

上机报告 4: GW Approximation

晶体硅的计算

张景云

清华大学高等研究院 学号: 2018311809*

(日期: 2019 年 1 月 8 日)

作为本学期计算方法系列课程的第四部分,本报告从格林函数出发,导出了 Hedin 方程,并在 GW 近似下得到了适合计算的自洽循环。在实际计算的过程中,本报告以晶体硅为对象,用 GW 近似方法计算了屏蔽效应的介电常数和动量空间 Γ 点处的能隙,并与 LDA 方法的结果进行对比,从而得到了 Γ 点的能隙修正。

关键词: 密度泛函理论, Abinit, 晶体硅, GW approximation, 格林函数方法

* jy-z18@mails.tsinghua.edu.cn

I. 理论与算法

A. 理论部分

本报告与前几次不同，转而讨论真正的多体系统。格林函数按照下式定义：

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) &= -i\langle N, 0 | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] | N, 0 \rangle \\ &= -i\langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) | N, 0 \rangle \theta(t_1 - t_2) + i\langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) | N, 0 \rangle \theta(t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (1)$$

通过计算 $[\hat{\psi}, \hat{H}]$ 这个对易式的值，可以导出适用于格林函数的运动方程（将 \mathbf{r}_i, t_i 这个四维坐标合写为 i ）：

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) \right] G(1, 2) + i \int d^3 v(1^+, 3) G_2(1, 3; 2, 3^+) = \delta(1, 2) \quad (2)$$

其中 $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_1)$, $v(1, 2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(t_1 - t_2)$, 而 G_2 按下式定义：

$$G_2(1, 2; 3, 4) = (i)^2 \langle N, 0 | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_2)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_3, t_3)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_4, t_4)] | N, 0 \rangle \quad (3)$$

由此自然地得到无独立粒子的格林函数满足方程：

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) \right] G_0(1, 2) = \delta(1, 2) \quad (4)$$

如何用 G_0 和 $v(1, 2)$ 表示出 G_2 成为关键的问题。

所谓 Hartree-Fock 近似，把 G_2 看作两个两点格林函数的乘积：

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = [G(1, 2)G(1, 3^+) + G(1, 3^+)G(3, 2)] \delta(t_1^+ - t_3) \quad (5)$$

带入式2得到:

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V(1)\right]G(1, 2) + i \int d3 v(1^+, 3)G(1, 3^+)G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (6)$$

其中 $V(1) = \phi(1) + V_H(1)$, $\phi(1)$ 是外加的源场, $V_H(1) = \int \frac{n(\mathbf{r}_3, t_1)}{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_3$, 从式6可以直接得到自能和戴森方程, 此处不详述了。

除了 Hartree-Fock 近似以外, 还有更加繁杂但更准确的方程, 即 Hedin 方程。首先定义介电函数倒数 ϵ^{-1} 、屏蔽库伦势 W 、极化强度 P 和顶角 Γ 如下:

$$\epsilon^{-1}(1, 2) = \frac{\delta V(1)}{\delta \phi(2)} \quad (7)$$

$$P(1, 2) = \frac{\delta n(1)}{\delta \phi(2)} \quad (8)$$

$$W(1, 2) = \int \epsilon^{-1}(1, 3)v(3, 2)d3 \quad (9)$$

$$\Gamma(1, 2, 3) = -\frac{\delta G^{-1}(1, 2)}{\delta V(3)} \quad (10)$$

上五式再结合式2和3推导, 得到 Hedin 方程组:

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2)d(3, 4) \quad (11)$$

$$\Gamma(1, 2, 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) + \int \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)}G(4, 6)G(7, 5)\Gamma(6, 7, 3)d(4, 5, 6, 7) \quad (12)$$

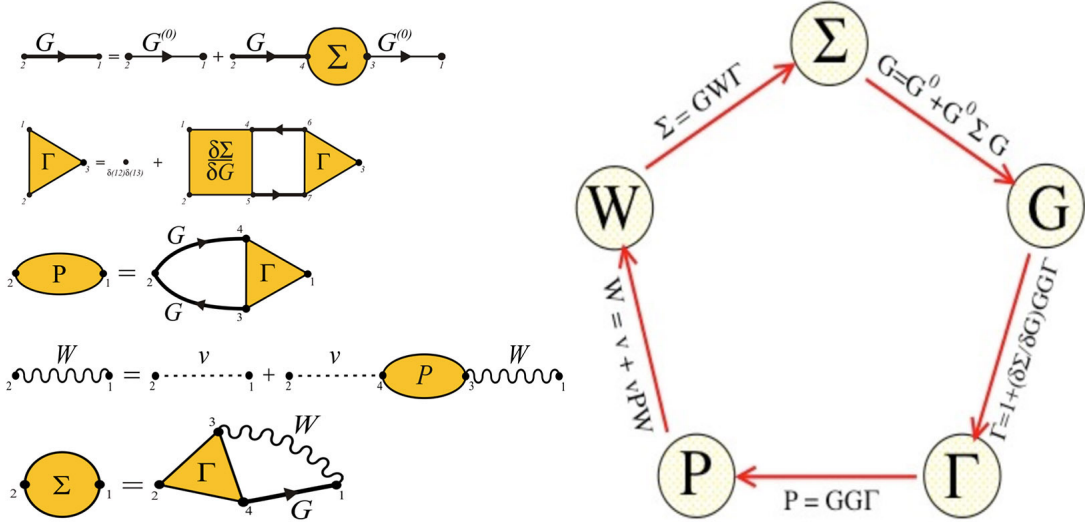
$$P(1, 2) = -i \int G(2, 3)\Gamma(3, 4, 1)G(4, 2^+)d(3, 4) \quad (13)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2)d(3, 4) \quad (14)$$

$$\Sigma(1, 2) = i \int G(1, 4)W(1^+, 3)\Gamma(4, 2, 3)d(3, 4) \quad (15)$$

上五式是一个自洽的方程组, 理论上可以解出 G 的形式, 其相互依赖关系如图1. 但 Hedin 方程的原始形态对与计算者来说太复杂, 需要引进更多简化。

图 1: Hedlin 方程组



B. 算法部分

所谓 GW 近似就是建立在 Hedlin 方程上的近似，其思路是先令 $\Sigma^{(0)} = 0$ ，按照图1循环一遍，得到修正过后的 $\Sigma^{(1)}$ 形式。为了简明，下面式子省去了节点指标的积分。

若令 $\Sigma^{(0)} = 0$ ，通过式11有 $G^{(0)} = G_0$ ，依次有 $\Gamma^{(0)}(1, 2, 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3)$ 和 $P^{(0)}(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1)$ ，最后是：

$$\Sigma^{GW}(1, 2) = \Sigma^{(1)}(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2^+) \quad (16)$$

它实质上就是忽略顶角修正的结果。再和式11~15连立：

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + G_0(1, 3)\Sigma^{GW}(3, 4)G(4, 2) \quad (17)$$

$$P^{GW}(1, 2) = -iG(2, 3)G(4, 2^+) \quad (18)$$

$$W^{GW}(1, 2) = v(1, 2) + v(1, 3)P^{GW}(3, 4)W^{GW}(4, 2) \quad (19)$$

上四式就是实用的 GW 近似自洽方程。其初值 G_0, P_0 等由单电子的 Lehman 谱分解给出。

II. 实际计算

A. 作为对象的系统

只进行一周，计算了晶体硅在 Γ 点的自能，同 LDA 方法比较，得到了 GW 修正的具体值。

B. 关键步骤

通过之前的理论推导，很容易发现需要 4 组数据：首先基态密度，其次用非自治的 KS 方程得到波函数，再使用波函数计算介电和屏蔽势，最终算出自能修正。

```
# Calculation of the GW corrections
# Dataset 1: ground state calculation to get the density
# Dataset 2: NSCF run to produce the WFK file for 10 k-points
in IBZ
# Dataset 3: calculation of the screening
# Dataset 4: calculation of the Self-Energy matrix elements (GW
corrections)

ndtset 4

# Dataset 1
# SCF-GS run
nband1 6
tolvrs1 1.0e-10

# Dataset 2
```

```

# Definition of parameters for the calculation of the WFK file
nband2 40 # Number of (occ and empty) bands to be computed
nbdbuf2 5
iscf2 -2
getden2 -1
tolwfr2 1.0d-18 # Will stop when this tolerance is achieved

# Dataset 3
# Calculation of the screening
optdriver3 3 # Screening calculation
getwfk3 -1 # Obtain WFK file from previous dataset
nband3 17 # Bands to be used in the screening calculation
ecuteps3 3.6 # Cut-off energy of the planewave set to represent
the dielectric matrix.
# It is important to adjust this parameter.
ppmfrq3 16.7 eV # Imaginary frequency where to calculate the screening

# Dataset 4
# Calculation of the Self-Energy matrix elements (GW corrections)
optdriver4 4 # Self-Energy calculation
getwfk4 -2 # Obtain WFK file from dataset 1
getscr4 -1 # Obtain SCR file from previous dataset
nband4 30 # Bands to be used in the Self-Energy calculation
ecutsigx4 8.0 # Dimension of the G sum in Sigma_x.
# (the dimension in Sigma_c is controlled by ecuteps)

nkptgw4 1 # number of k-point where to calculate the GW correction

```

```
kptgw4 # k-points in reduced coordinates 0.000 0.000 0.000
bdgw4 4 5 # calculate GW corrections for bands from 4 to 5
#...
```

讨论上文中的新关键字:

optdriver: 其值用来选择 GW 循环的步骤。取 3 时为介电矩阵的计算, 取 4 时为自能的计算。所以紧接着 KS 算出波函数之后, 使用 **optdriver 3** 算 ϵ , 使用 **optdriver 4** 算自能 Σ , 其顺序不能颠倒。

ppmfrq: 表示采用 plasmon-pole 而非一般的数值积分方法来计算屏蔽的诸参量。这个方法使用虚频率延拓的方式, 所以 **ppmfrq** 后接的 ω 表示频率的纯虚部, 输入文件中采用估值是 16.7eV .

C. 结果展示

在屏蔽部分的计算中, 首先得到了经典的 Drude 模型下的 ω_{plasma} 等等参量, 以及介电常数:

```
Number of electrons calculated from density = 7.9999; Expected
= 8.0000
average of density, n = 0.030004 r_s = 1.9964
omega_plasma = 16.7087 [eV]
dielectric constant = 24.4980
dielectric constant without local fields = 27.1361
```

最后, 在经过漫长 (但有效) 的收敛分析之后, 调整各个参量如下: dataset 1 中使用 4x4x4 FCC 格子 (有移动); dataset 2 使用 4x4x4 FCC 格子 (无移动) 的 19 个 k 点; dataset 3 只使用了前 25 个带去算屏蔽的各参量, 这导致了结果有 0.2eV 的不确定度。最终得到了 Γ 点处的能隙修正为:

```

k = 0.000 0.000 0.000
Band E0 <VxcLDA> SigX SigC(E0) Z dSigC/dE Sig(E) E-E0 E
4 5.915 -11.254 -12.748 0.958 0.765 -0.307 -11.664 -0.410 5.505
5 8.445 -10.065 -5.869 -3.877 0.766 -0.306 -9.820 0.245 8.690

E0_gap 2.530
EGW_gap 3.185
DeltaEGW_gap 0.655

```

目前实验得到的带隙是 3.4eV，在 $E_{GW} = 3.2 \pm 0.2\text{eV}$ 之内。

III. 结论

本报告采用格林函数的语言推导了多电子系统下的场的方程式²，此方程按照 G_2 的不同近似可以发展出 Hatree-Fock 方程和 Hedin 方程，后者忽略顶角后得到 $\Sigma^{GW}(1,2) = iG(1,2)W(1,2^+)$ 即为 GW 修正。计算方面，依循 abinit 教程的指导，计算了晶体硅的介电常数和 Γ 点的能隙的 GW 修正项。

IV. 致谢

经由清华大学高等研究院刘峥老师介绍，所用软件包由 github-abinit 提供。感谢刘峥老师在课上的悉心指导，感谢龙宣宇同学对相关话题的讨论和指教。

[1] Abinit group, ManyBody. **GW 1,2** (2019).

[2] G.D.Mahan, Many-particle Physics (1990).