle = \varepsilon \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle$$

# Резюме для ЗН псевдопотенціалів

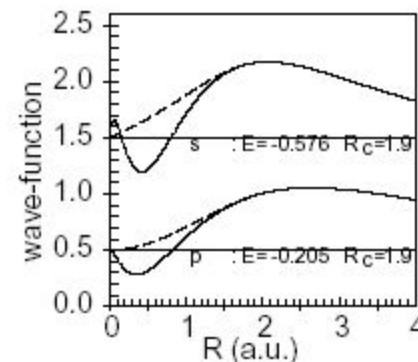
На даний момент знаємо, що:

1. Точна атомна хвильова функція для  $r < r_c$  замінюється псевдофункцією і замість вихідного гамільтоніану маємо псевдогамільтоніан

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{AE} \right) |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle \Rightarrow$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{loc} + |p\rangle D\langle p| \right) |\tilde{\phi}\rangle = \varepsilon |\tilde{\phi}\rangle$$

2. Для енергії  $\varepsilon, \phi$  та  $\tilde{\phi}$  є ідентичними поза радіусом кістяка
3. Точна функція та псевдофункція мають ідентичну норму для  $r < r_c$





# Дві енергії відліку для побудови ЗН псевдопотенціалів

1. Побудова псевдофункцій при двох енергіях  $\{\phi_i | i = 1, 2\}$
2. Будуються два проектори

$$\langle p_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{for all } i, j$$

$$|p_i\rangle = \sum_j \alpha_{ij} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} - \varepsilon_j \right) |\tilde{\phi}_j\rangle$$

3. Факторизований гамільтоніан

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} + \sum_{ij} |p_i\rangle D_{ij} \langle p_j|$$

$$D_{ij} = \langle \tilde{\phi}_i | \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - V_{\text{loc}} + \varepsilon_j \right) | \tilde{\phi}_j \rangle$$

Легко переконатись

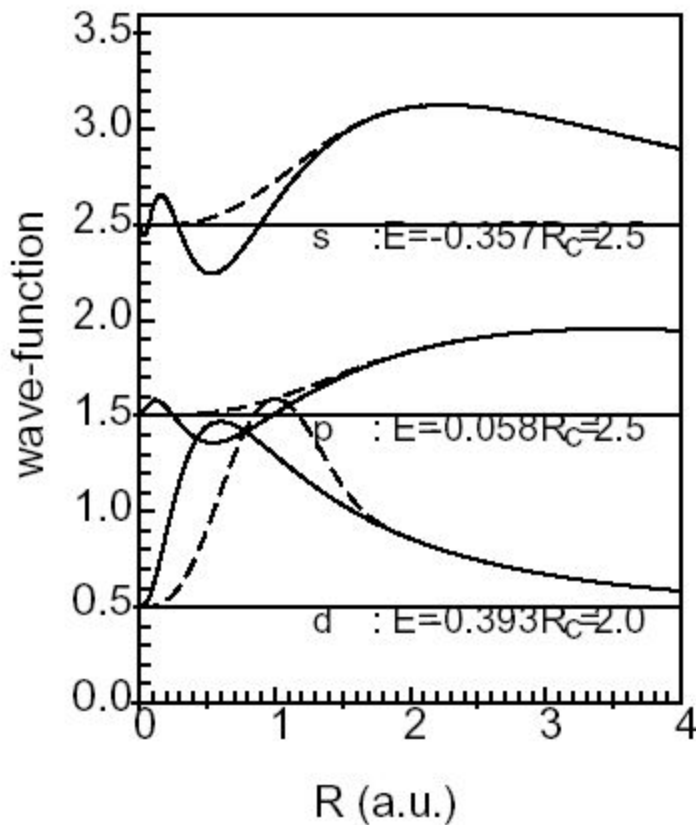
$$\langle \tilde{\phi}_i | H | \tilde{\phi}_j \rangle = \varepsilon_j \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$$

# Не-зберігаючі норму псевдопотенціалами

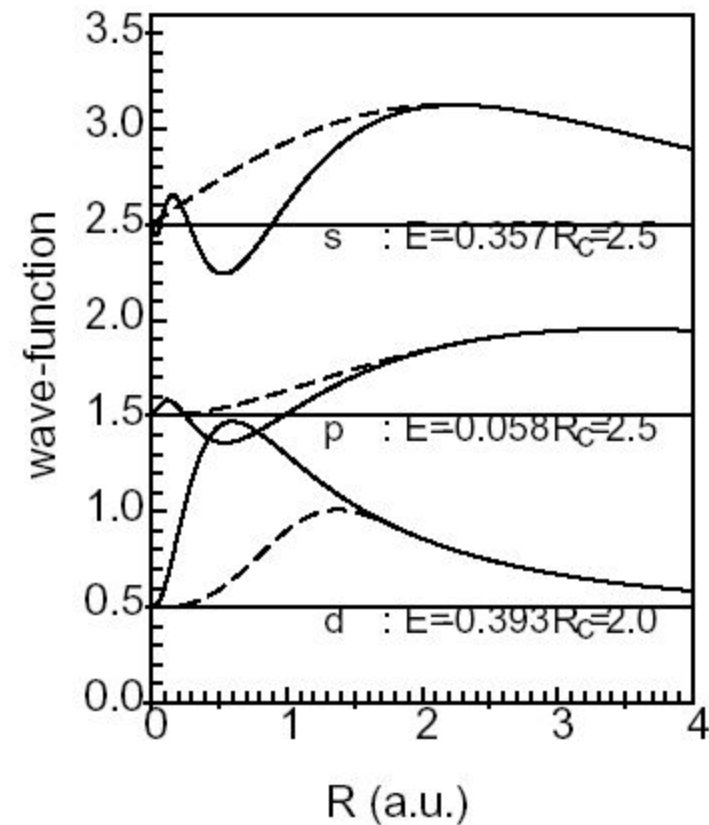
ЗН ПП

Ультрам'які ПП

e.g. Cu (NC)



Cu (US)



# Не-зберігаючі норму псевдопотенціалами

Необхідно врахувати відмінність у нормі при  $r < r_c$  !!!

1. Побудова псевдофункцій при двох енергіях

2. Будуються два проектори

$$\langle p_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{for all } i, j$$

$$|p_i\rangle = \sum_j \alpha_{ij} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} - \epsilon_j \right) |\tilde{\phi}_j\rangle$$

3. Факторизований гамільтоніан

Оператор перекриття

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{loc}} + \sum_{ij} |p_i\rangle D_{ij} \langle p_j|$$

$$S = 1 + \sum_{ij} |p_i\rangle Q_{ij} \langle p_j|$$

$$D_{ij} = \langle \tilde{\phi}_i | \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - V_{\text{loc}} + \epsilon_j \right) | \tilde{\phi}_j \rangle + \epsilon_j Q_{ij} \quad Q_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$$

Можна показати, що

$$\langle \tilde{\phi}_i | H | \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | S | \tilde{\phi}_j \rangle \epsilon_j$$