

LDA+U와 결합된 GW방법에 대한 이론적연구

한일, 김남혁

재료설계를 정확히 하는데서 나서는 문제의 하나는 물질의 전자상태를 정확히 계산하는것이다. 밀도범함수리론은 다전자계의 바닥상태리론으로서 물질의 러기상태 혹은 띠틈을 계산하는데서 결함을 가지고있다.[1] 특히 강상관계과도금속 혹은 그것의 산화물에 적용할 때 정확한 결과를 주지 못하고있다. 그러나 선행연구[2]에서는 국부화된 상태에 하바드보정을 받아들인 LDA+U방법으로 이러한 문제를 해결하였다.

우리는 강상관계의 러기상태를 더 정확히 계산하기 위하여 강상관계의 바닥상태의 리론을 보정한 LDA+U에 기초한 자체모순없는 GW방법[3]을 수립하고 이것을 전포텐살배평면파방법에서 실행시킬수 있는 방법론에 대하여 고찰하였다.

1. LDA+U에 기초한 자체모순없는 GW방법

과도금속산화물의 전자구조를 취급한 선행연구[2]에서 LDA+U전에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$E_{\text{LDA}+U} = E_{\text{LDA}}[\rho^\sigma(\mathbf{r})] + E_{\text{Hub}}(\hat{n}^\sigma) - E_{\text{dc}}(n^\sigma)$$

여기서 $\sigma=\uparrow\downarrow$ 는 스핀첨수이다. 옷식에서 E_{LDA} 는 LDA범함수이고 E_{Hub} 는 전자들의 고유 전자상관에 대한 보정이며 E_{dc} 는 국부전자들의 상관효과가 중복되는것을 막기 위하여 LDA 하밀토니안에 포함되어있는 부분을 제거한다.

\hat{n}^σ 는 국부밀도행렬로서 다음과 같이 정의된다.

$$n_{m,m'}^\sigma = \sum_{nk} f_{nk}^\sigma \langle m | \psi_{nk} \rangle \langle \psi_{nk} | m' \rangle$$

보정마디 $E_{\text{dc}}(n^\sigma)$ 는 궤도분극효과를 무시하고 완전히 국부화된 극한에서 국부점유수 n^σ 의 함수로 다음과 같이 취한다.

$$E_{\text{dc}}(n^\sigma) = \frac{1}{2} U n(n-1) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} n^\sigma (n^\sigma - 1)$$

이로부터 전에너지는 다음과 같은 형식으로 쓸수 있다.

$$E_{\text{LDA}+U} = E_{\text{LDA}} + \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma \neq \sigma'} n_{m\sigma} n_{m'\sigma'} - \frac{U}{2} n_d (n_d - 1)$$

$E_{\text{LDA}+U}[\rho(r)]$ 에 대응하는 한 립자하밀토니안

$$H_0^{\text{LDA}+U} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_H + V_{XC}^\sigma + \delta \hat{V}^\sigma,$$

에는 궤도의존하는 비국부포텐살이 추가되게 된다.

$$\hat{\delta V}^\sigma \equiv \sum_{mm'} |m\rangle \delta V_{mm'}^\sigma \langle m'|,$$

$$\delta V = \sum_m U \left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma} \right)$$

GW방법을 리용하여 반도체의 전자구조를 고찰한 선행연구[3]는 헤딘방정식에서 정점함수의 령차마디만을 고려하였으나 강상관계를 GW방법을 리용하여 취급할 때에는 δV 의 보정을 고려하지 못하였다.

이로부터 논문에서는 강상관계를 다룰 때 하바드보정을 한 국부밀도근사와 결합한 GW방법에서 그린함수 G 를 콘-삼고유값 $\{\varepsilon_{nk}\}$ 와 LDA+U 파동함수 $\{\psi_{nk}\}$ 로부터 구하였다. 따라서 계산되는 분극과 차폐꼴롱호상작용으로부터 고유에너지를 구할수 있다.

고유에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega + \omega') W_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega')$$

한 립자 그린함수 G_0 은 고유에너지와 H_0 으로부터 구해지는 파동함수에 의하여 주어진다.

$$G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_{nk} \frac{\psi_{nk}(\mathbf{r}_1) \psi_{nk}^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{nk}}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{nk} \equiv \varepsilon_{nk} + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_F - \varepsilon_{nk})$$

W_0 은 준립자들사이의 약한호상작용을 설명하는 차폐꼴롱호상작용이다.

$$W_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int d\mathbf{r}_3 \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) v(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)$$

여기서 $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ 는 벗은 꼴롱호상작용이며 $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega)$ 는 유전함수이다.

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \omega) = 1 - \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) P_0(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \omega)$$

분극률은 우연위상근사(RPA)에서 다음과 같이 주어진다.

$$P_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = -\frac{i}{2\pi} \int d\omega' G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega + \omega') G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega')$$

고유에너지는 교환항과 상관항으로 나눌수 있다.

$$W_0^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = W_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) - v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\Sigma^x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{i}{2\pi} \int G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega') v(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\varepsilon' = \sum_{n, k}^{\text{점유}} \varphi_{nk}(\mathbf{r}_1) v(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \varphi_{nk}^*(\mathbf{r}_2)$$

$$\Sigma^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega + \omega') W_0^c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \omega') d\omega'$$

준립자에너지 $\varepsilon_{nk}^{\text{QP}}$ 는 콘-삼에너지고유값 ε_{nk} 의 1차섭동리론에 의하여 계산되며 $\delta\Sigma \equiv \Sigma - V_{xc}$ 는 섭동으로 취하여 구하면 다음과 같다.

$$\varepsilon_{nk}^{\text{QP}} = \varepsilon_{nk} + \operatorname{Re} \delta\Sigma(\varepsilon_{nk}^{\text{QP}}) \approx \varepsilon_{nk} + \operatorname{Re} \delta\Sigma(\varepsilon_{nk}) + (\varepsilon_{nk}^{\text{QP}} - \varepsilon_{nk}) \frac{\partial \operatorname{Re} \delta\Sigma(\varepsilon_{nk})}{\partial \omega} \approx \varepsilon_{nk} + Z_{nk} \delta\Sigma_{nk}(\varepsilon_{nk})$$

여기서 QP재규격화인자 Z_{nk} 는 다음과 같다.

$$Z_{nk} = \left[1 - \left(\frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \langle \psi_{nk} | \Sigma(\varepsilon) | \psi_{nk} \rangle \right) \right]_{\omega=\varepsilon^{\text{QP}}}^{-1}$$

형식적으로 LDA와 LDA+U에 기초한 GW형식화의 차이는 다음과 같다.

$$\varepsilon_{nk}^{\text{QP}} = \varepsilon_{nk}^{\sigma} + \text{Re} \left[\left\langle \psi_{nk}^{\sigma} \right| \sum (\varepsilon_{nk}^{\sigma}) - V_{XC}^{\sigma} - \delta \hat{V}^{\sigma} \right| \psi_{nk}^{\sigma} \rangle \right]$$

이 식은 ε_{nk} 에서의 보정마디가 정확히 LDA+U에 기초한 GW+U방법에서 취소되었으며 이 방법의 중요한 우점이라는것을 설명해준다.

2. 전포텐셜배평면파에서의 행렬표시

이 방법을 전포텐셜배평면파국부토대조건에서 실행시키기 위하여 직교규격화된 혼합 토대계를 다음과 같이 정의하였다.

어떠한 원자의 MT구안에서 토대함수는 다음과 같다.

$$\gamma_{\alpha, N, L, M} = \nu_{\alpha, N, L}(\mathbf{r}^{\alpha}) Y_{L, m}(\mathbf{r}^{\alpha})$$

MT구사이에서 토대계는 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{P}_i(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{G}} S_{\mathbf{G}, i} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

이때 직교규격화된 혼합토대계는 다음과 같다.

$$\{\chi_i^q(\mathbf{r})\} = \{\gamma_{\alpha, N, L, M}^q(\mathbf{r}), \tilde{P}_{\mathbf{G}}^q(\mathbf{r})\}$$

혼합토대에서 팔롱포텐셜의 행렬원소는 다음과 같다.

$$v_{i, j}(\mathbf{q}) = \int \int_{\Omega \Omega} [\chi_i^q(\mathbf{r}_1)]^* \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \chi_j^q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

이로부터 분극의 행렬원소들은

$$P_{i, j}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_k^{\text{BZ}} \sum_n^{\text{점유}} \sum_{n'}^{\text{점유}} M_{n, n'}^i(\mathbf{k}, \mathbf{q}) [M_{n, n'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{q})]^* \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon_{n', k-q} + \varepsilon_{n, k} + i\eta} - \frac{1}{\omega - \varepsilon_{n', k} + \varepsilon_{n, k-q} - i\eta} \right)$$

유전함수는

$$\tilde{\varepsilon}_{i, j}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{i, j} - \sum_{l, m} v_{i, l}^{1/2}(\mathbf{q}) P_{l, m}(\mathbf{q}, \omega) v_{m, j}^{1/2}(\mathbf{q})$$

차폐팔롱호상작용의 상관함은

$$W_{ij}^c(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{l, m} v_{i, l}^{1/2}(\mathbf{q}) (\tilde{\varepsilon}_{l, m}^{-1} - \delta_{l, m})(\mathbf{q}, \omega) v_{m, j}^{1/2}(\mathbf{q})$$

이다.

따라서 고유에네르기의 대각선행렬원소는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Sigma_{n, k}^c(\omega) &= \langle \varphi_{n, k} | \Sigma^c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) | \varphi_{n, k} \rangle = \\ &= \frac{i}{2\pi} \sum_q^{\text{BZ}} \sum_{i, j} \sum_{n'} [M_{n, n'}^i(\mathbf{k}, \mathbf{q})]^* M_{n, n'}^j(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{W_{i, j}^c(\mathbf{q}, \omega')}{\omega + \omega' - \varepsilon_{n', k-q} \pm i\eta} d\omega' \\ \Sigma_{n, k}^x(\omega) &= \langle \varphi_{n, k} | \Sigma^x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) | \varphi_{n, k} \rangle = - \sum_q^{\text{BZ}} \sum_{i, j} v_{i, j}(\mathbf{q}) \sum_{n'}^{\text{점유}} [M_{n, n'}^i(\mathbf{k}, \mathbf{q})]^* \end{aligned}$$

맺 는 말

LDA+ U 의 한립자유효하밀토니안 H_0 으로부터 출발하여 자체모순없는 GW방법을 세우고 이 방법을 전포텐셜배평면파방법에서 실행시킬수 있는 방법론을 세웠다.

참 고 문 헌

- [1] M. Martin; Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University, 23~90, 2004.
- [2] V. I. Anisimov et al.; Phys. Rev., B 48, 16929, 2003.
- [3] 吕铁雨, GW 方法和半导体准粒子能带结构, 厦门大学出版社, 15~36, 2007.

주체103(2014)년 4월 5일 원고접수

Theoretical Study on GW Method based on LDA+ U

Han Il, Kim Nam Hyok

We have investigated the excited states of the strongly correlated system using the GW method based on LDA+ U in full potential.

We have found the self-consistent GW method starting from the one electron effective Hamiltonian H_0 of LDA+ U and implemented in the full potential augmented plane wave method.

Key words: LDA+ U , GW method, strongly correlated system