arXiv:2603.24860v1 [cond-mat.mtrl-sci] 25 Mar 2026

利用晶体对称性高效实现全电子 Bethe-Salpeter 方程

J¨orn St¨ohler,[1,2] Stefan Bl¨ugel,[1,2] and Christoph Friedrich[2,*] [1] *Institute for Theoretical Physics, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany* [2] *Peter Grünberg Institut, Forschungszentrum Jülich and JARA, 52425 Jülich, Germany*(日期：2026年3月27日)

我们介绍了一种在全势线性缀加平面波（FLAPW）方法中实现 Bethe-Salpeter 方程（BSE）的全电子方案，用于计算光学吸收光谱。迄今为止，FLAPW 实现都采用简单的平面波基组来表示裸库仑势和屏蔽库仑势，因此在一定程度上放弃了全电子描述。与之不同，我们使用全电子混合基组展开相互作用势。与大多数实现一样，BSE 通过对双粒子哈密顿矩阵进行对角化求解，其维数与 k 点数量成正比。由于 BSE 收敛所需的 k 点数量很大，即使对于小型晶胞，所得矩阵也会变得庞大。我们介绍了一种利用晶体对称性加速双粒子哈密顿量构建和对角化的方法。具体而言，我们运用群论工具将哈密顿量化为分块对角形式。此外，我们还表明，在光学吸收光谱的计算中，通常只需考虑其中一个分块，从而显著加快对角化步骤。该代码支持纳入自旋轨道耦合，并采用并行化设计，可将哈密顿量存储在多个节点的分布式内存中，从而降低内存需求。为验证这一实现，我们展示了体相硅、氟化锂和 MoS_2 的光学吸收光谱，并报告了它们的激子束缚能。利用晶体对称性，我们可将硅的哈密顿矩阵维数缩小至原来的五分之一，从而使其对角化速度提高 125 倍。计算所得光谱与文献中已有的理论光谱和实验光谱相符。对于硅和 MoS_2 ，计算得到的激子束缚能分别为 22 毫电子伏特和 76 毫电子伏特，比以往 BSE 研究的结果更接近实验值。

I. 引言

Bethe-Salpeter 方程（BSE）[1–4] 可从第一性原理出发，精确计算光学吸收光谱、电子能量损失光谱和激子束缚能。它统一描述相互作用的多电子系统对光子或电子束电场的响应，并以同等方式处理等离激元和激子激发。从图示角度看，前者由格林函数泡图的求和描述，后者则由所有阶梯图的求和描述。BSE 还纳入了这些图示所有可能的混合，从而使激子和等离激元相互重整化。

迄今为止，周期性系统中大多数 BSE 实现都采用平面波[5–7] （或高斯[8]）基组，并对 Kohn-Sham 有效势使用赝势近似。在这类实现中，只有价电子被显式处理，而芯电子对有效势的贡献则通过所选赝势进行近似并固定。此外，由于势的形式经过平滑处理，价电子波函数在原子核附近被赝化，无法体现真实能量本征态的快速变化。同样，与屏蔽相互作用构建相关的高能空态，与真实能量本征态存在显著差异，因为赝势近似仅针对价态进行了优化，而对高能态的描述准确度较低[9]。

针对周期性系统的完整 BSE 全电子实现十分少见。已有基于 LAPW基组[10–12] 和线性缀加轨道（LMTO）基组 [13] 的实现报道。最近，也有研究提出了基于数值原子轨道的 BSE 实现[14]。然而，基于 LAPW 基组的这两种实现都偏离了完整的全电子描述：它们将（裸）相互作用势和屏蔽相互作用势投影到辅助平面波基组上，而该基组无法解析原子核附近的快速变化。在我们的实现中，我们不采用平面波基组，而是将所有物理量展开在 LAPW 基组中；对于相互作用势，则展开在与之关联的混合基组中 [15–17]。

一种常见方法是将 BSE 重新表述为一个具有有效电子-空穴哈密顿量的本征值问题。该哈密顿量以电子-空穴波函数乘积为基组来表示。在周期性系统中，通常需要大量 k 点才能使结果收敛，因此，即使对于小型系统，构建并对角化稠密哈密顿矩阵的计算成本也很高。利用晶体对称性可以在不牺牲精度的前提下降低计算成本。例如，可以将 k 点限制在布里渊区的不可约楔区内，这在密度泛函理论（DFT）代码中已是常规做法。在杂化泛函 [18] 和GW 近似[16], 的实现中也可以采用这种方法，但由于存在嵌套的 k 求和，因此必须引入额外的扩展不可约楔区。

在此，我们介绍如何利用晶体对称性和时间反演对称性来降低 BSE 计算的成本。首先，我们加快双粒子哈密顿量的构建过程。我们减少需要显式计算的矩阵元素数量，并通过应用适当的对称变换来计算其余元素。其次，我们通过变换到对称性适配基，将大型稠密哈密顿量化为分块对角形式。通常，只有其中一个块会对光谱有所贡献。这显著加快了哈密顿量的对角化；对于大型系统（或使用大型 k 点网格进行的计算），这也是 BSE 计算中最耗时的部分。

我们想强调的是，利用对称性构造哈密顿量并将其变换到对称性适配基的过程是精确的。计算加速并非以牺牲精度为代价。（较小的矩阵尺寸甚至有助于减少数值舍入误差。）这与双网格方法等其他技术形成对照 [3, 19], ，后者必然会引入近似。当然，这些方法彼此兼容，可以结合使用。

在第II节中，我们简要回顾 BSE 的本征值问题表述。第III节讨论我们对基组的选择，即线性缀加平面波基组和混合基组。随后，我们介绍在全电子代码 SPEX[16], 中的实现，特别是如何利用晶体对称性构造并对角化电子-空穴哈密顿量。SPEX 属于 FLEUR 代码系列[20]。第IV节展示硅、氟化锂和块体 MoS_2 的示例结果，并将其与文献中的结果进行比较。正如在非常稠密的硅**k**点网格上求解 BSE 所展示的那样，利用晶体对称性可显著加快计算。利用群论将基组变换为对称性适配乘积基组，使硅体系的对角化步骤性能提升了 125 倍。第V节总结了论文的主要结果。基于群论的 BSE 实现此前已在第一作者的硕士论文参考文献21中介绍。

II. 理论

固体的理论光学吸收光谱由宏观电子介电函数 $\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega)$ 的虚部给出，它与微观电子介电函数的逆通过 [22, 23] 相关

$$\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega) = \lim_{\mathbf{q}\to\mathbf{0}} \frac{1}{\varepsilon^{-1}_{\mathbf{00}}(\mathbf{q},\omega)} \tag{1}$$

使用平面波表示

$$\varepsilon_{\mathbf{GG'}}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{V}\iint e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G'})\mathbf{r'}-(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}]}\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{r'};\omega)\,d^3r\,d^3r' \tag{2}$$

以及晶体体积 V。光子动量相较于典型的电子动量很小，因此极限 $\mathbf{q}\to\mathbf{0}$。根据式 (1)，我们并不关心完整的逆矩阵，而只关心其倒数矩阵头部元素在长波极限下的值（即 $\mathbf{G}=\mathbf{G'}=\mathbf{0}$分量），可通过以下方式方便地计算：

$$\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q}\to\mathbf{0}} \frac{4\pi}{q^2}\overline{L}_{\mathbf{00}}(\mathbf{q},\omega). \tag{3}$$

我们注意到，如果材料具有各向异性，右侧就是一个张量（块体 MoS_2 是一个例子），也就是说，宏观介电函数取决于$\hat{}\mathbf{q}=\mathbf{q}/q$ 极限所沿的方向 $\mathbf{q}\to\mathbf{0}$。该方向对应于光偏振矢量。 $\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega)$ 因而是 3×3 介电张量（右侧的“1”则是 3×3 单位矩阵）。如果偏振矢量已定义，我们就知道应沿哪个方向取极限$\mathbf{q}\to\mathbf{0}$，并可将式（3）解释为标量方程。

修正后的可约极化率相应分量由下式给出

$$\overline{L}_{\mathbf{00}}(\mathbf{q},\omega) \overset{\mathbf{q}\to\mathbf{0}}{\sim} \frac{q^2}{N_{\mathbf{k}}}\sum_{\lambda}|B_\lambda(\hat{\mathbf{q}})|^2 \times\left(\frac{1}{\omega-\Omega_\lambda+i\eta}-\frac{1}{\omega+\Omega_\lambda-i\eta}\right) \tag{4}$$

其中 $N_{\mathbf{k}}$ 为 **k** 点数，另一个量为振子强度

$$B_\lambda(\hat{\mathbf{q}}) = \sum_{\mathbf{k}}\sum_{uo} A^\lambda_{\mathbf{k}uo}B_{\mathbf{k}uo}(\hat{\mathbf{q}}) \tag{5}$$

and

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}uo}(\hat{\mathbf{q}}) &= \lim_{q\to0}\frac{1}{q\sqrt{V_{\mathrm{uc}}}}\langle e^{i\mathbf{qr}}\varphi_{\mathbf{k}o}|\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}u}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{V_{\mathrm{uc}}}}\frac{\langle\varphi_{\mathbf{k}o}|-i(\hat{\mathbf{q}}\nabla)|\varphi_{\mathbf{k}u}\rangle}{\epsilon^0_{\mathbf{k}u}-\epsilon^0_{\mathbf{k}o}} \end{aligned} \tag{6}$$

其中 V_{uc} 为晶胞体积。注意，公式（q^2 4）中的因子会与公式（ $1/q^2$ 3）中的因子相消。对 o 和 u 的求和分别遍历占据和未占据的单粒子态， $\varphi_{\mathbf{k}o}$（$\mathbf{r}\sigma$）和 $\varphi_{\mathbf{k}u}$（$\mathbf{r}\sigma$），而 $\epsilon^0_{\mathbf{k}o}$ 和 $\epsilon^0_{\mathbf{k}u}$ 分别是平均场系统的相应能量本征值，通常该系统为密度泛函理论中的 Kohn–Sham 系统。

自旋指标 σ 不作为量子数处理，而是作为参数纳入记号中，以体现自旋轨道耦合。两个分量 $\{\varphi_{\mathbf{q}n}(\mathbf{r}\uparrow)\ \varphi_{\mathbf{q}n}(\mathbf{r}\downarrow)\}$ 因此构成旋量波函数，其内积定义为 $\langle\ldots\rangle = \sum_\sigma\int_V\ldots d^3r$。波函数以整个（无限）晶体体积 $\langle\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}'n'}\rangle=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{nn'}$ 为归一化范围。

频率 Ω_λ 和（归一化）向量 $A^\lambda_{\mathbf{k}ou}$ 是以下本征值问题的本征解

$$\sum_{\mathbf{k}'}\sum_{u'o'}[(\epsilon_{\mathbf{k}u}-\epsilon_{\mathbf{k}o})\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{uu'}\delta_{oo'}+\overline{v}_{\mathbf{k}u,\mathbf{k}'o';\mathbf{k}o,\mathbf{k}'u'} - W_{\mathbf{k}u,\mathbf{k}'o';\mathbf{k}'u',\mathbf{k}o}]A^\lambda_{\mathbf{k}'u'o'}=\Omega_\lambda A^\lambda_{\mathbf{k}uo} \tag{7}$$

其中单粒子能量 $\epsilon_{\mathbf{k}n}$。重要的是，我们必须区分式（ $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ 7）中的与平均场本征值 $\epsilon^0_{\mathbf{k}n}$。后者由于推导的最后一步应用了 k ·p 微扰理论而出现在式（6）中。它们必须是平均场哈密顿量的精确本征值，其本征函数为 $\varphi_{\mathbf{k}n}$(r)。另一方面，式（ $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ 7）中的是单粒子格林函数的极点，通常使用 GW-重整化格林函数。在这种情况下， $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ 对应于 GW准粒子能量。也可以改用剪刀修正算符。能量 $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ 将成为经过“剪刀修正”的单粒子能量。

方程（7）左侧的矩阵可理解为电子-空穴哈密顿量，其相互作用矩阵元为

$$w_{\mathbf{k}n,\mathbf{k}'n';\mathbf{k}-\mathbf{q}m,\mathbf{k}'+\mathbf{q}m'} = \sum_{\sigma\sigma'} \iint \varphi^*_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}'n'}(\mathbf{r}'\sigma') \times w(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}m}(\mathbf{r}\sigma)\varphi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}m'}(\mathbf{r}'\sigma')\, d^3r\, d^3r', \quad (8)$$

其中，通用相互作用势 w(r, r′) 表示修正的裸库仑相互作用 $\overline{v}$(|r −r′|) 或静态屏蔽相互作用 W(r, r′)。前者通过其傅里叶变换 $\overline{v}$(q +G) =(1 − $\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}$,0)4$\pi$/|q + G|^2 (G 为倒格矢)定义，对应于去除长程傅里叶分量后的裸库仑相互作用。去除长程分量使方程 (3) [4] 成立，这也是使用 $\overline{L}$ 这一记号以提示此修正的原因。其次，静态屏蔽相互作用 W(r, r′) ≡ W(r, r′; ω = 0) 是在随机相位近似下计算的。其动态推广形式 W(r, r′; ω) 则常规用于 GW方法[16]。

以公式（7）的形式写出的 BSE，可以理解为关于电子-空穴本征态的定态薛定谔方程。电子-空穴本征解由激发能 Ω_λ 及其特征向量$A^\lambda_{\mathbf{k}ou}$给出。有效电子-空穴哈密顿量 H 作用于双粒子波函数 ψ(rσ,r′σ′)所构成的空间，这些波函数描述电子和空穴的位置。由于单粒子本征态 $\{\varphi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}\sigma)\}$ 构成完备集，因此可以将 ψ(rσ, r′σ′)展开为乘积 $\{\varphi_{\mathbf{k}u}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}o}(\mathbf{r}'\sigma')\}$的线性组合。对于这里考虑的具有静态屏蔽相互作用的电中性激发，指标 u 和 o 分别表示电子（或未占据）态和空穴（或已占据）态。对于不含自旋轨道耦合的非磁性系统，自旋求和相当于在公式（4）右侧以及公式（7）中 $\overline{v}$ 前乘以自旋因子 2。我们采用 Tamm-Dancoff 近似，将本征值谱限制在所谓的共振电子-空穴激发 $ou \leftrightarrow o'u'$ 范围内，并忽略与反共振对 $ou \leftrightarrow u'o'$的耦合。

III. 实现

A. 基组

我们采用 LAPW 基组表示单粒子态 $\varphi_{\mathbf{k}n}$(rσ)。FLAPW方法[24–26] 将空间划分为两个区域：彼此不重叠、以原子为中心的 muffin-tin（MT）球，以及其余的间隙区。在间隙区中，基函数是简单的平面波 $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}/\sqrt{V}$，其倒易空间截断半径为 |k + G| ≤ $G_{\max}$。这些平面波在 MT 球内与数值函数 $u_{lp}(r)Y_{lm}$(r̂)的线性组合在函数值和梯度上相匹配（r 表示相对于 MT 球心的距离）。其中，Y_{lm}(r̂)是球谐函数，$u^\sigma_{lp}(r)$是在径向网格上定义的数值函数。 l 量子数的上限为0 ≤ l ≤ $l_{\max}$，其中 $l_{\max}$ 是收敛参数。指标 p 枚举不同的径向函数。标准 LAPW 基组采用 $u^\sigma_{l0}(r)$，它是 MT 球内具有球平均自旋-σ 有效 Kohn-Sham 势的径向标量相对论狄拉克方程的解，以及其能量导数$u^\sigma_{l1}(r)$。还可以加入所谓的局域轨道 [27] $u^\sigma_{lp}(r)$（满足 $p \geq 2$），以扩充 MT 球内的基组[27]。对有效势[26] 的形状不作任何近似。

如前一节所述，我们将 BSE 表述为一个本征值问题 [式（7）] 该问题定义在双粒子乘积基上，基矢由占据态与未占据态组成

$$\psi_{\mathbf{k}uo}(\mathbf{r}\sigma,\mathbf{r}'\sigma') = \varphi_{\mathbf{k}u}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}o}(\mathbf{r}'\sigma')\,. \quad (9)$$

形式上，单粒子波函数在电子希尔伯特空间中正交归一且完备。这意味着双粒子乘积基在电子-空穴希尔伯特空间中也正交归一且完备，其正交归一条件为

$$\langle\psi_{\mathbf{k}uo}|\psi_{\mathbf{k}'u'o'}\rangle = \langle\varphi_{\mathbf{k}u}|\varphi_{\mathbf{k}'u'}\rangle\langle\varphi_{\mathbf{k}o}|\varphi_{\mathbf{k}'o'}\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{uu'}\delta_{oo'}\,. \quad (10)$$

作为第三种基组，我们引入混合基组[15, 16]，，专为表示形如 $\varphi_{\mathbf{k}u}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}'o}(\mathbf{r}\sigma)$ 的波函数乘积而设计。与式（9）的电子-空穴基函数不同，这两个单粒子波函数在空间中的同一点 r 和相同自旋 σ 处取值（但 k 不一定相同）。混合基组有助于计算式（8）的相互作用矩阵元，其中有两对波函数具有相同的空间和自旋变量。虽然式（9）的双粒子乘积基组是正交归一的，但具有相同 r 和相同 σ 的乘积高度线性相关，因此不能直接用作基组。相反，混合基组直接由 LAPW 基函数的乘积构造：间隙区中的平面波$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}/\sqrt{V}$（截断条件为 |k + G| ≤ $G'_{\max}$），与 $M_{LP}(r)Y_{LM}$(r̂) 的线性组合相匹配，其中包含 0 ≤ L ≤ $L_{\max}$。径向函数 $M_{LP}(r)$ 由乘积构造

$u^{\sigma}_{lp}(r)u^{\sigma}_{l'p'}(r)$，其中包含 $|l-l'| \le L \le l+l'$。在每个 L 通道中消除线性相关，以优化 MT 基组。（请注意，混合基函数以与自旋无关的方式定义。对于自旋极化情形，构造时会同时纳入乘积 $u^{\uparrow}u^{\uparrow}$ 和 $u^{\downarrow}u^{\downarrow}$，从而不仅这些乘积本身，而且诸如 $u^{\uparrow}u^{\uparrow}-u^{\downarrow}u^{\downarrow}$ 或混合乘积 $u^{\uparrow}u^{\downarrow}$ 之类的差异也能在基组中得到良好表示。）混合基函数记为 $M_I^{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$，其指标为$I$。它们在间隙区中并非正交归一，因此还需要考虑第二个对偶基组 $\{\tilde{M}_I^{\mathbf{q}}(\mathbf{r})\}$。二者共同满足完备关系

$$\sum_{\mathbf{q}}\sum_{I}|M_I^{\mathbf{q}}\rangle\langle\tilde{M}_I^{\mathbf{q}}| = 1\,, \quad \langle M_I^{\mathbf{q}}|\tilde{M}_J^{\mathbf{q}'}\rangle = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}\delta_{IJ} \tag{11}$$

关于混合基组的更多细节，请参阅文献 15–17。

B. 库仑发散

利用完备性关系式（11），可以将相互作用矩阵元（8）计算为向量-矩阵-向量乘积

$$w_{\mathbf{k}n,\mathbf{k}'n';\mathbf{k}-\mathbf{q}m,\mathbf{k}'+\mathbf{q}m'} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}}\sum_{IJ}\langle\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}m}M_{\mathbf{q}I}\rangle \times\langle\tilde{M}_{\mathbf{q}I}|w|\tilde{M}_{\mathbf{q}J}\rangle\langle M_{\mathbf{q}J}\varphi_{\mathbf{k}'n'}|\varphi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}m'}\rangle\,. \tag{12}$$

矩阵 $\langle\tilde{M}_{\mathbf{q}I}|w|\tilde{M}_{\mathbf{q}J}\rangle$ 是预先计算好的。前置因子 $N_{\mathbf{k}}^{-1}$ 源自混合基表示$w(\mathbf{r},\mathbf{r}') = (N_{\mathbf{k}})^{-1}\sum_{\mathbf{k}}{}_{IJ}\langle\tilde{M}_{\mathbf{k}I}|w|\tilde{M}_{\mathbf{k}J}\rangle M_{\mathbf{k}I}(\mathbf{r})M^{*}_{\mathbf{k}J}(\mathbf{r}')$。计算向量 $\langle M_{\mathbf{q}I}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}m}\rangle$ 以及式（12）中的向量-矩阵-向量乘积，是整个计算中开销最大的步骤之一。在第 IIIC 2节，我们将利用对称操作加速这些计算。

通过使用混合基组计算相互作用矩阵元，SPEX 保留了全电子描述，并避免映射到纯平面波基组。人们或许会问，为何先前的 FLAPW 实现选择了平面波基组。一个可能的原因是，库仑相互作用具有长程特性，会导致库仑矩阵中出现奇点。平面波表示的优点在于，裸库仑矩阵中只有一个发散元素，即头部元素（$\mathbf{G}=\mathbf{G}'=\mathbf{0}$）；而屏蔽相互作用还具有阶数较低的发散翼元素（$\mathbf{G}=\mathbf{0}$ 或 $\mathbf{G}'=\mathbf{0}$）。在混合基组表示中，这种简单的结构不复存在。不过，若执行从混合基组到库仑本征基的酉变换，便可恢复这种结构 [28]。混合基组的定义方式确保该变换产生的矩阵结构与纯平面波基组中的相同，具有发散的头部和翼元素，而所有其他矩阵元均为有限值。因此，我们可以像使用纯平面波基组那样处理库仑奇点。

根据式（7）和（8），只需计算 $w=\overline{v}$ 在 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 处的矩阵元，而由于条件 $w=W$，需要计算 $\mathbf{q}$-点集所有元素对应的矩阵元，其中 $\mathbf{q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}'$，且 $\mathbf{k}'$遍历所有波矢。由于 $\overline{v}$ 是修正库仑势，特意去除了长程傅里叶分量，因此 $\overline{v}$中没有奇点。然而，的发散矩阵元确实会起作用。

在小动量转移 $\mathbf{q}$ 的极限下，空穴-空穴（$n=o$, $n'=o'$）和电子-电子乘积（$n=u$, $n'=u'$）在平面波 $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ 上的投影 $\langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}\rangle$，当能带指标相同（$o=o'$ 或 $u=u'$）时（正交归一性），近似为 1；当能带指标不同（$o\neq o'$ 或 $u\neq u'$）时（$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 微扰理论），则与 q 成正比。更确切地说，后一种情况下的比例关系为 $\mathbf{a}\hat{\mathbf{q}}$，其中 $\mathbf{a}$ 是一个矢量。因此，BSE 电子-空穴哈密顿量 [公式（7）] 的对角元素中形式上会出现与 $1/q^2$ 成正比的发散项，其中 $u=u'$,$o=o'$，且 $\mathbf{k}=\mathbf{k}'$。其他所有发散贡献均为零：翼元素的行为为 $\mathbf{b}\hat{\mathbf{q}}/q$（其中 $\mathbf{b}$ 是另一个矢量），与对角情形$o=o'$ 和 $u=u'$结合后，积分结果为零。同样，$1/q^2$ 与 $o=o'$，$u\neq u'$ 或 $o\neq o'$，$u=u'$的组合也会产生同类发散 $\mathbf{a}\hat{\mathbf{q}}/q$，因此积分结果同样为零。

因此，剩下的就是 $1/q^2$ 对角矩阵元中的项。当然，BSE 哈密顿量中不应出现真正的奇异矩阵元。为了了解如何恰当地处理这一奇异性，我们将模拟晶胞的尺寸推至无穷大；对于任何有限尺寸，周期性边界条件均成立。由此，$\mathbf{k}$波矢在有限模拟晶胞中只能取离散的（矢量）值，而现在变成了连续变量。无限大的模拟晶胞与连续的$\mathbf{k}$波矢最终使激子能够真正局域化，同时也解决了长程散度问题，因为在倒易空间对其积分会得到有限值。换个角度来看，考虑有限的$\mathbf{k}$点集时，我们可以设想被积函数在离散的$\mathbf{k}$ 点之间进行插值。这种插值实际上对 W 的发散部分取了平均，并将每个基函数 $\psi_{\mathbf{k}uo}$ 视为一个局域波包，其连续动量以每个离散的$\mathbf{k}$ 点为中心。式（$\mathbf{k}'$ （7）的求和若视作对波矢的积分，不仅包含$\mathbf{k}'=\mathbf{k}$ ($\mathbf{q}=\mathbf{0}$)点，还包括其邻域内的所有点。可以说，散度的形式在$\mathbf{k}'$ 积分中得以展现。

散度仅限于 W 的 $\mathbf{G}=\mathbf{G}'=\mathbf{0}$ 分量，其形式为

$$W_{\mathbf{00}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2}\frac{1}{\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}} \tag{13}$$

在 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 处，其中 $\hat{\mathbf{q}}=\mathbf{q}/q$，且有一个 3×3 张量 $\mathbf{L}$ [16, 29]。（我们再次指出，W 通常依赖于 ω，因此 $\mathbf{L}$ 也是如此；但由于 BSE 中采用了静态近似，这种 ω 依赖性被省略了。）显然，在三维空间对 q^{-2} 散度积分会得到有限值，但问题在于应在哪个区域内积分。为避免重复计数，积分区域应以 $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ 为界并涵盖其邻域，同时不包含 $\mathbf{q}$ 网格中的任何非零 $\mathbf{q}$ 点，因为每个 $\mathbf{q}$ 点在公式（7）中都有各自的矩阵元。可以考虑将积分区域延伸至相邻 $\mathbf{q}$ 点之间距离的一半处。为了简化积分，还可以将积分区域定义为球形。然而，我们发现，这种处理散度的方式会导致 $\mathbf{q}$ 点收敛性很差。此外，这种方法也无法适用于各向异性（例如层状）系统或分布不均匀的 $\mathbf{q}$ 点网格。

我们基本采用了参考文献 16 中对 GW方法所引入的相同发散处理方式。这里，我们介绍一种扩展版本，使其能够处理屏蔽的各向异性，即张量 $\mathbf{L}$ 不再只是单位矩阵的倍数。基本思路是将积分区域扩展到整个倒易空间。由于该积分也包含所有其他 $\mathbf{q}$ 点，因此必须引入双重计数修正。另一个难点是，q^{-2} 在对整个空间积分时无法得到有限值。为解决这一难题，我们将方程（13）中的 $1/q^2$ 替换为带有一个小参数$b>0$的表达式 e^{-bq^2}/q^2。这是对参考文献 30 中在 Hartree-Fock 方法背景下提出的一种思路的改进。指数因子确保奇点贡献中的积分和 $\mathbf{q}$求和均保持有限

$$W^{\mathrm{div}}_{\mathbf{k}n,\mathbf{k}n';\mathbf{k}n,\mathbf{k}n'}=\frac{1}{2\pi^2}\int d^3q\frac{e^{-bq^2}}{q^2\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}}-\frac{4\pi}{N_{\mathbf{k}}V_{\mathrm{uc}}}\sum_{q\neq0}\frac{e^{-bq^2}}{q^2\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}} \tag{14}$$

方程（12）的对角项中，对于 $w=W$，对 $\mathbf{q}$ 求和即为双重计数修正。为计算积分，我们先考虑角积分。唯一依赖角度的项是 $\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}$。将其展开为球谐函数可写为

$$\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}=\sum_{l=0,2}\sum_{m=-l}^{l}L_{lm}Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}})\ . \tag{15}$$

同样，我们作如下广义假设

$$\frac{1}{\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}}=\sum_{l=0,2,4,\ldots}\sum_{m=-l}^{l}H_{lm}Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) \tag{16}$$

其倒数的系数未知 H_{lm}。乘法以及使用高恩系数 $G_{LM,lm,l'm'}=\int Y^*_{LM}(\hat{\mathbf{q}})Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}})Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{q}})d^2\hat{\mathbf{q}}$ 得到

$$1=\sum_{L=0,2,4,\ldots}\sum_{M=-L}^{L}\left[\sum_{l=0,2}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{l'=|L-l|}^{L+l}G_{LM,lm,l',M-m}\times L_{lm}H_{l',M-m}\right]Y_{LM}(\hat{\mathbf{q}})\ , \tag{17}$$

通过令两边的系数相等 [注意 $\sqrt{4\pi}Y_{00}(\hat{\mathbf{q}})=1$]，可得到一个线性方程组。方程（$l$ 16L ）中求和的上限（求和）[方程（17）] 是一个收敛参数。由于除 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}})$ 外，所有 $Y_{00}(\hat{\mathbf{q}}$ 在单位球面上的积分均为零，因此只需使系数 H_{00} 随求和上限收敛。我们发现其收敛速度很快。使用方程（15）和（16）的球谐函数展开通常能够描述各向异性介电屏蔽。

最终得到

$$\int_{q<q_{\max}}d^3q\frac{e^{-bq^2}}{q^2\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}}=\pi\frac{H_{00}}{\sqrt{b}}\mathrm{erf}(\sqrt{b}\,q_{\max})\,. \tag{18}$$

其中误差函数为 $\mathrm{erf}(x)=(2/\sqrt{\pi})\int_0^x e^{-x'^2}dx'$。我们引入了截断半径 $q_{\max}$，$\mathbf{q}$ 积分和求和仅在该半径以内进行。引入 $q_{\max}$ 的原因是，即使有指数因子，各项衰减得仍不够快，无法快速计算 $\mathbf{q}$ 求和。此外，我们还通过一个附加函数平滑求和的上限

$$\sum_{\substack{q\neq0\\ q<q_{\max}-\Delta}}\frac{e^{-bq^2}}{q^2\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}}+\sum_{\substack{q\neq0\\ |q-q_{\max}|\leq\Delta}}\frac{e^{-bq^2}}{q^2\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}\hat{\mathbf{q}}}f\left(\frac{q-q_{\max}}{\Delta}\right) \tag{19}$$

其中 $\Delta=(V_{\mathrm{BZ}}/N_{\mathbf{k}})^{1/3}$，布里渊区体积为 $V_{\mathrm{BZ}}=8\pi^3/V_{\mathrm{uc}}$，且 $f(x)=(x^3-3x+2)/4$。为尽量减少参数数量，b 和 $q_{\max}$ 通过条件 $b=e^{-bq^2_{\max}}$ 联系起来。我们发现，$b=0.005$ 是一个不错的选择。

C. 对称性的使用

BSE 计算的计算成本很高。计算开销最大的步骤是：(1) 在随机相位近似下计算屏蔽相互作用；(2) 构建电子-空穴哈密顿量，见方程（7）和（8）；最后，(3) 对电子-空穴哈密顿量进行对角化。利用空间对称性和时间反演对称性，可以显著加速所有这些步骤；这是一种巧妙的方式，既能减轻计算负担，又不牺牲精度。

文献 16 已经介绍了如何在计算屏蔽相互作用时利用空间对称性和时间反演对称性

。为求完整起见，我们指出，在库仑本征函数基组 $\{C_{\mathbf{k}\mu}\}$ 中，我们利用了 W 的分块对角结构：除非 $C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r})$ 和 $C_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$ 属于群论中的同一不可约表示，否则 $\langle C_{\mathbf{k}\mu}|W|C_{\mathbf{k}\nu}\rangle = 0$ 。库仑本征函数定义为混合基函数 $C_{\mathbf{q}\mu}(\mathbf{r}) = \sum_I c_{\mathbf{q},\mu I} M_{\mathbf{q}I}(\mathbf{r})$ 的线性组合，其系数矩阵为 $c_{\mathbf{q},\mu I}$，即 $v_{\mathbf{q},IJ} = \langle M_{\mathbf{q}I}|v|M_{\mathbf{q}J}\rangle$ 的本征矢量矩阵。显然，在这个基组中，$\overline{v}$ 变为对角形式。我们将在第 III C 3 节更详细地讨论不可约表示。目前，只需将不可约表示理解为一种分类方案，它能够将 W 的矩阵表示化为分块对角形式。类似的技术通常也可用于非局域算符 [18]，包括 GW 自能。W 的分块对角结构可加速矩阵乘积的计算。不过，由于这并非本文的重点，我们将更详细的讨论留待未来工作。

计算式（12）中的矩阵元，是构造式（7）所示电子-空穴哈密顿量时最耗时的步骤。幸运的是，许多W 矩阵元之间可以通过对称操作相互关联。因此，我们无需显式计算所有矩阵元，只需计算其中少数几个，再借助对称变换生成其余矩阵元。

此外，我们运用群论工具将双粒子哈密顿量化为分块对角形式，从而加快哈密顿量的对角化。需要注意的是，在这种情况下，哈密顿量是一个双粒子哈密顿量。它以双粒子函数为基组表示，每个函数都依赖于空间中的两个点（见第IIIA节）。因此，电子-空穴哈密顿量的块对角性超出了上述关于 W 矩阵的说明；该矩阵以混合基函数表示，即由依赖于空间中单个点的常规局域函数构成。要将哈密顿量化为分块对角形式，我们必须对乘积函数进行酉变换。随后，可以将新函数——式（9）的线性组合——唯一地归类为不可约表示。

1. *Symmetry transformation matrix*

在详细说明这些技术之前，我们先介绍所用的记号。我们将晶体对称操作写作 $s = (A, \mathbf{T}+\mathbf{a}\ \alpha)$，其中 3×3（正旋转或反旋转）旋转矩阵 $A \in \mathrm{O}(3)$、一个晶格矢量 $\mathbf{T}$、一个平移矢量 $\mathbf{a}$（它不是晶格矢量），以及 α；若对称操作不包括时间反演，则 α 为 0；若包括时间反演，则为 1。所有对称操作构成一个对称群 S。

对称操作对实空间和倒易空间矢量以及单粒子函数 $\varphi(\mathbf{r}\sigma)$ 的作用定义为

$$s\mathbf{r} = A\mathbf{r} + \mathbf{T} + \mathbf{a} \tag{20}$$

$$s\mathbf{k} = (-1)^{\alpha} A\mathbf{k} + \overline{\mathbf{G}} \tag{21}$$

$$s\varphi(\mathbf{r}\sigma) = \sum_{\sigma'} B_{\sigma\sigma'}\, c^{\alpha}\, \varphi(s^{-1}\mathbf{r}, \sigma') \tag{22}$$

其中 $s^{-1}\mathbf{r} = A^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{T}-\mathbf{a})$，共轭算符$c$ [$c^0 f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$ 和 $c^1 f(\mathbf{r}) = f^*(\mathbf{r})$]。向量 $\mathbf{G}$（若非零向量）会将 $\mathbf{k}$ 向量折回第一布里渊区。显然，~~$\mathbf{G}$~~ 取决于 s 和 $\mathbf{k}$，但为简化记号，省略了这些依赖关系。矩阵 $B \in \mathrm{SU}(2)$ 是自旋空间中的 2×2 旋转矩阵，由 A 和 α导出。若忽略自旋轨道耦合，B 矩阵就是单位矩阵。

当我们让一个使哈密顿量保持不变的对称操作 s 作用于一个本征态时，它会将该本征态映射到另一个能量本征值相同的本征态。因此，用本征态基底表示时，该对称变换是一个稀疏酉矩阵，只会混合简并态

$$s\,\varphi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}\sigma) = \sum_{n'\sim n} \Gamma(s)^{\mathbf{k}'n'}_{\mathbf{k}n}\, \varphi_{\mathbf{k}'n'}(\mathbf{r}\sigma), \tag{23}$$

其中 $\mathbf{k}' = s\mathbf{k}$，符号 $n' \sim n$ 表示 n'遍历 $s\mathbf{k}$ [处与第个态能量简并的所有态，见式（21）] 。只需针对 S 的生成元 $\{s_\nu\}$ 计算 $\Gamma(s)^{\mathbf{k}'n'}{}_{\mathbf{k}n} = \langle\varphi_{\mathbf{k}'n'}|s\varphi_{\mathbf{k}n}\rangle$。生成元是 S 的元素，所有对称操作都可以由它们生成：对于任意 $s \in S$，都存在一个表示 $s = s_\nu s_{\nu'} s_{\nu''} \cdots$（某些生成元可能相同）。然后可以通过相乘 $\Gamma(s) = \Gamma(s_\nu)\Gamma(s_{\nu'})\Gamma(s_{\nu''}) \cdots$（简化记法）来构造变换 $\Gamma(s)$。S 的生成元数量通常远少于 S 中操作的总数。

对电子-空穴基函数应用对称变换可得

$$s\,[\varphi_{\mathbf{k}u}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}o}(\mathbf{r}'\sigma')] = \sum_{u'\sim u}\sum_{o'\sim o} \tilde{\Gamma}(s)^{\mathbf{k}'u'o'}_{\mathbf{k}uo} \times \varphi_{\mathbf{k}'u'}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}'o'}(\mathbf{r}'\sigma') \tag{24}$$

同样，变换矩阵是稀疏酉矩阵

$$\tilde{\Gamma}(s)^{\mathbf{k}'u'o'}_{\mathbf{k}uo} = \Gamma(s)^{\mathbf{k}'u'}_{\mathbf{k}u}\Gamma^*(s)^{\mathbf{k}'o'}_{\mathbf{k}o}\,. \tag{25}$$

因此，完整对称群 S 在电子-空穴波函数乘积空间中具有酉算符和反酉算符的表示 $\tilde{\Gamma}(s)$。平移$s_{\mathbf{T}}: \mathbf{r} \mapsto \mathbf{r} + \mathbf{T} \in S_{\mathbf{T}}$ 具有平凡表示

$$\tilde{\Gamma}(s_{\mathbf{T}})^{\mathbf{k}u'o'}_{\mathbf{k}uo} = \delta_{uu'}e^{i\mathbf{T}\mathbf{k}}\delta_{oo'}e^{-i\mathbf{T}\mathbf{k}} = \delta_{uu'}\delta_{oo'}\,. \tag{26}$$

因此，我们可以从 S 转而使用群商 $S/S_{\mathbf{T}}$，从而去除晶格平移。所得的商群现在是有限群，而陪集 $sS_{\mathbf{T}}$ 的表示 $\tilde{\Gamma}(sS_{\mathbf{T}})$ 仅为 $\Gamma(s)$。为简便起见，以下我们将群商称为 S。

2. Hamiltonian matrix elements

有效电子-空穴哈密顿矩阵及其元素必须遵循晶体对称性。我们可以利用这一性质加快其构造过程。我们先来看屏蔽相互作用矩阵 W。考虑一个矩阵元 $W_{\mathbf{k}'u,\mathbf{k}o';\mathbf{k}u',\mathbf{k}'o}$（注意，与式 7 相比，记号 $\mathbf{k}\leftrightarrow\mathbf{k}'$ 有所变化）。将其与式 (8) 比较可得 $\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{q}$，并表明 w 矩阵（此处为 $w=W$）取决于 $\mathbf{q}$。对 $\mathbf{q}$ 的循环应作为最外层循环。我们将 $\mathbf{q}$ 限定在不可约布里渊区（IBZ）内；该区域是最小的 $\mathbf{k}$ 点集合，依据式 (21) 可由此生成所有其他 $\mathbf{k}$ 点。此外，我们将 $\mathbf{k}$ 限定在扩展不可约布里渊区 [EIBZ(q)]，内；该区域是最小的 $\mathbf{k}$ 点集合，依据式 (21) 可由此生成所有其他 $\mathbf{k}$ 点，但要求操作 s 属于所谓的“小群”。小群是 S 的一个子群，其中包含所有将 $\mathbf{q}$ 映射到自身的对称操作 s，即 $s\mathbf{q}=\mathbf{q}$。一般而言，EIBZ(q) 大于 IBZ，因为小群小于完整的对称群。

现在我们说明，所有其他矩阵元（其中 $\mathbf{q}\in$布里渊区，且 $\mathbf{k}\in$ 布里渊区）都可以通过施加适当的对称操作，由子集 [$\mathbf{q}\in$不可约布里渊区和 $\mathbf{k}\in$ 扩展不可约布里渊区(q)] 生成。给定一般的 $\mathbf{q}$ 和 $\mathbf{k}$，存在一个对称操作 s' 可将 $\mathbf{q}$ 旋转至不可约布里渊区，得到 $\mathbf{q}'=s'\mathbf{q}$；另有一个来自小群的对称操作 s'' 可将 $s'\mathbf{k}$ 旋转至扩展不可约布里渊区(q′)。根据小群的定义，s'' 保持 $\mathbf{q}'$ 不变，因此我们有 $\mathbf{q}'=s\mathbf{q}\in$不可约布里渊区，且 $\mathbf{k}'=s\mathbf{k}\in$扩展不可约布里渊区(q′)，其中 $s=s''s'$。

将任意矩阵元写作$\langle\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}u}\varphi_{\mathbf{k}o'}|W|\varphi_{\mathbf{k}u'}\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}o}\rangle$。对积分变量 $\mathbf{r}\to s^{-1}\mathbf{r}$（对 $\mathbf{r}'$也同样如此）进行替换不会改变积分。然后，利用方程（22），$W(\mathbf{r},\mathbf{r}')$（$s\,W\,s^\dagger=W$）的对称不变性，以及（$\mathbf{r}$，$\mathbf{r}'$）为实数这一事实，我们可以写出

$$\begin{aligned}&\langle\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}u}\varphi_{\mathbf{k}o'}|W|\varphi_{\mathbf{k}u'}\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}o}\rangle\\&=c^\alpha\langle s\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}u}\,s\varphi_{\mathbf{k}o'}|W|s\varphi_{\mathbf{k}u'}\,s\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}o}\rangle\\&=c^\alpha\sum_{\substack{u'''\sim u\\u'''\sim u'}}\sum_{\substack{o''\sim o\\o'''\sim o'}}\Gamma^*(s)^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'u''}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}u}\Gamma^*(s)^{\mathbf{k}'o'''}_{\mathbf{k}o'}\Gamma(s)^{\mathbf{k}'u'''}_{\mathbf{k}u'}\\&\quad\Gamma(s)^{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'o''}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}o}\langle\varphi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'u''}\varphi_{\mathbf{k}'o'''}|W|\varphi_{\mathbf{k}'u'''}\varphi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'o''}\rangle\end{aligned}\tag{27}$$

不可约表示，见方程（23）。我们已考虑到 $\alpha=1$ 的可能性，即对称操作 s 涉及时间反演。自旋旋转矩阵 $B_{\sigma\sigma'}$ 可以忽略，因为方程（8）中的 $\langle\varphi|\varphi M\rangle$ 型积分（在 SOC 情况下）包含对自旋求迹，而求迹在 SU(2) 自旋旋转下保持不变。由于这四重求和仅遍历简并子空间（最多包含三个态），方程（27）几乎不需要计算时间。

实际上，我们遍历 $\mathbf{q}'\in$不可约布里渊区和 $\mathbf{k}'\in$扩展不可约布里渊区(q′)，并计算公式（7）右端对应的矩阵元，我们称之为“种子”矩阵元。对于每一对 $(\mathbf{k}',\mathbf{k}'+\mathbf{q}')$，我们确定一个最小的对称操作集合 $\{s_1,s_2,\dots\}$，利用该集合可以生成所有与 $(\mathbf{k}',\mathbf{k}'+\mathbf{q}')$ 对称等价的点对 $(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)$，例如 $\mathbf{k}_1=s_1\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{k}_2=s_1(\mathbf{k}'+\mathbf{q}')$。这里，“最小”是指，如果另一个 s 也能生成相同的点对，则将该 s 从集合中剔除。该集合不构成子群，因为例如单位元不属于该集合。随后，我们遍历 s_1、s_2 等，并按照公式（27）计算相应的“旋转后”矩阵元。由此即可计算出屏蔽库仑相互作用的所有矩阵元。

对（修正后的）裸库仑相互作用的矩阵元$\overline{v}_{\mathbf{k}u,\ \mathbf{k}'o';\ \mathbf{k}o,\ \mathbf{k}'u'}$也采用了类似的策略。此外，还可以加快种子矩阵元的计算。与 $W_{\mathbf{k}'u,\ \mathbf{k}o';\ \mathbf{k}u',\ \mathbf{k}'o}$ 相比，$\mathbf{k}$ 指标的顺序不同，因此我们采用另一种策略来计算它们，即尽量减少积分 $\langle M\varphi|\varphi\rangle$ 和矩阵-向量乘积的数量。与方程（12）（此处为 $w=\overline{v}$）比较可知，$\mathbf{q}=\mathbf{0}$。若像处理$W_{\mathbf{k}'u,\ \mathbf{k}o';\ \mathbf{k}u',\ \mathbf{k}'o}$那样利用对称性分配矩阵元，则 $\mathbf{k}\in$ 不可约布里渊区，且 $\mathbf{k}'\in$ 扩展不可约布里渊区(k)。不过，在初步实现中，显式生成所有矩阵元更简单。因此，以下采用更一般的假设：$\mathbf{k}\in$ 布里渊区且 $\mathbf{k}'\in$ 布里渊区。首先，我们计算所有 $\mathbf{k}\in$ 不可约布里渊区对应的积分 $\langle M_{\mathbf{0}I}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}m}\rangle$，并将它们与库仑矩阵相乘

$$[\tilde{M}_{\mathbf{0}I}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}m}]:=\sum_J\langle\tilde{M}_{\mathbf{0}I}|\overline{v}|\tilde{M}_{\mathbf{0}J}\rangle\langle M_{\mathbf{0}J}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}m}\rangle.\tag{28}$$

这里，我们可以使用 $\overline{v}$矩阵[18]的稀疏表示。显然，$\mathbf{k}\in$ 不可约布里渊区和$\mathbf{k}'\in$ 不可约布里渊区的矩阵元可以通过标量积直接获得

$$\overline{v}_{\mathbf{k}u,\mathbf{k}'o';\mathbf{k}o,\mathbf{k}'u'}=\sum_I\langle\varphi_{\mathbf{k}u}|\varphi_{\mathbf{k}o}M_{\mathbf{0}I}\rangle[\tilde{M}_{\mathbf{0}I}\varphi_{\mathbf{k}'o'}|\varphi_{\mathbf{k}'u'}]\tag{29}$$

对于$\mathbf{k}$ 位于不可约布里渊区之外的波函数 $\varphi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}\sigma)$并未存储在计算机内存中，而是根据式（ $\varphi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}\sigma)$ $=s_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}}n}(\mathbf{r}\sigma)$，通过适当的操作22按照式（ $s_{\mathbf{k}}$ 并且 $\mathbf{p}_{\mathbf{k}}\in$不可约布里渊区（$\mathbf{p}_{\mathbf{k}}$是$\mathbf{k}$ 的“母点”，其中 $s_{\mathbf{k}}\mathbf{p}_{\mathbf{k}}=\mathbf{k}$）。采用与上文矩阵元相似的记号，我们得到 W

$$\begin{aligned}&\langle\varphi_{\mathbf{k}u}\varphi_{\mathbf{k}o}|\overline{v}|\varphi_{\mathbf{k}'o'}\varphi_{\mathbf{k}'u'}\rangle\\&=\langle s_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}}u}s_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}}o}|\overline{v}|s_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}o'}s_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}u'}\rangle\\&=c^\alpha\langle\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}}u}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}}o}|\overline{v}|s\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}o'}s\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}u'}\rangle,\end{aligned}\tag{30}$$

其中 $s=s^{-1}_{\mathbf{k}}\,s_{\mathbf{k}'}$，而 $\alpha=1$ 在对称操作 $s_{\mathbf{k}}$中考虑时间反演，否则为 $\alpha=0$。我们利用了 $\overline{v}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ 为实数，且在所有 s $(s\overline{v}s^\dagger=\overline{v})$ 下保持不变这一性质。对称变换只需作用于方程右侧的波函数。我们通过将已知的 $\tilde{}$ $\tilde{}$ $[M_{\mathbf{0}I}\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}o'}|\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}u'}]$变换为 $[M_{\mathbf{0}I}s\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}o'}|s\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}u'}]$来实现这一点。我们

令 s^{-1} 作用于 [...]中的所有量，这相当于改变积分变量。随后可在混合乘积基空间（I指标）中进行变换，得到 $c^{\alpha'}[(s^{-1}\tilde{M}_{0I})\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}o'}|\varphi_{\mathbf{p}_{\mathbf{k}'}u'}]$，其中$\alpha'=1$ 若 s 涉及时间反演，则为.....；否则为 $\alpha'=0$。

现在看来，由于 $s=s^{-1}$ $\mathbf{k}$ $s_{\mathbf{k}'}$ 对 $\mathbf{k}$ $\in$ 布里渊区和 $\mathbf{k}'\in$ 布里渊区的依赖关系，必须进行大量此类变换。请注意，BSE 计算中的 $\mathbf{k}$ 点可能非常多。当然，不同 $\mathbf{k}$ 与 $\mathbf{k}'$ 组合对应的对称操作数量不可能超过对称操作总数。因此，只需对所有 $s\in S$ 执行变换并存储结果。随后，计算式（29）中的矩阵元，只需对存储在内存中的向量进行简单的标量积。

3. *Irreducible representations*

BSE 计算中计算成本最高的步骤之一是对电子-空穴哈密顿量进行对角化——请注意，哈密顿矩阵的维数很大，其随 $N_{\mathrm{o}}N_{\mathrm{u}}N_{\mathbf{k}}$ 增长，其中 N_{o}、N_{u} 和 $N_{\mathbf{k}}$ 分别是占据能带数、未占据能带数以及 $\mathbf{k}$ 点数。因此，计算成本随 $\mathbf{k}$ 点数呈立方增长，而构造屏蔽相互作用 W 和电子-空穴哈密顿量 H 仅呈二次增长。如果将电子-空穴哈密顿量化为分块对角形式，就能缩短计算时间。为此，必须构造一个对称性适配基，使哈密顿量呈现所需形式。对于当前的四点算符，这确实可行；鉴于群论在理论固体物理中通常用于数学复杂度较低的矩阵，例如声子动力学矩阵或单粒子哈密顿量，这一点或许令人惊讶。

一旦知道对称操作（或其迹）的不可约表示，就可以生成对称性适配基。顾名思义，不可约表示是对称操作最小可能的矩阵表示。公式（25）定义了有效的表示，而且这些表示已经相当稀疏，但它们并非最小可能的表示。换言之，这些表示是可约的。因此，公式（9）中的电子-空穴乘积还不是我们要找的对称性适配基。一个简单的˜判断方法是，若占据态（ Γ ko）和未占据态（ku）均存在三重简并，那么公式（25）的矩阵将构成一个 9×9 矩阵；然而，空间群中的不可约表示维数最大为三。在说明如何构造对称性适配基之前，我们需要先介绍一些群论概念，并从重述大正交定理开始。

为简化起见，我们仅考虑线性对称操作（不包括时间反演对称性）。设S 为有限对称群，$\mathcal{H}$ 为有限维˜ ˜希尔伯特空间，$\Gamma=\{\Gamma(s)|s\in S\}$ 为 S 在 $\mathcal{H}$ [中的酉表示，如式（25）]所示：对于每个˜$s\in S$，都有一个矩阵 Γ(s)，且这些矩阵满足˜ ˜ ˜Γ(s) = Γ(s′)Γ(s′′)，若 $s=s'\cdot s''$。然后，群论告诉我们，存在一种基变换，可将所有˜表示 Γ(s)变为分块对角形式

$$\tilde{\Gamma}(s)\to\Gamma(s)=\begin{pmatrix}\Gamma_1(s) & 0 & \dots & 0\\ 0 & \Gamma_2(s) & & \vdots\\ \vdots & & \ddots & 0\\ 0 & \dots & 0 & \Gamma_n(s)\end{pmatrix}. \tag{31}$$

˜正如 Γ 和 Γ一样，集合 $\Gamma_m=\{\Gamma_m(s)|s\in S\}$ (1 $\leq m\leq n$) 是群 S 的表示。变换的定义使得 Γ_m 无法再进一步约化；它们称为不可约表示（irrep）。对于给定的 m，矩阵 $\Gamma_m(s)$ 具有相同的维数，它们是 1×1、2×2或 3×3 矩阵。因此，不可约表示的最大维数为 3，n 的数量级与 $\mathcal{H}$的维数相同。另一方面，根据群论，我们知道不同不可约表示的数量小于或等于对称操作[31]的数量；因此，许多集合 Γ_m实际上是相同的 [32]。

读者或许已经注意到，我们在方程（Γ31）右侧使用了与方程（23) 中相同的符号 ”，来表示单粒子波函数的对称变换。这一选择不仅仅是为了符号上的方便。事实上，只要基组选取适当，矩阵 $\Gamma_m(s)$ 和 $\Gamma(s)^{\mathbf{k}'n'}{}_{\mathbf{k}n}$若对应于同一个不可约表示，便完全相同。

现在我们按（μ，i）对 Γ_m 重新编索引，其中 μ （$1\leq\mu\leq r$）是不可约表示的索引，而 m （$1\leq i\leq n_\mu$）用于计数按同一不可约表示变换的n_μ 子空间。按不可约表示索引 μ 的升序对 $\Gamma_{\mu,\,i}$ 排序，可得

$$\Gamma(s)=\begin{pmatrix}\Gamma_{1,1}(s) & 0 & \dots & 0\\ 0 & \Gamma_{1,2}(s) & & \vdots\\ \vdots & & \ddots & 0\\ 0 & \dots & 0 & \Gamma_{r,n_r}(s)\end{pmatrix}. \tag{32}$$

根据构造，对于所有 m，$\Gamma_{\mu,\,m}(s)$ 都相同，因此我们可以省略 $\Gamma_\mu(s)$ 中的索引 m。

现在考虑一个线性算符 H，它作用于 $\mathcal{H}$，并且与所有 Γ(s) 对易。利用按不可约表示的分解，我们可以将 H 写成由以下分块组成的矩阵 $H^{\mu}{}_{\nu}{}^{i}{}_{,j}$

$$H=\begin{pmatrix}H^{1,1}_{1,1} & \dots & H^{1,1}_{r,n_r}\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ H^{r,n_r}_{1,1} & \dots & H^{r,n_r}_{r,n_r}\end{pmatrix}. \tag{33}$$

群论的大正交定理指出 $H^{\mu,\,\nu}{}^{i}{}_{,\,j}=0$ 如果 $\mu\neq\nu$，即不同不可约表示对应的子空间彼此不耦合。

算符 H 因此是分块对角的，其各个块 H_μ 定义在每个不可约表示μ对应的子空间 $\mathcal{H}_\mu$ 上

$$H = \begin{pmatrix} H_{\mu=1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_{\mu=2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & H_{\mu=r} \end{pmatrix}. \tag{34}$$

此外，大正交定理指出，每个非零分块 $H^{\mu}{}_{\mu\,j}^{\,i}$, 都是单位矩阵的倍数。请注意， H_μ 可能是稀疏矩阵，但通常不是单位矩阵的倍数。

4. *Decomposition into irreps*

为了将群论的这些一般结果与我们的~具体情况联系起来，对称群的（可约）表示 Γ 由式（25）给出，但其分解为不可约表示 Γ 仍然未知。我们的目标并非明确求出这些不可约表示。对于我们的目的，只需将希尔伯特空间$\mathcal{H}$ 分解为与对称性相适应的子空间 $\mathcal{H}_\mu$，因为这样就足以使电子-空穴哈密顿量成为分块对角形式。

存在唯一的子~空间典范分解。考虑群 S 在空间 $\mathcal{H}$ 上的一个表示 Γ 。考虑其中一个不可约表示，设其指标为 μ。现在我们将构造子空间 $\mathcal{H}_\mu$。首先，我们定义表示Γ_μ 的特征标 $\chi_\mu(s)$，其定义为

$$\chi_\mu(s) = \mathrm{Tr}[\Gamma_\mu(s)] \in \mathbb{C}\,. \tag{35}$$

特征标的一个重要性质是，它们满足如下正交归一关系

$$\frac{1}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(s)\chi_\nu(s) = \delta_{\mu\nu} \tag{36}$$

其中 $|S|$ 表示 S的元素个数。方程（36）也称为小正交定理。下文中，我们只需要特征标表，而不需要完整的不可约表示。毕尔巴鄂晶体学服务器提供所有空间群的特征标表[33]，《国际晶体学表》 [34], 或类似出版物中也有相关内容。

有了特征标 $\chi_\mu(s)$，我们现在可以在 $\mathcal{H}$上定义一个算符

$$P_\mu = \frac{d_\mu}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(s)\tilde{\Gamma}(s) \tag{37}$$

其中 d_μ 是第 μ 个不可约表示的维数。算符~与任意矩阵 $\Gamma(t)$对易

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}(t)^{-1}P_\mu\tilde{\Gamma}(t) &= \frac{d_\mu}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(s)\tilde{\Gamma}(t^{-1}st) \\ &= \frac{d_\mu}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(t^{-1}st)\tilde{\Gamma}(t^{-1}st) = P_\mu\,. \end{aligned}\tag{38}$$

假设我们已经知道一个基组，使得~可约表示 $\Gamma(s)$ 对角化为分块对角形式~$\Gamma(s)$，即式（32）中的形式，这相当于在式（37）中替换 $\Gamma \to \Gamma$。在这个基组中， P_μ 也呈分块对角形式。具体而言，我们有 $(P_\mu)_{\nu j}^{\nu' i} = (P_\mu)_{\nu i}^{\nu i}\delta_{\nu\nu'}\delta_{ij}$。大正交定理适用于 P_μ ，并表明每个块 $(P_\mu)_{\nu\,i}^{\nu\,i}{}_{,,}$都是单位矩阵的倍数。我们可以通过取迹来确定其系数

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\left[(P_\mu)_{\nu,i}^{\nu,i}\right] &= \frac{d_\mu}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(s)\,\mathrm{Tr}[\Gamma_{\nu,i}(s)] \\ &= \frac{d_\mu}{|S|}\sum_s \chi_\mu^*(s)\chi_\nu(s) = d_\mu\cdot\delta_{\mu\nu}\,. \end{aligned}\tag{39}$$

因此，$(P_\mu)_\nu^{\nu\,i}{}_{,,i} = 0$ 若 $\mu \neq \nu$，否则它就是单位矩阵。这意味着 P_μ 是一个投影算符，可将任意函数投影到子空间 $\mathcal{H}_\mu$中。

的基组 $\mathcal{H}_\mu$ 因此可以通过对一组完备向量应用 P_μ 方程（37）得到。这组向量可简单地取为 (1,0,...,0)、(0,1,...,0) 等；每个单位向量都对应于方程（9）中的一个乘积基函数。请注意，投影后得到的函数组通常高度线性相关。许多函数会直接变为零，还有许多函数彼此相同。我们使用奇异值分解得到一组正交归一基 $\{\mathbf{v}_{\mu,k}\}_{k\le n_\mu\cdot d_\mu}$。考虑到乘积基空间的维数很大，在该空间中应用投影算符 P_μ 似乎计算代价很高。然而， P_μ 作用于特定乘积函数 $\varphi_{\mathbf{k}u}(\mathbf{r}\sigma)\varphi^*_{\mathbf{k}o}(\mathbf{r}'\sigma')$时，只在与该函数相关的所谓轨道空间内起作用：轨道是对该函数应用对称操作所得到的所有乘积函数的集合。轨道由所有这样的乘积基函数组成，其占据态和未占据态分别与 $\varphi_{\mathbf{k}u}$ 和 $\varphi_{\mathbf{k}o}$能量简并。因此，每个轨道都可视为一个等价类，将所有简并的乘积函数归为一组。轨道维数远小于乘积基维数，且至多为$|S|d^2_{\max}$，其中 $d_{\max}$ 是简并度的最大值；$d_{\max} = 3$ 是所有空间群中的最大值。具体而言， $\mathcal{H}_{[\mathbf{k}uo]}$ 的大小不会随k点网格的大小或定义双粒子基的能带数而变化。

对所有不可约表示类重复上述过程，即可获得所有不可约表示的正交归一的对称适配基组。子空间 $\mathcal{H}_\mu$ 彼此也正交，因此最终可得到一个正交的基变换矩阵

$$U = \begin{pmatrix} \mathbf{v}^*_{1,1} \\ \dots \\ \mathbf{v}^*_{r,n_r d_r} \end{pmatrix} \tag{40}$$

~将我们的表示分解 Γ 为不可约表示。该变换 $U^\dagger H U$ 随后得到方程（34）中电子-空穴哈密顿量的分块对角形式。

该变换 $U^\dagger HU$ 可以“按不可约表示”进行， $U_\mu^\dagger HU_\mu$。此外，向量 $\{\mathbf{v}_{\mu,\,k}\}$ 至多具有 $|S|d_{\max}^2$ 个非零分量。非零分量数量的这一上限不会随系统规模或 k 点网格的增大而增加。因此，变换矩阵 U 是稀疏的。

D. 对称性约化的 BSE 哈密顿量

1. *Optical absorption spectrum*

使用并行求解器对 r 个区块 $U_\mu^\dagger HU_\mu$ 进行对角化，可得到 H的完整特征解集，并按不可约表示分类。假设所有 r 区块大小相同，则相较于对完整矩阵 H进行对角化，预计计算加速为 r^2：共有 r 个区块，每个区块的对角化计算量仅为完整矩阵的 $1/r^3$。然而，如下文所述，并非所有不可约表示都与光学吸收有关。事实上，在当前示例中，我们发现只有一个不可约表示对吸收光谱有贡献，其他不可约表示均无贡献。因此，对角化的预计加速最高可达 r^3。

得到的每个本征函数都属于单个不可约表示，这确保其对称性得到完整保留，且可视化时无需进行平均处理。

其他无需对电子-空穴哈密顿量进行对角化的方法，例如时间演化方法[35] 或 Lanczos-Haydock方法[36], 同样受益于H稀疏分块对角形式。例如，对于 Lanczos-Haydock方法，最终吸收光谱只需将分别针对每个有贡献的区块计算得到的“Lanczos-Haydock光谱”相加即可。在这种情况下，也可能只需考虑一个不可约表示。

公式（3）与公式（4）共同给出宏观介电函数 $\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega)$，其虚部给出光学吸收光谱。本征解通过本征值 Ω_λ 和本征矢量 $A^\lambda_{\mathbf{k}uo}$代入公式（4）。更准确地说，只有满足公式（5）不为零的那些本征矢量才会对吸收光谱作出贡献。将公式（5）写成$\sum_{\mathbf{k}uo} A^\lambda_{\mathbf{k}uo}B_{\mathbf{k}uo}$，并在对称性适配基中表示为 $\sum_k A^\lambda_{\mu k}B_{\mu k}$。

结果表明，对于大多数不可约表示， $B_{\mu k}=0$ ($1\le k\le n_\mu$) μ。事实上，在我们的计算中，除了一个不可约表示外，其余的值均为零。这意味着，对于光吸收谱，只有一个哈密顿量块 H_μ 相关（不过，对于偏振矢量 q 的某些取值，可能有多个——但最多三个——不可约表示块相关）。正如上一段所指出的，这显著降低了对角化的计算成本。

2. *Excitonic energies and loss spectrum*

到目前为止，我们讨论了光吸收谱或宏观介电函数的极点$\epsilon_{\mathrm{M}}(\omega)$，它们由电子-空穴哈密顿量方程（7）中对应于横向激子的本征值给出。另一组本征值，即纵向激子的本征值，构成了逆宏观介电函数 $\epsilon^{-1}{}_{\mathrm{M}}\,(\omega)$的极点结构。其虚部与电子能量损失谱成正比 [37]。类似于推导方程（7）的过程，可以得到 $\epsilon^{-1}{}_{\mathrm{M}}\,(\omega)$的本征值方程，其结构与方程（7）相同，但有一项重要区别：应将修正库仑势$\overline{v}$ 替换为未经修正的真实库仑势 v。

因此，必须在公式（7）中加入一个源自库仑发散、针对 $\overline{v}$ 消除的项，才能得到电子能量损失谱的哈密顿量。该项可以从用平面波基组而非混合基组 $\{M_{\mathbf{q}I}(\mathbf{r})\}$表示的公式（12）中提取出来。此时库仑矩阵为对角矩阵，关于 IJ 的双重求和变为关于 G 的单重求和。所需的项对应于 $\mathbf{G}=\mathbf{0}$，其库仑矩阵元发散为 $v_{\mathbf{q}\,\mathbf{q}}\overset{\to\mathbf{0}}{\sim}4\pi/q^2$。幸运的是，另外两项关于 q呈线性，

$$\frac{1}{\sqrt{V_{\mathrm{uc}}}}\lim_{q\to0}\langle e^{i\mathbf{qr}}\varphi_{\mathbf{k}n}|\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}m}\rangle=\frac{1}{\sqrt{V_{\mathrm{uc}}}}\mathbf{q}\frac{\langle\varphi_{\mathbf{k}n}|-i\nabla|\varphi_{\mathbf{k}m}\rangle}{\epsilon^0_{\mathbf{k}m}-\epsilon^0_{\mathbf{k}n}},\tag{41}$$

使 $\mathbf{G}=\mathbf{0}$ 项为有限值

$$\begin{aligned}v^{\mathrm{div}}_{\mathbf{k}u,\mathbf{k}'o';\mathbf{k}o,\mathbf{k}'u'}&=\frac{4\pi}{N_{\mathbf{k}}V}\frac{\langle\varphi_{\mathbf{k}u}|-i(\hat{\mathbf{q}}\nabla)|\varphi_{\mathbf{k}o}\rangle}{\epsilon^0_{\mathbf{k}u}-\epsilon^0_{\mathbf{k}o}}\\&\quad\times\frac{\langle\varphi_{\mathbf{k}'o'}|-i(\hat{\mathbf{q}}\nabla)|\varphi_{\mathbf{k}'u'}\rangle}{\epsilon^0_{\mathbf{k}'u'}-\epsilon^0_{\mathbf{k}'o'}}\\&=\frac{4\pi}{N_kV}B^*_{\mathbf{k}uo}B_{\mathbf{k}'u'o'}\end{aligned}\tag{42}$$

其中 $\hat{\mathbf{q}}=\mathbf{q}/q$，即入射光束的偏振方向。在右侧，我们再次遇到方程（6）中定义的量。

方程（42）中需要加到方程（7）上的项通常会影响所有矩阵元。看起来，这会导致另一个维数相同的本征值方程，从而使求解 BSE 的成本加倍（如果我们希望同时获得光学吸收光谱和激子本征值谱）。幸运的是，将所得的修正电子-空穴哈密顿量 H' 变换到原始（未修正）哈密顿量 H 的特征基后，就回到了一个具有众所周知解法的经典线性代数问题。最终的久期方程恰好是条件 $\mathrm{Re}[\varepsilon_{\mathrm{M}}(\Omega'_\xi)]=0$，由此得到的本征值 Ω'_ξ 是H' 逆宏观介电函数 $\varepsilon^{-1}{}_{\mathrm{M}}\,(\omega)$的极点。

在讨论久期方程之前，我们先仔细考察一下修正后的特征值问题。变换到 H 的本征空间后，得到 $v^{\mathrm{div}}_{\lambda\lambda'}=$

$4\pi/(N_kV)B^*_\lambda B_{\lambda'}$。如果某个 B_λ（例如第 λ 个特征向量对应的 B_λ）为零，那么 H' 的第 λ 行和第 λ 列将分别与 H 中相应的行和列相同。因此，H 的第 λ 个特征解也将是 H' 的一个特征解（其与光的耦合为零，即一个暗激子）。因此，可以从特征向量基中删去这类特征向量。出于同样的原因，只需考虑与光吸收谱相关的不可约表示的特征解（见上一段）。最后，给定 H 的一组 n 重简并特征解，我们总能在它们之间进行酉变换，使得只有一个 B_λ 非零，其余均为零。相应的特征解 $\{\Omega_\lambda, A^\lambda\}$（其中 $B_\lambda = 0$）也将是 H' 的特征解，因此可以从 H' 的特征值问题中删去。由此得到一个特征值问题，其中所有本征值都可以假定为非简并的。

将矩阵行列式引理应用于 H 本征空间中 H' 的特征方程 $\det[H - \Omega' I + 4\pi/(N_kV)\mathbf{B}^*\mathbf{B}^{\mathrm{T}}] = 0$（其中 I 为单位矩阵），可得久期方程

$$1 - \frac{4\pi}{N_kV}\sum_\lambda \frac{|B_\lambda|^2}{\Omega' - \Omega_\lambda} = 0, \tag{43}$$

这对应于条件 $\mathrm{Re}[\varepsilon_{\mathrm{M}}(\Omega'_\xi)] = 0$，适用于修正哈密顿量的本征值 Ω'_ξ。左侧函数在未扰动本征值 Ω_λ处有极点。在两个相邻本征值 Ω_λ 和 $\Omega_{\lambda+1}$之间，该函数严格单调递减，因此每一对未扰动特征解之间都存在一个解 Ω'_ξ。在最高的未扰动本征值之上还存在一个额外解。因此，最低的 Ω'_ξ（振子强度非零）严格高于最低的未扰动本征值 Ω_λ。数值上，可以高效地求出这些节点，例如使用区间嵌套法或牛顿法。我们使用 LAPACK 例程 DLASD4；经过适当准备输入数据后，该例程可用于求解久期方程（43）。

相应的特征向量 $\mathbf{A}'^{\xi}$ 满足

$$\left(H + \frac{4\pi}{N_kV}\mathbf{B}^*\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\right)\mathbf{A}'^{\xi} = \Omega'_\xi \mathbf{A}'^{\xi}, \tag{44}$$

由此可以推导出闭式表达式

$$A'^{\xi}_\lambda = \frac{B^*_\lambda}{\Omega_\lambda - \Omega'_\xi}\left(-\frac{4\pi}{N_kV}\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}'^{\xi}\right) \tag{45}$$

其在 H 的特征基中的分量。右侧的括号项未知，但按构造必定非零。由于特征向量仅在相差一个因子的意义下定义，这个因子无关紧要，因此特征向量由方程 (45) 完全确定。将方程乘以 A'^{ξ}_λ 并对 λ 求和，可知方程 (45) 只不过是条件 $\mathrm{Re}[\varepsilon^{-1}{}_{\mathrm{M}}(\Omega_\lambda)] = 0$，这是与 $\mathrm{Re}[\varepsilon_{\mathrm{M}}(\Omega'_\xi)] = 0$ 相对应的条件：宏观介电函数的极点是其逆函数 $\varepsilon^{-1}{}_{\mathrm{M}}(\omega)$ 的节点。计算由久期方程 (43) 得到本征值谱，并由方程 (45) 得到特征向量，几乎不需要计算时间。

E. 并行存储

由于乘积基函数的数量随系统规模呈平方增长，随 k 点数量呈立方增长，因此必须对代码进行并行化，以便处理大型系统和／或实现高精度。尤其是，电子-空穴哈密顿量规模庞大，因此必须将矩阵分布式存储在多个计算节点上，因为单个节点有限的内存很快就会耗尽。

我们采用两步流程。第一步，在标准的双粒子乘积基组中计算哈密顿量 H。完成 H 后，再在第二步将其变换到对称性适配基中。两个矩阵都存储在分布式内存中，这需要采用合适的数据分布策略，并使用消息传递接口，具体如下所述。

由于我们采用 Tamm-Dancoff 近似，哈密顿矩阵 H 是厄米矩阵，因此第一步只存储其上三角部分即可。上三角部分均匀分布在各个计算节点上。每个节点将其部分存储在共享内存中（MPI 3.1），即由该节点上的进程共享：节点上的所有进程都可以通过加载／存储操作访问这块内存，就像访问由该进程自身分配的数组一样。

矩阵元的计算分配给各个进程并行执行。所有进程彼此独立地计算矩阵元，进程之间的通信量极少（且不会重复计算任何矩阵元）。然而，由于计算矩阵元时使用了对称性（见第 III C1 节），某个进程计算出的矩阵元在内存中并不连续。因此，各进程无法只计算存储在本地节点内存中的矩阵元。最终，所有进程都需要将各自的数值发送给所有节点（本节点除外）。

这里，我们采用以下策略：某个进程通过快速存储操作，将矩阵元写入矩阵的（节点）本地部分，或写入缓冲数组。（每个进程有 $N-1$ 个缓冲数组，其中 N 是节点数。）计算 BSE 直接与交换矩阵元时，存在一个外层循环：对于前者，循环遍历不可约楔区中的 k 点，对应于 $W(\mathbf{k})$] 的贡献；对于后者，则循环遍历各个进程。每次循环迭代结束时，都会执行若干次发送-接收（MPI Sendrecv）操作，将缓冲区数据传输到相应的远程节点；远程节点上的本地进程接收数据，并将其写入存储在该节点上的矩阵的本地部分。这样，通信始终传输

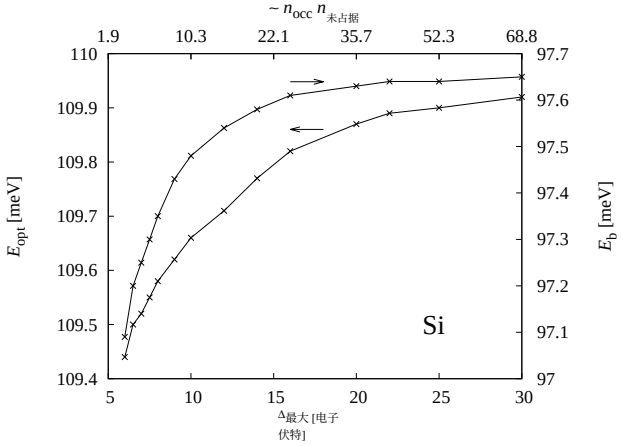


图 1. E_{opt} 和 E_{b} 随乘积基组截断参数 $\Delta_{\max}$的收敛情况。上方 x 坐标轴显示乘积 $n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}}$ 的平均值（见正文）。

连续的内存数组（缓冲数组），而对矩阵的（非连续）写入则通过快速存储操作完成。通信开销远低于矩阵元的计算时间。

在第二步中，H 使用公式（40中的（稀疏）变换矩阵转换为对称性适配基组。转换结果以块循环形式存储，以满足并行线性代数库 ScaLAPACK [38] 或 ELPA [39, 40]的要求。具体而言，U 矩阵的右乘采用轮询方式计算，在每次迭代中，每个进程都会得到一个非常窄的矩阵，其包含 b 列，其中b 是所选的块大小，通常为 64、96 或 128。随后以同样的方式将 $U^{\dagger}$ 左乘，分块处理，每块包含 b 行，因此每一步都会得到一个完整的 $b\times b$块，然后将其发送给拥有该块的进程（根据块循环分布确定）。计算下一个块之前，每个进程都会从其他进程接收属于自己的块。这样，变换后的哈密顿量便会立即以块循环形式存储，并可传递给并行线性代数库。对于非常大的矩阵，此步骤的通信开销可能相当显著，但仍远低于总计算时间。

IV. 结果与讨论

为验证代码并展示其带来的加速效果，我们给出了体硅、氟化锂和二硫化钼的计算结果。文献中已有大量针对这些材料的 BSE 研究，可供比较。对于每种材料，我们展示了相对于导带底的光学吸收（E_{opt}）和电子能量损失谱（E_{b}）中最低峰的收敛情况。它们分别对应横向和纵向激子束缚能。

非相互作用参考体系通过标准的 Kohn-Sham 密度泛函理论计算获得，采用 Perdew-Burke-Ernzerhof泛函 [41]。由于本文关注的是数值方法而非结果（相关结果已在文献中得到充分确立），并且为了便于复现结果，我们采用简单的剪刀位移来将带隙增大至（约） GW 带隙，而不事先进行 GW 计算。

我们首先考察体硅。采用实验晶格常数 5.43 Å。基态计算使用 16×16×16k 点网格。其他计算参数包括 4.0 玻尔$^{-1}$ 的倒易空间截断半径和为 8 的 l 截断。MT 半径为 2.15 玻尔。Kohn-Sham密度泛函理论得到的直接（$\Gamma-\Gamma$）、$\Gamma-$X 和基本带隙分别为 2.56 电子伏特、0.71 电子伏特和 0.57 电子伏特，均低于实验值。为使直接带隙近似与实验值（3.3 电子伏特 [42]）一致，我们在电子-空穴哈密顿量的计算中应用剪刀算符，将导带统一上移 0.75 电子伏特。屏蔽相互作用的计算纳入了总计 100 条能带。裸相互作用和屏蔽相互作用（v 和 W）均在混合基组中展开，倒易空间截断半径为 3.0 玻尔$^{-1}$，l 截断为 4。我们采用随机相位近似的形式计算 W，而不使用等离激元极点模型或类似的简化方法。

我们不再指定构造乘积基所用的占据态和未占据态的数量，而是采用能量截断 $\Delta_{\max}$，并将满足条件的所有乘积（式9 ）纳入基组，其中 $\epsilon^0_{\mathbf{k}u}-\epsilon^0_{\mathbf{k}o}<\Delta_{\max}$。这样做的优点是只需收敛一个参数（而非两个）。另一个优点是，简并态总是要么全部纳入乘积基，要么全部排除。这样可以避免截断简并子空间，否则会导致对称性破缺。

图1展示了 E_{opt} 和 E_{b} 随 $\Delta_{\max}$ 的收敛情况，计算采用 8×8×8k 点采样。上方的 x 坐标轴还标出了在 k 点网格上取平均的量$n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}}$ 。更准确地说，该量对应于乘积基函数（式（9）的数量除以 k 点数（本例中为 $8^3=512$ ）。它将这种表示方式与文献中常用的乘积基指定方法联系起来；后者用 n_{occ} 和 n_{unocc} （以及 k 点网格）表示。例如，如果 $n_{\mathrm{occ}}=n_{\mathrm{unocc}}=2$，则应将$n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}}=4$ 与图中上方 x 坐标轴给出的数值进行比较。我们观察到，该量随 $\Delta_{\max}$迅速收敛。两个 y 坐标轴所示的能量范围都很小，不到 1 毫电子伏特。以下计算中我们采用$\Delta_{\max}=7.5$ 电子伏特，对应于 $n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}}\approx 5.6$。

k 点的数量是 BSE 计算中的一个重要收敛参数。众所周知，激子束缚能随 k 点网格缓慢收敛。另一方面，k 点的数量会显著影响计算成本。对于 $n\times n\times n$ k-点采样，BSE 电子-空穴哈密顿量的对角化复杂度为 n^9

Si

k 点网格	完整维度	块维度	E_{opt} [毫电子伏特]	E_{b} [毫电子伏特]
6×6×6	1 284	264	137.6	115.3
8×8×8	2 868	561	109.6	97.3
12×12×12	9 978	1 917	73.2	67.9
16×16×16	22 902	4 380	54.4	51.4
20×20×20	45 344	8 637	43.7	41.5
24×24×24	78 990	14 988	36.8	35.1
30×30×30	153 246	28 998	30.4	28.8
36×36×36	264 194	49 905	26.5	24.9
42×42×42	418 688	79 002	24.3	22.3
50×50×50	707 756	133 401	22.9	20.4
60×60×60	1 220 864	229 887	22.5	19.5
指数 [43]	—	—	15	—

表 I. 对不同 k 点集的硅 BSE 计算。我们报告完整电子-空穴哈密顿量（完整维度）的行数（列数），以及对称性约化哈密顿量块（块维度）的行数（列数）。最后两列给出了在吸收光谱（E_{opt}）和电子能量损失谱（E_{b}）中出现的最低峰对应的激子束缚能，以及实验值。

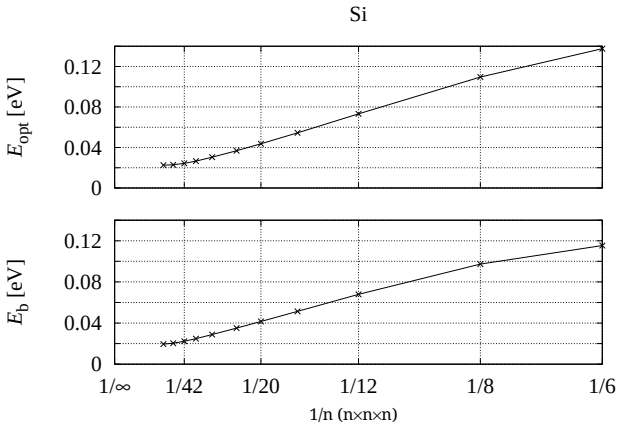


图 2. E_{opt} 和 E_{b} 随 k 点网格 $n\times n\times n$ 及 $1/n$ 的变化情况，针对硅。

点采样。此外，屏蔽相互作用的构造复杂度为 n^6。由于密度泛函理论计算通常在k 点网格上快速收敛，我们将使用16×16×16得到的自洽有效势存储在硬盘上，并将其用于所有 BSE 计算。每次计算都从在相应 $\{\varphi_{\mathbf{k}n}, \epsilon_{\mathbf{k}n}\}$ 上生成 Kohn-Sham本征解k 点网格开始。屏蔽相互作用在混合基组中计算并展开，然后根据式8 投影到 BSE 乘积基组上，得到式7中的直接项。类似地，式7 中的交换项通过裸相互作用相应的混合基组展开计算。如此构造的电子-空穴哈密顿量根据第IIIC 4节转换为对称性约化哈密顿量，然后使用标准并行对角化程序（ScaLAPACK 或 ELPA）进行对角化。

表 I 展示了 k 网格收敛情况，包括与吸收光谱（E_{opt}）和电子能量损失谱（E_{b}）相关的横向和纵向激子束缚能。第二列和第三列分别显示完整哈密顿量和对称性约化哈密顿量的矩阵维数。后者约为前者的 20%。鉴于数值对角化的计算复杂度随矩阵维数呈立方增长，这一步的加速因子可达 125。两者E_{opt} 和 E_{b} 相对于 k 网格的收敛都较慢。

图 2 展示了 E_{opt} 和 E_{b} 随k 网格 $n\times n\times n$ 变化时，相对于 $1/n$的表现。随着k 网格日益加密，能量并未呈现出清晰的解析变化规律，因而无法据此外推至无限网格极限。因此，我们将 60×60×60处的数值视为最佳估计。事实上，曲线在此处趋于平缓，表明这些数值已接近无限网格极限。

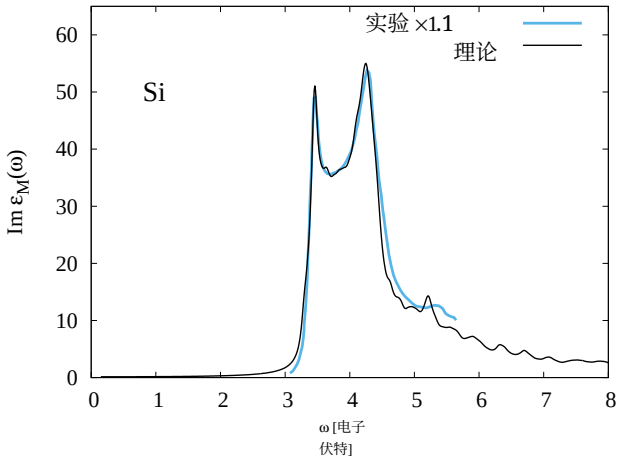


图 3. 理论（60×60×60）与实验吸收光谱[46] 的比较，针对硅。实验光谱的纵向缩放系数为 1.1。

光吸收光谱的第一个峰 $E_{\mathrm{opt}} = 22.5$ 毫电子伏特仍高于 15 毫电子伏特的实验值 [43] ，但比以往从头算 BSE 束缚能更接近实验[44]。22.5 毫电子伏特的结果接近近期发表的 24 毫电子伏特激子束缚能，该数值是基于非均匀布里渊区采样方案计算得出的[45]。

图 3 展示了理论吸收光谱 $\mathrm{Im}\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega)$，该光谱采用 60×60×60k 网格计算，并与参考文献 46中的实验吸收光谱进行了比较。实验光谱按 1.1 倍进行纵向缩放。两种光谱的形状非常吻合。两种光谱也都在约 5.2 电子伏特处呈现出一个能量大致相同的小肩峰。需要指出的是，峰在水平方向上如此吻合，得益于剪刀算符的选择。例如，若剪刀算符取 0.80 电子伏特，理论光谱将向右移动 50 毫电子伏特。

第二种测试材料是氟化锂。我们采用实验晶格常数 4.026 ˚A。密度泛函理论计算采用的倒易空间截断

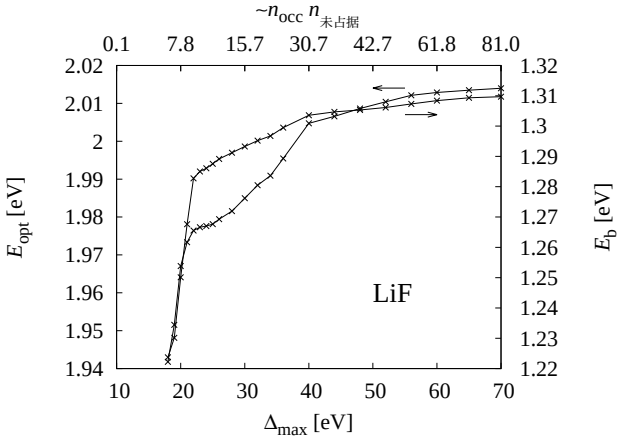


图 4. 与图 1 相同，针对氟化锂。

半径为 4.4 玻尔$^{-1}$，锂和氟的 l 截断值分别为 9 和 7。锂的 $1s$ 芯态作为半芯态处理，并使用一个局域轨道。我们还为氟原子添加了 s 和 p 局域轨道，以改善对高能态的描述。Kohn–Sham带隙为 9.05 电子伏特。为弥补密度泛函理论对带隙的低估，我们将像硅的情况一样采用剪刀位移。然而，由于直接带隙的实验值尚不确定，我们将在后续通过对齐理论和实验吸收光谱来确定剪刀算符。极化函数的能带求和包含所有可用能带（160—190 条能带）。混合基组采用的倒易空间截断半径为 3.3 玻尔$^{-1}$，锂和氟的 l 截断值分别为 5 和 4。

图 4 展示了氟化锂中 E_{opt} 和 E_{b} 相对于 $\Delta_{\max}$ 的收敛情况。由于带隙较大，屏蔽较弱，因此电子与空穴之间的相互作用很强。因此，激子束缚能远大于硅中的情况。其收敛速度比硅慢，这一点从截然不同的能量尺度可以明显看出：氟化锂为 100 毫电子伏特，而硅不足 1 毫电子伏特。因此，我们必须选择比硅的情况大得多的 $\Delta_{\max}$ 参数。我们采用 $\Delta_{\max} = 50$ 电子伏特，对应于$n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}} \approx 42.7 \approx 6 \times 7$。

表 II展示了 E_{opt} 和 E_{b} 的k收敛情况。最密集的k点集为 36×36×36。该k点集的乘积基函数数量接近 200 万。然而，对称性约化哈密顿量的维数要小得多，仅为 38 万。在现代超级计算机上，对如此规模的矩阵进行对角化是可行的。总体而言，我们观察到其收敛速度慢于硅的情况，但由于能量更大，相对收敛速度更快。 E_{opt} 与 E_{b} 之间的差异相当大，并且迅速收敛至约 725 毫电子伏特。

图 5 展示了 k 网格收敛的图示。与硅不同，线性外推

LiF

k 点网格	完整维度	环维度	E_{opt} [电子伏特]	E_b [电子伏特]	
6×6×6	9 200	1 860	1 983	1 350	
8×8×8	21 838	4 338	2 009	1 306	
12×12×12	73 426	14 313	2 066	1 344	
16×16×16	174 224	33 636	2 099	1 375	
20×20×20	339 984	65 253	2 120	1 395	
24×24×24	587 680	112 362	2 133	1 408	
30×30×30	1 147 662	218 580	2 147	1 422	
36×36×36	1 982 862	376 662	2 157	1 432	
∞	∞	∞	2 202	1 475	
指数 [47]	—	—	2 090	—	
指数 [48]	—	—	1 900	—	

表 II。同表 I 中的氟化锂。标记为 ∞ 的行给出了外推的激子束缚能。

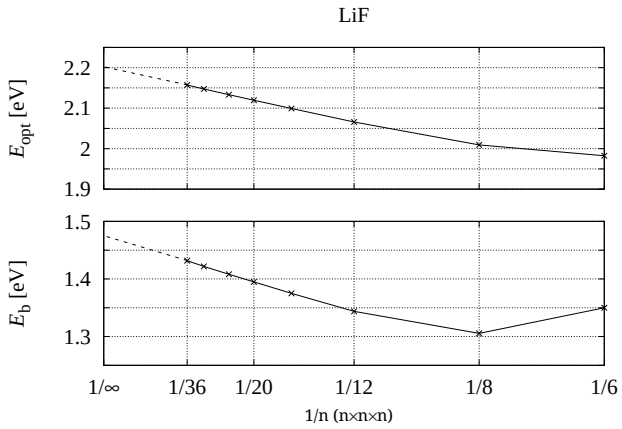


图5。与图 2 中的氟化锂相同。通往无限网格极限的线性外推以虚线表示。

至无限网格极限是可行的，并得出表 ∞II中标记为“”的行所示数值。外推得到的激子束缚能 E_{opt} 与 2.09 电子伏特的实验值较为接近[47]。不过，需要注意的是， E_{opt} 实验中该值尚未得到准确测定[48]。因此，2.09 电子伏特的实验值表面上看似精确，实际上可能存在一定误导。理论研究 [8, 49, 50] 一贯给出的 E_{opt} 较小，介于 1.5 到 1.6 电子伏特之间。然而，近期一项 BSE研究采用 16×16×16网格，报告了 2.05 电子伏特，与我们使用该网格得到的 2.10 电子伏特接近。理论值之间相差 ~ 0.6 电子伏特，这促使我们对各种实现方案开展比较研究，以便详细考察数值差异。Rohlfing 和 Louie [8] 报告的差值为 0.5 电子伏特 $E_{\mathrm{opt}} - E_{\mathrm{b}}$，与我们的数值较为吻合。

图 6 展示了使用 36×36×36网格计算得到的理论吸收光谱与文献 51中的实验吸收光谱之间的比较，其中折射率的两个分量$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\varepsilon_{\mathrm{M}}(\omega)}$ 均进行了绘图和制表。因此，我们将 $\mathrm{Im}N^2(\omega)$ 绘制为实验吸收光谱。为使两条光谱对齐，我们

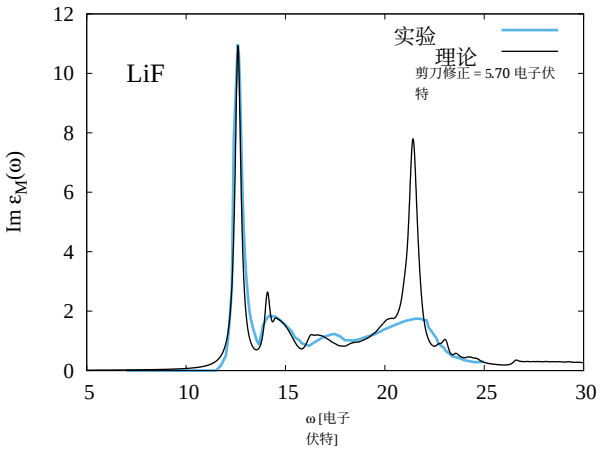


图 6. 理论（36×36×36）与实验吸收光谱的比较[51]（氟化锂）。

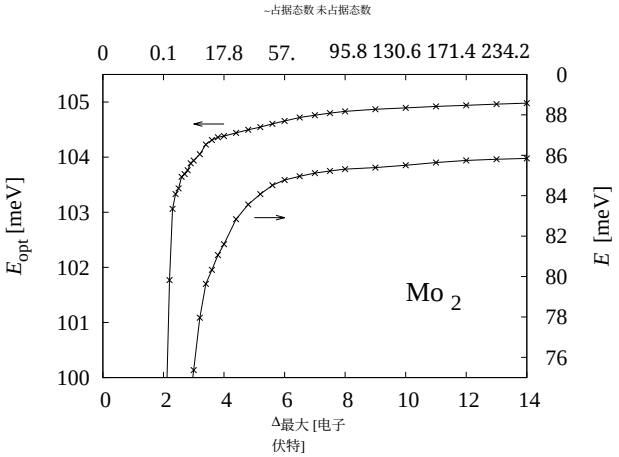


图 7. 与图 1 中块体 MoS 相同2。

对理论光谱采用了 5.7 电子伏特的剪刀算符和 0.18 电子伏特的洛伦兹展宽参数。12.6 电子伏特处尖锐的 $1s$ 激子峰得到了很好的再现。14.5 电子伏特附近有一个较宽的峰，两条光谱的形状相似。17 电子伏特处的一个浅特征在理论光谱中出现在略低的能量处。理论光谱在 21.4 电子伏特处的尖峰，在实验光谱中表现为一个宽特征。两条光谱均以相似的方式在约 22.2 电子伏特处衰减。

作为最后一个测试系统，我们考虑块体 MoS_2，，它结晶为六方晶格，层沿 z 轴堆叠。我们采用晶格常数 a =3.16 ˚Å 和 c = 12.3 ˚Å，内部参数为 0.623。密度泛函理论计算采用 PBE 泛函，在 12×12×3 k 点网格上进行。Mo 和 S 的 muffin-tin 半径分别为 2.41 玻尔和 1.99 玻尔。倒易空间截断半径设为 4.00 玻尔$^{-1}$。量子数 l 的截断值对于 Mo 和 S 分别设为 9 和 8。Mo 的 $4s$ 和 $4p$ 态由局域轨道描述。在密度泛函理论和 BSE 计算中均一致地纳入自旋轨道耦合。直接和间接 DFT 带隙分别为 1.64 电子伏特和 0.87 电子伏特，较实验带隙低数百毫电子伏特。之后我们将像处理氟化锂时那样采用剪刀修正算符。极化函数的能带求和包含 200 条能带，以确保相对于该参数，激子束缚能的收敛精度达到 1 毫电子伏特以内。对于混合基组，我们采用 3.0 玻尔$^{-1}$ 的倒易空间截断半径，并将 Mo 和 S 的 l 截断值分别设为 5 和 4。

图 7 展示了激子束缚能 $E_{\rm opt}$ 和 $E_{\rm b}$ 随乘积基组截断能 $\Delta_{\rm max}$变化时的收敛情况。其收敛速度比氟化锂快，但不如硅的情况快。对于$E_{\rm opt}$，在约$\Delta_{\rm max}$ = 4 电子伏特时即可达到 1 毫电子伏特以内的收敛，而 $E_{\rm b}$ 的收敛稍慢。由于我们主要关注光学光谱，因此在 BSE 计算中采用 $\Delta_{\rm max} = 4$ 电子伏特，这对应

MoS_2

k 点网格	完整维度 块维度	$E_{\rm opt}$ [毫电子伏特]	E_b [毫电子伏特]	
6×6×3	7 892	1 330	290	256
12×12×3	30 980	5 178	134	118
18×18×3	68 996	11 514	95	84
24×24×3	123 644	20 622	81	70
30×30×3	193 028	32 186	76	65
42×42×3	378 284	63 062	76	64
指数 [52]	—	—	50	—
指数 [53]	—	—	87	—
指数 [54]	—	—	84	—

表 III。与体相 MoS_2相同。

于 $n_{\rm occ}n_{\rm unocc}$ = 17.8；也就是说，乘积基组中通常包含四条占据能带和四条未占据能带。

表 III 展示了激子束缚能 $E_{\rm opt}$ 和 $E_{\rm b}$ 随 k 点采样的收敛情况。与硅的情况一样，收敛较慢，尤其是面内 k 点集；而面外 k 的收敛更快（见图 8）。由此得到的激子束缚能为 76 毫电子伏特，与实验值 50 毫电子伏特 [52], 87毫电子伏特 [53] 和 84 毫电子伏特 [54], 相当吻合，后者来自一项近期研究。我们的理论值与该测量结果相差不到 10 毫电子伏特。关于体相 MoS_2，目前仅有少量 BSE 研究。常被引用的一篇文献（文献 55）报告的激子束缚能为 130 毫电子伏特，显著高于我们的结果。这一差异源于该研究采用的粗略 12×12×3 k 点集。事实上，对于相同的网格，我们计算得到的 134 毫电子伏特与其结果非常吻合。

第二列和第三列分别显示完整电子-空穴哈密顿量和经对称性约化后的有效块的维数；后者约为哈密顿量维数的六分之一，因此对角化速度提升了 216 倍。

图 8 展示了激子束缚能随 k点采样$n\times n\times 3$变化的图形表示。与硅的情况一样，收敛曲线

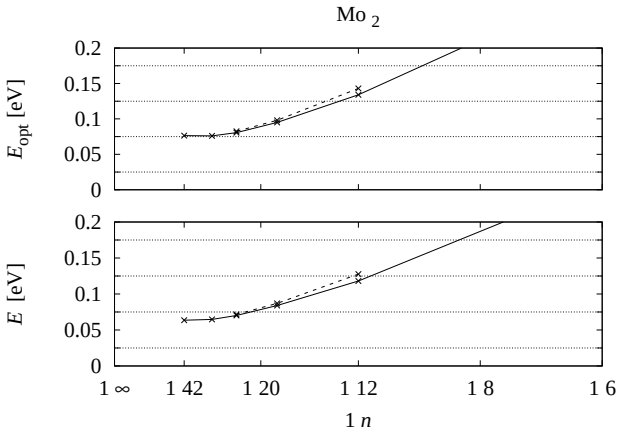


图 8. 与图 2 中的块体 MoS_2相同。实线（虚线）表示**k**点采样 $n\times n\times 3$ ($n\times n\times 5$)。

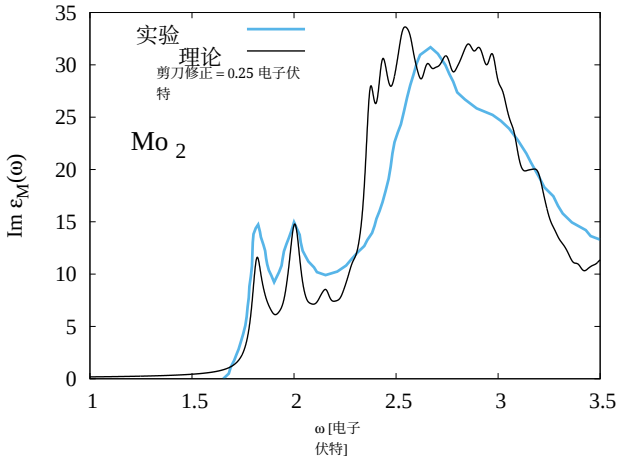


图 9. 块体 MoS 的理论（$42\times 42\times 3$）与实验吸收光谱对比 [56] MoS_2。

在最密的 k 点网格 $42\times 42\times 3$处趋于平坦，表明相应数值应接近无限网格极限。我们还纳入了采用更密集的面外采样 $n\times n\times 5$计算得到的 E_{opt} 和 E_{b} 值，以虚线表示。两条曲线彼此非常接近，尤其是在面内 k 点网格更密时，这表明采用三个动量进行面外采样已经足够。

最后，图9 比较了使用 $42\times 42\times 3$**k**点网格计算得到的理论光学吸收光谱与参考文献56报道的实验光谱。理论光谱经过了 0.25 电子伏特的剪刀修正。在光谱起始处，由激子 A 和激子 B 构成的典型双峰结构得到了很好的再现。在理论光谱中，激子 A 的峰略低于激子 B，而在实验中，这两个峰的高度大致相同。在 2.4 电子伏特至 3.1 电子伏特之间，两种光谱都呈现出一个宽峰特征，其强度相近，且超过激子 A 和激子 B 强度的两倍。在实验中，这一特征相比理论光谱显得略窄。此外，在这一宽峰特征与激子 B 之间的理论光谱中可以看到一个小峰，而实验数据中没有该峰。然而，早期的一项实验研究 [参考文献 52] 确实报道了该区域中的微弱特征。

V. 总结

本文介绍了我们在全电子全势线性缀加平面波（FLAPW）方法中实现 Bethe-Salpeter 方程方法，用于计算光学吸收和电子能量损失谱。为表示裸库仑相互作用势和屏蔽库仑相互作用势，我们采用了混合基组。该基组由 LAPW 基组导出，并经过适配以表示波函数的乘积。

本文展示了如何利用晶体对称性，加速 Bethe-Salpeter 方程中电子-空穴哈密顿量的构造与对角化。只需显式计算少量相互作用矩阵元（包括交换项和直接项）；其余矩阵元均可通过对这些矩阵元应用对称变换生成。此外，利用群论中的投影算符，将传统的电子-空穴乘积基变换为对称性适配乘积基组，可使哈密顿量呈稀疏的分块对角形式，每个不可约表示（irrep）对应一个分块。在本研究考察的系统中，结果表明只有一个分块会对光吸收谱作出贡献。由于对称性，其余分块对应本征态的振子强度均为零，因此不会产生贡献。由此，体硅电子-空穴哈密顿量的维数缩小为原来的五分之一，使对角化步骤的速度提升 125 倍。对于体 MoS_2, , 速度提升甚至可达 216 倍。

我们还展示了如何准确处理 k 点处屏蔽库仑相互作用的散度 $=0$，包括由非对角介电张量描述的各向异性屏蔽情形。在本研究考察的系统中，块体 MoS_2 是具有这种非对角介电张量的材料示例。获得光学吸收光谱的一组本征解后，只需付出可忽略不计的额外计算量，即可确定电子能量损失谱对应的一组本征解。

由于电子-空穴哈密顿量规模庞大，对大型系统进行模拟或使用密集 k 点网格进行计算时，需要将矩阵分布到多个计算节点上。因此，我们开发了高效的并行算法：(1) 将哈密顿量矩阵元分布到各计算节点上——由于利用晶体对称性，其计算并非连续进行；(2) 将电子-空穴哈密顿量变换到对称适配基组中，同时将矩阵分布为块循环布局

分布到各进程上，以便使用 ScaLAPACK 或 ELPA 中的对角化例程。

通过利用晶体对称性加速 BSE 计算，使硅的计算能够在非常精细的 **k**点网格上收敛，网格大小为 $60\times60\times60$，乘积基组能带截断为 $n_{\mathrm{occ}}n_{\mathrm{unocc}} = 5.6$(见第 IV节)。所得光学吸收光谱与实验线形高度吻合，得到的激子束缚能为 22.5 毫电子伏特，比以往 BSE 研究更接近 14 毫电子伏特的实验值。氟化锂也获得了同样良好的一致性。计算 MoS_2 的光学吸收光谱时纳入了自旋–轨道耦合，因此在光谱起始处得到了特征性的双峰结构。计算得到的激子束缚能为 76 毫电子伏特，比此前 BSE 研究的结果显著更接近 $\sim$85 毫电子伏特的实验值。与以往的 BSE 研究相比。计算量最大的计算涉及氟化锂的电子-空穴哈密顿量，其维数接近两百万。

致谢

我们感谢 Dmitrii Nabok、Francesco Sottile 和 Mat- teo Gatti 进行富有成效的讨论。谨此致谢，感谢通过 Topomag 和 cjiff13 项目拨款提供 Forschungszentru m J[57] ulich 超级计算机 JURECA¨的计算时间。本研究得到欧洲卓越中心 MaX“超大规模计算下的材料设计”（资助编号 824143）的支持。

* c.friedrich@fz-juelich.de

[1] L. J. Sham 和 W. Kohn, 《物理评论》 139, A796 (1965)。[2] G. Onida、L. Reining、R. W. Godby、R. Del Sole 和 W. Andreoni, 《物理评论快报》75, 818 (1995)。[3] M. Rohlfing 和 S. G. Louie, 《物理评论快报》81, 2312 (1998)。[4] G. Onida、L. Reining 和 A. Rubio, 《现代物理评论》74, 601 (2002)。[5] J. Enkovaara、C. Rostgaard、J. J. Mortensen、J. Chen、M. Du lak、L. Ferrighi、J. Gavnholt、C. Glinsvad、V. Haikola、H. A. Hansen、H. H. Kristoffersen、M. Kuisma、A. H. Larsen、L. Lehtovaara、M. Ljung- berg、O. Lopez-Acevedo、P. G. Moses、J. Ojanen、T. Olsen、V. Petzold、N. A. Romero、J. Stausholm- Møller、M. Strange、G. A. Tritsaris、M. Vanin、M. Walter、B. Hammer、H. H¨akkinen、G. K. H. Madsen、R. M. Niem- inen、J. K. Nørskov、M. Puska、T. T. Rantala、J. Schiøtz、K. S. Thygesen 和 K. W. Jacobsen, 《凝聚态物理学杂志》22, 253202 (2010)。[6] A. Marini、C. Hogan、M. Gr¨uning 和 D. Varsano, 《计算机物理通讯》180, 1392 (2009)。[7] M. Giantomassi、M. Stankovski、R. Shaltaf、M. Gr¨uning、F. Bruneval、P. Rinke 和 G.-M. Rignanese, 《固体物理学与材料科学进展（B辑）》248, 275 (2011)。[8] M. Rohlfing 和 S. G. Louie, 《物理评论》B 62, 4927 (2000)。[9] C. Friedrich、A. Schindlmayr、S. Bl¨ugel 和 T. Kotani, 《物理评论》B 74, 045104 (2006)。[10] P. Puschnig 和 C. Ambrosch-Draxl, 《物理评论》B 66, 165105 2002( )。[11] R. Laskowski 和 N. E. Christensen, 《物理评论》B 74, 075203 2006( )。[12] C. Vorwerk、B. Aurich、C. Cocchi 和 C. Draxl, Electronic Structure 1, 037001 (2019)。[13] D. Pashov、S. Acharya、W. R. Lambrecht、J. Jackson、K. D. Belashchenko、A. Chantis、F. Jamet 和 M. van Schilfgaarde, 《计算机物理通讯》249, 107065 2020( )。[14] R. Zhou、Y. Yao、V. Blum、X. Ren 和 Y. Kanai, Journal of Chemical Theory and Computation 21, 291 (2025)。[15] T. Kotani 和 M. van Schilfgaarde, Solid State Communications 121, 461 (2002)。[16] C. Friedrich、S. Bl¨ugel 和 A. Schindlmayr, 《物理评论》B 81, 125102（2010）。[17] M. Betzinger、C. Friedrich、S. Bl¨ugel 和 A. G¨orling, 《物理评论》B 83, 045105（2011）。[18] M. Betzinger、C. Friedrich 和 S. Bl¨ugel, 《物理评论》B 81, 195117（2010）。[19] I. M. Alliati、D. Sangalli 和 M. Gr¨uning, 《化学前沿》9, 763946（2022）。[20] S. Bl¨ugel 和 G. Bihlmayer, “全势线性化缀加平面波方法”，载于 *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, 31, , NIC 丛书，第卷，由 J. Grotendorst、S. Bl¨ugel 和 D. Marx 编（约翰·冯·诺伊曼计算研究所，2006），第 85–122 页。[21] J. St¨ohler, *Implementation of the Bethe-Salpeter Equation for Absorption Spectroscopy within the FLAPW$_{Method}$*, 硕士论文，亚琛工业大学（2021），硕士论文，亚琛工业大学，2021。[22] S. L. Adler, 《物理评论》126, 413（1962）。[23] N. Wiser, 《物理评论》129, 62（1963）。[24] O. K. Andersen, 《物理评论》B 12, 3060（1975）。[25] D. D. Koelling 和 G. O. Arbman, 《物理学杂志F：金属物理》5, 2041（1975）。[26] E. Wimmer、H. Krakauer、M. Weinert 和 A. J. Free- man, 《物理评论》 B 24, 864 （1981）。[27] D. Singh, 《物理评论》B 43, 6388（1991）。[28] C. Friedrich、A. Schindlmayr 和 S. Bl¨ugel, 《计算机物理通讯》180, 347（2009）。[29] C. Friedrich、S. Bl¨ugel 和 A. Schindlmayr, 《物理评论》B 104, 039901（2021）。[30] S. Massidda、M. Posternak 和 A. Baldereschi, 《物理评论》B 48, 5058（1993）。[31] 准确地说，存在关系 $|S| = \sum_\mu d_\mu^2$，其中 $|S|$ 为对称操作的数量，d_μ 为第 μ个不可约表示的维数（1、2 或 3）。求和遍历所有不可约表示。[32] 我们对基变换的判据是 Γ的块对角性。这仍允许任意两个矩阵表示（例如 Γ_m 和 $\Gamma_{m'}$）在形式上不同但等价；也就是说，存在一个酉矩阵 U，使得对于所有 s，$\Gamma_m(s) = U^{-1}\Gamma_{m'}(s)U$。换言之，它们属于同一个等价类。因此，可以直接将 U 纳入基变换，以

使 Γ_m 和 $\Gamma_{m'}$ 相同。[33] M. I. Aroyo、A. Kirov、C. Capillas、J. M. Perez-Mato 和 H. Wondratschek，《晶体学报 A辑：晶体学基础》62 Pt 2，115（2006）。[34] 国际晶体学联合会，*International Tables for Crystallography Volume A: Space Group Symmetry* 5 第版，由 T. Hahn 编（克吕维尔学术出版社，多德雷赫特、波士顿、伦敦，2002）。[35] P. H. Hahn、K. Seino、W. G. Schmidt、J. Furthm¨uller 和 F. Bechstedt，《固体物理学（b辑）》242，2720（2005）。[36] M. Gr¨uning、A. Marini 和 X. Gonze，《计算材料科学》50，2148（2011）。[37] S. Rost、S. Bl¨ugel 和 C. Friedrich，《物理评论》B（）。[38] J. Choi、J. Demmel、I. Dhillon、J. Dongarra、S. Ostrou- chov、A. Petitet、K. Stanley、D. Walker 和 R. C. Whaley，载于 *Applied Parallel Computing Computations inPhysics, Chemistry and Engineering Science*，由 J. Dongarra、K. Madsen 和 J. Wa´sniewski 编（施普林格柏林海德堡，柏林、海德堡，1996），第 95–106 页。[39] T. Auckenthaler、V. Blum、H.-J. Bungartz、T. Huckle、R. Johanni、L. Kr¨amer、B. Lang、H. Lederer 和 P. Willems，《并行计算》37，783（2011），第六届并行矩阵算法与应用国际研讨会（PMAA'10）。[40] A. Marek、V. Blum、R. Johanni、V. Havu、B. Lang、T. Auckenthaler、A. Heinecke、H.-J. Bungartz 和 H. Lederer，《凝聚态物理学杂志》26，213201（2014）。[41] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论》。

107, 085132 2023

《物理评论快报》77, 3865 (1996). [42] H. R. Philipp and E. A. Taft，《物理评论》120, 37 (1960). [43] M. A. Green，《AIP进展》3, 112104 (2013). [44] J. Sun, J. Yang, and C. A. Ullrich，《物理评论》研究 2, 013091 2020( ). [45] A. M. Alvertis, A. Champagne, M. Del Ben, F. H. da Jornada, D. Y. Qiu, M. R. Filip, and J. B. Neaton，《物理评论》B 108, 235117 (2023). [46] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona，《物理评论》B 36, 4821 (1987). [47] M. Piacentini，《固体通信》17, 697 (1975). [48] M. Piacentini, D. W. Lynch, and C. G. Olson，《物理评论》B 13, 5530 (1976). [49] N.-P. Wang, M. Rohlfing, P. Kr¨uger, and J. Pollmann，《物理评论》B 67, 115111 (2003). [50] T. Deilmann，《物理评论》B 98, 165105 (2018). [51] D. M. Roessler and W. C. Walker, J. Opt. Soc. Am. 57, 835 1967( ). [52] A. R. Beal, J. C. Knights, and W. Y. Liang，《物理学杂志 C：固体物理》5, 3540 (1972). [53] E. Fortin and F. Raga，《物理评论》B 11, 905 (1975). [54] N. Saigal, V. Sugunakar, and S. Ghosh，《应用物理快报》108, 132105 (2016). [55] H.-P. Komsa and A. V. Krasheninnikov，《物理评论》B 86, 241201 (2012). [56] A. R. Beal and H. P. Hughes，《物理学杂志C：固体物理》12, 881 (1979).[57] J¨ulich 超级计算中心，大规模研究设施杂志 7 (2021), 10.17815/jlsrf-7-182.