بسمه تعالی

کارگاه پیشرفته‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی

محاسبه‌ی خواص بلورهای اپتیکی

محاسبه خواص الکترونی با استفاده از رهیافت G_0W_0

تهیه‌کننده:

حسین کریمی، سید محمدحسین مدرسی

(دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر – دانشگاه صنعتی اصفهان)

۲۲ و ۲۳ آبان ۹۷

هدف: در این راهنما می‌آموزیم چگونه محاسبات G_0W_0 را با استفاده از کد exciting برای یک ساختار تناوبی انجام دهیم؛ مثال استفاده شده در این بخش بلور LiF است.

نکته ۱: محاسبات خودسازگار GW تاکنون به کد محاسباتی exciting افزوده نشده است؛ اما طبق ادعای برنامه‌نویسان کد در نسخه‌های بعدی این امکان نیز در دسترس خواهد بود.

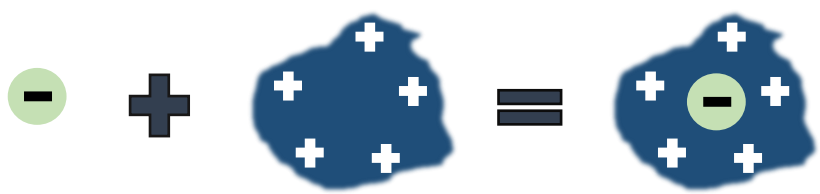
نکته ۲: تمام پارامترهای ورودی در کد exciting بر حسب واحدهای اتمی (انرژی برحسب هارتری و فاصله بر حسب بوهر) بیان می‌شوند.

نکته ۳: محاسبات G_0W_0 موجود در کد exciting را می‌توان با استفاده از کد FHI-gap در بسته محاسباتی WIEN2k نیز انجام داد.

۱- پیش‌زمینه‌ی نظری تقریب G_0W_0

محاسبه‌ی خواص حالات برانگیخته‌ی مواد یکی از اهداف اصلی فیزیک ماده چگال بوده است که نظریه تابعی چگالی به خوبی از پس آن بر نیامده است. یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای مطالعه خواص حالات برانگیخته مواد روش GW است که از نظر تئوری نمی‌توان اشکالی به آن وارد نمود؛ روش GW تقریبی است که برای محاسبه‌ی خودانرژی سیستم‌های بس ذره-ای الکترونی به کارگرفته می‌شود. در این روش عملگر غیر موضعی خودانرژی، برای محاسبه تابع گرین مورد نیاز است. محاسبات خودسازگار GW در مقایسه با نظریه تابعی چگالی هزینه محاسباتی زیادی دارند در عوض استفاده از روش GW_0 یا G_0W_0 از نظر حجم محاسبات منطقی‌تر است و از ویژه توابع کن-شم برای شروع استفاده می‌کند. ما از روش G_0W_0 که GWی تک ضربه[1] نیز نامیده می‌شود، بهره می‌گیریم.

به طور کلی در روش‌های GW با مفهوم شبه ذره سروکار داریم، از همین رو ذکر تعریف آن خالی از لطف نیست. شبه-ذره به مفهومی در سیستم‌هایی مثل شبکه بلور گفته می‌شود که دارای تکانه و مکان است و از برخی جهات می‌توان آن را ذره به حساب آورد. شبه‌ذره را می‌توان به زبان ساده جمع الکترون و ابرِ استتار در نظر گرفت؛ به شکل زیر توجه کنید:



برای توصیف انرژی شبه‌ذرات (ϵ_{nk}^{QP}) در تقریب G_0W_0، معادله‌ی خطی شده‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\epsilon_{nk}^{QP}=\epsilon_{nk}+Z_{nk}[\mathrm{Re}\sum_{nk}(\epsilon_{nk})-V_{nk}^{xc}]$$

[1] Single Shot GW

که در آن ϵ_{nk} ویژه مقادیر کُن-شم و Σ_{nk} و V_{nk}^{xc} به ترتیب عناصر ماتریس قطری خودانرژی و پتانسیل تبادلی-همبستگی هستند. Z_{nk} عامل بازبهنجارش شبه‌ذره است و به جهت به حساب آوردن وابستگی انرژیِ خودانرژی در محاسبات وارد می-شود. عملگر خودانرژی $\sum(r.\,r';\omega)$ با استفاده از معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\sum(r.\,r';\omega)=\frac{i}{2\pi}\int G_0(r.\,r';\omega+\omega')W_0(r.\,r';\omega)e^{i\omega'\eta}d\omega'$$

در این معادله G_0 تابع گرین غیربرهم‌کنشی تک ذره است که از حالت‌های کن-شم بدست می‌آید و W_0 پتانسیل کولنی استتار شده است که از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$W_0(r.\,r';\omega)=\int \epsilon^{-1}(r.\,r'';\omega)\,v_C(r''.r')dr''$$

در این‌جا $v_C(r.r')=1/|r-r'|$ پتانسیل کولنی و $\epsilon(r.r';\omega)$ تابع دی‌الکتریک محاسبه شده از تقریب فاز تصادفی[۲] است.

۲- محاسبات حالت پایه

با توجه به این که محاسبات G_0W_0 از ویژه مقادیر کُن-شم در توصیف انرژی شبه‌ذرات استفاده می‌کند ابتدا باید محاسبات حالت پایه را با استفاده از تابعی‌های استاندارد نظریه تابعی چگالی انجام داد. برای این منظور با استفاده از ترمینال به داخل پوشه LiF-gw که در دسکتاپ شما آماده شده است بروید.

```
$ cd ~/Desktop/workshop/day2/LiF-gw
```

در این پوشه در فایل LiF-gs.xml فایل ورودی بلور LiF آماده شده است؛ با توجه به این که برای اجرا در کد exciting برای شروع فایل ورودی با نام input.xml نیاز است، کافی است فایل آماده شده را مطابق با دستورات زیر در فایلی با این نام کپی و فایل مربوطه را باز کنیم.

```
$ cd LiF-gw.xml input.xml
gedit input.xml
```

در زیر محتویات فایل input.xml نمایش داده شده‌اند:

[2] Random-Phase Approximation (RPA)

```
<input>

  <title>LiF</title>

  <structure speciespath="$EXCITINGROOT/species">

    <crystal scale="7.6820">
      <basevect>0.0   0.5   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.0   0.5</basevect>
      <basevect>0.5   0.5   0.0</basevect>
    </crystal>

    <species speciesfile="Li.xml"  rmt="1.6">
      <atom coord="0.00 0.00 0.00"/>
    </species>
    <species speciesfile="F.xml"  rmt="1.6">
      <atom coord="0.50 0.50 0.50"/>
    </species>
  </structure>
  <groundstate
    do="fromscratch"
    rgkmax="6.0"
    ngridk="4 4 4"
    xctype="GGA_PBE"
    >
  </groundstate>

</input>
```

در ترمینال کار و در مسیر اجرا ابتدا به صورتی دستی یا با استفاده از اسکریپ موجود مسیر speciespath در ابتدای فایل ورودی را اصلاح کنید:

```
$ SETUP-excitingroot.sh
```

در ادامه با فراخوانی فایل اجرایی کد exciting محاسبات حالت پایه را انجام دهید:

```
$ excitingser
```

بعد از اتمام اجرا می‌توان با بررسی فایل INFO.OUT رفتار همگرایی چرخه‌ی حل خودسازگار معادلات و همچنین سایر اطلاعات مربوط به محاسبات حالت پایه را مشاهده کرد. باید توجه داشت کیفیت محاسبات حالت پایه (به‌عنوان نقطه شروع محاسبات G_0W_0) در نتیجه‌ی محاسبه‌ی انرژی شبه‌ذرات تاثیر زیادی دارد؛ بنابراین در این قسمت باید بعد از اتمام محاسبات همگرایی، پارامترهای حالت پایه همچون ngridk و rgkmax بررسی شود.

۳- محاسبات G_0W_0

با استفاده از داده‌های اجرای قبل به عنوان ورودی، می‌توان یک چرخه G0W0 را برای محاسبه‌ی انرژی شبه‌ذرات انجام داد. اولین کاری که باید انجام داد غیر فعال کردن انجام محاسبات حالت پایه در فایل input.xml است. برای این منظور باید در بخش عنصر groundstate عبارت do = "fromscratch" را به do = "skip" تغییر داد:

```
...
  <groundstate
    do="skip"
    ...>
  </groundstate>
...
```

گام دوم وارد کردن پارامترهای ورودی اجرای G_0W_0 در عنصر input داخل فایل input.xml است، این پارامترها برای آماده‌سازی اجرای G_0W_0 ضروری هستند:

```
...
  <gw
    taskname="g0w0"
    ngridq="2 2 2"
    nempty="22"
    ibgw="1"
    nbgw="11"
    >
    <mixbasis
      lmaxmb="3"
      epsmb="1.d-4"
      gmb="1.0"
    ></mixbasis>
    <freqgrid
      nomeg="32"
    ></freqgrid>
  </gw>
...
```

این پارامترها داخل فایل LiF-gw.xml نوشته شده‌اند، کافی است محتویات این فایل را کپی و درون عنصر input در فایل input.xml جایگزین نمایید. در ادامه هر یک از عبارات به کار رفته در محاسبات G_0W_0 را به اختصار توضیح می‌دهیم:

taskname: نام کار یا وظیفه را مشخص می‌کند؛ برای انجام وظایف متفاوت می‌توان مقدار متفاوتی را برای آن انتخاب نمود مانند: dos، band، gw_0، g_0w_0_x و...

ngridq: مش‌بندی نقاط k و q را در محاسبات G_0W_0 مشخص می‌کند. این عبارت مستقل از ngridq که در بخش محاسبات حالت پایه تعریف می‌شود است.

nempty: تعداد حالت‌های (ترازها) خالی که در محاسبات در نظر گرفته می‌شوند. مشابه این پارامتر در groundstate نیز تعریف می‌شود؛ توجه داشته باشد این دو پارامتر مستقل از یکدیگر هستند.

ibgw / nbgw: تعریف محدوده‌ی ترازهایی که شبه‌ذرات محاسبه می‌شوند. ibgw (nbgw) پایین‌ترین (بالاترین) شماره‌ی ترازی است که برای آن تصحیح GW محاسبه می‌شود. توجه داشته باشید که شماره گذاری ترازها به گونه‌ای است که شماره ۱ مربوط به پایین‌ترین نوار ظرفیت اشغال شده است. nbgw باید به گونه‌ای انتخاب شود که بزرگتر از تعداد ترازهای اشغال شده باشد.

mixbasis: پارامتر مربوط به ترکیب پایه‌های تولید شده.

freqgrid: تعریف شبکه فرکانسی برای مقادیر دینامیکی.

می‌توان گزینه‌های دیگری نیز به ورودی بالا اضافه نمود. جهت اطلاع از این موارد و توضیحات بیشتر در این باره باید به راهنمای فایل ورودی کد مراجعه نمود. دقت کنید که از میان پارامترهای ذکر شده در بالا mixbasis و freqgrid مستقل از ساختار مورد بررسی هستند و تقریبا برای تمام موارد نیاز به تغییر ندارند.

بعد از تصحیح‌های احتمالی در بلوک مربوط به پارامترهای اجرای GW، در مسیر اجرا فایل اجرایی کد را فراخوانی می‌کنیم:

```
$ excitingser
```

بعد از اتمام اجرا نتایج اصلی اجرای GW را می‌توان در خروجی‌های GW_INFO.OUT (شامل اطلاعات حین اجرای GW، گاف نواری کن-شم و گاف نواری شبه‌ذره) و EVALQP.DAT (شامل تمام مقدارهای مهمی که در حین اجرای GW محاسبه می‌شوند) مشاهده نمود. در ادامه ساختار کلی فایل EVALQP.DAT را شرح می‌دهیم:

خط "k-point # 1:" شروع داده‌ها است و شامل مختصات شبکه کاهش‌ناپذیر و وزن انتگرال‌گیری مربوط به آن است؛ سپس به ازای هر حالت الکترونی (در محدوده‌ی تعریف شده با استفاده از ibgw و nbgw) مقادیر زیر چاپ شده‌اند.

- ویژه‌مقادیر اولیه‌ی کن-شم (E_KS)
- انرژی شبه‌ذرات که با در نظر گرفتن بخش تبادلی خودانرژی بدست آمده‌اند (E_HF)
- انرژی شبه‌ذرات G_0W_0 (E_GW)
- عناصر ماتریس قطری خودانرژی تبادلی (Sx)
- عناصر ماتریس قطری خودانرژی همبستگی (Sc)
- عناصر ماتریس قطری پتانسیل تبادلی-همبستگی اصلی (Vxc)
- اختلاف انرژی E_HF و E_KS
- اختلاف انرژی E_GW و E_KS
- عامل خطی‌سازی Z_{nk} (Znk)

نکته مهم: مبدا انرژی شبه‌ذرات E_GW و E_HF در فایل خروجی EVALQP.DAT انرژی فرمی کن-شم است که در فایل GW_INFO.OUT چاپ شده است. بنابراین برای بدست آوردن ویژه‌مقادیر مطلق شبه‌ذرات، باید داده‌های موجود در فایل EVALQP.DAT را به انرژی فرمی کن-شم اضافه کرد.

۴- ساختار الکترونی شبه‌ذره

الف) رسم ساختار نواری

در این بخش نتایج حاصل از کن-شم و شبه‌ذره را از طریق رسم ساختار نواری با هم مقایسه می‌کنیم. برای محاسبه ساختارنواری‌ها باید تغییرات زیر در فایل input.xml شود.

- بعد از بلوک groundstate، بلوک عناصری با نام properties به صورت زیر اضافه شود (این بلوک در مسیر اجرا در فایل band.xml ذخیره شده است؛ می‌توانید آن را کپی کنید):

```
...
  <properties>
    <bandstructure>
      <plot1d>
        <path steps="100">
          <point coord=" 0.750   0.500   0.250" label="W"/>
          <point coord=" 0.500   0.500   0.500" label="L"/>
          <point coord=" 0.000   0.000   0.000" label="GAMMA"/>
          <point coord=" 0.500   0.500   0.000" label="X"/>
          <point coord=" 0.750   0.500   0.250" label="W"/>
          <point coord=" 0.750   0.375   0.375" label="K"/>
        </path>
      </plot1d>
    </bandstructure>
    <dos
      winddos="-0.5 0.5"
      nwdos="200"
    ></dos>
  </properties>
...
```

- برای محاسبه‌ی ساختار نواری بر اساس اجرای قبلی، در عنصر gw، مقدار taskname را از g0w0 به band تغییر دهید.

```
...
<gw
taskname="band"
... >
</gw>
...
```

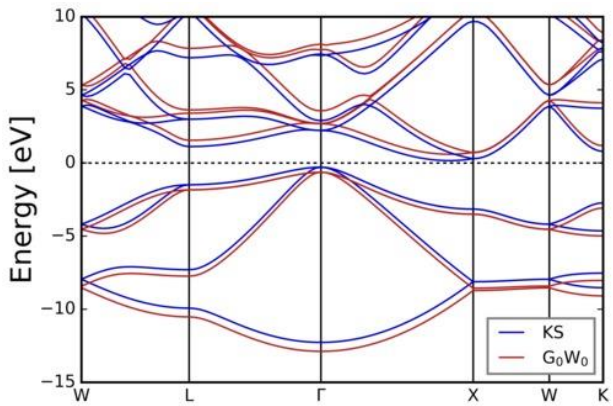
در نهایت دوباره فایل اجرایی کد را فراخوانی کنید:

```
$ excitingser
```

بعد از اتمام اجرا، ساختار نواری کن-شم و ساختار نواری G_0W_0 به ترتیب در فایل‌های BAND.OUT و BAND-QP.OUT ذخیره می‌شوند. می‌توان با استفاده از نرم‌افزاری‌های رسم دلخواه خود نتایج حاصل را مشاهده نمایید. توصیه ما استفاده از اسکریپ موجود در کد exciting برای مقایسه این دو ساختار نواری است؛ با استفاده از این اسکریپت می‌توان محدوده‌ی انرژی دلخواه برای رسم را نیز تعریف نمود:

```
$ PLOT-compare-bands.py -15 10 gw
```

در نتیجه‌ی اجرای این اسکریپت فایل PLOT.png در مسیر اجرا تولید می‌شود که می‌توانید با باز کردن آن نتیجه‌ی اجرا را مشاهده کنید. خروجی باید به صورت زیر باشد:



ب) رسم چگالی حالات

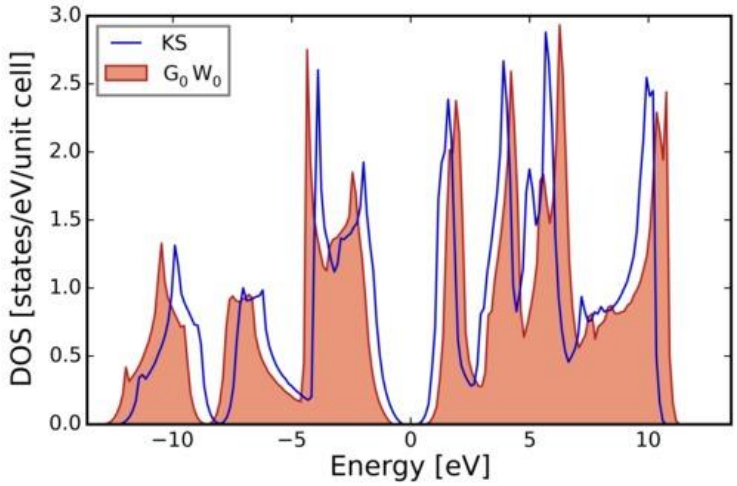
در این بخش چگالی حالات کن-شم و شبه‌ذره را مقایسه می‌کنیم. برای محاسبه‌ی این دو باید تغییرات زیر را در فایل ورودی input.xml ایجاد نمایید.

- در عنصر gw، مقدار taskname را از band به dos تغییر دهید. در نتیجه چگالی حالات شبه‌ذره با استفاده از اجرای G_0W_0 انجام شده محاسبه خواهند شد.

```
...
  <gw
    taskname="dos"
    ... >
  </gw>
...
```

اکنون فایل اجرایی کد را فراخوانی کنید:

```
$ excitingser
```

بعد از اتمام اجرا، چگالی حالات کن-شم و شبه‌ذره به ترتیب در فایل‌های TDOS.OUT و TDOS-QP.OUT ذخیره می‌شوند. با استفاده از اسکریپ موجود در کد exciting برای مقایسه این دو چگالی حالت، مشابه با قسمت قبل می‌توان فایل PLOT-dos.png را تولید و نتیجه را مشاهده نمود:

```
$ PLOT-compare-dos.py gw
```