

学士学位论文

密度泛函理论结合动力学平均场在强关联材料计算中的应用

作者姓名:_	张本源	
指导教师:_	杨义峰研究员中国科学院物理研究所	
 学位类别:	理学学士	
专 业:_	物理专业	
学院 (系):_	——————————————————————————————————————	

2019年6月

Density Functional Theory plus Dynamic Mean Field Theory for Strongly Correlated Material Calculation

A thesis submitted to the University of Chinese Academy of Sciences in partial fulfillment of the requirement for the degree of Bachelor of Natural Science in Physics

By

Zhang Benyuan

Supervisor: Professor Yang Yifeng

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences

June, 2014

中国科学院大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知,除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何 其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出 贡献的其他个人和集体,均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本 声明的法律结果由本人承担。

作者签名:

日 期:

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关保存和使用学位论文的规定, 即中国科学院大学有权保留送交学位论文的副本,允许该论文被查阅,可以按照 学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容,可以 采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名:导师签名:日期:日日期:

摘要

在强关联电子系统中,电子间的库伦相互作用较大,主导了材料电子结构与物理性质,导致传统的能带理论失效。动力学平均场方法自 1992 年创立起迅速发展,为强关联电子领域重要的研究方法。

人们在过渡金属氧化物中发现了受压力、温度、以及掺杂调控的"绝缘体-金属"相变现象。对于 NiO 这一材料的绝缘性来源有材料磁性结构、Ni 原子与 O 原子的杂化、电子强关联效应等说法;本论文验证了其为一 Mott 绝缘体。SrVO₃ 的能带重整化系数由密度泛函理论的计算结果与理论结果差异较大;本论文使 用 DMFT 的方法进行计算,与理论符合更好。

本论文应用的 DFT + Embedded DMFT Functional 的方法,相比于普遍使用 的 DFT + DMFT 方法,对近核的态计算更准确,运算量更低,结果波函数对称 性更高。将实际材料的 DFT 计算与 Embedded DMFT 强关联计算相结合,研究 了 NiO 和 SrVO₃ 两种材料的电子结构与能带特征,并解释电子之间的强关联作 用在其中的作用。

关键词:密度泛函理论,动力学平均场,强关联材料计算

Abstract

For strongly correlated material, the coulomb interaction between electrons is rather large, which dominates the electronic structure and physical properties of the material. This leads to the traditional energy band theory failing to explain their properties. Since its establishment in 1992, the dynamic mean field method has developed rapidly and become an important research method in the field of strongly correlated materials.

"Insulator - metal" phase transition controlled by pressure, temperature and doping has been found in transition metal oxides. To explain the insulativity of NiO, there are hypothesis on the magnetic structure of the material, the hybridization between Ni and O atoms, and the strong correlation effect. This paper verifies that NiO is a Mott insulator. The band renormalization coefficient of $SrVO_3$ calculated from density functional theory is different from the theoretical result. In this paper, we used DMFT, which result is in better agreement with theory.

In this paper, we used DFT + Embedded DMFT Functional, which compared with the commonly used DFT + DMFT method, has more accurate calculation of near-core state, lower operand, and wave function with higher symmetry. By combining the DFT calculation with Embedded DMFT, the electronic structure and energy band character-istics of NiO and SrVO₃ materials are studied, and the role of the strong correlation between electrons is explained.

Keywords: Density Functional Theory, Dynamic Mean Field Theory, Strongly Correlated Material Calculation

第	1章	绪论		1
	1.1	实验背	·景	1
	1.2	方法处	理	1
第	2章	理论	:部分	5
	2.1	DFT 算	【法 ·····	5
	2.2	模型 H	lamilton 量 ·····	6
		2.2.1	Hubbard 模型 ······	7
		2.2.2	单杂质 Anderson 模型 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8
	2.3	DMFT	框架	8
	2.4	DFT 특	5 DMFT 结合	10
	2.5	CTQM	C	10
		2.5.1	配分函数的展开 ·····	11
		2.5.2	段表示算法 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	13
第3章 材料计算				
第	3章	材料	·计算 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	17
第	3章 3.1	材料 NiO 材	·计算······	17 17
第	3章 3.1	材料 NiO材 3.1.1	·计算 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	17 17 17
第	3章 3.1	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2	·计算 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	17 17 17 17
第	3 章 3.1	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2 3.1.3	·计算 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	17 17 17 17 17
第	3章 3.1 3.2	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃	 け算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17 17 17 17 17 18 22
第	3章 3.1 3.2	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃ 3.2.1	 计算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	17 17 17 17 18 22 22
第	3 章 3.1 3.2	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃ 3.2.1 3.2.2	计算 *** 材料性质 *** 材料性质 *** 数值计算结果与分析 *** 材料 *** 材料性质 *** 研究背景 *** 材料性质 *** 研究背景 ***	17 17 17 17 18 22 22 22
第	3 章 3.1 3.2	材料 NiO材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃ 3.2.1 3.2.2 3.2.3	计算 *** 材料性质 *** 研究背景 *** 数值计算结果与分析 *** 材料 *** 材料性质 *** 研究背景 *** 域值计算结果与分析 *** 材料性质 *** 研究背景 *** 数值计算结果与分析 ***	17 17 17 17 18 22 22 22 22
第	3章 3.1 3.2 4章	材料 NiO 材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃ 3.2.1 3.2.2 3.2.3 总结	计算	17 17 17 18 22 22 22 22 22 22
第 第 参	3章 3.1 3.2 4章 文	材料 NiO 材 3.1.1 3.1.2 3.1.3 SrVO ₃ 3.2.1 3.2.2 3.2.3 总结 献	计算 ************************************	 17 17 17 17 18 22 23 24 25 26 27 29

图形列表

2.1	DMFT 算法框架	9
2.2	段表示图例	14
3.1	反铁磁性时 NiO 的晶胞 [32]	17
3.3	使用 LDA 方法计算得到的,反铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的 Ni 原子格点上的态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图;右图	
	为自旋向下电子的态密度图	19
3.4	使用 LDA 方法计算得到的,反铁磁性时 NiO 的 d 轨道电子填布状	
	态	19
3.6	使用 LDA+U 方法计算得到的, 反铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的	
	Ni 原子格点上的态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图;右	
	图为自旋向下电子的态密度图 ······	20
3.7	使用 LDA+U 方法计算得到的, 铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的 Ni	
	原子格点上的态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图;右图	
	为目旋向下电子的念密度图 ····································	21
3.8	使用 DFT+DMFT 方法计算得到的,600K 顺磁性时 NiO 的态密度	
	图像	21
3.9	SrVO ₃ 的晶胞结构	22
3.10	使用 LDA 方法计算得到的,铁磁性时 $SrVO_3$ 电子的能带图像 …	23
3.11	使用 LDA+U 方法计算得到的, 铁磁性时 $SrVO_3$ 电子的能带图像·	23
3.12	使用 LDA 方法计算得到的,顺磁性时 $SrVO_3$ 电子的能带图像	24
3.13	使用 LDA+U 方法计算得到的,顺磁性时 $SrVO_3$ 电子的能带图像	24
3.14	使用 DFT+DMFT 方法计算得到的, 50K 下顺磁性时 SrVO3 电子的	
	能带图像	25

第1章 绪论

1.1 实验背景

上世纪六十年代起,人们发现过渡金属以及镧、锕系元素的化合物呈现了许 多新奇的物理性质:

STEGLICH F. 等人发现稀土元素化合物体 *CeCu₂Si₂* 的静态自旋磁化率和低 温电子比热系数极大,不能由常规 BCS 理论较好地描述 [1],且其电子的有效质 量为自由电子质量的上百倍,由于这一性质,这一类材料之后被称为重费米子材料。之后人们又发现了更多的重费米子材料,包括 *UPt₃*[2] 和 *UNi₂Al₃*[3] 等。

人们发现发现锰氧化物如 LaMnO₃ 和 Tl₂Mn₂O₇ 展现出巨磁阻效应,即在 中等强度的磁场中,系统电子结构会由绝缘态转变为金属态。[4]

1986年, J. G. Bednorz 和 K. A. Miiller 发现了陶瓷铜氧化物材料 *Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)}* 在 30K 附近出现超导转变 [5]。之后更多、超导转变温度更高的化合物被发现, 比如 Schilling 等人于 1993 年发现的超导转变温度为 133K 的汞基超导体 [6]。

1.2 方法处理

人们进一步研究发现,以上材料的特殊物性是由于其具有未填满的 d、f 轨 道电子导致的。这些局域电子之间,以及和巡游电子之间存在很强的库仑相互作 用,以至于和电子与晶格相互作用、电子动能大小相近,导致传统理论的单电子 近似与微扰方法失效。

对于高温超导导体的性质不能由经典的 BCS 理论 [7] 解释。这是因为 BCS 理论建立在近自由电子的假设上的,即假设电子—声子作用比较弱,对于上述实验中的 *CeCu₂Si₂* 等电子-电子相互关联效应强的材料失效。为了考虑电子间的库 仑相互作用,人们建立了共振价键理论 [8]、自旋与电荷分离理论 [9] 等。

为了解释过渡金属氧化物如 NiO、CoO 等的绝缘性, Mott 提出了"Mott 绝缘体"的概念 [10]。Mott 绝缘体分为两类: 以铜氧化物为例的电荷转移型, 和 Mott-Hubbard 型 [11]。后来人们发展了 Hubbard 模型 [12] 和引入了二阶微扰项 的 t-j 模型 [13],用于描述 Mott 绝缘体材料。如今描述强关联电子体系的常用的 模型哈密顿量还有: s-d 交换模型、单杂质 Anderson 模型和周期性 Anderson 模 型。对模型的详细介绍见2.2

除了上文所述的模型哈密顿量的研究方法、人们还应用了更能揭示材料的 物理本质的第一性原理计算进行研究。第一性原理为从原子核、电子相互作用的 量子力学基本原理出发,经过一些近似后直接求解薛定谔方程的算法。这种算 法只输入原子序数、原子位置等基本参量,而不输入其它实验测量值与半经验参 量[14]。为了简化计算,我们需要进行一系列的近似,其中就有建立在波恩海默 近似上的密度泛函近似计算方法 (DFT)。其假设原子核固定,电子以相对质量 在晶格中运动; 电子电荷密度可以完全描述观测的物理量。DFT 方法对主族金 属单质如铝这类电子间相互作用的体系得到了与实验符合极好的结果。对化合 物的计算 Ven 等人用 DFT 方法计算了 Li-掺杂化合物材料的插入势, 预测了新的 相的产生 [15], 但 DFT 算法计算得到的过渡金属氧化物插入势要低于实验测量 值。人们在 DFT 的基础上加入了关联项 U, 更好地考虑了电子间的库仑相互作 用。Zhou F 等人比较了 DFT 与 DFT+U 的方法,认为这是由于没有考虑电子电 子强相互作用导致的,并计算了 $Li_x M_2 O_4$ 等过渡金属氧化物的插入势 (insertion potential),更好地符合了实验结果,说明了之前计算结果的不准确是由于没有考 虑强关联作用造成的 [16]。密度泛函理论不仅应用于晶体材料电子结构的计算, 也在计算化学中得到了广泛的应用。纪云等人使用密度泛函理论对卟啉及其衍 生物进行了计算,优化了其分子构型,确定了分子的反应活性中心[17]。

在使用 DFT 理论进行计算时,需要对哈密顿量采取进一步近似。较常用的 近似,局域密度近似 (LDA 和 LSDA) [18] 在电荷密度随空间波动较大的体系下 不够准确;于是人们在 LDA 基础上考虑临近区域的电子密度,得到了广义密度 近似 (GGA),[19] 等人使用 GGA 近似计算了 YBa₂Fe₃O₈ 材料的基态磁性为反 铁磁,且为一"电荷转移绝缘体",与实验相符。之后人们构造了更加精确的近 似方法元广义梯度近似 (meta-GGA) 和杂化泛函 (HYF) [20]。

然而,密度泛函理论计算 (DFT)的假设中,单电子近似对基础的在电子-电子相互作用比较强的体系下不再适用,局域密度近似对电荷密度在空间中波动较大的体系不适用。比如 DFT 计算无法得出硫化钚在费米面附近的能隙,Suzuki等人通过 LDA+DMFT 算法,发现考虑电子间相互作用后钚的 5-f 电子轨道与导带轨道的杂化作用增强,导致了能隙的产生 [21]。Georges 等人将 Hubbard 模型映射到单杂质 Anderson 模型,建立了动力学平均场方法 [22]。Anderson 模型的格林函数可以精确求解,DMFT 将其与实际材料的晶格模型对应,更加确切地反映了材料的电子结构。Ishida 用 DMFT 计算了 SrVO₃ 晶体的 SrO 截面和 VO2 截面的电子结构,得到了其表面的电子关联效应要大于内部的结论,与实验一致

[23]。之后,将DMFT方法与DFT算法得到的实际晶格模型结合的DFT+DMFT 方法被发展出来,其中DFT+EmbeddedDMFT方法将DMFT与DFT算法相结 合,并使用了APW+lo作为基矢,近核的态计算更准确;选取了中心在原子核, 具有中心对称性的投影方法链接坐标空间与倒空间,使得运算量更低、结果对称 性更好。Kristjan Haule等人为了验证这一方法,对CeIrIn₅、CeCoIn₅和CeRhIn₅ 三个材料进行了计算,得到在CeRhIn5中Ce的4f电子局域性最强,且得到了 DFT方法没有得到的CeRhIn5的Neel转变温度为3k[24]。

DMFT 算法中求解单杂质 Anderson 模型的局域格林函数时我们需要用到杂 质模型求解器。Hirsch 等人于 1986 年提出了量子蒙特卡洛方法 [25],又由 Jarrell 等人引入到了动力学平均场的计算的领域中。Hirsch-Fye 方法将虚时 $\tau \in (0,\beta)$ N 等分,但在低温强关联的情况下,格林函数的斜率在端点 0 和 β 处很大,而中间 很小。这就导致在端点附近需要更多的虚时点进行描述,使算法在温度依赖的物 理量计算上适用性较差。而连续时间的蒙特卡洛方法对图形展开项进行取样,从 而避免了对时间的分立化。其中 Handscomb 方法对配分函数指数项中的 β H 进 行展开,但会导致负符号的数学问题无法解决 [26]。人们后来发现,在杂质模型 中,负符号问题的影响可以得到改善,其中包括本文使用的基于段表示算法的强 耦合展开杂质求解器 (CTQMC) [27]。这一方法的微扰展开收敛速度随 U 增大 而加快,且可以考虑不同温度下材料的性质。

本论文使用 DFT + Embedded DMFT 方法,对 NiO 与 SrVO₃ 材料的电子结构进行了计算,并将分析得到的结果与实验进行了比较。本论文的主要内容为:

第二章介绍了密度泛函理论与动力学平均场理论的相关公式推导,并简要 说明了动力学平均场理论的计算流程。

第三章对 NiO 与 SrVO₃ 材料进行了计算,并分析计算结果,与实验和前人的结果进行了比较。

第四章是对全文进行了总结,以及对之后研究内容的展望。

第2章 理论部分

2.1 DFT 算法

下面介绍本文使用的密度泛函理论 (DFT) 计算方法的原理与具体算法。 准确的多电子体系哈密顿量可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} +$$

其中前两项分别为原子核动能和电子动能,后三项分别为电子原子核之间的库 伦相互作用势能,电子-电子间库仑相互作用势能,和原子核之间的相互作用势 能。*M_im_i*分别为原子核和电子质量,*R_ir_i*分别为原子核和电子坐标。在此哈密 顿量的基础上,我们做如下近似:

• Born-Oppenheimer 近似:因为原子核质量远大于电子质量,近似认为原 子核固定,电子取相对质量,多电子体系在原子核形成的势场中运动。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \tag{2.2}$$

其中 T 为电子的总动能; V 为电子间相互作用能; V_ext 为电子与晶格的库仑相 互作用势能。

• Hohenberg-Kohn 定理:相互作用电子系统的物理量可以看作是电荷密 ρ(r)的一个泛函,即

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \tag{2.3}$$

• **单电子近似**: 将多电子体系的运动, 近似看为一个单电子在晶格和其它电子形成的等效势场中的运动。

在以上三个近似下,我们将薛定谔方程中的哈密顿量写作

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}$$
(2.4)

其中 \hat{T}_0 描述自由电子动能, \hat{V}_{ext} 描述单电子在晶格原子核形成的势场中的库伦势能, \hat{V}_H 为电子相互作用的近似势场, \hat{V}_{xc} 为交换-关联作用项,为了修正由于电子的可交换性,以及由于电子之间存在相互作用导致的前面的哈密顿量的不准确。我们从而得到 Kohn-Sham 方程:

$$\begin{cases} \left[-\nabla^2 - \sum_{I} \frac{2Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + 2\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\mathbf{xc}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \end{cases}$$
(2.5)

其中 ϕ_i 是 ρ 的一组展开基,称为"准粒子波函数",不是单电子波函数。 ϕ_i 满足上式的薛定谔方程。由于薛定谔方程中 \hat{V}_H 和 \hat{V}_{xc} 项,即 $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}$,与电荷密度 ρ 有关,所以在计算能量本征值与准粒子波函数时我们采用自洽迭代的方法。

我们先输入一个函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 作为试探电荷密度函数,计算出 \hat{V}_H 和 \hat{V}_{xc} 项,带入薛定谔方程,可以解出一组能量本征态 ϕ_i ,通过这些本征态构建新的电荷密度函数 $\rho_1(\mathbf{r})$ 。用新的电荷密度函数重新计算 \hat{V}_H 和 \hat{V}_{xc} 项,重复以上步骤,直到 $\forall \mathbf{r}, \rho_n(\mathbf{r}) - \rho_{n-1}(\mathbf{r})$ 足够小。此时自洽解出的准粒子波函数、电荷密度、能量本征值为近似的薛定谔方程2.5的解。

哈密顿量2.4前三项均已有确切的表达式,对于第四项 Ŷ_{xc} 需要进行近似。目前常用的近似方法有:

・局与密度近似 (LDA、LSDA):

$$E_{\rm xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\rm xc}(\rho) d\mathbf{r}$$
(2.6)

其中 $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ 为对于每一点 r, 假设其位置的电子处于该点电荷密度 ($\rho(r)$) 的均 匀电子气中,求得的交换-关联能量密度。LSDA 方法加入了自旋,交换-关联项 写作:

$$E_{\rm xc}\left[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\rm xc}\left(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right)d\mathbf{r}$$
(2.7)

• (LDA+U): 在局与密度近似的基础上,加入了同一格点同一轨道上的两 个自旋相反的 d 电子之间的库仑相互作用项 Σ_i Un_i↑n_i」

• 广义梯度近似 (GGA): 在局与密度近似的基础上考虑了临近区域的电子 密度,

$$E_{\rm xc}[\rho,\nabla\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\rm xc}(\rho,\nabla\rho)d\mathbf{r}$$
(2.8)

• **杂化泛函 (HYF)**:关联项 *E_c*仍旧沿用广义梯度近似 GGA 中的表达式; 而交换部分 *E_x* 为多体理论推导出的严格交换项。

本文 DFT 理论计算使用了以上近似中 LDA 与 LDA+U 两种方法。

2.2 模型 Hamilton 量

对于一个多电子体系模型,我们将电子的总能量分为动能部分和势能部分, 即将哈密顿算符写作

$$\hat{H} = \int d^3x \hat{\psi}^{\dagger}(x) T(x) \hat{\psi}(x) + 1/2 \int d^3x d^3x' \hat{\psi}^{\dagger}(x) \hat{\psi}^{\dagger}(x') V(x,x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) \quad (2.9)$$

其中

$$\hat{\psi}(x) = \sum_{k} \psi_k(x) c_k \tag{2.10}$$

$$\hat{\psi}^{\dagger}(x) = \sum_{k} \psi_{k}^{*}(x) c_{k}^{\dagger}$$
(2.11)

 c_{k}^{\dagger} 为电子的产生算符, c_{k} 为湮灭算符

2.2.1 Hubbard 模型

$$H = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_{i} n_{i\uparrow} n_{i4}$$
(2.12)

其中 i 和 j 为晶格的格点指标, σ 为电子自旋指标, c[†] 与 c 分别为电子的产生与 湮灭算符, n 为电子占据数算符, *t_ij* 为跃迁矩阵元, U 为 Coulomb 相互作用参 数。上式第一项为跃迁项,又称为动能项,主要描述在最近邻的格点之间的跃 迁。上式右端第二项为势能项,计算同在第 i 个格点上的具有相反自旋的电子之 间的相互作用。

当 U 较小时,为弱耦合,可以不考虑电子之间库仑相互作用,只有电子在 各点之间的自由跃迁项,相当于标准的巡游磁性模型。

当 U 较大时,为强耦合,可近似为 t-J 模型2.13

$$H = t \sum_{ij,\sigma} \tilde{c}^{\dagger}_{i\sigma} \tilde{c}_{j\sigma} + J \sum_{ij} S^e_i S^e_j$$
(2.13)

其中自旋算符

$$S_i^e = \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} s_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}$$
(2.14)

Hubbard 模型的格林函数 格林函数定义式为2.15

$$g_{12}(\tau - \tau') := -\langle T_{\tau} f_1(\tau) f_2^{\dagger}(\tau') \rangle = -\theta (\tau - \tau') \langle f_1(\tau) f_2^{\dagger}(\tau') \rangle + \theta (\tau' - \tau) \langle f_2^{\dagger}(\tau') f_1(\tau) \rangle$$

$$(2.15)$$

其中 f1 和 f2 为费米子算符, θ 为函数

$$\theta(\tau - \tau') = \begin{cases} 1 & \text{if } \tau > \tau' \\ 0 & \text{if } \tau < \tau' \end{cases}$$
(2.16)

Hubbard 模型的格林函数形式如式2.17

$$G_{lat}(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega + \mu - \epsilon(k) - \Sigma(k, i\omega)}$$
(2.17)

当体系足够大,配分数趋近于无穷大时,局域格林函数可以写为2.18[28]

$$G_{lat,ii}(i\omega) = \sum_{k} \frac{1}{i\omega + \mu - \epsilon_k - \Sigma(i\omega)}$$
(2.18)

2.2.2 单杂质 Anderson 模型

单杂质 Anderson 模型考虑在自由电子气体背景中的一个杂质格点,将电子 分为传导电子 (如外层 s 电子)和局域电子 (内层电子、d、f 电子)。传导电子 可以在格点之间跃迁,但不考虑其之间的库仑相互作用;局域电子只处于杂质格 点上,与格点上相反自旋的局域电子存在库仑相互作用;局域电子与巡游电子之 间存在交换作用。单杂质 Anderson 模型哈密顿量可以写作2.19

$$H_{imp} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} (V_i c^{\dagger} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow})$$
(2.19)

其中等式右边第一项表示巡游电子 (c电子) 动能, $i \neq j$ 时表示自旋为 σ 的电子从序号为 j 的格点跃迁到序号为 i 的格点上所具有的动能, i=j 时表示自旋为 σ 的电子处于 i 格点的轨道上所具有的轨道动能。

第二项为杂化项,及局域电子 (d 电子) 与巡游电子交换项,从表达式直观来看, 表示有自旋为 σ 的电子从序号为 j 的格点跃迁到杂质的格点上,同时另一自旋 为 σ 的电子从杂质的格点跃迁到序号为 j 的格点上的项。

第三项为d电子在杂质格点处的动能项。

第四项表示同在杂质格点的自旋相反的两个局域电子之间的库仑相互作用。

单杂质 Anderson 模型的格林函数 由格林函数定义2.15可将单杂质 Anderson 模型的格林函数写作

$$\begin{cases} g_{dd}(i\omega_n) = \left[i\omega_n - \epsilon_d + \mu - \sum_k \frac{|V(k)|^2}{i\omega_n - \epsilon_k + \mu} - \sum_{dd}(i\omega)\right]^{-1} \\ G_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \epsilon(k) \end{cases}$$
(2.20)

其中第一个式子为杂质格点上 d 电子-d 电子格林函数, 第二个式子为 c 电子-c 电子, 即无相互作用电子的格林函数。

2.3 DMFT 框架

欲通过可以求解的单杂质 Anderson 模型 (Anderson impurity model) 近似计算 晶体精确的晶格模型 (lattice model)。在配分数趋于无穷时,我们可以将杂质模 型的自能 Σ 和格林函数 G 与晶格模型对应 [28]。对应公式2.17和2.20,即用杂质



图 2.1 DMFT 算法框架

模型的杂化项 δ 和 ϵ_d 拟合由 WIEN2k 通过第一性原理计算出的色散关系 ϵ_d ,从 而将两者的格林函数形式对应起来。

具体算法过程为:

•给出任意尝试函数 $G_{0,imp}$ 作为无相互作用 Σ 量的格林函数

•应用量子蒙特卡洛杂质求解器算法 (CTQMC) 得到计算相互作用的格林 函数

$$G_{imp}\left(\tau - \tau'\right) = \left\langle \mathcal{T}d(\tau)d^{\dagger}\left(\tau'\right)\right\rangle_{s_{imp}}$$
(2.21)

•通过 G_{imp} 和 $G_{0,imp}$ 两者倒数相减得到单杂质 Anderson 模型中的相互作用 量 Σ_{imp}

• 将单杂质 Anderson 模型中的相互作用量 Σ_{imp} 赋值给晶体模型中的相互作用量 $\Sigma_{lattice}$

• 在晶体模型中通过相互作用量 Σ_{lattice} 解出格林函数

$$G_{lat,ii}(i\omega) = \sum_{k} \frac{1}{i\omega + \mu - \epsilon_k - \Sigma(i\omega)}$$
(2.22)

• 再由自能函数定义式2.23

$$\Sigma(i\omega) = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega) - \mathcal{G}^{-1}(i\omega)$$
(2.23)

解得晶格模型下的无相互作用的格林函数 G_{0,lat} 对应回杂质模型,进行迭代,直至收敛。

2.4 DFT 与 DMFT 结合

我们通过局域的虚时格林函数与自能函数的形式将两个算法连接起来。我 们先通过 DFT 算法2.1计算得到单电子近似,即不考虑电子间相互作用的电子波 函数、能量本征值、以及电荷密度函数;再通过 DMFT 算法2.3得到自能函数和 局域格林函数,再输入回 DFT 算法迭代以上步骤至收敛。

为了更准确地计算芯态电子的态密度,我们将内层电子与价态电子分开计算,再相加得到总的电荷密度函数。我们选取展开基2.24,其在离原子核较近处 电子轨道性强,取球谐函数进行展开;离原子核较远处电子巡游性较强,取平面 波函数进行展开。

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\nu}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r}\in I\\ \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}\left(r', E_{1,\ell}^{\alpha}\right) Y_{m}^{\ell}\left(\hat{r}'\right) & \vec{r}\in S_{\alpha} \end{cases}$$
(2.24)

因为 DFT 循环的运算速度要快于 DMFT 循环,故我们设定每做三次上述 DFT 循环,进行一次 DMFT 循环。在将 DFT 的能量本征值 *ε*_{DFT}(**k**) 结果交给 DMFT 时我们进行计算

$$G_{\sigma l,\sigma'm}(i\omega) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{i\omega - \varepsilon_{DFT}(\mathbf{k}) + \mu - \Sigma(\omega)} \right)$$
(2.25)

从而得到用于 DMFT 计算的格林函数。其中 $i\omega$ 为自变量, $\varepsilon_{DFT}(\mathbf{k})$ 为 DFT 的输出结果, μ 为化学势, $\Sigma(\omega)$) 为上一轮 DMFT 循环得到的自能函数 (若是第一次进行 DMFT 循环,则为输入的试探自能函数)。

完成 DMFT 循环后,通过局域格林函数得到考虑了自能的波函数与能量本征值,将它们输入 DFT 循环,如上使用两个循环反复迭代至收敛。

2.5 CTQMC

在上述 DMFT 算法中,我们需要求出单杂质 Anderson 模型中的 d 电子-d 电子格林函数

$$G_{dd}(\tau - \tau') = \langle \mathcal{T} d_{\sigma}(\tau) d_{\sigma}^{\dagger}(\tau') \rangle_{s_{imp}}$$

才能求出杂质模型中的自能函数 Σ_{imp} 下面介绍本文计算使用的杂质模型求解器 所用到的 CTQMC 算法。

2.5.1 配分函数的展开

我们对单杂质 Anderson 模型的哈密顿量进行分解。单杂质 Anderson 模型哈 密顿量为

$$H = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \epsilon_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d + U \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \sum_{ij,\sigma} (V_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + V_{ij}^* c_{i\sigma} d_{j\sigma}^{\dagger}) \quad (2.26)$$

我们将巡游电子 c 电子的能量项,即上式的第 1 项定义为 H_{bath},它描述了无相 互作用的巡游电子的动能,即无相互作用粒子的哈密顿量;将局域电子 d 电子能 量项,即上式的第 2、3 项定义为局域哈密顿量 H_{loc},它描述了 d 电子-d 电子之 间的库仑相互作用与 d 电子的轨道动能;并为了方便,将以上 H_{bath} + H_{loc} 统称 为 H₁。将第四项,d 电子与 c 电子的交换项定义为杂化项 H_{hyb},由于 H_{hyb} 为两 个互为埃尔米特共轭的算符之和,故分别定义

$$\tilde{H}_{hyb} = \sum_{ij\sigma} V_{ij} c^{\dagger}_{i\sigma} d_{j\sigma}$$
(2.27)

$$\tilde{H}_{hyb}^{\dagger} = \sum_{ij\sigma} V_{ij}^* d_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$$
(2.28)

配分函数

$$\mathcal{Z} := \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H} \right]$$

$$= \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_1} e^{\beta H_1} e^{-\beta H} \right]$$
(2.29)

在相互作用表象和薛定谔表象的表象变换公式为:

$$O(T)_{int} = e^{\tau H_0} O_s^i e^{-\tau H_0}$$
(2.30)

其中算符 H₀为无相互作用下的哈密顿量,在杂质模型中相当于 c 电子的哈密顿 量 H_{bath}; O_{int}为相互作用表象下的算符,在单杂质 Anderson 模型中可替换为 c、 d 电子的产生湮灭算符, H、H_{hyb}等哈密顿量及其分解式的算符; O_s为对应算符 在薛定谔表象下的形式,薛定谔表象下算符不含时。

将 (2.29) 换成相互作用表象,由于 H₁的两个部分,H_{bath}与自己对易,H_{loc} 由 d 电子的产生压灭算符构成,而 c 电子和 d 电子的产生湮灭算符作用于不同态 子空间上,所以对易。所以可以将指数上 βH₁的部分提出来。

对 e^{βH1}e^{-βH} 的指数项做算符的泰勒展开可以得到

$$e^{\beta H_1} e^{-\beta H} = \hat{\mathcal{T}} e^{-\int_0^\beta d\tau H_2(\tau)}$$
(2.31)

再将 H₂ 视作微扰对 Z 展开, 可得

$$\mathcal{Z} = \sum_{k} \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{1} \dots \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{k} \frac{(-1)^{k}}{k!} \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_{1}} \mathcal{T} H_{2}\left(\tau_{k}\right) H_{2}\left(\tau_{k-1}\right) \dots H_{2}\left(\tau_{1}\right) \right] \quad (2.32)$$

因为求矩阵的迹这一操作相当于求

$$\operatorname{Tr}(O) = \sum_{n} \langle n | \hat{O} | n \rangle$$
 (2.33)

由于基矢 $|n\rangle$ 互相正交,所以需要 Tr 内的 c 电子的产生算符和湮灭算符数 量相等,d 电子的产生算符和湮灭算符数量相等,即 \tilde{H}_{hyb} 和 $\tilde{H}_{hyb}^{\dagger}$ 的个数相等。 其余项对 Tr 没有贡献。于是有

$$\mathcal{Z} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{1} \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{k} \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{1}' \dots \int_{\tau_{k'-1}}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{k}' \operatorname{Tr}[e^{-\beta H_{1}} \mathcal{T}\tilde{H}_{hyb}(\tau_{k}) \tilde{H}_{hyb}^{\dagger}(\tau_{k}') \dots \\ \tilde{H}_{hyb}(\tau_{1}) \tilde{H}_{hyb}^{\dagger}(\tau_{1}')]$$
(2.34)

再代入2.27, c、d 电子产生湮灭算符作用于不同态子空间上, 互相对易, 将 c、d 电子算符分离可得

$$\mathcal{Z} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{1} \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{k} \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{1}' \dots \int_{\tau_{k'-1}}^{\beta} \mathrm{d}\tau_{k}' \sum_{\substack{i_{1}\dots i_{k}, i_{1}'\dots i_{k}'\\ j_{1}\dots j_{k}, j_{1}'\dots j_{k}'}} V_{i_{1}j_{1}} V_{i_{1}'j_{1}'}^{*} \dots V_{i_{k}j_{k}} V_{i_{k}'j_{k}'}^{*}} \\ \operatorname{Tr}_{d} \left[e^{-\beta H_{\operatorname{loc}}} \mathcal{T} d_{j_{k}}(\tau_{k}) d_{j_{k}'}^{\dagger}(\tau_{k}') \dots d_{j_{1}}(\tau_{1}) d_{j_{1}'}^{\dagger}(\tau_{1}') \right] \\ \operatorname{Tr}_{c} \left[e^{-\beta H_{bath}} \mathcal{T} c_{i_{k}}^{\dagger}(\tau_{k}) c_{i_{k}'}(\tau_{k}') \dots c_{i_{1}}^{\dagger}(\tau_{1}) c_{i_{1}'}(\tau_{1}') \right]$$

$$(2.35)$$

先分析其中 c 电子的部分

$$\sum_{i_{1}...i_{k},i'_{1}...i'_{k}\atop j_{1}...j_{k},j'_{1}...j'_{k}} V_{i_{1}j_{1}}V_{i'_{1}j'_{1}}^{*}...V_{i_{k}j_{k}}V_{i'_{k}j'_{k}}^{*}\operatorname{Tr}_{c}\left[e^{-\beta H_{bath}}\mathcal{T}c_{i_{k}}^{\dagger}\left(\tau_{k}\right)c_{i'_{k}}\left(\tau_{k}'\right)...c_{i_{1}}^{\dagger}\left(\tau_{1}\right)c_{i'_{1}}\left(\tau_{1}'\right)\right]$$

$$(2.36)$$

因为配分函数等于各个态概率的求和,每个态有占据(贡献概率 e^{-βϵ})或 不占据(贡献概率 1)两种可能,所以c电子部分的配分函数表达式可以写作:

$$\mathcal{Z}_{bath} = \operatorname{Tr} e^{-\beta H_{bath}} = \prod_{\alpha} \left(1 + e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \right)$$
(2.37)

代入式2.35可以将配分函数写成如2.38形式

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{bath} \sum_{k=0}^{\infty} \int_{0}^{\beta} d\tau_{1} \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} d\tau_{k} \int_{0}^{\beta} d\tau'_{1} \dots \int_{\tau_{k'-1}}^{\beta} d\tau'_{k}$$

$$\sum_{b_{1}\dots b_{k}} \sum_{b'_{1}\dots b'_{k}} \operatorname{Tr}_{d} \left[e^{-\beta H_{loc}} \mathcal{T} d_{b_{k}}(\tau_{k}) d^{\dagger}_{b'_{k}}(\tau'_{k}) \dots d_{b_{1}}(\tau_{1}) d^{\dagger}_{b'_{1}}(\tau'_{1}) \right] \det \mathcal{M}^{-1}$$
(2.38)

相当于对每一个位型
$$(\mathbf{d}\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} \mathbf{d}\tau_k \int_0^{\beta} \mathbf{d}\tau_1' \dots \int_{\tau_{k'-1}}^{\beta} \mathbf{d}\tau_k')$$
, 加权 ω 求平均。其

$$\omega = \mathcal{F}\mathcal{D} \tag{2.39}$$

其中

$$\mathcal{F} := \omega_{loc} = \operatorname{Tr}_{d} \left[e^{-\beta H_{loc}} \mathcal{T} d_{b_{k}} \left(\tau_{k} \right) d_{b'_{k}}^{\dagger} \left(\tau'_{k} \right) \dots d_{b_{1}} \left(\tau_{1} \right) d_{b'_{1}}^{\dagger} \left(\tau'_{1} \right) \right]$$
(2.40)

$$\mathcal{D} := \omega_{det} = \det \mathcal{M}^{-1} \tag{2.41}$$

之后我们用段表示算法得到满足权重 ω 的位型 $(d\tau_1 \dots d\tau_k d\tau'_1 \dots d\tau'_k)$ 的集合。

2.5.2 段表示算法

段表示算法是建立在蒙特卡洛方法和 Metropolis 方法上的。首先我们先对这两个方法进行介绍。

蒙特卡洛积分

物理量的测量值I可以表示为

$$\int_{a}^{b} f(x)dx = \int_{a}^{b} dxw(x)\frac{f(x)}{w(x)} = \langle f/w \rangle$$
(2.42)

可以表示为离散形式

$$\frac{1}{N}\sum_{t}\frac{f(t)}{w(t)}$$
(2.43)

其中 t 满足 w(t) 分布。我们可以产生满足 w(t) 分布的 N 个 t_n 值,即可计算积分 值。

Metropolis 方法

Metropolis 方法建立的最初目的是在 Ising 模型下产生符合玻尔兹曼分布的构型集合。对于比较简单的分布,比如均匀分布和指数分布,可由简单的概率变量替换方法得到。而由于当有保守外力(如重力场、电场等)作用时,气体分子

的空间位置就不再均匀分布了,不同位置处分子数密度不同。玻尔兹曼分布律是 描述理想气体在受保守外力作用、或保守外力场的作用不可忽略时,处于热平衡 态下的气体分子按能量的分布规律。由于玻尔兹曼分布的概率函数在不同能量 值概率处取值不同,大部分构型接近基态(低能量)而其概率较低,故不能直接 随机选取构型进行计算。具体步骤如下:

•我们先随机定义一个初始构型 $\alpha_k = S_1, S_2, ..., S_N$

• 随机反转一个自旋 S_i ,构建成"实验构型" α_{try} (trial configuration)并计 算"实验构型"的能量 $E(\alpha_{try})$

- 若 $E(\alpha_{try}) < E(\alpha_k)$, 接受"实验构型", 将 α_{k+1} 定义为 α_{try}

- 若 $E(\alpha_{try}) > E(\alpha_k)$, 以 $p = e(-(E_{try} - E_k)/kT)$ 的概率, 接受 "实验构型"。

具体操作为: 计算 $p = e(-(E_{try} - E_k)/kT)$, 产生 (0,1) 之间的随机数 r, 若 r≤p, 则接受"实验构型", 将 α_{k+1} 定义为 α_{try} ; 若 r>p, 则拒绝"实验构型", 将 α_{k+1} 定义为 α_{k} 。

•不断翻转、判断接收直至相对稳定后得到一个最终构型 α_N

• 重复以上所有步骤,得到的"最终构型"们,即满足玻尔兹曼分布

段表示算法

下面我们介绍 CTQMC 所使用的段表示算法。我们的目标是得到满足权 重2.39的位型的集合。我们将每一个位型表示为如2.2的图形。其中,将每个产



图 2.2 段表示图例

生算符对应的 τ'_k 表示为一个实心点,表示一个段的开始;每个湮灭算符对应的 τ_k 表示为一个空心点,表示一个段的结束。自旋向上与自旋向下分别对应一条 长度为 β 的线段,也就是虚时的积分区间。我们可以得到权重 ω 中的因子 ω_{loc} 为

$$\omega_{loc} = \operatorname{Tr}_{d} \left[e^{-\beta H_{loc}} \mathcal{T} d_{b_{k}} \left(\tau_{k} \right) d_{b_{k}'}^{\dagger} \left(\tau_{k}' \right) \dots d_{b_{1}} \left(\tau_{1} \right) d_{b_{1}'}^{\dagger} \left(\tau_{1}' \right) \right]$$
$$= e^{\mu \sum_{j} L_{j} - \sum_{i < j} \left(U_{ij} O_{ij} \right)}$$
(2.44)

其中 i、 j 为段的指标,指数项中第一项为所有段的长度求和,第二项为库伦相互作用能 U_{ij} 乘上两条段的重叠长度 O_{ij}。相比于产生 Ising 模型下玻尔兹曼分布,我们对于一个初始位型,发生该特定变化具有一个概率,且这个概率与初始位型和变化均有关。在之前的模型中,因为每次翻转的发生概率都是总格点数的倒数所以没有放入计算。我们将这一新加入的发生概率定义为 W^{prop},而通过计算能量判断这一位型是否接受的接受概率为 W^{acc}。

我们通过 Markov 过程收集位型。即不断变化位型,每隔 n 次变化对位型进行计算接受概率的操作,判断是否接受这一位型。这样得到的位型集合是有效的条件为:

- 遍历性,即任选两个状态 α_1 、 α_2 总可经过有限步从一个跃迁至另一个
- 细致平衡条件,即平衡状态下,任两个状态之间互相跃迁的概率相等
 由细致平衡条件可知

$$p(x)W_{xy}^{prop}W_{xy}^{acc} = p(y)W_{yx}^{prop}W_{yx}^{acc}$$
(2.45)

下面我们来推导已知位型概率 p(x) 和发生概率 W_{xy}^{prop} 后的接受概率 W_{xy}^{acc} 形式。

由公式2.45,我们令

$$R := \frac{W_{xy}^{acc}}{W_{yx}^{acc}} = \frac{p(y)W_{yx}^{prop}}{p(x)W_{xy}^{prop}}$$
(2.46)

设

$$W_{xy}^{acc} = f(R) \tag{2.47}$$

由公式2.46知其中的 f(R) 需要满足

$$\frac{f(R)}{f(1/R)} = R \tag{2.48}$$

我们取其形式为 $f(R) = \min[1, R]$

我们采用的变换形式有:插入、删除段或反段,四种情况。我们以插入段为 例计算接受概率的形式。

 $\frac{p(v)}{p(x)}$ 部分为 $\omega_{loc}D$ 的比例,即 $\frac{\mathcal{D}_{k+1}}{\mathcal{D}_{k}}e^{\mu\Delta l-\delta_{ovlp}U}$ 其中第一项为行列式D的比值,指数项为 ω_{loc} 的比值, Δl 为插入段后总段长度的变化值, δ_{ovlp} 为两自旋重合的段的长度变化值。

至于发生特定变化的发生概率:

•插入过程中我们首先要在空段上找一点插入产生算符,概率为 1/β 再在插入的产生算符后面的空段上插入一个湮灭算符,假设剩的空段长度为 l_{max},我 们得到插入概率为 1/l_{max},两概率相乘得到 1/βl_{max}

• 删除过程中我们要在 k+1 个段中选一个删除, 概率为 1/(k+1) 将两个概率相除我们得到

$$R = \frac{\mathcal{D}_{k+1}}{\mathcal{D}_k} e^{\mu \Delta l - \delta_{ovlp} U} \frac{\beta l_{\max}}{k+1}$$
(2.49)

即

$$W_{add}^{acc} = \min\left[\frac{\mathcal{D}_{k+1}}{\mathcal{D}_k}\frac{\beta l_{\max}}{k+1}e^{\mu\Delta l - \delta_{ovlp}U}, 1\right]$$
(2.50)

同理我们得到

$$W_{rm}^{acc} = \min\left[\frac{\mathcal{D}_{k-1}}{\mathcal{D}_k} \frac{k}{\beta l_{\max}} e^{-\mu \Delta l + \delta_{ovlp} U}, 1\right]$$
(2.51)

$$W_{addanti}^{acc} = \min\left[\frac{\mathcal{D}_{k+1}}{\mathcal{D}_k}\frac{\beta l_{\max}}{k+1}e^{-\mu\Delta l + \delta_{ovlp}U}, 1\right]$$
(2.52)

$$W_{rmanti}^{acc} = \min\left[\frac{\mathcal{D}_{\text{new}}}{\mathcal{D}_{\text{old}}}e^{\mu\Delta l - \delta_{ovlp}U}, 1\right]$$
(2.53)

以上公式中的行列式部分 D 可以由 Sherman-Morrison-Woodbury 公式计算 得到 [29]

$$\frac{\det \mathcal{M}_{old}}{\det \mathcal{M}_{new}} = \frac{1}{p} = \Delta_{nn} - \sum_{l' < n} \Delta_{nl} \mathcal{M}_{ll'}^{old} \Delta_{l'n}$$
(2.54)

我们通过上述过程得到了满足2.39的位型的集合,对他们加权求和可得到配分函数 Z,从而可以求出格林函数与杂化函数的形式,用于循环2.3。

第3章 材料计算

3.1 NiO 材料

3.1.1 材料性质

NiO 晶体晶格对称性为 cF8, 基态为反铁磁, 绝缘体, 反铁磁转变温度为 523K, 高于 523K 时体现为顺磁性 [30]。在 240 GPa 左右下, NiO 发生金属-绝缘 体转变 [31]。

顺磁状态下,在周围原子的作用下,Ni的五条简并 d 轨道分裂为两组: t₂g 和 eg,其中 t₂g 包含三条简并轨道,eg 两条。在反铁磁状态下,每个 O 原子两 侧的 Ni 原子自旋相反,晶胞结构如图3.1 [32]。由于对不同格点引入自旋后改变 了对称性,导致反铁磁状态下 Ni 的 d 轨道分裂为三组: d_{xz} 和 d_{yz}, d_{z²}, d_{x²y²} 和 d_{xy}。



图 3.1 反铁磁性时 NiO 的晶胞 [32]

Ni 原子最外层电子排布为 3*d*⁸4*s*², NiO 中的 Ni 为 +2 价, 故我们考虑的 d 轨道一共有 8 个电子。实验测量得到的带隙约为 4.0 至 4.3eV[33]

3.1.2 研究背景

Terakura 等人的 LDA 计算得到 NiO 是一个导体材料, 与实验中 0K 下 NiO 为绝缘体材料的结果不符 [32]。对导致 NiO 绝缘性的原因的猜测主要有以下几种:

1. 由 NiO 的反铁磁性导致

Terakura 经过 LDA 计算认为,是晶格结构与磁性结主导了 NiO 的绝缘性,这一材料为一能带绝缘体 (band insullator)[34]。

2. 电子之间的强关联相互作用导致

Anisimov 计算了在紧束缚近似 LDA (constrained LDA calculation)下 U 值 大小约为 7-8eV 左右 [35];而对完全势的的计算的结果认为 U 应该小于 4eV。

3. 由于 Ni 的电子轨道与与 O 的轨道杂化导致

Sawatzky 认为, NiS 也存在 d 电子-d 电子强相互作用, 但仍为一导体 [36]。 Kuo 等人使用 LDA+U 的方法, 计算了 Hubbard U 取 7.0, 杂化函数 δ 在 3.0 至 8.0 范围内调节时的态密度,发现 δ 比 U 要小,说明 δ 的大小主导者能隙宽度, 得到了 NiO 是电荷转移绝缘体 (charge-transfer insulator) 的结论 [37]。 本文欲验证 NiO 的绝缘性是由电子之间的强关联作用导致的。

3.1.3 数值计算结果与分析

首先,通过 LDA 近似下的计算,我们得到 NiO 顺磁性时的态密度图像3.2a。 WIEN2k 软件的顺磁性计算在计算自旋向上的电子和自旋向下的电子本征态和 本征值之后,将两者取平均作为顺磁下的能量本征态和本征值,用于计算态密度 与能带,即强制使自旋向上的电子态密度与自旋向下相等。



(a) 使用 LDA 方法计算得到的, 顺磁 性时 NiO 电子的态密度图像



⁽b) 使用 LDA 方法计算得到的, 顺磁 性时 NiO 的 d 轨道电子填布状态

Ni²⁺最外层有 8 个电子, 通过对 NiO 态密度图像3.2a的分析, 我们得到 NiO 能级分裂后如右图所示的电子排布图。其中 t₂g 轨道上的态均在费米面以下, 即 全部占满, 其余 2 个电子占据在 eg 轨道上。态密度在费米面处不为零, 说明计 算结果为一导体。反映在电子排布图上, eg 轨道上的电子可以跃迁到临近 Ni 格 点空的 eg 轨道上。由于两条 eg 轨道能量是简并的, 而且算法假设电子与电子之 间没有相互作用, 所以这一跃迁过程不需要能量激发,反映出的性质为导体材料。这一计算结果与实验测量到的 NiO 为绝缘体不符。

考虑到 NiO 在零温下为反铁磁体,我们对反铁磁下的 NiO 的基态进行了计算。WIEN2k 软件对反铁磁材料的计算是通过将自旋向上的 Ni 原子和自旋向下

的 Ni 原子作为两种原子,分别定义自旋,用 Materials Studio 软件重新建立 cif 结构文件,再输入 WIEN2k 软件计算轨道能量本征值与本征态。得到结果如图3.3



图 3.3 使用 LDA 方法计算得到的,反铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的 Ni 原子格点上的态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图;右图为自旋向下电子的态密度图

由于材料的对称性,我们只列出了自旋向上的格点上的态密度。由图可见,态密度图像于费米面处为零,即结果为绝缘体。我们先分析自旋向上的格点。其中自旋向上的态均在费米面以下即全部占满;自旋向下的电子态密度图中 d_{xy} 和 $d_{x^2y^2}$ 轨道上的态均在费米面以下,即全部占满;其余1个电子在 d_{z^2} 轨道上。从 而得到 NiO 能级分裂后如图3.4所示的电子排布图。



图 3.4 使用 LDA 方法计算得到的,反铁磁性时 NiO 的 d 轨道电子填布状态

*d_{xz}*和*d_{yz}*两条简并轨道上的电子在跃迁到临近 Ni 格点的 *d_{xz}*和 *d_{yz}*轨道时, 两条简并的轨道上同自旋状态均被填满,由于泡利不相容原理,电子自旋需要翻转,这一过程需要能量激发,构成了大小约为 0.78eV 的能隙,但仍远小于实验测量到的 NiO 能隙,4.3eV。故不能认为 NiO 材料的绝缘性是仅仅由其反铁磁性

导致的。

我们进一步使用 LDA+U 的方式计算 NiO 材料的态密度。由于 LDA+U 加入 了关联项,能够更好地描述电子-电子相互作用。当 Hubbard U 设为 7.0eV 时,分 别计算顺磁态、铁磁态和反铁磁态的态密度图像。

NiO 顺磁性时得到的态密度图像如图3.5a。



(a) 使用 LDA+U 方法计算得到的, 顺 磁性时 NiO 电子的态密度图像



(b) 使用 LDA+U 方法计算得到的, 顺磁 性时 NiO 的 d 轨道电子填布状态

态密度在费米面处仍不为零,与 LDA 分析过程相同,得到电子排布图如 图3.5b所示。说明计算结果仍然为一导体,不符合实验结果。

我们继续计算了反铁磁态在 LDA+U 近似下的态密度,得到结果如图3.6。电



图 3.6 使用 LDA+U 方法计算得到的,反铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的 Ni 原子格点上的 态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图;右图为自旋向下电子的态密度图

子排布图与 LDA 算法结果3.4相同,但能隙变为 3.5eV,与实验结果接近。

为了进一步说明 NiO 的能隙并非由反铁磁性导致,我们计算了铁磁态在 LDA+U 近似下的态密度,得到结果如图3.7。结果态密度在费米面处为零,为绝



图 3.7 使用 LDA+U 方法计算得到的, 铁磁性时 NiO 电子在自旋向上的 Ni 原子格点上的态密度图像。左图为自旋向上电子的态密度图; 右图为自旋向下电子的态密度图

缘体,且能隙为4.0eV,与反铁磁 LDA+U 算法的能隙结果相近。说明在非反铁磁状态下,加入考虑电子-电子相互作用,仍可得到与实验结果相近的能隙大小。

另外, 在反铁磁转变温度, 523K 以上, NiO 为顺磁态。如果 NiO 的能隙由 反铁磁结构导致,则此时 NiO 应表现为一导体。由于密度泛函理论的计算只能 计算基态零温的情况,我们使用 DMFT 对顺磁性 NiO 在 600K 下的电子结构进 行了计算,得到如图3.8。



图 3.8 使用 DFT+DMFT 方法计算得到的, 600K 顺磁性时 NiO 的态密度图像

可以观察到,此时的 NiO 仍存在约 1.5eV 左右的能隙,能隙变小是由于温

度升高后电子具有了动能,导致跃迁所需要的激发能变小。而此时 NiO 已为顺 磁态,不在具有反铁磁结构。以上可说明 NiO 的能隙不是由反铁磁性导致的,而 是由于电子之间的强关联作用导致的。

3.2 SrVO3 材料

3.2.1 材料性质

SrVO₃ 晶体晶格对称性为 cP5, 基态为铁磁,导体。晶胞结构如图3.9 在周 围原子的作用下,V 的五条简并 d 轨道分裂为两组: *t*₂*g* 和 *eg*,其中 *t*₂*g* 包含三条简并轨道,*eg* 两条。



图 3.9 SrVO3 的晶胞结构

V 原子最外层电子排布为 3*d*³4*s*², SrVO₃ 中的 V 为 +4 价, 故我们考虑的 d 轨道一共有 1 个电子。

3.2.2 研究背景

T. Yoshida 等人使用角分辨光电子能谱 (ARPES) 测量了 SrVO₃ 的能带结构, 发现离费米面 1-2eV 以内的能带的实验结果要比 LDA 计算结果窄一半左右,认 为这是由于电子间强相互作用导致的 [38]。

3.2.3 数值计算结果与分析

通过 LDA 近似下的计算得到 SrVO₃ 铁磁性时的能带图像3.10。对 Γ-X 与 X-M 部分,费米面附近的能带能量值进行测量,得到带隙为: 1.98eV

用 LDA+U 近似的结果如图3.11,同样对 Γ-X 与 X-M 部分,费米面附近的能带能量值进行测量,得到带隙 2.05eV。与 LDA 近似相比能带反而向远离费米面的方向移动,与预期相反。我们接下来用对强关联系统计算更加准确的 DFT+DMFT 算法对 SrVO₃ 材料进行了计算。

首先通过 LDA 近似下的计算得到 SrVO₃ 顺磁性时的能带图像3.12。Γ-X 与 X-M 部分,费米面附近的能带能隙为: 1.95eV





图 3.11 使用 LDA+U 方法计算得到的, 铁磁性时 SrVO3 电子的能带图像



图 3.12 使用 LDA 方法计算得到的,顺磁性时 SrVO3 电子的能带图像



图 3.13 使用 LDA+U 方法计算得到的,顺磁性时 SrVO3 电子的能带图像

用 LDA+U 近似的结果如图3.13通过拟合得能隙为: 1.95eV。与 LDA 近似相比,几乎无差别,与预期不符,故进一步使用 LDA 算法得到的结果进行 DFT+DMFT 算法的计算态密度图像为3.14。得到带隙 1.57eV,与 LDA 近似相比,能量坐标



图 3.14 使用 DFT+DMFT 方法计算得到的, 50K 下顺磁性时 SrVO3 电子的能带图像

向费米面聚拢,观察到能带重整化效应,能带间距压缩比例为0.8。

第4章 总结与展望

本论文使用 DFT 与 DFT + Embedded DMFT 方法对 NiO 与 SrVO₃ 材料进行 了计算。

通过对计算结果的分析,我们验证了 NiO 为一 Mott 绝缘体,其绝缘性来自 电子与电子之间的强关联相互作用;观察到了 SrVO₃ 的能带重整化效应,得到 了能带间距压缩比例为 0.8。

本文使用的方法遇得到的结果仍有不足。一方面,DMFT 建立在无穷维的近似上,但这样一假设在实际材料中并不成立,故这一迭代方法与使用的 Anderson 模型有待进一步改进。另一方面,对 NiO 能隙的计算于实验结果仍有偏差,可以进一步计算并调节 Hubbard U 的大小,使之更好地解释实验结果。

参考文献

- STEGLICH F, AARTS J, BREDL C D, et al. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: Ce cu 2 si 2[J]. Phys.rev.lett, 1979, 43(25): 1892-1896.
- [2] STEWART G R, FISK Z, WILLIS J O, et al. Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in upt₃[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1984, 52: 679-682. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.52.679.
- [3] GEIBEL C, THIES S, KACZOROWSKI D, et al. A new heavy-fermion superconductor: Uni2al3[J]. Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter, 1991, 83(3): 305-306.
- [4] RAMIREZ A P. Colossal magnetoresistance[J]. Journal of the Institute of Electronics Information Communication Engineers, 1999, 82(9): 8171.
- [5] BEDNORZ J G, MÜLLER K A. Possible hightc superconductivity in the ba-la-cu-o system[J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-193. DOI: 10.1007/BF01303701.
- [6] SCHILLING A, CANTONI M, GUO J D, et al. Superconductivity above 130 k in the hg-baca-cu-o system[J]. Nature, 1993, 363(6424): 56-58.
- [7] BARDEEN J. Theory of superconductivity *[J]. Physica, 1957, 24(4301): 275-284.
- [8] LEE P A, NAGAOSA N, WEN X G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity[J]. Reviews of Modern Physics, 2004, 78(1): 17-85.
- [9] ANDERSON P W. The resonating valence bond state in la2cuo4 and superconductivity[J]. Science, 1987, 235(4793): 1196-1198.
- [10] MOTT N F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals[J]. Proceedings of the Physical Society A, 2002, 62(7): 416.
- [11] 刘斌. 强关联材料电子态密度能谱计算与模拟[D]. 浙江大学, 2015.
- [12] HUBBARD J. Electron correlations in narrow energy bands[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1963, 276(1365): 238-257.
- [13] CHAO K A, SPALEK J, OLES A M. Kinetic exchange interaction in a narrow s-band[J]. Journal of Physics C Solid State Physics, 1977, 10(10): L271-L276.
- [14] 陈舜麟. 计算材料科学[M]. 2005.
- [15] VEN A V D, AYDINOL M K, CEDER G, et al. First-principles investigation of phase stability in[J]. Physical Review B, 1998, 58(6): 2975-2987.
- [16] ZHOU, COCOCCIONI, MARIANETTI, et al. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with lda+u[J]. Physical Review B, 2004, 70(23): 35-40.
- [17] 纪云. 密度泛函理论对卟啉衍生物的研究[D]. 四川大学, 2006.
- [18] ANISIMOV VI. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: Lda + u method[M]. 1995.

- [19] XU Y, HAO X, Lü M, et al. Electronic and magnetic properties of yba 2 fe 3 o 8 from a first-principles study[J]. Solid State Communications, 2008, 147(3): 130-133.
- [20] TAO J, PERDEW J P, STAROVEROV V N, et al. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids.[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(14): 146401.
- [21] SUZUKI M T, OPPENEER P M. Theory of the insulator ground state of the plutonium monochalcogenides: An lda+dmft investigation[C]//2010: 012086-.
- [22] GEORGES A, KOTLIAR G. Hubbard model in infinite dimensions[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1992, 45(12): 6479.
- [23] ISHIDA H, WORTMANN D, LIEBSCH A. Electronic structure of srvo 3 (001) surfaces: A local-density approximation plus dynamical mean-field theory calculation[J]. Phys.rev.b, 2006, 73(24): -.
- [24] HAULE K, YEE C H, KIM K. Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of ceirin₅, cecoin₅, and cerhin₅[J]. Physical Review B, 2010, 81(19): 195107.
- [25] HIRSCH J E, FYE R M. Monte carlo method for magnetic impurities in metals.[J]. Physical Review Letters, 1986, 56(23): 2521-2524.
- [26] RUBTSOV A N, SAVKIN V V, LICHTENSTEIN A I. Continuous-time quantum monte carlo method for fermions[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 2005, 80(1): 61-65.
- [27] GULL E, MILLIS A J, LICHTENSTEIN A I, et al. Continuous-time monte carlo methods for quantum impurity models[J]. Reviews of Modern Physics, 2010, 83(2): 349-404.
- [28] METZNER W, VOLLHARDT D. Erratum:"correlated lattice fermions in d=∞ dimensions" [phys. rev. lett. 62, 324 (1989)][J]. Physical Review Letters, 1989, 62(9): 1066.
- [29] WERNER P, MILLIS A. Continuous-time monte carlo methods for quantum impurity problems and dynamical mean field calculations[Z]. 2010.
- [30] ROTH W L. Magnetic structures of mno, feo, coo, and nio[J]. Physical Review, 1958, 110(6): 1333-1341.
- [31] KAWAI N, MOCHIZUKI S S. Insulator-metal transition in nio[J]. Solid State Communications, 1971, 9(16): 1393-1395.
- [32] TERAKURA K, OGUCHI T. Band theory of insulating transition-metal monoxides bandstructure calculations[J]. Physical Review B, 1984, 30(8): 4734-4747.
- [33] TRAN F, BLAHA P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential.[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(22): 226401.
- [34] TERAKURA K, WILLIAMS A R, OGUCHI T, et al. Transition-metal monoxides: Band or mott insulators[J]. Physical Review Letters, 1984, 52(20): 1830-1833.
- [35] ANISIMOV V I, GUNNARSSON O. Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1991, 43(10): 7570.

- [36] SAWATZKY G A, ALLEN J W. Magnitude and origin of the band gap in nio[J]. Phys.rev.lett, 1984, 53(24): 2339-2342.
- [37] KUO C Y, HAUPRICHT T, WEINEN J, et al. Challenges from experiment: electronic structure of nio[J]. European Physical Journal Special Topics, 2017, 226(11): 2445-2456.
- [38] YOSHIDA T, HASHIMOTO M, TAKIZAWA T, et al. Mass renormalization in the bandwidthcontrolled mott-hubbard systems srvo 3 and cavo 3 studied by angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. Phys.rev.b, 2010, 82(8): -.

致 谢

感谢杨义峰老师对我本次课题的指导,也感谢各位师兄师姐给我的帮助,同 时感谢本科导师余永亮老师在本科期间对我的指教与照顾。