

t u nh n

## Chương 4 Bô cơ sở và gia thế ion

4.1 c orbital Slater và Gaussian

4.2 Hê n n và ng ng

4.3 Gia thế ion

## Phương trình Kohn-Sham : gần đúng một điện tử

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{KS}}[n](\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

$V_{\text{xc}}[n]$  : từ xấp xỉ LDA hoặc GGA

Vật liệu có thể là phân tử cô lập hoặc chất rắn. Làm sao chọn các

?



**Basis set (bộ cơ sở)**

Chỉ quan tâm đến các electron hóa trị, vậy có cần thiết tính đến hết các electron của nguyên tử ?

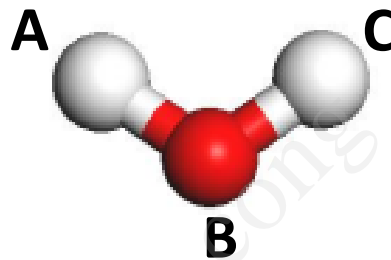
$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{i,A}}$$



**Pseudopotential (giả thế)**

## 4.1 c orbital Slater va Gaussian

Tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO)



$$\psi(\mathbf{r}) = \underbrace{c_1\chi_1(\mathbf{r}) + c_2\chi_2(\mathbf{r})}_{\text{AOs on atom A}} + \underbrace{c_3\chi_3(\mathbf{r}) + c_4\chi_4(\mathbf{r}) + c_5\chi_5(\mathbf{r})}_{\text{AOs on atom B}} + \underbrace{c_6\chi_6(\mathbf{r}) + c_7\chi_7(\mathbf{r})}_{\text{AOs on atom C}} + \dots$$

molecular (spatial) orbital  $\rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) c_{\alpha_i} \leftarrow$  coefficient (a number, to be determined by the SCF calculation)

↑  
basis function (fixed)

# Basis function

$$\chi_{\alpha}(\mathbf{r}) = x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} Y_{lm}(\theta, \phi) \varphi_{\alpha}(r)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = l$$

$$\varphi_{\alpha}(r) = \begin{cases} \exp(-\alpha r) & : \text{Slater orbital} \\ \exp(-\alpha r^2) & : \text{Gaussian orbital} \end{cases}$$

## Các orbital nguyên tử kiểu Gaussian

s functions

$$l = 0 \quad \{ e^{-\zeta r^2}$$

p functions

$$l = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} Y_{1,-1}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \\ Y_{1,0}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \\ Y_{1,1}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \end{array} \right.$$

d functions

$$l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} Y_{2,-2}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,-1}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,0}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,1}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,2}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \end{array} \right.$$

Các basis set Slater và Gaussian thường được dùng cho các phân tử cô lập. Phương pháp Hartree- Fock thường sử dụng các basis set này etc.

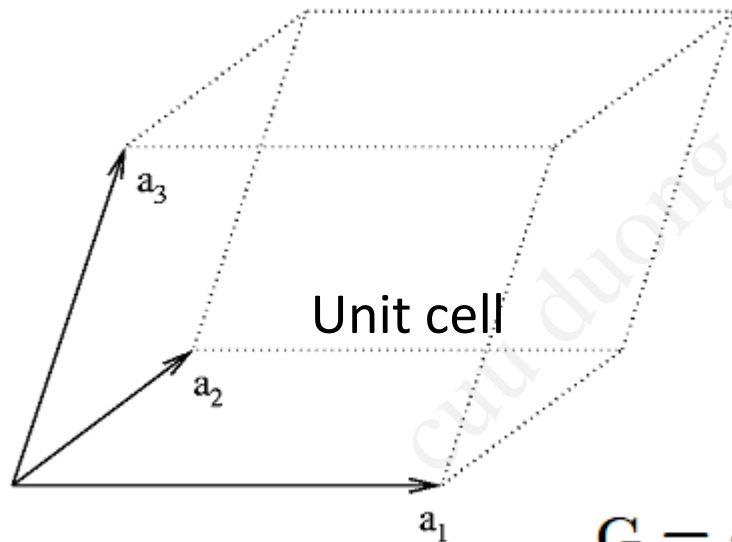
Các tính toán thực hiện trên tất cả các electron (electron bên trong + hóa trị)

## 4.2 Hệ n n và ng ng

### Hệ tuần hoàn

Hệ (mạng) tuần hoàn là hệ có kích thước vô cùng lớn và có chu kỳ thay đổi theo không gian là  $\mathbf{T}$ .

$$\mathbf{T} = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3$$



$\mathbf{h} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  : Các hằng số mạng

$\Omega = \det \mathbf{h}$  : Thể tích unit cell

$2\pi(\mathbf{h}^t)^{-1} = [\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3]$  : Mạng đảo

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$\mathbf{G} = i \cdot \mathbf{b}_1 + j \cdot \mathbf{b}_2 + k \cdot \mathbf{b}_3$  : Chu kỳ tuần hoàn của mạng đảo

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = 2\pi M$$

# Định lý Bloch cho gần đúng một điện tử

Hệ  $n$  trong không gian có chu kỳ  $T$  thì thế của hệ cũng tuần hoàn với chu kỳ  $T$ :  $V_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V_{KS}(\mathbf{r})$

Hàm sóng của điện tử:  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi(\mathbf{r})$

hay là  $\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$  với  $u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$

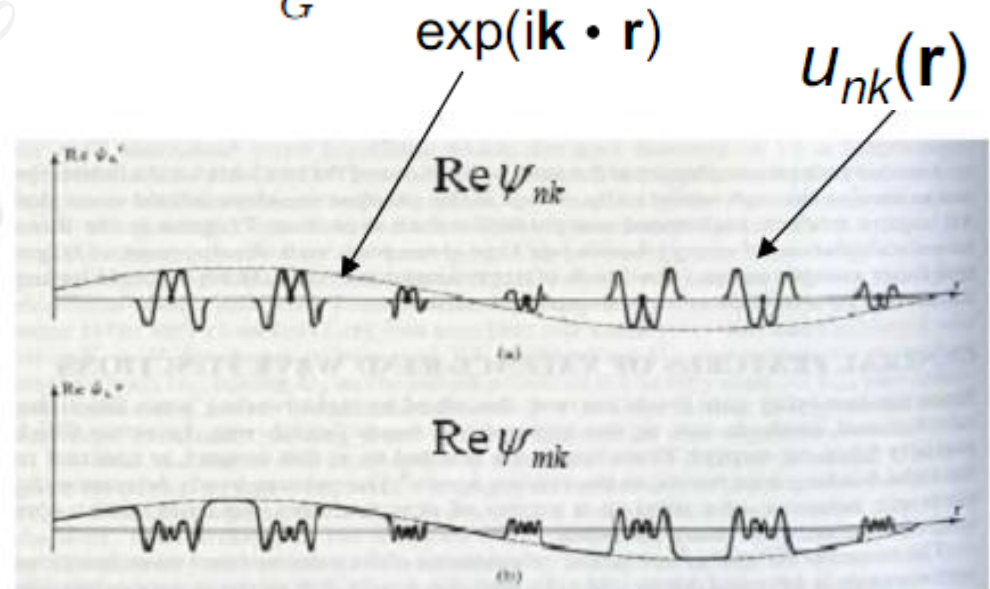
Khai triển Fourier hàm tuần hoàn có chu kỳ  $T$  ( $G$ ):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_G c_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$



Orbital sóng phẳng:  
(orbital Kohn-Sham)

$$\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \sum_G c_G^{\mathbf{k}j} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$



## Chọn hữu hạn các sóng phẳng

Nhân bên trái hai vế phương trình Kohn – Sham với  $\exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\mathbf{r})$  và lấy tích phân :

$$\sum_{\mathbf{G}} \left( \frac{1}{2} \cdot \|\mathbf{k} + \mathbf{G}\|^2 \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \right) c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}j} = \varepsilon_{\mathbf{k}j} c_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}j}$$

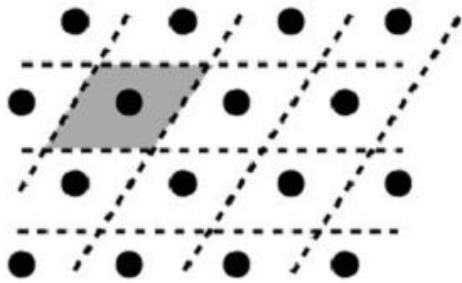
Trong tính toán thực tế không thể nào lấy tổng vô hạn mà chỉ có thể lấy hữu hạn các mạng đảo  $\mathbf{G}$ . Tuy nhiên cách lấy hữu hạn phải đảm bảo rằng nghiệm phương trình trên không bị ảnh hưởng:

$$\frac{1}{2} \cdot \|\mathbf{k} + \mathbf{G}\|^2 \leq E_{\text{cutoff}}$$

$E_{\text{cutoff}}$  : năng lượng cắt cụt động năng

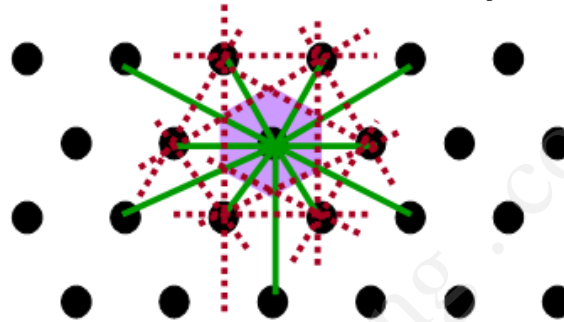
# Lấy mẫu k - point

Brillioun zone

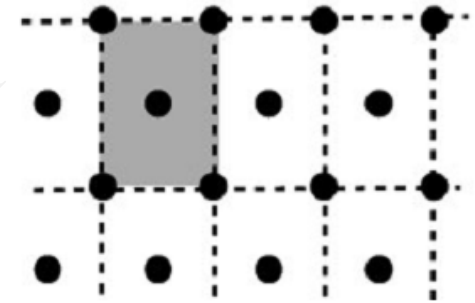


A Primitive  
Unit Cell

*First Brillouin Zone (FBZ)*



Wigner-Seitz  
(Primitive) Unit Cell



Non-primitive  
Unit Cell

Brillouin zone integration

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega_{FBZ}} \sum_i^{occ.} \int_{FBZ} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, & n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \frac{1}{\Omega_{FBZ}} \int_{FBZ} f_{i,\mathbf{k}} \cdot n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i^{occ.} n_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

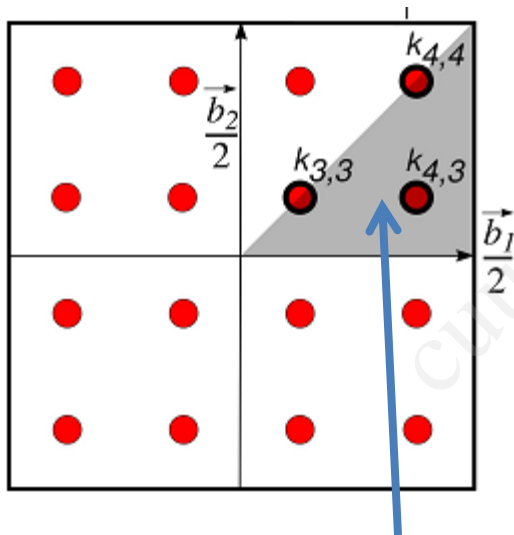


# Vùng Brillouin tối giản

Lấy các điểm k cách đều nhau (đồng nhất): phương pháp Monkhorst & Pack :

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i$$

Symmetry on k in the first Brillouin zone



Irreducible Brillouin zone

Example:

## MP-mesh for 2D square lattice

$4 \times 4 \times 1$  MP mesh = 16 k-points in the FBZ.

- 4 equivalent  $k_{4,4} = (\frac{3}{8}, \frac{3}{8}) \Rightarrow w_1 = 0.25$
- 4 equivalent  $k_{3,3} = (\frac{1}{8}, \frac{3}{8}) \Rightarrow w_2 = 0.25$
- 8 equivalent  $k_{4,3} = (\frac{3}{8}, \frac{1}{8}) \Rightarrow w_3 = 0.50$

## Brillouin zone integration

$$n(r) = \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ.}} n_{i,k_{4,4}} + \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ.}} n_{i,k_{3,3}} + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ.}} n_{i,k_{4,3}}$$

### 4.3 Gia thể ion

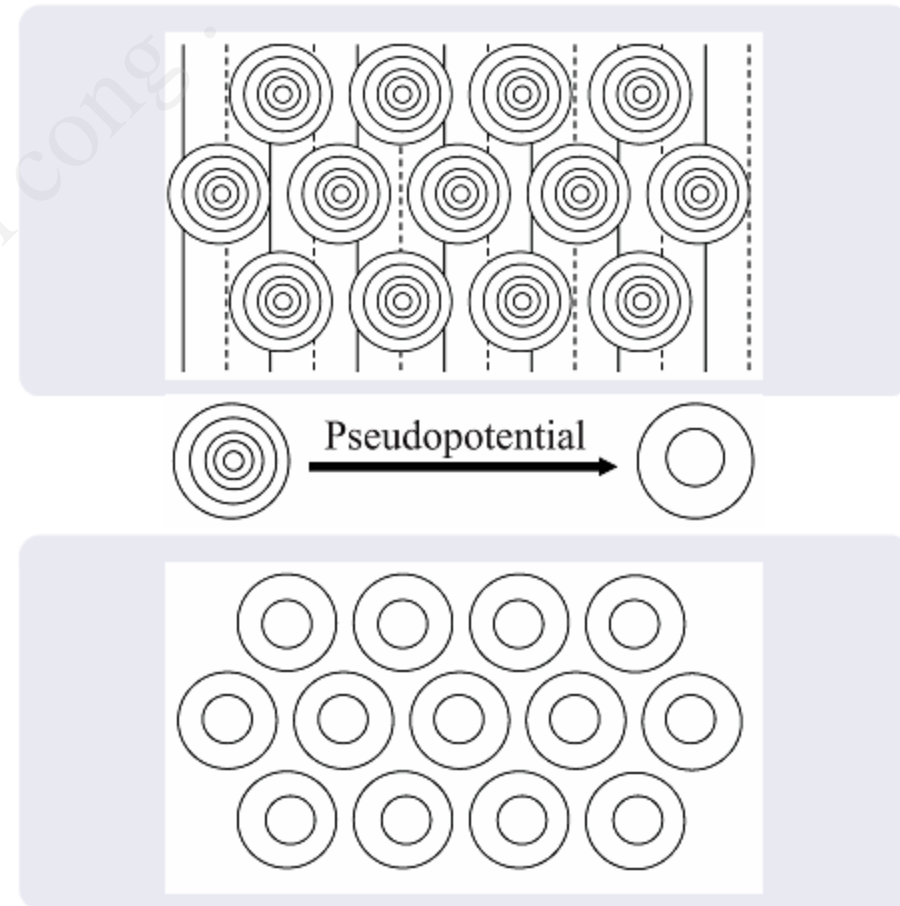
**Chỉ các electron hóa trị quy định các tính chất của vật liệu.** Nếu đưa các electron lõi vào trong tính toán thì dẫn đến cần một số lượng lớn các basis set.



**Đóng băng các electron lõi + hạt nhân** : thay nguyên tử thật bằng một giả ion + các electron hóa trị. Giả ion tạo ra một giả thế (pseudopotential) tác dụng lên các electron hóa trị.



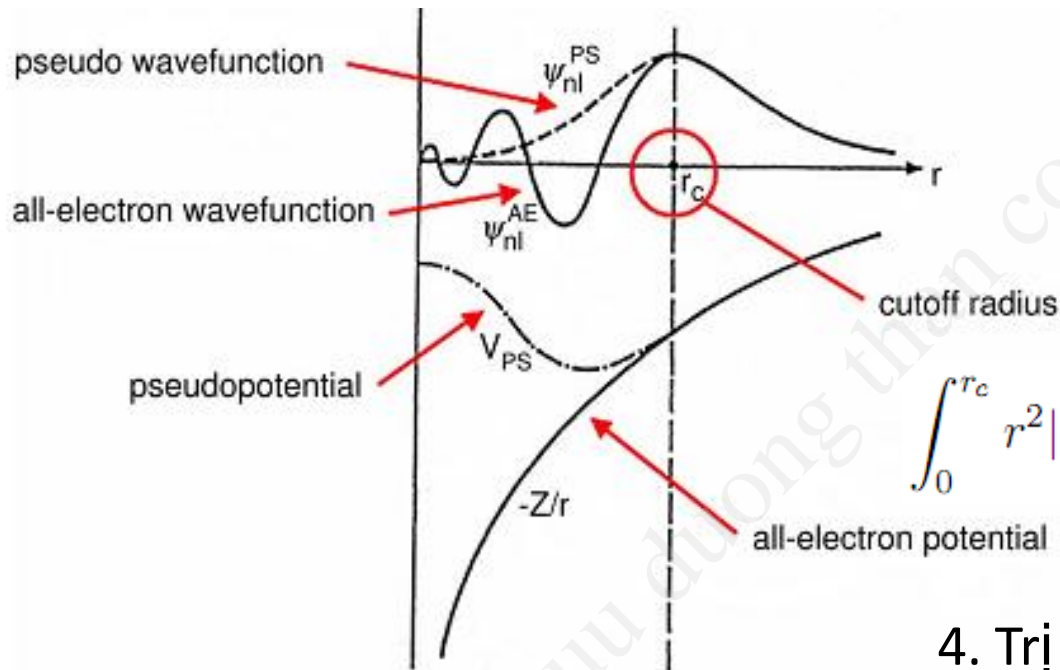
Các lợi ích: giảm số basis set và số hạt tính toán, đồng nghĩa tăng tốc độ tính toán



# Xây dựng giả hàm sóng và giả thế

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r)$$

Bốn điều kiện của giả ion



$$1. \psi_l^{PS}(r) = \psi_l^{AE}(r) \quad \text{với } r \geq r_c$$

$$2. \psi_l^{PS}(r) \quad \text{không có nút}$$

3. Norm-conserving:

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1$$

4. Trị riêng hóa trị của tất cả các electron và giả thế phải bằng nhau.

Giả thế ion:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - V_H^{PS}(r) - V_{XC}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2 \psi_l^{PS}(r)}{dr^2}$$

*Có hai yêu cầu trái ngược nhau của giả thế :*

1. Good transferability  $\Rightarrow$  small  $r_c$ .
2. Large  $r_c \Rightarrow$  smoother pseudopotentials.

*Một số loại giả thế thông dụng*

Giả thế bảo toàn chuẩn (Norm-Conserving Pseudopotential) có  $E_{\text{cut off}} > 60$  Ry. Thường được sử dụng trong tính toán hóa lượng tử

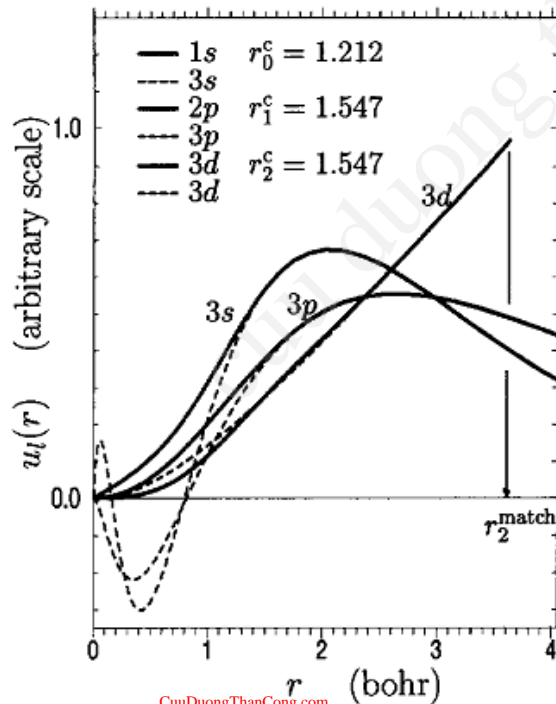
Giả thế siêu mềm (Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentials) có  $E_{\text{cut off}} < 50$  Ry. Thường được sử dụng trong tính toán cho chất rắn

# Ví dụ: Giả thế của Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

		occupation, eigenvalue					
<b>Al</b> <b>Z = 13</b>	3p	1	-2.7 eV	} valence	2p	1	-2.7 eV
	3s	2	-7.8 eV		1s	2	-7.8 eV
	2p	6	-69.8 eV	} core-states			
	2s	2	-108 eV				
	1s	2	-1512 eV				
				<b>pseudo-Al</b> <b>Z = 3</b>			

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{AE}\right)\psi_j = \varepsilon_j\psi_j$$

Pseudo vs All-Electron Wavefunctions Al



$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{PS}\right)\psi_j^{(ps)} = \varepsilon_j\psi_j^{(ps)}$$

Ionic Pseudopotentials Al

