

挑戰激發態：多體微擾理論之 GW 近似

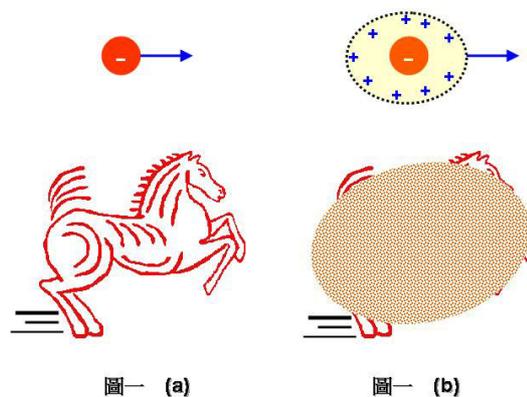
文/薛宏中

當第一原理(first-principles)方法，在計算材料的基態性質上大放異彩之後，我們開始期待征服另一座高山—激發態。事實上，許多重要的實驗，都與材料電子結構的激發態關係密切。然而，材料中多體效應與激發態之關係為何？現階段之基態理論有何不足之處？何謂激發態之 GW 計算？新的激發態計算方法真的是救世主嗎？GW 計算的未來發展又為何？本文在儘量不涉及複雜數學語言的情況下，將一一探討這些問題。

一、材料中如影隨形的多體效應

現代人總是強調人際關係的重要，思考如何加強人與人之間互動與交流；在微觀的原子世界裡，也存在著相似難題。古希臘文明即揭櫫物質構成之基本元素—原子；然而，單就材料中如天文數字般（每莫耳約 6×10^{23} 個）的原子數目，就已經讓物理學家對材料的微觀研究捉襟見肘了，更遑論原子間還存在著複雜的交互作用；但是，這些障礙並非完全無法克服：在 1950 年以前，理論學家利用正則轉換(canonical transformation)，嘗試將具有交互作用之多體系統，轉換成多個幾乎無關之獨立系統，以降低複雜程度。另一方面，1956 年之後發展的量子場論(quantum field theory)中，以近乎完全獨立之準粒子(quasi-particle)，來近似在多體效應下之真實粒子(或稱為裸粒子(bare particle)，再利用費曼圖(Feynman diagram)〔註：一種非常清晰直覺的圖解分析工具，按照費曼法則(Feynman Rule)，理論物理學者可以準確而容易地進行一系列複雜的量子場論計算！〕計算這些準粒子的特性。

那到底什麼是準粒子呢？其實準粒子包含兩部份：裸粒子及交互作用在此粒子周圍所形成之效應；就好像是多體效應為裸粒子披上一件外衣一樣，遮蔽了原來裸粒子之間較強的交互作用。如此一來，這些“穿上衣服”的裸粒子即便在多體環境之下，也可視為獨立粒子。〔註：Richard D. Mattuck[1]對準粒子有



圖一、(a)獨立(裸)粒子與“獨立馬”；(b)準粒子與“準馬”？！

一個更生動的比擬：準粒子就如同在黃沙中絕塵而去的駿馬，你只能看到被塵土”遮蔽”下，約略的”馬形”，而無法細究此名駒之毛色與肌理！（如圖一）舉個例子：將一個帶負電的電子，放進一電中性環境中（包括均勻分佈的眾多負電荷所構成之電子氣，與相同數量正電荷所形成之背景）。此外加電子將藉由庫侖斥力，將其周圍的電子氣排開；而在此處分佈之背景正電荷，即猶如一帶正電的電子雲，圍繞著外加電子形成準電子(quasi-electron)。此一動態的產生機制，預言了準電子是有生命期限的(life time)；而在電子之間原有的庫侖斥力，也因遮蔽效應可以幾乎忘了它的存在！因此準電子與獨立電子(裸電子)的特性(例如特徵能量)，存在著相當的差異。帶著多體效應基因的準粒子圖像，不僅可應用於原子核物理、固態物理、鐵磁性物理等多體系統之基態(ground-state)研

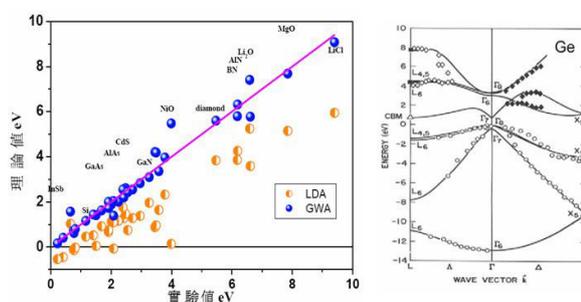
究，更能適當地描述激發態(excited-state)特性(例如各種激發子：exciton、plasmon、magnon 等等)。

另一方面，奠基於密度泛函理論(Density Functional Theory—DFT)的第一原理電子結構計算，近年來蓬勃發展(請參考本刊文章)，成功地拓展了在原子尺寸下研究材料科學精確度與視野，也提供人們預測與設計新穎未來材料的能力。過去，各種重要材料的發現與發明(例如：半導體、超導體、奈米材料等等)，都是靠著理論計算與精密實驗的通力合作。與實驗的配合上，計算材料科學中最重要的課題之一，就是如何更準確描述多電子系統其電子結構之基態與激發態。因此，結合第一原理計算與準粒子圖像(多體效應)，將是材料科學研究中的一項利器。以下，筆者將藉本篇短文，介紹第一原理材料計算中，發展最成功的激發態計算方法：GW 近似法。

二、基態密度泛函理論的困境

在介紹第一原理激發態計算之前，我們先談談密度泛函理論[2]。以密度為參數，來描述量子力學系統，大概可追溯至 Thomas-Fermi 模型(1927 提出)；然而，時下流行的第一原理計算，所依據之密度泛函理論，卻是濫觴於 Hohenberg 及 Kohn 于 1964 所提出之理論：多電子系統中的所有性質，都可視為系統基態電子密度函數 $\rho_0(\mathbf{r})$ 的函數(或稱為泛函)。至於這個抽象的函數確切形式，則是由 Kohn 與 Sham 在 1965 年才決定。Kohn-Sham 方法是利用等效之獨立電子系統(具備等效位勢 effective potential)，來取代原多體問題；而其中攸關電子間之多體效應，則以交換相干(exchange-correlation)泛函來描述。在實際計算上，通常以局部之密度泛函(例如 Local Density Approximation—LDA)，近似交換相干項。這一頗具巧思的安排，使得 Kohn-Sham 方程式能透過自洽(self consistent)的方法，有效地找到多電子系統”真正”(exact)的基態電子密度，與對應之基態總能(total energy)；進而讓此一方法，在材料基態特性(例如：鍵長、結合能、聲子譜、等等)計算上，獲得空前的

成功。事實上，這樣的成果的確有點出人意料(嚴格來說，以均勻電子氣模型來描述交換相干項，是過於粗糙的近似)。當我們為了與實驗結果比較，而企圖將 Kohn-Sham 方法推廣到激發態計算時，卻遇到挫敗；最著名的例子，就是半導體與絕緣體之電子結構能帶(band structure)計算：雖然，自洽 Kohn-Sham 方法(LDA 近似)所得之能帶色散(energy dispersion)行為，與實驗結果接近；然而，其計算之主能隙(fundamental band-gap)值(如圖二(a))，卻都嚴重低估。此外，所得之能帶寬度(band width)，也與實驗結果相差甚遠。另一方面，密度泛函理論計算之光學頻譜(optical spectrum)，更是與實驗測量結果大相逕庭；此乃肇因於密度泛函理論之自洽 Kohn-Sham 方法，



圖二 (a)

圖二 (b)

圖二、(a)各種半導體之主能隙值：密度泛函理論 LDA 計算(橘色)、GW 近似計算(藍色)，與實驗值(粉紅色直線)之比較；(b) 鍺(Ge)之能帶結構(摘錄自[4])：實驗量測(實心與空心符號)，與 GW 近似計算(黑實線)。

僅對於系統基態密度有嚴格的定義(事實上，Kohn-Sham 本徵能量只是對應於虛擬之獨立電子，而非擁有多體效應內涵之準粒子)。因此，密度泛函理論也被稱為基態理論。顧名思義，對上述激發態性質，Kohn-Sham 方法完全是束手無策。這對實驗物理學家而言，無疑是澆了一盆冷水，因為許多新奇且複雜的物理機制，都與系統激發態性質密切相關。正因如此，引發了理論物理學家發展第一原理激發態計算的強烈動機。有鑑於過去第一原理的成功經驗，激發態計算大多根據基態密度泛函理論做修正，特別是針對交換相干項中之相干泛函(相較於此一具備非局域性(non-local)及多體效應的函數而言，我們對於代表

電子自旋之間交互作用的交換能量(exchange energy)形式，則是清楚多了)。近年來，第一原理激發態計算的發展態勢，有如風起雲湧一般。根據理論背景之嚴謹程度，及計算代價之高低，激發態計算包括以下形式：依據哈伯(Hubbard)模型而外加高度局域性作用 U 的 LDA+ U 計算法、自我作用修正法(Self-Interaction Correction)、計算準粒子之 GW 近似法[3]、與時間有關之密度泛函理論(Time-Dependent DFT)[3]、考慮非局域性泛函的平均密度近似(Average Density Approximation)與權重密度近似法(Weighted Density Approximation)、等等。各種方法皆有其利弊，限於篇幅，無法一一詳述。接下來，筆者將探討其中之 GW 近似計算。

三、平均場近似與多體微擾理論 GW 計算

在多電子系統中，準粒子(即為準電子)與獨立粒子之間最關鍵的差異，就是多體作用之“遮蔽效應”。因此，多體計算就是要處理那件披在裸電子身上的“外衣”。然而有些問題，在深入細節之前，必須先釐清：何種函數可以適切的表達準粒子呢？如何計算遮蔽效應的強弱？遮蔽效應對於系統能量的改變又是如何呢？

格林函數(Green's function)[2]

在量子場論的數學語言當中，通常使用格林函數(以 G 代表)計算：當粒子由初始狀態，穿過多體系統後到達新的狀態時，所有可能路徑的機率期望值，進而可計算其頻譜函數(spectral function)與生命期限。而其中單粒子(single-particle)格林函數，可用來描述 N 個粒子系統，經由粒子的產生(或湮滅)，演進(propagate)到 $N+1$ 個粒子系統(或 $N-1$ 個粒子系統)時，多粒子系統基態期望值。此一圖像，恰巧與前述之準電子圖像(外加電子，進入 N 個電子所形成之電子氣中，造成準電子)相似；就像是專為其量身打造的數學模型一樣，格林函數當然是描述準粒子的首選。〔註：若考慮系統總粒子數守恆，也就是同時產

生及湮滅粒子(例如成對的電子—電洞(electron-hole))時，可採用雙粒子(two-particle)格林函數〕

介電函數(Dielectric function)

在基礎電磁學中，我們知道當電磁波進入不同材料時，會因材料特性(可視為材料中，所有電子對入射電磁波的集體響應(response))不同而改變其強度，並以材料介電係數(dielectric constant)的大小，來此估計此效應。我們也可以同樣的想法，度量準粒子間遮蔽效應的強弱。例如：在準電子之間，“遮蔽”庫侖位勢(screened Coulomb potential，通常以 W 代表)可視為原獨立電子(裸電子)間庫侖位勢之修正結果(原庫侖位勢除以介電函數)。因此，如何準確且有效的決定系統之介電函數，將成為進行準粒子計算的重要工作之一。

自我作用能(Self-energy)

在準電子圖像中，我們曾經提及其與獨立電子之間的差異。事實上，當外加電子與原均勻分佈電子氣發生交互作用，而在其自身周圍產生一帶正電之電子雲時，此電子雲也會反過來影響外加電子的狀態，而產生能量改變；就好像是外加電子，透過遮蔽在周遭的電子雲，作用在自己身上。此一能量變化，就稱為自我作用能(通常以 Σ 代表)。因此，自我作用能 Σ 就是多體效應在系統總能上的貢獻。依據密度泛函的經驗，我們將多電子系統的總能量，切割成獨立電子系統的能量，加上電子的自我作用能(對應於密度泛函中的交換相干能)。只要能準確計算自我作用能，此多電子系統便可迎刃而解。因為牽涉到遮蔽效應，自我作用能 Σ 當然與 W 有關。然而，想要解決具有非局域性、與能量相關且複雜的 Σ 泛函，的確相當棘手。1969年由 Hedin 及 Lundqvist 提出，按照多體理論，可利用費曼圖展開法，透過自洽的過程，計算多電子系統的自我作用能 Σ 。事實上，經由連串簡化，可以將 G 與 W 相乘，來近似自我作用能 Σ ；這就是 GW 近似法名稱的由來。至此看來，多體計算似乎曙光乍

現。然而，當時應用在材料上，並非如此順利。直到 1985 年，Hybersten 與 Louie[4]成功的透過 **GW** 近似法，計算半導體之電子結構，與實驗結果也相當吻合，這才宣告了計算材料科學新紀元的開始。

GW 計算步驟

定性而言，密度泛函理論是相當成功的理論。雖然，其交換相干之近似過於粗糙，不足以描述多體效應與激發態性質；然而，對於基態性質的掌握，卻是相當正確的。所以，密度泛函理論『雖不中，亦不遠矣！』。用場論的想法，我們可以將密度泛函理論，視為一種平均場(mean-field)近似；而 **GW** 近似法，則可以看成是將此平均場做些變化擾動，使得更貼近多體系統的激發態特性，也稱為多體微擾理論。擾動的強弱，則端賴於交換相干能與自我作用能 Σ 之間的差距。因此，**GW** 近似計算可以從密度泛函理論出發，進行以下之自洽計算：

1. 以密度泛函理論計算所得之基態波函數為基本，建構格林函數 **G**。
2. 利用隨機相位近似法 (Random Phase Approximation—RPA[5]，自洽場的響應函數)與嚴謹的介電模型，計算介電函數，進而求出遮蔽庫侖位勢 **W**。
3. 結合 **G** 與 **W**，計算自我作用能 Σ ，並置入 Dyson 方程式類似 Kohn-Sham 方程式中，求解準電子的本徵能量。
4. 代回中 1.，修正格林函數 **G**，進行自洽計算，直到本徵能量穩定收斂為止。

理論上，**GW** 計算應在自洽環境下進行；但實際計算上卻發現，非自洽計算(通常以 $\mathbf{G}^0\mathbf{W}^0$ 代表[3])反而比逕行自洽計算結果，更接近實驗值。這主要是因為在 Hedin 設計的疊代過程中，必須考慮自我作用能 Σ 的渦流修正(vertex correction) Γ [4]：此修正項與 Σ 對系統位勢改變激發態所導致的響應有關；也就是在描述準電子中心電子，與遮蔽電子雲彼此間的交換相干效應。所以，進行自洽 **GW** 計算時，必須使用正確的

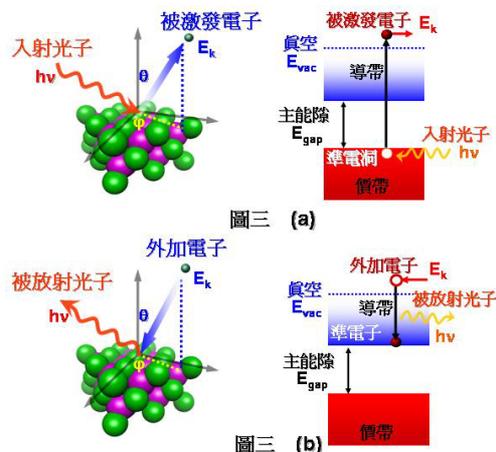
渦流修正 Γ ，才可保證自洽計算結果之準確性。然而，想找到正確而適當的 Γ ，是相當複雜且困難的。但是，在 $\mathbf{G}^0\mathbf{W}^0$ 計算中，則已將 Γ 簡化成常數而忽略它。

四、實驗與理論計算更”麻吉”

依電子總數守恆與否，電子結構之激發態之大致上可分為兩類：一是藉由外加或移除電子，使系統由 N 個電子變成 $N+1$ (或 $N-1$)個電子，從而形成單粒子激發態(single-particle excitation)；另一類則是電子總數守恆，但同時產生生成對電子與電洞的雙粒子激發態(two-particle excitation)。而實驗上，也可分別透過精確測量材料的光子/反光子發射頻譜(direct/inverse photoemission)及光學頻譜，來分析這兩類激發態。

角度解析(angular-resolved)之光子/反光子發射頻譜

如圖三(a)之示意圖，角度解析光子發射頻譜是將特定能量的光子，依不同角度射入材料之中產生電



圖三、角度解析之(a)光子與(b)反光子發射頻譜示意圖；其中 h 與 E_k 分別代表光子與電子的能量。 E_{vac} 為真空能量，而 E_{gap} 則為主能隙。

子；從能譜來看，即利用光子將原本佔據在基態(N 個電子)的價電子，激發至使該電子完全脫離材料作用範圍之外，使系統形成 $N-1$ 個電子的激發態(或可稱為準電洞)。反之，在角度解析之反光子發射頻譜實驗中(如圖三(b))，則是將攜帶動能之電子，加入材

料之基態電子結構中(該電子將落入導帶(conduction band)中),使系統成爲 $N+1$ 個電子的激發態(或可稱爲準電子),並釋放出光子。通過這樣精密安排之實驗量測,可完全決定材料的能帶結構與主能隙大小。讀者可發現:此系列實驗之理論機制,竟與前一節所提 **GW** 近似法中的單粒子格林函數計算,完全相同。因此,其計算結果可直接與實驗量測比較。如圖2可見 **GW** 近似法之能帶結構(以 **Ge** 爲例)(如圖二(b)),及對於極大部份半導體之主能隙值,都與實驗非常吻合(如圖二(a),誤差大約在 0.1 eV 以內),也證實 **GW** 近似法的確可以處理多電子激發態。

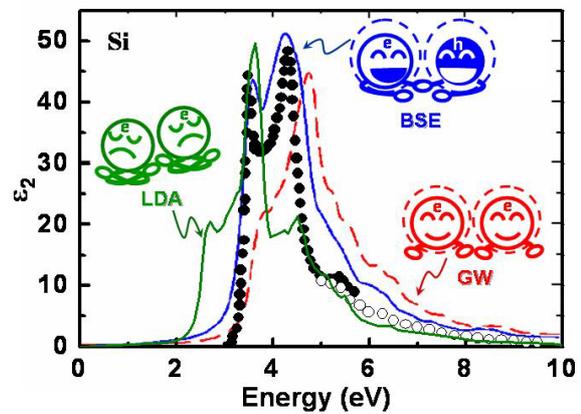
光學頻譜

光學頻譜(包括:光吸收、光反射、螢光等等)分析,是研究固態及凝態系統最重要的工具之一,也常應用於發光元件與雷射技術方面。以光學吸收譜爲例,其機制爲一價電子被激發至導帶之後,與在原價帶位置上所遺留下之空缺(也稱爲電洞),形成電子電洞對而成爲激發子(exciton)。這類激發子效應,在寬能隙半導體及低維度材料(例如長軸型大分子系統、奈米管等等)將更爲顯著。很明顯的,此現象遠非獨立電子系統的密度泛函理論可以勝任,即便是準電子或準電洞的單粒子格林函數圖像,也不夠完整(如圖四)。然而,我們可直接將單粒子 **GW** 計算,延伸至包含電子電洞作用之雙粒子格林函數 **GW** 近似。利用解 Bethe-Salpeter 方程式(又稱爲 **BSE**,類似 **Dyson** 方程式),可得到包含電子電洞作用之光學轉換矩陣(optical matrix),進而求得光學吸收譜。如圖四中,比較不同計算方法與實驗結果,發現 **GW-BSE** 方法[6]更適合於光吸收譜計算,也說明了激發子效應在光譜分析上的重要性。

五、第一原理 **GW** 計算之展望

雖然 **GW** 近似法的計算代價並不低,但透過進一步的近似(例如使用虛位勢(pseudopotential)及以平面波展開波函數)、演算法的改進與平行化計算,使得

GW 計算可處理之系統,從原子、分子,拓展到半導體、表面物理,甚至於奈米系統。即便是對奈米管,進行更爲繁複的 **GW-BSE** 光譜計算與激發子計算,也不再是遙不可及的事了[7]。綜觀上述實例與過去成功之經驗,顯示對於一般具有多體效應的材料之準



圖四

圖四、實驗(實心與空心符號)與理論計算之矽(Si)的光學頻譜,與不同計算所對應之獨立電子(LDA—綠色)、準電子(GW 近似—紅色)、與成對之電子電洞(BSE—藍色)示意圖。(其中實驗、GW 近似、與 BSE 資料,摘錄自[6])

粒子激發態性質與光學性質, **GW** 近似法(及 **GW-BSE** 方法)計算結果,都能與實驗結果吻合。事實上,第一原理 **GW** 計算,將是未來材料計算的主流之一。然而, **GW** 近似法未來發展又有那些重要課題呢?首先,可將此一多體微擾理論之應用範圍,擴充至強關聯(strongly correlated)系統以及非線性光學相關計算等不同的領域上;另一方面,則是發展完全自治之 **GW** 計算法,其中牽涉到如何找尋適當的渦流修正,以平衡自治過程中疊代所產生的誤差,將來這些進展,必能提升多體 **GW** 近似計算之影響力。

參考資料:

- [1] Richard D Mattuck, "A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem", by Dover (1976)
- [2] R. G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atom and Molecules", by Oxford University Press (1989)
- [3] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio,

Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches", **Review of Modern Physics**, vol. 74, 601 (2002)

- [4] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, "Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies", **Physical Review B**, vol. 34, 5390, (1986)
- [5] David Pine, "Elementary Excitations in Solids", by Perseus (1966)
- [6] M. Rohlfing and S. G. Louie, "Electron-hole excitations and optical spectra from first principles", **Physical Review B**, vol. 62, 4927 (2000)
- [7] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie, "Excitonic Effects

and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes", **Physical Review Letter**, vol. 92, 077402 (2004)

作者簡介

薛宏中 淡江大學物理系副教授

專長：電子結構計算、準粒子計算、第一原理聲子計算、高壓物理

e-mail: hsueh@gate.sinica.edu.tw

健仁氣體股份有限公司

一個以服務為經營宗旨的氣體經銷商

給您一個完整的氣體資訊 讓您的使用更安全



提供-----

工業用焊接氣體、醫療用、排氣
測試用氣體、各種比例混合氣、
各類稀有特殊用氣體 N₂O WF₆
Xe LHe Ne SiH₄ Kr 等

【歡迎來電洽詢】

各類氣體相關零配件
液態低溫容器 壓力容器
新竹縣竹北市泰和里博愛街
760 巷 6 號

電話：(03) 5516256

傳真：(03) 5551732