密级 _____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

磁性材料的第一性原理计算

作者姓名：邱环环

指导教师：戴希 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别：理学博士

学科专业：理论物理

研究所：中国科学院物理研究所

2013年5月

Y2381123

First principle calculation for magnetic materials

By

Huanhuan Qiu

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

May, 2013

摘　要

本论文主要研究凝聚态物质的磁性，包括两大部分：前半部分以熟练掌握第一性原理计算软件为目的，结合有机磁性材料这一研究热点，研究了基于石墨烯结构的几种碳氮化合物吸附氢原子后磁性的变化；后半部分主要研究更加复杂的强关联电子体系的反铁磁转变。

第一部分：传统磁性材料一般都是由过渡族金属元素或者稀土族元素构成。密度大、精密加工成型困难等因素大大限制了传统磁性材料在高新技术一些方面的应用。而有机磁性材料主要有碳、氢、氮、氧等有机元素构成，其结构种类多样化，可以用化学方法合成。有机磁性材料为材料科学开辟了一个新的研究领域，有着广阔的应用前景。本部分，我们重点研究了几种碳氮化合物。碳氮化合物因为其在催化及燃料电池等方面的巨大应用前景，受到越来越多的关注。我们以非磁性的碳氮化合物 g-C_3N_3 和 g-C_3N_4 作为母体材料，在其原子上吸附氢原子。在吸附氢原子的诸多构型中，我们既发现了铁磁性，也发现了反铁磁性。

第二部分：众所周知，基于传统密度泛函理论的第一性原理计算(LDA)，在处理关联比较弱的电子体系时，取得了巨大的成功。这是因为在关联比较弱的电子体系中，电子的行为与自由电子的行为相似，第一性原理计算可以给出合理、准确的计算结果。但是，在处理强关联电子体系时，第一性原理计算往往不能给出正确的物理图像，原因在于强关联电子体系需要考虑局域电子的在位库伦相互作用，而 LDA 中并没有涉及电子的局域信息。近二十几年发展起来的动力学平均场理论(DMFT)，在处理强关联电子体系方面取得了丰硕成果。动力学平均场理论将晶格模型映射为一个有效的量子杂质模型，通过自洽求解这一量子杂质模型，我们可以得到晶格格林函数，进而求解各类物理量。动力学平均场理论的核心部分是杂质求解器。发展稳定、准确及快速的量子杂质求解器是研究包含多轨道或多格点的强关联电子实际材料所必须的。我们结合 Hubbard-I 近似和连续时间蒙特卡洛(CT-QMC)的优点，实现了新杂质求解器 HI-CTQMC 用来进行磁性计算。为了测试其工作性能，我们研究了半满 Hubbard 模型的反铁磁转变。接下来，我们用 HI-CTQMC 和 LDA 相结合，即 LDA+DMFT 方法，研究了 NiO 的反铁磁转变。

关键词： 碳氮化合物磁性，强关联电子体系，LDA+DMFT，HI-CTQMC 杂质求解器，NiO 反铁磁转变

Abstract

This thesis focuses on the magnetism of the condensed matter. It mainly includes two parts: in the first part, in order to be familiar with the first-principle calculation software, and considering the hot topic-organic magnet, we study the magnetism of several carbon nitrides; in the second part, we mainly focus on the antiferromagnetic phase transitions of strongly correlated electronic systems.

Part I: The conventional magnetic materials are composed of transitional elements or rare earth elements. Their high density and the difficulty of precise forming, limit their applications in the high-technology field. Organic magnets, mainly composed of light elements, like C, N, H and O elements, open up a new field for material science, and will have broad applications in the future. In this part, we focus on the magnetism of several carbon nitrides. Carbon nitrides have attracted increasingly interests due to the theoretical predictions of their unusual properties and potential applications ranging from photocatalysis, heterogeneous catalysis, to fuel cells. We study hydrogenation effect of several carbon nitride structures. Amazingly, both ferromagnetism (FM) and antiferromagnetism (AFM) are found in these hydrogenated carbon nitrides.

Part II: As we all know, the first principle calculation based on density functional theory (DFT) has been of great success in dealing with weakly correlated electronic systems in which electrons behave like independent ones. But when applied to strongly correlated electronic systems, the first principle calculation does not give out the correct physical picture, because when we study strongly correlated electronic systems, on-site Coulomb interaction between localized electrons should be taken into consideration. Dynamical mean field theory (DMFT) is a powerful tool to study strongly correlated electronic systems and has achieved a lot of success. DMFT maps the lattice model to an effective quantum impurity model. By solving this impurity model self-consistently, we get the lattice Green's function. The most important part of DMFT is the impurity solver. To develop reliable, accurate and fast impurity solvers is urgent when we deal with real

strongly correlated materials. We combine the merits of both Hubbard-I approximation and CT-QMC to develop a new solver - HI-CTQMC which works well in the magnetic calculation. To test its performance, we study the antiferromagnetic phase transitions of half-filled Hubbard model on the infinite-dimension Bethe lattice. We systematically study the single-band and two-band cases, and the results imply that HI-CTQMC solver can be a useful tool for LDA+DMFT scheme to study the real long-range-order in strongly correlated electronic systems. Furthermore, we use HI-CTQMC combined with LDA to study antiferromagnetic phase transition of NiO.

Keywords: magnetism of carbon nitrides, strongly correlated electronic systems, LDA+DMFT, HI-CTQMC, antiferromagnetic phase transition of NiO

目　录

摘要 ..... **i**

Abstract ..... **iii**

目录 ..... **v**

第一章　引言 **1**

1.1　物质的磁性[1] 1

1.2　在碳氮化合物中寻找磁性材料 2

1.3　强关联电子体系的反铁磁性 2

第二章　密度泛函理论 **5**

2.1　密度泛函理论 5

2.1.1　绝热近似 5

2.1.2　HK 定理 6

2.1.3　KS 方程 8

2.1.4　交换关联能的常用近似 9

2.2　赝势(Pseudopotential) 10

2.2.1　赝势的主要思想 10

2.2.2　模守恒赝势和超软赝势 13

第三章　半金属材料 g-$H_3C_3N_3$ **15**

3.1　计算细节 15

3.2　g-$H_3C_3N_3$ 计算结果及讨论 16

3.3　其它构型计算结果 20

3.3.1　六个氢原子的不同吸附位置 20

3.3.2　氢原子数量对磁性的影响 20

第四章 g-C_3N_4 吸附氢原子后磁性的变化 ····· **23**
4.1 计算细节 ····· 23
4.2 g-C_3N_4 计算结果与讨论 ····· 24
4.3 g-C_6N_8 的计算结果与讨论 ····· 28

第五章 动力学平均场理论 ····· **33**
5.1 Hubbard 模型 ····· 33
5.2 动力学平均场理论(DMFT) ····· 34
5.3 强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法 ····· 36
5.3.1 强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法的主要思想 ····· 36
5.3.2 连续时间蒙特卡洛流程图 ····· 41

第六章 HI-CTQMC 杂质求解器 ····· **43**
6.1 方法 ····· 43
6.1.1 模型 ····· 43
6.1.2 HI-CTQMC 杂质求解器 ····· 44
6.1.3 HI-CTQMC 流程图 ····· 45
6.2 测试 ····· 46
6.3 有关公式推导 ····· 51
6.3.1 推导 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$ ····· 51
6.3.2 推导 $\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$，$\hat{\rho}$，$\mu$ 和 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{new}}(\tau)$ ····· 52

第七章 LDA+DMFT 研究 NiO ····· **55**
7.1 LDA+DMFT 方法 ····· 55
7.2 NiO 实验结果 ····· 58
7.2.1 NiO 晶体结构 ····· 58
7.2.2 NiO 电子结构 ····· 60
7.2.3 NiO 磁结构 ····· 60
7.3 NiO 理论结果 ····· 62
7.3.1 LDA 和 LDA+U 结果 ····· 62

7.3.2 LDA+DMFT 结果 63
7.4 我们的工作 64
7.4.1 计算过程 64
7.4.2 计算结果 66

参考文献 **69**

发表文章目录 **83**

致谢 **85**

表　　格

插　图

2.1 赝势示意图[36] ····· 12

2.2 氧原子 $2p$ 轨道的模守恒赝势和超软赝势[36]。 ····· 14

3.1 (a) 和 (b) 分别是超胞 (2×2) g-C_3N_3 的俯视图和侧视图；(c) 和 (d) 分别是超胞 (2×2) g-$H_3C_3N_3$ 的俯视图和侧视图。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。 ····· 16

3.2 计算 g-$H_3C_3N_3$ 的基态时，考虑的三种不同磁结构：(a) 铁磁态(FM), (b) 反铁磁态(AFM) 和 (c) 非磁态(NM)。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。 ····· 17

3.3 (a) 非磁态 (1×1) g-C_3N_3 的能带结构和态密度；(b) 铁磁态 (1×1) g-$H_3C_3N_3$ 的能带结构和自旋分辨的态密度。在图 (a) 和 (b) 中，黑色虚线代表费米面。图 (b) 中，蓝线和红线分别表示自旋向上和自旋向下。 ····· 18

3.4 (a) 铁磁态 g-$H_3C_3N_3$，其碳氮原子的 s、p 轨道的 PDOS。红线代表碳原子的 s 轨道，绿线代表碳原子的 p 轨道，蓝线和紫线分别代表氮原子的 s 轨道和 p 轨道。黑色虚线表示费米面。(b) 铁磁态 g-$H_3C_3N_3$ 的二维自旋电荷密度$(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)$图。磁矩主要来源于氮原子。Color bar 的蓝色（红色）代表低（高）的自旋电荷密度。 ····· 19

3.5 优化前四种原胞的结构示意图（俯视图），每一种原胞均含有六个氢原子、六个碳原子和六个氮原子。(a) 代表六个氢原子都在碳氮平面的同一侧；(b)、(c) 和 (d) 代表六个氢原子在碳氮平面的不同侧面。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。 ····· 20

3.6 优化后的四种原胞的结构图（俯视图）。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。 ····· 21

3.7 g-C_3N_3 的一个碳原子吸附一个氢原子时的总态密度图。蓝线代表自旋向上的电子，红线代表自旋向下的电子。黑色虚线是费米面。 ····· 21

3.8 g-C_3N_3 的两个碳原子吸附两个氢原子时的总态密度图。两个氢原子在碳氮面的同一侧。蓝线是自旋向上电子的态密度，红线是自旋向下电子的态密度。黑色虚线是费米面。 ····· 22

4.1 (a) (2 × 2) g-C_3N_4H-I 的俯视图和侧视图, (b) (2 × 2) g-HC_3N_4 的俯视图和侧视图, (c) (2 × 2) g-$H_2C_3N_4$ 的俯视图和侧视图，(d) (2 × 2) g-C_3N_4H-II 的俯视图和侧视图。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。 ····· 24

4.2 计算 g-C_3N_4 的吸氢结构基态时，考虑的三种不同磁性结构：(a) 铁磁态(FM)，(b) 反铁磁态(AFM) 和 (c) 非磁态(NM)。灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。此处，忽略了氢原子。 ····· 25

4.3 (a) 铁磁态 (1 × 1) g-C_3N_4H-I 的能带结构，(b) 铁磁态 (1 × 1) g-HC_3N_4 的能带结构，(c) 铁磁态 (1 × 1) g-$H_2C_3N_4$ 的能带结构，(d) 反铁磁态 (1 × 1) g-C_3N_4H-II 的能带结构。黑色虚线是费米面。蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下的能带。 ····· 26

4.4 (a) (1×1) g-C_3N_4H-I 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(b) (1×1) g-HC_3N_4 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(c) (1×1) g-$H_2C_3N_4$ 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(d) (1×1) g-C_3N_4H-II 总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)。图中，紫线代表 TDOS，红线代表碳原子的 p 轨道态密度，蓝线代表氮原子的 p 轨道态密度。黑色虚线是费米面。 ····· 27

4.5 (a) g-C_3N_4H-I，(b) g-HC_3N_4，(c) g-$H_2C_3N_4$ 和 (d) g-C_3N_4H-II 的二维自旋电荷密度($\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$)。The color bar (e) 用来描述 (a) g-C_3N_4H-I，(b) g-HC_3N_4 和 (c) g-$H_2C_3N_4$，蓝色（红色）代表低（高）自旋电荷密度。The color bar (f) 用来描述 (d) g-C_3N_4H-II，蓝色（红色）代表负（正）自旋电荷密度。 ····· 28

4.6 原胞结构示意图：(a) g-C_6N_8, (b) g-HC_6N_8, (c) g-$H_3C_6N_8$, (d) g-C_6N_8H。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。 ····· 29

4.7 (a) (1×1) g-C_6N_8 能带结构，(b) 铁磁态 (1×1) g-HC_6N_8 能带结构，(c) 铁磁态 (1×1) g-$H_3C_6N_8$ 能带结构，(d) 反铁磁态 (1×1) g-C_6N_8H 能带结构。蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下的能带。黑色虚线是费米面。 …… 30

4.8 四种结构的总的态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)：(a) (1×1) 非磁态的 g-C_6N_8，(b) 铁磁态 (1×1) g-HC_6N_8，(c) 铁磁态 (1×1) g-$H_3C_6N_8$，(d) 反铁磁态 (1×1) g-C_6N_8H。图中，黑色虚线是费米面；紫线代表总态密度(TDOS)；红线和蓝线分别代表 C 原子 p 轨道态密度和 N 原子 p 轨道态密度。 …… 31

5.1 连续时间蒙特卡洛流程示意图Ref[19]。 …… 41

6.1 HI-CTQMC 杂质求解器的流程图。 …… 45

6.2 由 HI-CTQMC 和 CT-HYB 分别计算得到的单带半满填充 Hubbard 模型的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$。$U=6$，且 $\beta=18,30$。当 $\beta=18$ 时，体系是顺磁态。$\beta=30$ 时，体系自旋极化了。能量单位设定为半带宽 $D=1$。 …… 47

6.3 $U=4$，$U=6$ 时，单带半满 Hubbard 模型的局域磁矩随温度的变化曲线图 $M(T)$。能量单位取半带宽 $D=1$。 …… 47

6.4 $U=6$ 时，HI-CTQMC、CT-HYB 两种求解器得到的两带半满填充 Hubbard 模型的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$。洪特耦合系数考虑了一下三种情况：(a) $J_z=J_s=J_p=0$，(b) $J_z=1$，$J_s=J_p=0$ 和 (c) $J_z=J_s=J_p=1$。(a) 参数，$\beta=30$ 时，体系处于顺磁态，$\beta=42$ 时，体系自旋极化了。(b) 参数情况下，$\beta=12$ 时处于顺磁态，$\beta=20$ 时，体系出现自旋极化。(c) 参数，$\beta=18$，系统处于顺磁态，$\beta=30$ 时，体系自旋极化。能量单位取半带宽 $D=1$。 …… 49

6.5 $U=6$ 时，两带半满填充 Hubbard 模型的局域磁矩随温度变化的曲线图 $M(T)$。考虑的三组参数如下：(1) $J_z=J_s=J_p=0$，(2) $J_z=1$，$J_s=J_p=0$ 和 (3) $J_z=J_s=J_p=1$。能量单位取半带宽 $D=1$。 …… 50

6.6 $U = 8$ 时，两带半满填充 Hubbard 模型的局域磁矩随温度变化的曲线图 $M(T)$。三组参数如下：(1) $J_z = J_s = J_p = 0$，(2) $J_z = 0.4$, $J_s = J_p = 0$ 和 (3) $J_z = J_s = J_p = 0.4$。能量单位取半带宽 $D = 1$。 ····· 50

7.1 NiO 的晶体结构随温度的变化 Ref[105] ····· 58
7.2 NiO 的晶格常数随温度的变化 Ref[106] ····· 59
7.3 NiO 的电子结构 Ref[107] ····· 60
7.4 NiO 的电子结构含有 O $2p$ 轨道 Ref[107] ····· 61
7.5 NiO 的 LSDA 的计算结果 Ref[114] ····· 62
7.6 NiO 的 LDA+U 计算结果 Ref[115] ····· 63
7.7 理论计算的 NiO 的磁矩随温度的变化 ····· 67
7.8 理论计算的 NiO 的态密度 ····· 67

第一章　引言

本部分是论文的引言，共包括三小部分。

第一部分：简单回顾一下物质的磁性及描述物质磁性的基本物理模型。

第二部分：为了熟悉传统的第一性原理计算软件，结合有机磁体这一研究热点，研究了碳氮化合物 g-C_3N_3 和 g-C_3N_4 吸附氢原子后，磁性是如何变化的。

第三部分：有了使用传统的第一性原理计算软件的经验，在此基础上研究更加复杂的体系-强关联电子体系的反铁磁转变。首先我们开发了 HI-CTQMC 量子杂质求解器，并测试了其工作性能。在此基础上，利用此杂质求解器与传统的第一性原理计算软件相结合，即用 LDA+DMFT 方法研究了 NiO 的反铁磁转变。

1.1　物质的磁性[1]

物质的磁性与微观粒子特别是电子的自旋密切相关。固体的磁行为一般都涉及到构成固体的原子磁矩。原子的磁矩包括三部分：电子自旋磁矩，电子轨道磁矩及原子核磁矩。基于原子核磁矩比电子磁矩小的多（小三个数量级），在讨论物质宏观磁性时，一般都忽略掉原子核的磁矩。固体中的磁性主要包括五种类型，抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性及亚铁磁性。

物质都有基本的抗磁性，加外磁场后，物质会产生一个与外磁场方向相反的感应磁矩，其磁化率非常小。当物质具有固有磁矩，未加外磁场时，原子磁矩无规取向，物质没有宏观磁性；加外磁场后，原子磁矩在外场诱导下，有沿外场方向取向的趋势，这种磁性称为顺磁性。对于铁磁性物质，在居里转变温度以下时，自旋有自发平行取向的趋势，物质表现出铁磁性；高于居里转变温度时，自旋无规取向，物质呈现顺磁性。对于反铁磁物质，两种子格位上的磁矩大小相等，在奈尔转变温度以下时，两种子格位上的自旋反平行排列；高于奈尔转变温度时，自旋无规分布，物质具有顺磁性行为。亚铁磁物质也有两种子格，只是两种子格上的磁矩大小不相等，在转变温度以下时，两种子格上的自旋反平行排列。

磁有序结构是晶体中格点上离子的磁矩以及离域化的电子磁矩直接或间接相互作用的结果。磁相互作用包括直接交换、超交换以及局域磁矩之间通过传导电子传递的间接交换等。这些交换作用可通过宏观磁性的合作现象来形成丰富多样的磁有序结构。在磁性理论方面，固体磁性的物理图像一开始是建立在局域磁矩的基础上的。局域磁矩的分子场在处理绝缘体磁性方面是成功的，然而对于磁性金属，局域磁矩理论有局限性，基于此，巡游电子磁性理论建立起来。

1.2 在碳氮化合物中寻找磁性材料

目前，我们普遍使用的磁性材料只是元素周期表中过渡族金属元素、稀土族元素及其化合物。随着科学技术的飞速发展，这些传统的磁性材料难以满足现代电子工业的许多特殊需求。近年来随着各种有机功能材料[2–4]的合成和广泛应用，人们发现有机功能材料具有密度小、重量轻等无机物所无法取代的优点。有机磁体的出现，扩展了磁性材料的视野。有机磁性材料以其特有的各种优点，必将给科技发展带来不可忽视的影响。

结合有机磁体这一研究热点，我们研究了基于石墨烯结构的碳氮化合物的磁性。碳氮化合物，因为其在催化及燃料电池等方面的巨大应用前景，受到越来越多的关注。我们试着在非磁性的碳氮化合物 g-C_3N_3[5] 和 g-C_3N_4[6] 上吸附氢原子，当然吸附氢原子的方式有很多，我们计算了若干种代表性结构。在这些结构中，我们既发现了铁磁性，也发现了反铁磁性。

1.3 强关联电子体系的反铁磁性

凝聚态物理的研究中，我们非常关注的是体系的电子结构。电子结构基本上决定了体系的物理性质。对于简单的电子体系，如氢原子、类氢离子，直接求解电子所遵从的运动方程即薛定谔方程，就可以得到简单电子体系的精确解。但对于复杂一些的电子体系，如晶体，想通过直接求解薛定谔方程来得到其电子结构，目前为止还不现实。

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)[7]为我们提供了研究复杂电子体系的新途径。这一理论把体系的电子密度作为体系的基本变量，从而可以大大的简化计算量，成为研究复杂电子体系的有效手段。并且此理论不需要任何实验参数就可以通过计算来获得电子体系的各种性质。经过几十年的发

展，基于密度泛函理论的第一性原理计算（亦 $ab-initio$ 从头计算）被广泛的应用于多个领域，如物理、化学、材料科学和生物等领域。

密度泛函理论处理电子体系时，电子可以认为是在一个有效势场中运动，从这个角度可以认为密度泛函理论是一种单粒子近似的平均场理论。单个电子感受到的有效势场是电子密度的泛函，其具体表达式是未知的，在实际计算中，要对其中的交换关联项进行近似，常用的近似有局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)[8, 9]和广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA)[10]。对于关联比较弱的电子体系，密度泛函理论取得了很大的成功。但是在处理强关联电子体系时，如过渡金属氧化物、重费米子体系等，密度泛函理论往往给出错误的结果。因为在强关联电子体系中，电子轨道比较局域，必须考虑局域电子之间的在位库伦相互作用，在这种情况下单电子近似就不合适了。

强关联电子体系研究是凝聚态物理中一个非常难的课题。最初对于强关联电子体系的研究是基于模型的，如 Hubbard 模型等。Hubbard 模型一般写成两项之和：一项描述电子的动能，另一项描述电子的在位库伦相互作用。在这个模型中，电子体系的性质由电子的动能和势能共同决定，所以 Hubbard 模型可以很好的描述强关联电子体系的物理本质，并且很好的解释了这类材料体系的物理特性，如 Mott-Hubbard 金属绝缘体相变，高温超导材料的正常态性质等。当维数无穷大时，动力学平均场理论(Dynamical Mean Field Theory, DMFT) [11, 12]可以严格求解 Hubbard 模型。这一理论的基本思想是将晶格模型，如 Hubbard 模型，映射成为一个有效的杂质模型，利用自洽条件求解此杂质模型，得到晶格模型的格林函数，进而求解各类物理量。动力学平均场理论虽然忽略了电子体系的空间涨落，但是充分考虑了体系的局域量子关联效应，这是强关联电子体系的核心问题。二十年来，人们借助平均场理论在研究强关联电子体系方面取得了丰硕的成果。

强关联电子体系的研究一般都会涉及到求解多个轨道或多个格点的量子杂质问题，所以发展快速、准确的杂质求解器(impurity solver)就尤为重要。目前，杂质求解器基本可以划分为两种，解析和数值。解析方法有运动方程方法[13]、迭代微扰理论[14]等。数值方法有精确对角化方法[15, 16]、Hirsch-Fye 蒙特卡洛[17]及连续时间蒙特卡洛(CT-QMC)[18–25]等。

为了研究强关联电子体系的长程序，结合 Hubbard-I 近似和连续时间蒙

特卡洛(CT-QMC)的优点，我们实现了一种新的杂质求解器-HI-CTQMC。为了测试其工作性能，我们用 HI-CTQMC 杂质求解器来研究半满填充的单带、两带 Hubbard 模型反铁磁转变，计算结果很好。接下来，我们用 HI-CTQMC 作为杂质求解器对 NiO 进行了 LDA+DMFT[26, 27]研究。我们研究了 NiO 反铁磁到顺磁的转变过程，计算了 NiO 在反铁磁态和顺磁态的电子结构。其中，LDA 部分的计算是用现有的基于平面波赝势的北京原子技术模拟程序包(Beijing Simulation Tool for Atomic TEchnology, BSTATE)完成的。

第二章　密度泛函理论

按照量子力学的观点，只要能写出所研究物理体系的哈密顿量，求解其薛定谔方程，解出波函数，则物理体系的所有物理性质就可以得出来。对于非常简单的物理体系（如氢原子）可以做到，但是我们研究的体系通常是非常复杂的，从多电子原子到分子体系，进而到大块的固体，想从直接求解薛定谔方程得出波函数的角度入手，目前是非常困难的，不可行的。密度泛函理论(DFT)给我们提供了新的视角来研究复杂体系的基态物理性质：把电子密度作为体系的基本变量。把电子密度作为体系的基本变量的想法要追溯到 20 世纪 20 年代，由 Thomas[28]和 Fermi[29]单独提出。但是使密度泛函理论成为严格理论的是 Hohenberg 和 Kohn 的工作[30]，即 Hohenberg-Kohn(HK)定理。到此为止，密度泛函理论还停留在理论层面上。直到 Kohn 和 Sham[8]写出 KS 方程，密度泛函理论才真正应用在实际计算中。

密度泛函理论是一种完全基于量子力学的从头计算($ab-initio$)的理论，此理论不需要任何实验参数，通过计算来获得研究体系的各种性质。为了和其他的量子化学从头计算的方法区分开，人们通常把基于密度泛函理论的计算叫做第一性原理计算(first principle calculation)。经过几十年的发展，密度泛函理论自身及其数值计算方法都有了很大的进展，被广泛应用在物理、化学、生物等领域。第一性原理计算方法，一方面可以验证理论，提高理论的预测能力，另一方面可以验证实验结果，作为模拟实验的手段，从而成为实际实验的有效补充。

2.1　密度泛函理论

2.1.1　绝热近似

下面，我们以晶体为例，来简单说明一下密度泛函理论[7]。

固体是每立方米中有 10^{29} 数量级的原子核和电子的多粒子系统。在不考虑其它外场作用和相对论效应下，描述该多粒子系统的哈密顿量应该包括组成固体的所有粒子（原子核和电子）的动能和这些粒子之间的相互作用，其在形式

上可以写成如下形式：

$$H = H_e + H_N + H_{e-N} \tag{2.1}$$

其中，

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq i'}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \tag{2.2}$$

$$H_N(\mathbf{r}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla^2_{\mathbf{R}_j} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq j'} V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \tag{2.3}$$

$$H_{e-N}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \tag{2.4}$$

上式中，$\mathbf{r}$ 代表所有电子的坐标，$\mathbf{R}$ 代表所有原子核的坐标，$T_e(\mathbf{r})$ 代表电子动能，$V_e(\mathbf{r})$ 是电子间的库伦相互作用能，$T_N(\mathbf{R})$ 代表原子核的动能，$V_N(\mathbf{R})$ 代表原子核之间的相互作用能，$H_{e-N}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ 代表电子与原子核之间的相互作用能。

此多粒子体系的薛定谔方程为：

$$H\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{2.5}$$

原则上，作为研究对象的多粒子体系的任何性质都可以由此方程得出，但是目前我们还没有能力直接求解这个薛定谔方程，所以必须对其作合理的近似：波恩－澳本海默近似[31]，也就是绝热近似。此近似基于这样的物理事实：原子核的质量和电子的质量不在一个数量级上，原子核质量大约是电子质量的 1000 倍，由此知原子核的速度比电子小的多；电子高速运转，原子核在其平衡位置附近缓慢振动。绝热近似给出这样的物理图像：考虑电子运动时，可以认为原子核处于它们的瞬时位置上；当考虑原子核运动时，可以忽略电子的具体空间分布。

2.1.2 HK 定理

通过波恩－澳本海默近似，可以将多粒子体系问题(2.1)式转化为单粒子体系问题，这儿我们只考虑电子的运动。但仍然是个电子的多体问题，可表示如下：

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_i + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq i'}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_i v(\mathbf{r}_i)\right]\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \tag{2.6}$$

式(2.6)中，第一项为电子动能，第二项为电子之间的库伦相互作用能，第三项电子在原子核势场中的作用能量。解决电子多体问题的严格理论是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)，此理论是单电子近似方法的坚实物理理论基础。下面简单介绍一下密度泛函理论并应用于式(2.6)。

密度泛函理论的基础是 Hohenberg 和 Kohn[30]研究非均匀电子气时证明的两条基本定理，即 HK 定理。

定理一：不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的唯一泛函。

定理二：能量泛函在粒子数不变条件下对正确的粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 取极小值，并等于基态能量。

下面把 HK 定理应用于(2.6)式，(2.6)式可以简写为下式：

$$H\varphi = E\varphi \tag{2.7}$$

上式中，

$$\begin{aligned} H &= T + U_{ee} + V \\ &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq i'}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_i v(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \tag{2.8}$$

假设 H 描述 N 个电子的相互作用系统（没有考虑电子自旋），T 是系统电子的动能，U_{ee} 是系统电子间的库伦相互作用，$v(\mathbf{r}_i)$ 是固体中所有离子对第 i 个电子所产生的平均势场。对于周期结构或均匀结构，可以认为对所有电子，$v(\mathbf{r}_i)$ 都具有相同的表达形式。

从(2.8)式可以明显地看出，若 $v(\mathbf{r})$ 项已知，则 H 则就确定了，原则上就可以知道 N 个电子的相互作用系统的基态波函数 φ_g，从而进一步得出基态电子密度 $\rho_g(\mathbf{r})$。那反过来，如果已知系统的基态电子密度 $\rho_g(\mathbf{r})$，那么是否可以确定势场 $v(\mathbf{r})$？定理一告诉我们答案是肯定的，即系统的基态电子密度 $\rho_g(\mathbf{r})$ 唯一决定了势场 $v(\mathbf{r})$。确定了势场 $v(\mathbf{r})$，也就确定了 H，从而我们可以知道系统的所有基态性质、能量、波函数及所有算符的期望值等，都由基态电子密度 $\rho_g(\mathbf{r})$ 唯一确定。

如果给定 $v(\mathbf{r})$，则系统能量泛函 $E(\rho)$ 有以下形式：

$$\begin{aligned} E(\rho) &=< \varphi|H|\varphi > \\ &=< \varphi|T+U_{ee}+V|\varphi > \\ &= T(\rho)+U_{ee}(\rho)+\int d\mathbf{r}v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{2.9}$$

那接下来的问题是如何由(2.9)式确定系统的基态能量，定理二给我们指出了一条途径：通过能量泛函 $E(\rho)$ 对电子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 变分来实现，即(2.9)式中的电子数密度取基态电子密度 $\rho_g(\mathbf{r})$ 时，能量泛函 $E(\rho)$ 才可能取得极小值，并且等于系统的基态能量 $E_g(\rho_g)$。

2.1.3 KS 方程

到这一步，问题又出现了，就是与势场无关的 $T(\rho)$、$U_{ee}(\rho)$ 这两项的具体形式是什么？这儿我们把这两项之和写为一项 $F(\rho)$。并且把 $U_{ee}(\rho)$ 中的已知的库伦排斥作用明确的写出，把其未知部分写成交换关联项 $E_{xc}(\rho)$。

$$\begin{aligned} F(\rho) &= T(\rho)+U_{ee}(\rho) \\ &= T(\rho)+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\iint\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'+E_{xc}(\rho) \end{aligned} \tag{2.10}$$

$T(\rho)$ 仍然是未知项，针对这一问题，Kohn 和 Sham[8]提出了一种方法：用 N 个无相互作用电子系统的动能泛函 $T_0(\rho)$ 代替 N 个相互作用电子系统的动能泛函 $T(\rho)$ 项，$T(\rho)$ 与 $T_0(\rho)$ 的差别放入未知的交换关联项 $E_{xc}(\rho)$ 中。(2.10)式写成如下形式：

$$F(\rho)=T_0(\rho)+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\iint\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'+E_{xc}(\rho) \tag{2.11}$$

则能量泛函 $E(\rho)$ 有如下形式：

$$\begin{aligned} E(\rho) &= T(\rho)+U_{ee}(\rho)+\int d\mathbf{r}v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\ &= F(\rho)+\int d\mathbf{r}v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\ &= T_0(\rho)+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\iint\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'+E_{xc}(\rho) \end{aligned} \tag{2.12}$$

式(2.12)中，

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.13}$$

$$T_0(\rho) = \sum_{i=1}^{N} \int \phi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.14}$$

通过式(2.13)、(2.14)，$E(\rho)$ 对于 ρ 的变分转化成对无相互作用电子体系的波函数 ϕ_i 的变分，从而得到有效单电子方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = E_i\phi_i(\mathbf{r}) \tag{2.15}$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{2.16}$$

式(2.13)、(2.15)和(2.16)就是 Kohn-Sham 方程（KS 方程），KS 方程是严格的。由此方程可以明显的看出：有效势 V_{eff} 由电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 决定，反过来，电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 由式(2.15)的本征波函数 ϕ_i（KS 轨道波函数），按照式(2.13)计算得到。所以求解 KS 方程的过程是一个自洽的过程。另外，还可以看出：KS 方程的本征值和本征函数只是辅助量，并没有实际的物理意义。虽然 KS 方程是严格的，但是其有效势 V_{eff} 中的的交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 是未知的，它包含了相互作用的全部复杂性。对于交换关联能 $E_{xc}(\rho)$，密度泛函理论并未提供具体的表达形式。因此在实际的计算应用中，必须对交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 作进一步的处理。

2.1.4　交换关联能的常用近似

应用比较广泛的处理交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 的方法有局域密度近似[8, 9](Local Density Approximation, LDA)和广义梯度近似[10](Generalized Gradient Approximation, GGA)。局在域密度近似下，$E_{xc}(\rho)$ 采取以下形式：

$$E_{xc}(\rho) = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{2.17}$$

实际计算中，对于空间缓慢变化的电子气体系，用局域密度近似，可以取得很好的的计算结果。但是，如果对于空间非缓慢变化的电子气，局域密度近似就不太适用了，因为此时需要考虑计入某处附近的电荷密度对交换关联能的

影响，广义梯度近似如 PBE[67]、PW91[33]等成为首选。在广义梯度近似下，$E_{xc}(\rho)$ 采用以下形式：

$$E_{xc}(\rho) = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{2.18}$$

在广义梯度近似中，加入了电子密度梯度这一项。经过这样的修正，在计算分子键长，晶格常数和内聚能等方面，所得结果要优于局域密度近似的结果。

2.2 赝势(Pseudopotential)

在做第一性原理计算时，除了要明确交换关联项，还要明确的写出电子所感受到的离子势。众所周知，有这样一个物理事实：即当孤立原子结合成固体时，有一部分电子的状态并没有发生太大的变化，也就是这一部分电子受化学环境的影响是十分微小的。基于这个物理事实，人们把受外部化学环境影响微小的那一部分电子称为芯电子(core electrons)，另一部分电子为价电子(valence electrons)，价电子在很大程度上决定了固体的物理等性质。所以，对于原子的这一认知，促进了第一性原理计算中的赝势方法(Pseudopotential Method)的产生。赝势方法的理论奠基者是 Phillips 和 Kleinman[34]。

2.2.1 赝势的主要思想

下面，我们简单介绍一下赝势方法的主要思想。主要参考 Kaxiras 的《Atomic and Electronic Structure of Solids》这本书中相关章节[35]。这儿，我们考虑一个孤立原子，来构造其价电子的赝势。假设，价电子态和芯电子态分别用 $|\psi^{(v)}\rangle$、$|\psi^{(c)}\rangle$ 表示，它们所遵从的薛定谔方程为，

$$\hat{H}|\psi^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\psi^{(v)}\rangle \tag{2.19}$$

和

$$\hat{H}|\psi^{(c)}\rangle = \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle \tag{2.20}$$

上两式中，$\hat{H}$ 是原子的单电子形式的哈密顿量，其形式如下：

$$\hat{H} = \hat{T} + V \tag{2.21}$$

它的势能 V 项包含两部分，一部分是原子核对电子的吸引势，另一部分来源于电子与电子之间的库伦相互作用。

我们构造赝波函数如下：

$$|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle = |\psi^{(v)}\rangle + \sum_c \langle\psi^{(c)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle|\psi^{(c)}\rangle \tag{2.22}$$

将上式重新写一下，

$$|\psi^{(v)}\rangle = |\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle|\psi^{(c)}\rangle \tag{2.23}$$

将哈密顿量 $\hat{H}$ 作用在上式的两边得到，

$$\hat{H}|\psi^{(v)}\rangle = \hat{H}\left[|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle|\psi^{(c)}\rangle\right] \tag{2.24}$$

$$\epsilon^{(v)}\left[|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle|\psi^{(c)}\rangle\right] = \hat{H}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle\psi^{(c)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle\hat{H}|\psi^{(c)}\rangle \tag{2.25}$$

将式(2.20)代入上式得：

$$\left[\hat{H} + \sum_c \epsilon^{(c)}|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}|\right]|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}\left[1 - \sum_c |\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}|\right]|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle \tag{2.26}$$

从而得到下式，

$$\left[\hat{H} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)})|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}|\right]|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle = \epsilon^{(v)}|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle \tag{2.27}$$

由上式可以明确的看出，此等式是一个新哈密顿量 $\hat{H}_{\rm new}$ 的本征方程，

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\rm new} &= \hat{H} + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)})|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \\ &= \hat{T} + V + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)})|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \\ &= \hat{T} + V_{\rm ps}\end{aligned} \tag{2.28}$$

其本征函数就是我们之前构造的赝波函数 $|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle$，与赝波函数 $|\psi_{\rm ps}^{(v)}\rangle$ 对应的的本征值就是 $\epsilon^{(v)}$。并且我们定义 $V_{\rm ps}$ 为赝势，

$$V_{\rm ps} = V + \sum_c (\epsilon^{(v)} - \epsilon^{(c)})|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}| \tag{2.29}$$

所以赝势 V_{ps} 包括三部分：原子核对电子的吸引势，其它电子对该电子的有效势，这两项包含在 V 中，第三项是我们在构造赝波函数时引入的排斥势 $\sum_c(\epsilon^{(v)}-\epsilon^{(c)})|\psi^{(c)}\rangle\langle\psi^{(c)}|$（因为 $\epsilon^{(v)}-\epsilon^{(c)}>0$，即价电子比芯电子具有更高的能量）。由此，我们立刻得知，电子感受到的赝势势场 V_{ps} 比真实势场 V，更加平坦。所以，若用平面波展开赝波函数，可以很快的收敛。下面给出赝势思想的一个示意图（参考[36]），

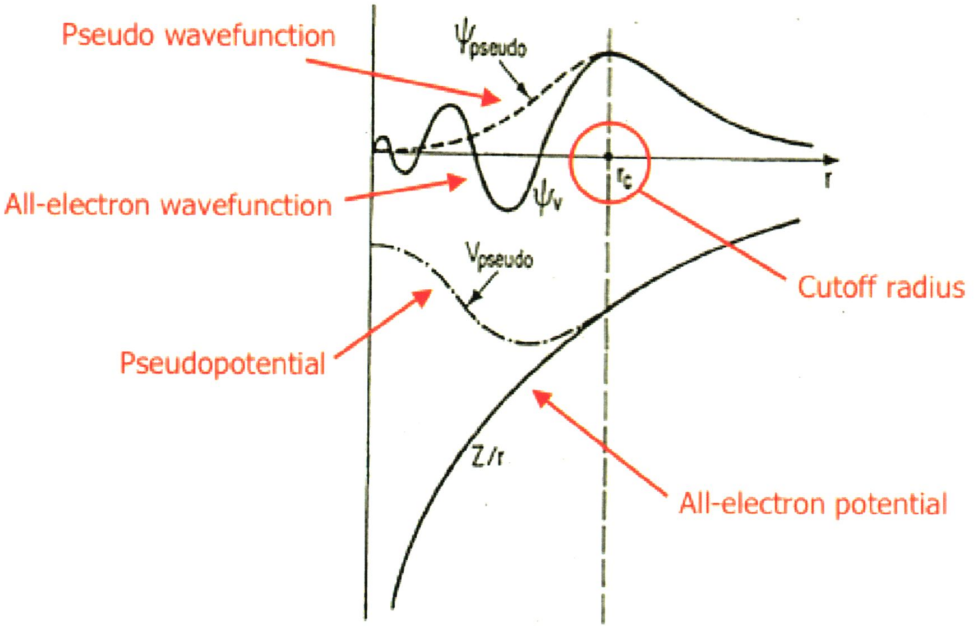


图 2.1: 赝势示意图[36]

2.2.2　模守恒赝势和超软赝势

在基于赝势的第一性原理计算中，构造能用于自洽计算和不同化学环境的原子赝势是非常重要的一件事情。现在，经常用的构造原子赝势的方法是模守恒赝势(Norm-Conserving Pseudopotential, NCPP)[37–40]和超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential, USPP)[41]。这两种赝势都是基于密度泛函理论的第一性原理从头算原子赝势。

模守恒赝势(Norm-Conserving Pseudopotential, NCPP)是1979年，Hamann、Schlüter和Chiang在局域密度近似下给出的。因此模守恒赝势又可以称为HSC赝势。模守恒赝势具有以下性质：赝波函数的能量本征值与真实的电子本征值一致；赝波函数在截断半径 r_c 外，即 $r > r_c$ 时，要和真实波函数一致；当 $r < r_c$ 时，在这区域的总电荷密度与全电子波函数在离子实内的分布相同。模守恒赝势自从提出以来就得到了广泛应用，但是在处理局域性强的价电子轨道时（主要是元素周期表中的第一行元素和过渡金属元素），遇到了困难。因为这些局域性强的价电子的全电子波函数在 $r < r_c$ 内是没有节点的，如果用模守恒赝势的话，并未达到简化问题的目的。随后，Vanderbilt[41]提出的超软赝势方法解决了此困难。超软赝势是一种完全非局域的赝势，它去掉了模守恒赝势中，在 $r < r_c$ 区域内，赝波函数的总电荷密度和全电子波函数在芯区的分布相同，这一约束条件。这样能使局域性强的价电子的赝波函数在芯区内尽可能的平缓，但是在用超软赝势计算电荷密度和其它物理量时，是需要做硬核部分的补偿。下面给出模守恒赝势和超软赝势方法处理氧原子 $2p$ 轨道的一个例子[36]。

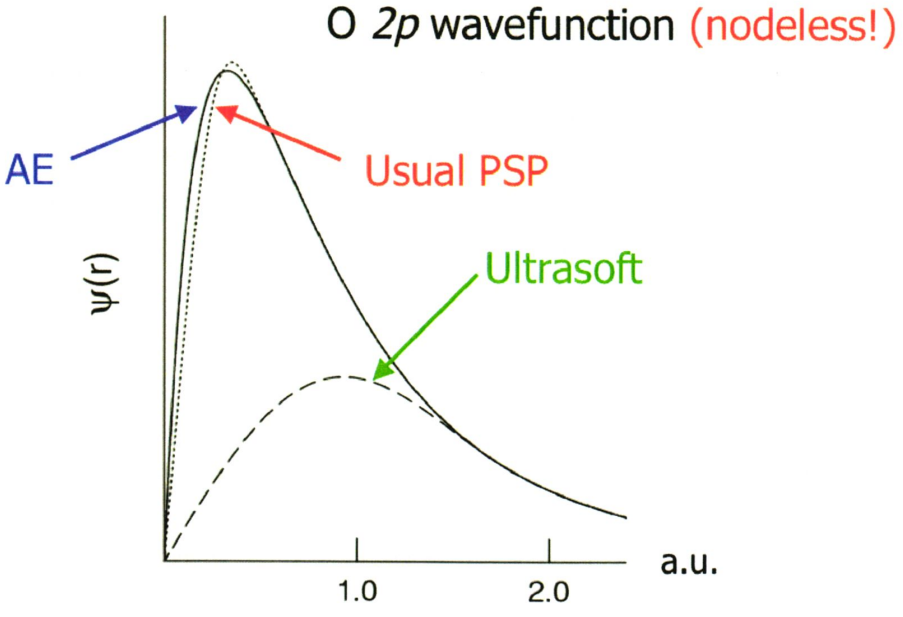


图 2.2: 氧原子 $2p$ 轨道的模守恒赝势和超软赝势[36]。

第三章　半金属材料 g-$H_3C_3N_3$

由于半金属材料在自旋电子学应用方面具有很大的潜力[42]，许多研究组都在寻找和设计这种材料。现已发现许多材料具有半金属性质，如锰钙钛矿[43]、过渡金属元素掺杂的稀磁半导体[44]、硅基异质结构[45]、还有基于石墨烯[46]的材料，像石墨烯纳米带[47–52]。另外，研究表明 C_{60} 聚合物在一定条件下也呈现出铁磁性质[53]。这些研究结果开启了在只含轻元素的材料中，寻找半金属材料的一条途径：碳基材料。

最近，碳氮化合物 g-C_3N_4 已经在实验上被合成了[54–56]。许多研究组对于这一材料进行了研究[57–59]。第一性原理计算表明，g-C_3N_4 没有磁性[60]。但是，如果在 g-C_3N_4 结构的原胞中，用一个碳原子代替非六角环上的氮原子，则所得到的结构 g-C_4N_3 是具有半金属性的[60]。另外，研究表明，在碳基材料上吸附氢原子，所得材料也可以产生磁性[61–63]，如根据第一性原理计算结果，semihydrogenated 的石墨烯层状结构是铁磁半导体，其具有很小的非直接带隙[64]。

本章中，用第一性原理计算软件包，我们首先研究了最近实验上合成的 g-C_3N_3（图3.1 (a)）[5]的电子结构和磁学性质，计算结果显示 g-C_3N_3 是具有 1.5 eV 带隙的非磁性半导体。接下来，我们试着在这种材料的碳原子上吸附氢原子，计算结果显示吸附氢原子的数目和位置直接影响到所得材料的性质。我们详细研究了结构 g-$H_3C_3N_3$（图3.1 (c)），这种结构具有 100%的半金属性质。其它构型的计算结果，我们简单提一下。

3.1　计算细节

本章中所有计算都是基于 VASP [65, 66]的。交换关联势采用广义梯度近似 PBE（Perdew-Burke-Ernzerholf）[67]。电子与原子核之间的相互作用用PAW方法描述[68]。在计算中采用超胞结构来模拟单层结构，层间距设定为 30 Å，这一距离足够大，可以忽略层与层之间的相互作用。平面波的截断能设定为 500 eV。布里渊区的 K 点由 Monkhorst-Pack 方法[69]得到，取 11×11×1 网格。在优化结构时，Hellmann-Feynman 力的精度设定为 0.005 eV/Å，总能

精度设置为 1×10^{-5} eV。

3.2 g-$H_3C_3N_3$ 计算结果及讨论

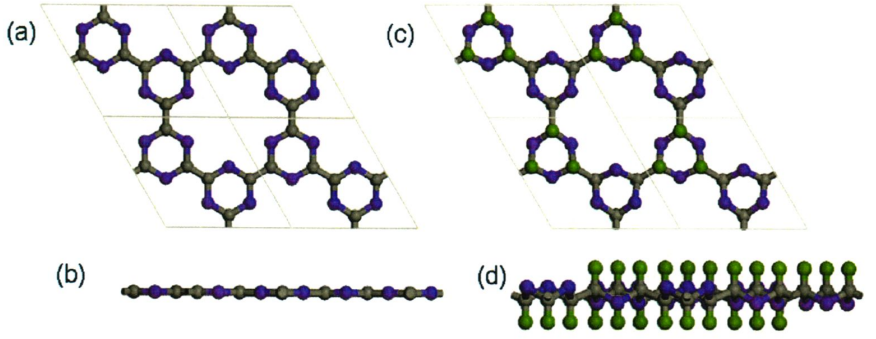


图 3.1: (a) 和 (b) 分别是超胞 (2×2) g-C_3N_3 的俯视图和侧视图；(c) 和 (d) 分别是超胞 (2×2) g-$H_3C_3N_3$ 的俯视图和侧视图。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。

首先，我们优化 g-C_3N_3 的单层结构，优化过程在一个原胞中进行。先设定某一晶格常数保持不变，并保持结构对称性不变，让原子动起来，优化结束后，利用优化得到的晶格常数进行一次静态计算，然后变换晶格常数重复以上过程。最后得到一条关于原胞总能随晶格常数变化的曲线。根据此曲线，我们得到 g-C_3N_3 的平衡晶格常数为 7.12 Å。C-C 和 C-N 键长分别为 1.51 Å和 1.34 Å。图3.1 (a)和3.1 (b)给出 (2×2) g-C_3N_3 的超胞结构的俯视图和侧视图。计算结果表明 g-C_3N_3 的基态是非磁的。

下面，我们尝试在 g-C_3N_3 的每个碳原子上吸附一个氢原子，g-C_3N_3 的原胞包含两个六角环，其中一个六角环上吸附的氢原子方向朝上，另一个六角环上吸附的氢原子方向朝下。这样得到的结构，我们命名为 g-$H_3C_3N_3$，其 (2×2) 的超胞结构由图3.1 (c)和3.1 (d)给出。g-$H_3C_3N_3$ 结构的优化过程类似于 g-C_3N_3，也是在一个原胞中进行。通过优化，得到 g-$H_3C_3N_3$ 的平衡晶格常数是 7.21 Å，H-C 键长、C-C 键长和 C-N 键长分别为 1.107 Å、1.527 Å 和 1.454 Å。因为碳原子上吸附了氢原子，g-$H_3C_3N_3$ 结构中的碳氮原子不再像 g-C_3N_3 结构中的碳氮原子那样在一个平面上了。在 g-$H_3C_3N_3$ 原胞中，一个环上的碳

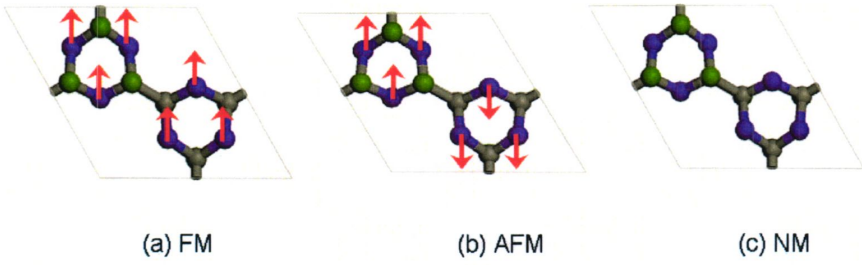


图 3.2: 计算 g-$H_3C_3N_3$ 的基态时，考虑的三种不同磁结构：(a) 铁磁态(FM), (b) 反铁磁态(AFM) 和 (c) 非磁态(NM)。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。

原子往上移动，另一个环上的碳原子往下移动；相对于同一个环上的氮原子，碳原子移动的距离为 0.645 Å；两个环上的碳原子平面之间的距离大约为 0.509 Å。我们计算的每个 H-C 键的结合能为 0.98 eV。

前面的计算表明 g-C_3N_3 的基态是没有磁性的，现在我们研究在其碳原子上吸附氢原子后，g-$H_3C_3N_3$ 的磁性。为了找到 g-$H_3C_3N_3$ 的基态，我们计算了三种磁态（由图3.2给出）：铁磁态、反铁磁态和非磁态。第一性原理计算结果显示：铁磁态是其基态，基态能量比反铁磁态和非磁态的能量分别低 0.221 eV 和 0.358 eV；每个铁磁原胞的磁矩是 2 μ_B，则平均每个氮原子上的磁矩约为 0.33 μ_B。图3.3 (a)给出了 g-C_3N_3 非磁态的能带结构和态密度，显然 g-C_3N_3 是一个半导体，其直接带隙大约为 1.5 eV。图3.3 (b)给出铁磁态 g-$H_3C_3N_3$ 的自旋极化的能带结构和态密度：自旋向上的电子具有金属性质；自旋向下的电子表现出绝缘体性质，其带隙为 2.0 eV。显然，g-$H_3C_3N_3$ 是个半金属。

为了进一步分析磁矩的来源，我们计算了铁磁态 g-$H_3C_3N_3$ 的轨道投影态密度（PDOS，图3.4 (a)）。由 PDOS 图分析可知，碳氮原子的 s 轨道的态密度在费米面附近几乎没有贡献。费米面附近的态密度主要来源于氮原子的 $2p$ 轨道。由二维自旋电荷密度图（图3.4 (b)）也可以十分清楚的看到，磁矩主要围绕在氮原子周围。

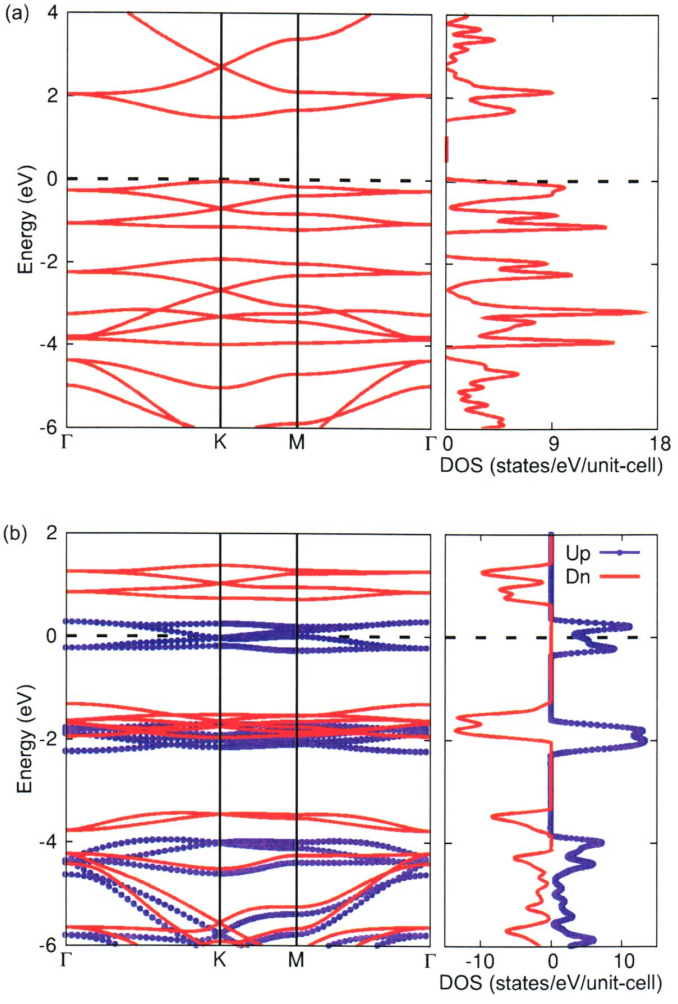


图 3.3: (a) 非磁态 (1×1) g-C_3N_3 的能带结构和态密度；(b) 铁磁态 (1×1) g-$H_3C_3N_3$ 的能带结构和自旋分辨的态密度。在图 (a) 和 (b) 中，黑色虚线代表费米面。图 (b) 中，蓝线和红线分别表示自旋向上和自旋向下。

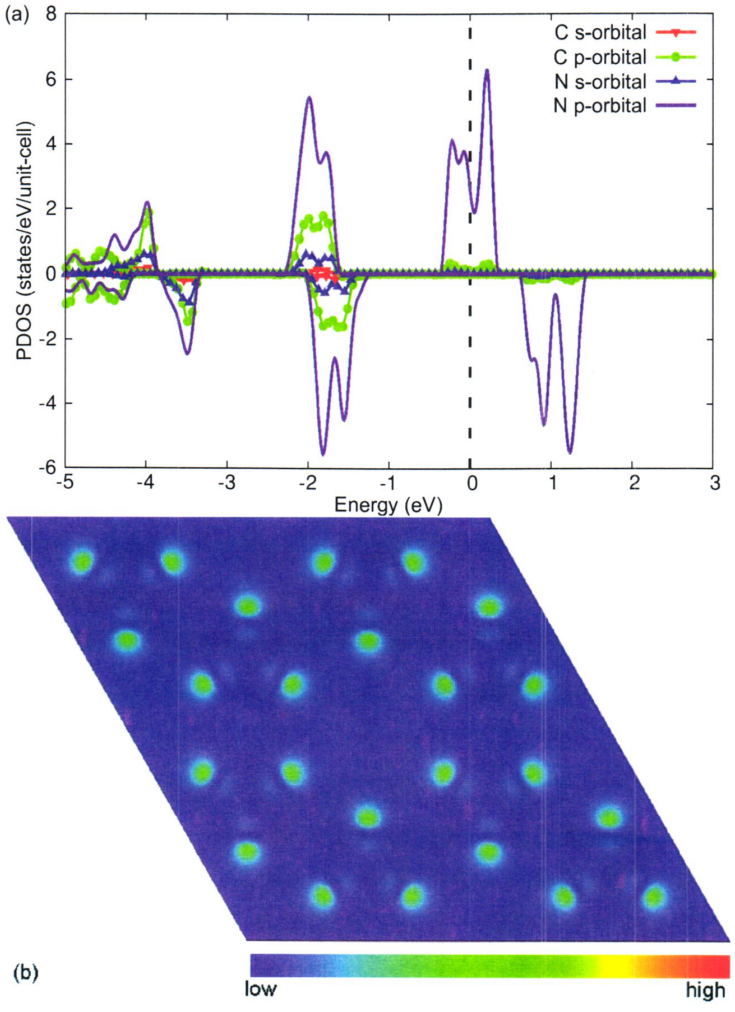


图 3.4: (a) 铁磁态 g-$H_3C_3N_3$，其碳氮原子的 s、p 轨道的 PDOS。红线代表碳原子的 s 轨道，绿线代表碳原子的 p 轨道，蓝线和紫线分别代表氮原子的 s 轨道和 p 轨道。黑色虚线表示费米面。(b) 铁磁态 g-$H_3C_3N_3$ 的二维自旋电荷密度($\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$)图。磁矩主要来源于氮原子。Color bar 的蓝色（红色）代表低（高）的自旋电荷密度。

3.3 其它构型计算结果

3.3.1 六个氢原子的不同吸附位置

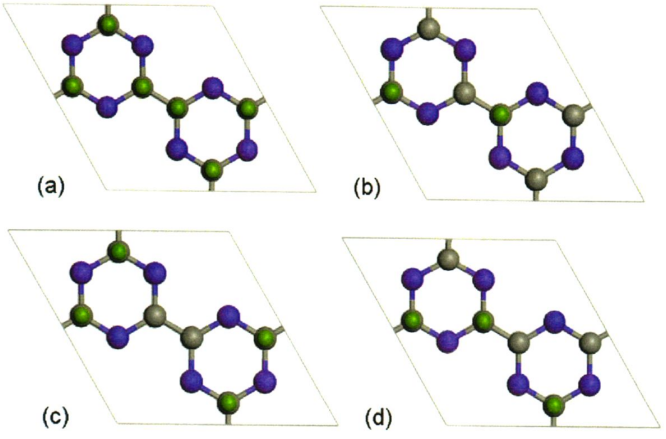


图 3.5: 优化前四种原胞的结构示意图（俯视图），每一种原胞均含有六个氢原子、六个碳原子和六个氮原子。(a) 代表六个氢原子都在碳氮平面的同一侧；(b)、(c) 和 (d) 代表六个氢原子在碳氮平面的不同侧面。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。

为了了解一下，在 g-C_3N_3 的碳原子上，六个氢原子吸附在不同位置上是如何影响 g-C_3N_3 的磁性的，我们计算了四种构型。优化前的原胞结构示意图由图3.5给出，相应的优化后的结构由图3.6给出。对于图3.5(a)情况，六个氢原子吸附在碳原子上且在同一侧面，计算结果显示这种结构的基态能量要比 g-$H_3C_3N_3$ 的基态能量高 2.6 eV，这说明 g-$H_3C_3N_3$ 更加稳定。对于六个氢原子吸附在不同侧面的情况，即3.5(b)、(c)和(d)三种情况，优化后的结构不好。

3.3.2 氢原子数量对磁性的影响

在这一小部分，我们简单研究了，在 g-C_3N_3 的碳原子上，吸附不同数量的氢原子是如何影响 g-C_3N_3 的磁性的。在这儿我们简单研究了两种构型：在 g-C_3N_3 的一个碳原子上吸附一个氢原子；在 g-C_3N_3 的两个碳原子上同方向吸附两个氢原子。我们的计算结果表明，这两种构型的基态是铁磁性的。并且这两种构型均是 half-semi-metal（一种自旋的电子显示绝缘体性质，另一种自旋

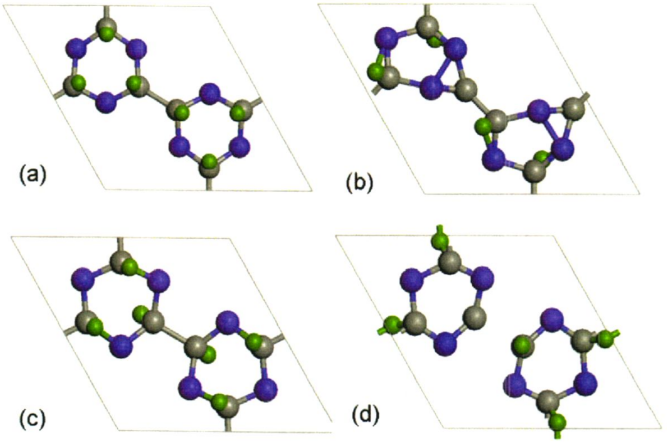


图 3.6: 优化后的四种原胞的结构图（俯视图）。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。

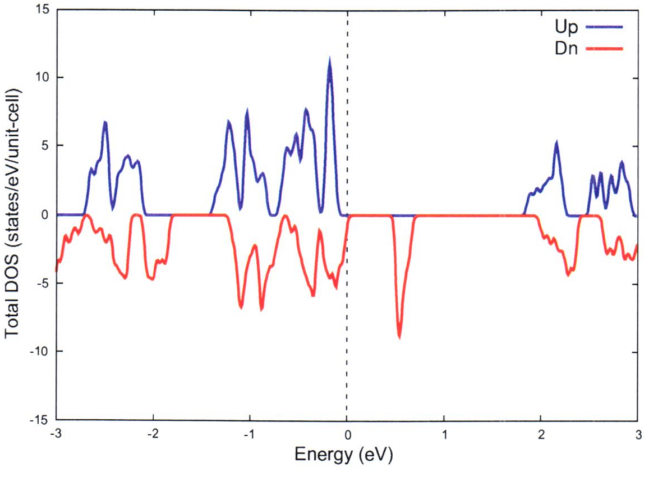


图 3.7: g-C_3N_3 的一个碳原子吸附一个氢原子时的总态密度图。蓝线代表自旋向上的电子，红线代表自旋向下的电子。黑色虚线是费米面。

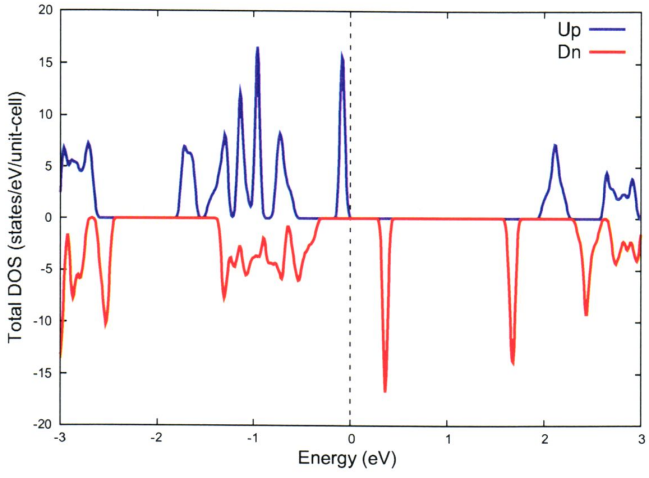


图 3.8: g-C_3N_3 的两个碳原子吸附两个氢原子时的总态密度图。两个氢原子在碳氮面的同一侧。蓝线是自旋向上电子的态密度，红线是自旋向下电子的态密度。黑色虚线是费米面。

的电子显示出窄带的半导体性质)。这一结论可以从这两种结构的态密度图明显的得出来。图3.7给出吸附一个氢原子时的总的自旋态密度。图3.8给出吸附两个同向的氢原子时的总自旋态密度。另外，吸附一个氢原子时，铁磁基态一个原胞的磁矩是 1 μ_B。吸附两个同向的氢原子时，铁磁基态一个原胞的磁矩是 2 μ_B。

第四章　$g\text{-}C_3N_4$ 吸附氢原子后磁性的变化

含有过渡金属元素的材料显示出磁性并不稀奇[43, 44, 70, 71]。仅含有轻元素的材料，如硅基异质结构[45]、基于石墨烯的材料[46–52]等，显示出磁性却是很有意思的一件事情。

碳氮化合物，因为其在光催化、多项催化及燃料电池等方面的巨大应用前景，受到越来越多的关注[72]。C_3N_4是人们研究的比较多的一种碳氮化合物，它具有α，β，cubic，pseudocubic 和 graphitic 多种结构[73, 74]。在这几种结构中，graphitic-C_3N_4 ($g\text{-}C_3N_4$) 是最稳定的一种构型[6]。$g\text{-}C_3N_4$ 是没有磁性的[60]，但是基于 $g\text{-}C_3N_4$ 的 kagome C_3N_4 sheet[75] 和 2D 的 triangular graphene nanoflakes 结构[76]是具有磁性的。另外 $g\text{-}C_3N_4$ 还有一种 isomer 结构 $g\text{-}C_6N_8$。最近实验合成了一种新的碳氮化合物 $g\text{-}C_4N_3$[77]，第一性原理计算表明，该材料是半金属材料[60]。材料 $g\text{-}C_4N_3$ 可以看作是空穴掺杂的 $g\text{-}C_3N_4$（即用一个碳原子代替 $g\text{-}C_3N_4$ 中非六角环上的氮原子而得到）。除了空穴掺杂，在碳氮化合物上吸附氢原子也可以使材料呈现磁性[64, 78]。

在本章中，我们研究了吸附氢原子后，$g\text{-}C_3N_4$ 及其 isomer 结构 $g\text{-}C_6N_8$ 这两种材料的电子结构和磁性。有意思的是，我们在诸多吸附氢原子的构型中，既找到了铁磁性，也找到了反铁磁性。这儿我们针对这两种材料分别重点研究了四种吸附氢原子的构型。图4.1是基于 $g\text{-}C_3N_4$ 的四种结构，图4.6是基于 $g\text{-}C_6N_8$ 的四种结构。

4.1　计算细节

本章中所有计算都基于 VASP[65, 66]程序包。电子与原子核之间的相互作用采用PAW方法[68]，交换关联势采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerholf(PBE) 方法[67]。平面波的截断能取为 500 eV，总能精度取为 1×10^{-5} eV，K 点网格采用 Monkhorst-Pack 方法产生[69]，取为 $11\times11\times1$。在优化过程中，Hellmann-Feynman 力精度设置为 0.005 eV/Å。计算中采用超胞结构，层间距设置为 40 Å，这一距离足够大，可以忽略层与层之间的相互作用。

4.2 g-C_3N_4 计算结果与讨论

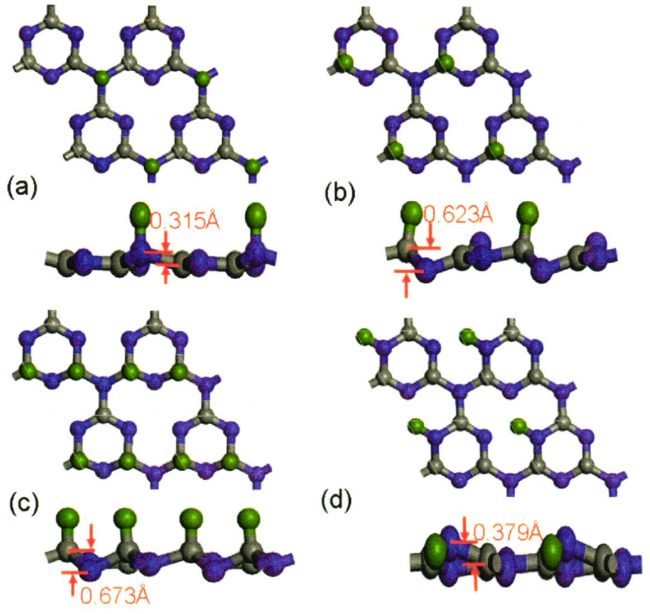


图 4.1: (a) (2 × 2) g-C_3N_4H-I 的俯视图和侧视图, (b) (2 × 2) g-HC_3N_4 的俯视图和侧视图, (c) (2 × 2) g-$H_2C_3N_4$ 的俯视图和侧视图，(d) (2 × 2) g-C_3N_4H-II 的俯视图和侧视图。绿球、灰球和蓝球分别代表氢原子、碳原子和氮原子。

我们先看一下 g-C_3N_4 的原胞结构：氮原子有两种不等价位，六角环上的氮原子和非六角环上的氮原子；碳原子只有一种，都位于六角环上。由氮原子的电子构型 $1s^2 2s^2 2p^3$ 可知，六角环上的氮原子有三个未成键电子，非六角环上的氮原子有两个未成键电子。碳原子上有一个未成键电子。基于此，可知碳原子和氮原子上都有可能吸附氢原子。氢原子的吸附，我们限制在一个原胞内。当一个氢原子吸附在两种不等价位的氮原子上时，我们分别命名为 g-C_3N_4H-I（图4.1 (a)）和 g-C_3N_4H-II（图4.1 (d)）。当碳原子上吸附一个或两个氢原子时，我们分别命名为g-HC_3N_4（图4.1 (b)）和g-$H_2C_3N_4$（图4.1 (c)）。经过结构优化后，g-C_3N_4H-I、g-HC_3N_4、g-$H_2C_3N_4$ 和 g-C_3N_4H-II 的平衡晶格常数分别为 4.88 Å、4.68 Å、4.74 Å 和 4.79 Å。材料吸附氢原子后，碳氮原子就不再位于同一个平面上了，在垂直于平面方向上，原子之间距离在图4.1中已

经标出。

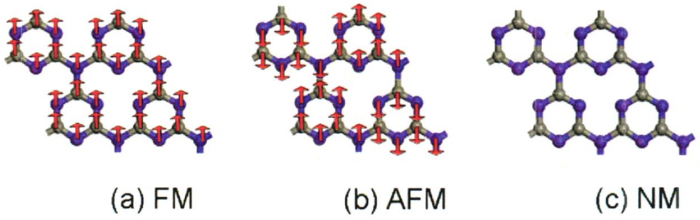


图 4.2: 计算 g-C_3N_4 的吸氢结构基态时，考虑的三种不同磁性结构：(a) 铁磁态(FM)，(b) 反铁磁态(AFM) 和 (c) 非磁态(NM)。灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。此处，忽略了氢原子。

接下来，我们研究一下基于 g-C_3N_4 的四种吸氢材料的磁性。g-C_3N_4 是没有磁性的半导体。在 g-C_3N_4 材料中，碳氮原子在一个平面上：碳原子是 sp^2 杂化的，在垂直于碳氮平面的方向上，还有一个未成键的 $2p_z$ 轨道电子；六角环上的氮原子在碳氮平面内形成 sp^2 杂化轨道，垂直于碳氮平面方向上有一个未成键电子，非六角环上的氮原子像碳原子一样是 sp^2 杂化的，这种氮原子还有两个未成键的 $2p$ 轨道电子。碳氮原子未成键的电子会像石墨烯材料中的未成键电子一样，形成 π 键网络，当有氢原子吸附在该材料上时，π 键网络被破坏，从而形成磁矩。在寻找吸氢材料的基态时，我们考虑了三种磁性结构，在图4.2图中给出：(a)铁磁态 (FM)、(b)反铁磁态 (AFM) 和 (c) 非磁态 (NM)。这一部分的计算是在 (2×2) 的胞中进行的。通过我们的计算，我们发现在这四种吸氢材料中，既有铁磁材料，也有反铁磁材料。对于 g-C_3N_4H-I，铁磁态是基态，其能量比非磁态和反铁磁态分别低 0.19 eV 和 0.12 eV，且铁磁态 (2×2) g-C_3N_4H-I 的磁矩是 4 μ_B。g-HC_3N_4 的基态也是铁磁态，基态能量比非磁态和反铁磁态分别低 0.27 eV 和 0.08 eV，(2×2) 胞的磁矩也是 4 μ_B。对于 g-$H_2C_3N_4$，铁磁态是其基态，基态能量比非磁态和反铁磁态分别低 0.04 eV 和 0.02 eV，(2×2) 胞的磁矩是 1.7 μ_B。g-C_3N_4H-II 的基态是反铁磁态，反铁磁态能量比非磁态和铁磁态能量分别低了 0.043 eV 和 0.022 eV，一个原胞 (1×1) 的磁矩约为 0.23 μ_B。

为了得到四种吸氢材料的电子结构细节，我们计算了它们的能带结构和态密度。图4.3给出四种材料的能带结构，图4.4则给出其相应的总态密

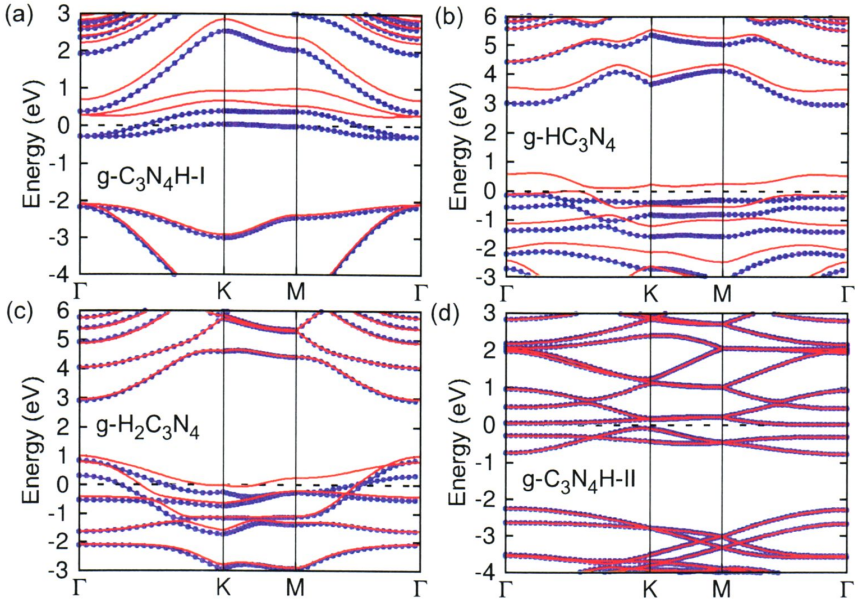


图 4.3: (a) 铁磁态 (1 × 1) g-C_3N_4H-I 的能带结构，(b) 铁磁态 (1 × 1) g-HC_3N_4 的能带结构，(c) 铁磁态 (1 × 1) g-$H_2C_3N_4$ 的能带结构，(d) 反铁磁态 (1 × 1) g-C_3N_4H-II 的能带结构。黑色虚线是费米面。蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下的能带。

度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)。很明显，g-C_3N_4H-I 是半金属，自旋向上的电子具有金属性质；自旋向下的电子表现出绝缘体性质，带隙为 2 eV。同时我们发现 g-C_3N_4H-I 的电子结构和 g-C_4N_3 [60]的类似，不同的地方在于：g-C_4N_3 中，带隙位于费米面的上方，而在 g-C_3N_4H-I 中，带隙位于费米面的下方，这是因为 g-C_3N_4H-I 原胞中比 g-C_4N_3 多两个电子。这似乎说明了 g-C_3N_4 在非六角环上吸附氢原子的作用，与用碳原子代替非六角环上的氮原子所起的作用类似。从图4.3 (b)和图4.4 (b)可知，g-HC_3N_4 是半金属。当两个氢原子吸附在碳原子上时，g-$H_2C_3N_4$ 是个铁磁金属。g-C_3N_4H-II 是反铁磁金属，它的磁矩主要来源于碳氮原子的 $2p$ 轨道电子。

为了使四种材料的磁矩分布可视，我们给出了这四种材料的自旋电荷密度($\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$)，如图4.5所示。对于 g-$C_3N_4$H-I，除了吸附氢原子的氮原子外，六角环上的碳氮原子都有磁矩。这与 g-C_4N_3 的磁矩分布不同，在 g-C_4N_3 中，磁矩

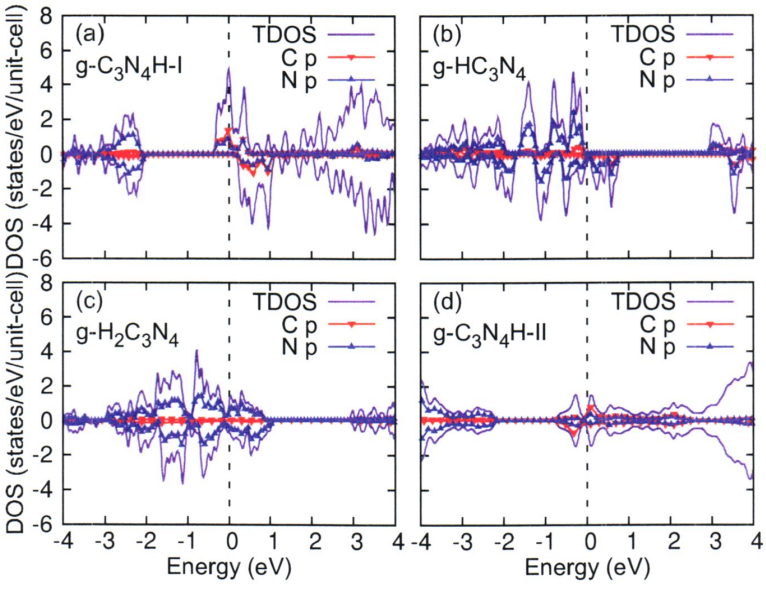


图 4.4: (a) (1 × 1) g-C_3N_4H-I 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(b) (1 × 1) g-HC_3N_4 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(c) (1 × 1) g-$H_2C_3N_4$ 的总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)，(d) (1 × 1) g-C_3N_4H-II 总态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)。图中，紫线代表 TDOS，红线代表碳原子的 p 轨道态密度，蓝线代表氮原子的 p 轨道态密度。黑色虚线是费米面。

主要在氮原子附近。从图4.5 (b)和图4.1 (b)可知，g-HC_3N_4 中，磁矩主要分布在六角环上，与吸附氢原子的碳原子连接的氮原子上。图4.5 (c)和图4.1 (c)表明，g-$H_2C_3N_4$ 的磁矩分布在六角环上连接未吸氢的碳原子和吸氢碳原子的氮原子上。对于反铁磁的g-C_3N_4H-II，磁矩来源于六角环上，吸氢的氮原子和与此氮原子对角的碳原子，这可以从图4.5 (d)和图4.1 (d)很明显的看出来。另外，我们还计算了，这几种材料中，氢原子的结合能，g-C_3N_4H-I、g-C_3N_4H-II、g-HC_3N_4 和 g-$H_2C_3N_4$ 中氢原子的结合能分别为 0.18 eV、2.47 eV、1.09 eV 和 0.94 eV。

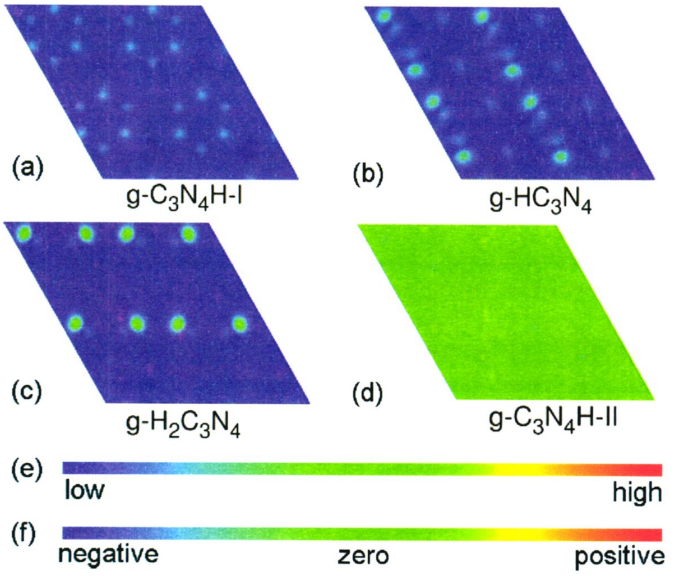


图 4.5: (a) g-C_3N_4H-I，(b) g-HC_3N_4，(c) g-$H_2C_3N_4$ 和 (d) g-C_3N_4H-II 的二维自旋电荷密度($\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$)。The color bar (e) 用来描述 (a) g-C_3N_4H-I，(b) g-HC_3N_4 和 (c) g-$H_2C_3N_4$，蓝色（红色）代表低（高）自旋电荷密度。The color bar (f) 用来描述 (d) g-C_3N_4H-II，蓝色（红色）代表负（正）自旋电荷密度。

4.3 g-C_6N_8 的计算结果与讨论

我们首先研究了 g-C_6N_8（图4.6 (a)）。计算结果表明，g-C_6N_8 是非磁性的半导体，带隙约为 1 eV。为了研究吸附氢原子后，g-C_6N_8 磁性是如何变化的，我们重点研究了吸附氢原子的三种构型：g-HC_6N_8（图4.6 (b)），g-$H_3C_6N_8$（图4.6 (c)）和 g-C_6N_8H（图4.6 (d)）。第一步，我们优化了这三种吸氢结构，晶格常数分别为 7.038 Å，7.083 Å，7.01 Å。下一步，我们寻找这三种结构的基态。对于每一种构型，我们利用其 (2 × 2) 超胞，计算了三种磁态：非磁态、铁磁态和反铁磁态（初始磁矩的设置方法类似于计算氢化 g-C_3N_4 时的磁性设置）。计算结果显示：对于 g-HC_6N_8 和 g-$H_3C_6N_8$，它们是铁磁基态；g-C_6N_8H 是反铁磁基态。

对于 (2 × 2) g-HC_6N_8，铁磁态能量比非磁态和反铁磁态分别低了 0.327 eV 和 0.051 eV，且铁磁态时超胞的磁矩为 4 μ_B。对于 (2 × 2) g-$H_3C_6N_8$，其铁磁

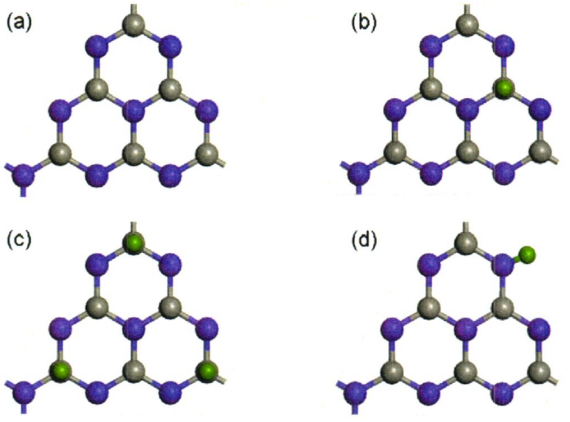


图 4.6: 原胞结构示意图：(a) g-C_6N_8, (b) g-HC_6N_8, (c) g-$H_3C_6N_8$, (d) g-C_6N_8H。绿球代表氢原子，灰球和蓝球分别代表碳原子和氮原子。

态能量比非磁态和反铁磁态能量分别低了 0.166 eV 和 0.155 eV，并且铁磁态时此超胞的磁矩大约是 4.15 μ_B。对于 (2×2) g-C_6N_8H，其基态是反铁磁态，基态能量比非磁态和铁磁态能量分别低了 0.073 eV 和 0.072 eV，对于其 (1×1) 结构单元，磁矩约为 0.299 μ_B。

为了进一步了解这四种结构的电子结构细节，我们分别计算了它们的能带结构（图4.7）和总态密度及轨道投影态密度（图4.8）。结合图4.7和图4.8：显然，g-HC_6N_8 是半金属，自旋朝上的电子显示出绝缘体性质，带隙大约为 2 eV，与此同时自旋朝下的电子表现出金属性质；g-$H_3C_6N_8$ 仅仅是一个铁磁金属；g-C_6N_8H 是反铁磁金属。下面，我们看一下，吸氢结构磁性的来源，从图4.8可知：对于 g-HC_6N_8 和 g-$H_3C_6N_8$ ，其磁性主要来源于 N 原子的 p 轨道：对于 g-C_6N_8H，其磁性主要来源于 C 原子的 p 轨道和 N 原子的 p 轨道。

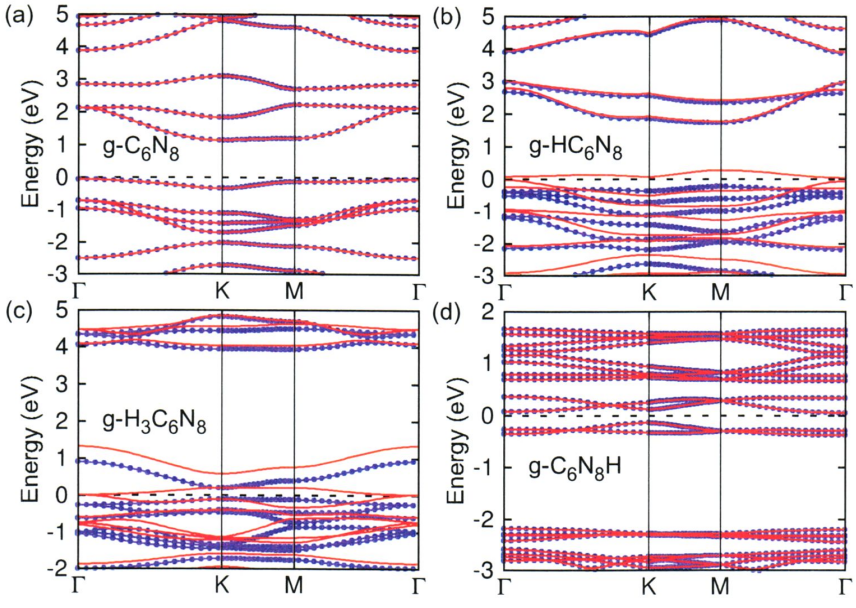


图 4.7: (a) (1×1) g-C_6N_8 能带结构，(b) 铁磁态 (1×1) g-HC_6N_8 能带结构，(c) 铁磁态 (1×1) g-$H_3C_6N_8$ 能带结构，(d) 反铁磁态 (1×1) g-C_6N_8H 能带结构。蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下的能带。黑色虚线是费米面。

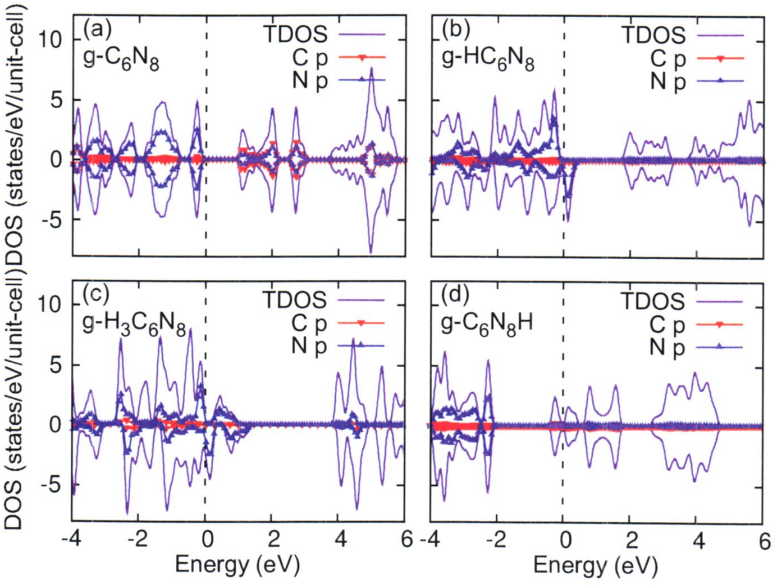


图 4.8: 四种结构的总的态密度(TDOS)和轨道投影态密度(PDOS)：(a) (1 × 1) 非磁态的 g-C_6N_8，(b) 铁磁态 (1 × 1) g-HC_6N_8，(c) 铁磁态 (1 × 1) g-$H_3C_6N_8$，(d) 反铁磁态 (1 × 1) g-C_6N_8H。图中，黑色虚线是费米面；紫线代表总态密度(TDOS)；红线和蓝线分别代表 C 原子 p 轨道态密度和 N 原子 p 轨道态密度。

此页不缺内容

第五章　动力学平均场理论

对于关联效应比较弱的体系（如简单金属、能带绝缘体），密度泛函理论取得了巨大的成功。这是因为在这类体系中，电子往往是 s，p 电子，它们的轨道是比较扩展的，电子比较容易从一个格点运动到另一个格点，也就是电子的巡游性比较好，近似于自由电子的行为。基于密度泛函理论的单电子近似就比较适合描述这类体系。由 Kohn-Sham 方程求得的电子波函数虽然说没有实际的物理意义，但是它们可以作为弱关联体系中真实电子的比较好的近似，并且这些电子波函数对应的本征能量，可以近似的给出体系的能带结构。

而对于关联相互作用比较强的体系，如过渡金属氧化物、重费米子体系，密度泛函理论因为交换关联项的不确定性，往往并不能给出令人满意的结果，这些结果不仅会有定量上的误差，在有些情况下，就连定性的结果都是不正确的。关联比较强的材料体系中，未满壳层的 d、f 轨道在晶体中形成的能带宽度一般比较窄，所以关联比较强的体系是窄带体系。这类体系中，d、f 轨道电子的局域性比较强，体系的性质由电子的巡游性和局域性共同决定。这就是密度泛函理论在处理这类材料时失败的原因，密度泛函理论仅仅依赖于电子密度，并没有涉及电子轨道的任何信息。

5.1　Hubbard 模型

Hubbard 模型被广泛的用来研究强关联体系。最简单的模型是单带 Hubbard 模型。单带 Hubbard 模型的形式如下，

$$\hat{H} = \sum_{ij,\sigma} t_{ij}(\hat{c}^{\dagger}_{i\sigma}\hat{c}_{j\sigma} + h.c.) + U\sum_{i}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} \tag{5.1}$$

哈密顿量中的第一项描述电子的动能，t_{ij} 反映了电子的巡游性质，即从格点 i 到格点 j 的跃迁；第二项描述电子的在位相互作用，反映了电子的局域性，这一项和局域轨道的占据数及轨道上电子之间的库伦相互作用有关。很明显，这个简单模型中，电子的行为由电子的动能和电子在位相互作用共同决定，即由电子的巡游性和局域性共同决定。所以 Hubbard 模型可以很好的刻画强关联电子材料体系的物理本质，并在解释这类材料体系的物理特性方面取得了很

大的成功，例如很好的解释了 Mott-Hubbard 金属绝缘体相变[79–81]、反铁磁性[82]、相分离[83–85]、高温超导材料的正常态性质[86, 87]等等。

如若，只考虑格点之间的最近邻跃迁，则有下式成立，

$$t_{ij} = \begin{cases} -t & (\text{最近邻格点}) \\ 0 & (\text{非最紧邻格点}) \end{cases} \tag{5.2}$$

除了参数 t 和 U，影响模型性质的还有温度 T，模型的维数 D 以及电子填充带的情况。

单带 Hubbard 模型(5.1)式，看似简单，但是也包括两体相互作用项，是个电子多体问题。当维数 $D = 1$ 时，Lieb 和 Wu 给出(5.1)式的精确解[88]，他们的结果表明模型电子填充度为任意值、U 取大于零的任意数值时，模型不会有金属－绝缘体相变的发生。但是当维数增加时，如 $D = 2$ 或 $D = 3$ 的情况，人们就无能为力了，得不到精确解，只能在求解过程中采取各种各样的近似。直接求解 Hubbard 模型的数值方法，如精确对角化(ED)、蒙特卡洛(QMC)，详细信息可以在 Dagotto [89]的文章中找到。

幸运的是：在维数 $D \to \infty$ 时，Hubbard 模型具有精确解。求解 Hubbard 模型的严格理论就是动力学平均场理论(Dynamical Mean Field Theory, DMFT)。动力学平均场理论起源于 Metzner 和 Vollhardt [90]用微扰理论研究 Hubbard 模型对于空间维数 D 的依赖性，几年后 Jarrell[91]、Janiš 和 Vollhardt[92]、Georges 和 Kotliar[14]分别独立的推导出了动力学平均场理论的自洽方程组。关于动力学平均场理论的详细综述可以参考 1996 年 Georges *et al.*[11]和 2006 年 Kotliar *et al.* [12]的文章。

5.2 动力学平均场理论(DMFT)

动力学平均场理论的核心思想就是将晶格模型映射到一个有效的量子杂质模型，通过自洽条件来求解这一杂质模型，得到晶格格林函数。下面，我们以单带 Hubbard 模型为例来简单说明一下动力学平均场理论的自洽过程。考虑巨正则系综，且只考虑顺磁情况，单带 Hubbard 模型用以下形式表示：

$$\hat{H} = -t \sum_{<i,j>\sigma} \hat{c}^{\dagger}_{i\sigma} \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_{i} \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} - \mu \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \tag{5.3}$$

以上模型中，t 是最近邻格点 i、j 之间的跃迁积分，U 是带间电子库伦相互作用，μ 是电子体系的化学势。

首先，将以上格点模型映射为一个有效的量子杂质模型。当格点模型维数 $D \to \infty$ 时，其有效杂质模型是 Anderson 杂质模型，写为如下式子：

$$\hat{H}_{\mathrm{imp}} = \sum_{k\sigma}\left[\epsilon_k \hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{a}_{k\sigma} + V_k(\hat{a}^{\dagger}_{k\sigma}\hat{c}_{\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{\sigma}\hat{a}_{k\sigma})\right] + U\hat{n}_{\uparrow}\hat{n}_{\downarrow} - \mu(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}) \tag{5.4}$$

上式中，参数组(ϵ_k, V_k)用来确定与其对应的 Weiss 分子场 $g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n)$。求解量子杂质哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{imp}}$，可以得到杂质格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\tau - \tau')$，

$$G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\tau - \tau')[\epsilon_k, V_k] = -\langle T_{\tau}\hat{c}_{\sigma}(\tau)\hat{c}^{\dagger}_{\sigma}(\tau')\rangle_{\hat{H}_{\mathrm{imp}}} \tag{5.5}$$

将 $G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\tau - \tau')$ 经过傅立叶变换，得 $G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$。量子杂质格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 与晶格格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 相等，即下式成立，

$$G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) = G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{5.6}$$

至此，由(5.4)、(5.5)和(5.6)三式建立起晶格格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 与 Weiss 分子场 $g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n)$ 的第一个联系式。

然后，利用 Dyson 方程得到晶格格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 与 Weiss 分子场 $g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n)$ 的第二个联系式。对于格点模型，其格林函数的 Dyson 方程为：

$$G_{\sigma}(k, \mathrm{i}\omega_n) = \frac{1}{\mathrm{i}\omega_n + \mu - \epsilon_k - \Sigma_{\sigma}(k, \mathrm{i}\omega_n)} \tag{5.7}$$

格点模型格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 可以由下式得到，

$$\begin{aligned} G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n) &= \frac{1}{N}\sum_{k} G_{\sigma}(k, \mathrm{i}\omega_n) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{\mathrm{i}\omega_n + \mu - \epsilon - \Sigma_{\sigma}(\mathrm{i}\omega_n)} \end{aligned} \tag{5.8}$$

上式中，利用了 $\rho(\epsilon) = \frac{1}{N}\sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$ 这个式子。Metzner 和 Vollhardt[90]，及 Müller-Hartmann[93, 94]的理论研究表明，当格点模型的维数趋于无穷大时，体系的自能成为完全局域的量，这就意味着 $\Sigma(k, \mathrm{i}\omega_n) = \Sigma(\mathrm{i}\omega_n)$，也就意味着下式成立，

$$\begin{aligned} \Sigma_{\sigma}(k, \mathrm{i}\omega_n) &= \Sigma_{\sigma}(\mathrm{i}\omega_n) \\ &= g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n) - [G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega)]^{-1} \end{aligned} \tag{5.9}$$

量子杂质格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 与晶格格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 存在以下关系式，

$$G^{\sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) = G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{5.10}$$

所以，由(5.8)、(5.9)和(5.10)三式可以得到动力学平均场自洽方程组的第二个联系式，形式如下：

$$G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{\mathrm{i}\omega_n + \mu - \epsilon - [g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n) - [G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega)]^{-1}]} \tag{5.11}$$

到此为止，(5.4)、(5.5)、(5.6)三式联合(5.11)式，这四式构成了动力学平均场的自洽方程组，可以自洽求解晶格格林函数 $G^{\sigma}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 和 Weiss 分子场 $g_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n)$，进而可以求解我们感兴趣的各类物理量。

5.3 强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法

连续时间蒙特卡洛方法(Continuous Time Monte Carlo Method, CT-QMC)最初被用来研究玻色体系[95]，后来被应用到费米子体系[24, 25]。用来研究费米子体系的连续时间蒙特卡洛方法(CT-QMC)可以细分为两种：弱耦合展开(Interaction expansion)[18, 24, 96]和强耦合展开(Hybridization expansion)[25]。强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法(The hybridization expansion continuous time quantum Monte Carlo method, CT-HYB) 是Werner[25]、Millis[97, 98]、Troyer等发展起来的。这种方法的一个优点是可以用来研究强关联电子体系的低温性质[99]。关于连续时间蒙特卡洛方法的详细信息可参考 Gull *et al.* 2011 年的综述性文章[19]。

5.3.1 强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法的主要思想

下面，我们以量子杂质模型来简单说明一下强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法的主要思想（主要参考 Gull *et al.* 2011 年的综述性文章[19]）。量子杂质模型的哈密顿量如下：

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{bath}} + \hat{H}_{\mathrm{mix}} + \hat{H}_{\mathrm{loc}} \tag{5.12}$$

其中，

$$\hat{H}_{\mathrm{bath}} = \sum_{p\alpha} \epsilon_{p\alpha} \hat{a}^{\dagger}_{p\alpha} \hat{a}_{p\alpha} \tag{5.13}$$

$$\hat{H}_{\text{mix}} = \sum_{p\alpha b}(V_b^{p\alpha}\hat{d}_b^{\dagger}\hat{a}_{p\alpha} + h.c.) \tag{5.14}$$

$$\hat{H}_{\text{loc}} = \hat{H}_{\text{loc}}^0 + \hat{H}_{\text{loc}}^I \tag{5.15}$$

$$\hat{H}_{\text{loc}}^0 = \sum_{ab} E_{ab}\hat{d}_a^{\dagger}\hat{d}_b \tag{5.16}$$

$$\hat{H}_{\text{loc}}^I = \frac{1}{2}\sum_{qrst} U_{qrst}\hat{d}_q^{\dagger}\hat{d}_r^{\dagger}\hat{d}_s\hat{d}_t \tag{5.17}$$

$\hat{H}_{\text{bath}}$ 描述无相互作用的电子库，其电子态由量子数 p 和 α（电子空间部分和自旋的综合指标）表征；$\hat{H}_{\text{mix}}$ 描述电子在电子库($\hat{H}_{\text{bath}}$)和杂质点($\hat{H}_{\text{loc}}$)之间的相互跃迁；$\hat{H}_{\text{loc}}^0$ 项中矩阵 E 的对角部分代表杂质点上局域电子的在位能；$\hat{H}_{\text{loc}}^I$ 描述量子杂质点上的局域电子之间的库伦相互作用。

按照强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法的思路，再将式(5.12)中的三项重组，

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \tag{5.18}$$

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{\text{bath}} + \hat{H}_{\text{loc}} \tag{5.19}$$

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{\text{mix}} \tag{5.20}$$

并且在相互作用绘景中，算符 $\hat{O}$ 对于时间的依赖性为，

$$O(\tau) = e^{\tau\hat{H}_1}\hat{O}e^{-\tau\hat{H}_1} \tag{5.21}$$

同时引入算符 $\hat{A}(\beta)$，

$$\hat{A}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_1}e^{-\beta\hat{H}} \tag{5.22}$$

下面，求出 $\hat{A}(\beta)$ 对于 $H_2(\tau)$ 的依赖关系。

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{A}}{d\beta} &= \left[\frac{de^{\beta\hat{H}_1}}{d\beta}\right]e^{-\beta\hat{H}} + e^{\beta\hat{H}_1}\left[\frac{de^{-\beta\hat{H}}}{d\beta}\right] \\ &= e^{\beta\hat{H}_1}(\hat{H}_1 - \hat{H})e^{-\beta\hat{H}} \\ &= -e^{\beta\hat{H}_1}\hat{H}_2e^{-\beta\hat{H}_1}e^{\beta\hat{H}_1}e^{-\beta\hat{H}} \\ &= -\hat{H}_2(\beta)\hat{A}(\beta)\end{aligned} \tag{5.23}$$

$$\hat{A}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\int_0^{\beta}d\tau_1\cdots\int_{\tau_{n-1}}^{\beta}d\tau_n H_2(\tau_n)\cdots H_2(\tau_2)H_2(\tau_1) \tag{5.24}$$

量子杂质模型的配分函数是：

$$Z = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}}\right] \tag{5.25}$$

利用引入的算符 $\hat{A}(\beta)$，配分函数可以表达为：

$$Z = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}_1}\hat{A}(\beta)\right] \tag{5.26}$$

再利用 $\hat{A}(\beta)$ 对 $H_2(\tau)$ 的依赖关系，上式可以表达为以下形式：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty}\int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^{\beta} d\tau_n \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}_1}[-H_2(\tau_n)]\cdots[-H_2(\tau_2)][-H_2(\tau_1)]\right] \tag{5.27}$$

由上式可以明显得出，体系的配分函数是所有构型 $c = \{\tau_1, \cdots, \tau_n\}$ 的和，构型 c 对应的权重 w_c。n 取值为 $n \in [0, 1, 2, \ldots]$，τ_i 取值为 $\tau_i \in [0, \beta)$。

$$Z = \sum_c w_c \tag{5.28}$$

$$w_c = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}_1}[-H_2(\tau_n)]\cdots[-H_2(\tau_2)][-H_2(\tau_1)]\right] d\tau^n \tag{5.29}$$

下面，我们重新写一下 $\hat{H}_2$，

$$\begin{aligned}
\hat{H}_2 &= \hat{H}_{\mathrm{mix}} \\
&= \sum_{p\alpha b}[V_b^{p\alpha}\hat{d}_b^{\dagger}\hat{a}_{p\alpha} + (V_b^{p\alpha})^*\hat{a}_{p\alpha}^{\dagger}\hat{d}_b] \\
&= \sum_{jb}[V_b^{j}\hat{d}_b^{\dagger}\hat{a}_{j} + (V_b^{j})^*\hat{a}_{j}^{\dagger}\hat{d}_b] \\
&= \hat{H}_2^{d^{\dagger}} + \hat{H}_2^{d}
\end{aligned} \tag{5.30}$$

将上式代入配分函数表达式(5.27)得，

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty}\int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^{\beta} d\tau_n \int_0^{\beta} d\tau_1^{'} \cdots \int_{\tau_{n-1}^{'}}^{\beta} d\tau_n^{'} \mathrm{Tr}[e^{-\beta \hat{H}_1} T H_2^d(\tau_n) H_2^{d^{\dagger}}(\tau_n^{'}) \cdots H_2^d(\tau_1) H_2^{d^{\dagger}}(\tau_1^{'})] \tag{5.31}$$

将 $\hat{H}_2$ 的具体表达式代入上式得；

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^\beta d\tau_1\cdots\int_{\tau_{n-1}}^\beta d\tau_n\int_0^\beta d\tau_1^{'}\cdots\int_{\tau_{n-1}^{'}}^\beta d\tau_n^{'}\sum_{j,j^{'}}\sum_{b,b^{'}}V_{b_1}^{j_1}V_{b_1^{'}}^{j_1^{'}*}\cdots V_{b_n}^{j_n}V_{b_n^{'}}^{j_n^{'}*}$$
$$\mathrm{Tr}[e^{-\beta\hat{H}_1}Td_{b_n}(\tau_n)a_{j_n}^{\dagger}(\tau_n)a_{j_n^{'}}(\tau_n^{'})d_{b_n^{'}}^{\dagger}(\tau_n^{'})\cdots d_{b_1}(\tau_1)a_{j_1}^{\dagger}(\tau_1)a_{j_1^{'}}(\tau_1^{'})d_{b_1^{'}}^{\dagger}(\tau_1^{'})] \tag{5.32}$$

将上式求迹部分的电子库电子和杂质点上的电子分离开，

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^\beta d\tau_1\cdots\int_{\tau_{n-1}}^\beta d\tau_n\int_0^\beta d\tau_1^{'}\cdots\int_{\tau_{n-1}^{'}}^\beta d\tau_n^{'}\sum_{j,j^{'}}\sum_{b,b^{'}}V_{b_1}^{j_1}V_{b_1^{'}}^{j_1^{'}*}\cdots V_{b_n}^{j_n}V_{b_n^{'}}^{j_n^{'}*}$$
$$\mathrm{Tr}_d[e^{-\beta\hat{H}_{loc}}Td_{b_n}(\tau_n)d_{b_n^{'}}^{\dagger}(\tau_n^{'})\cdots d_{b_1}(\tau_1)d_{b_1^{'}}^{\dagger}(\tau_1^{'})]$$
$$\mathrm{Tr}_a[e^{-\beta\hat{H}_{bath}}Ta_{j_n}^{\dagger}(\tau_n)a_{j_n^{'}}(\tau_n^{'})\cdots a_{j_1}^{\dagger}(\tau_1)a_{j_1^{'}}(\tau_1^{'})] \tag{5.33}$$

下面，我们将求出与电子库部分有关的迹。首先给出无相互作用电子库（即 $\hat{H}_{\mathrm{bath}}$）的配分函数的具体表达式 Z_{bath}，这一点是可以做到的，因为电子库中的电子之间没有相互作用。

$$\begin{aligned}Z_{\mathrm{bath}}&=\mathrm{Tr}e^{-\beta\hat{H}_{\mathrm{bath}}}\\&=\mathrm{Tr}e^{-\beta[\sum_{p\alpha}\epsilon_{p\alpha}\hat{a}_{p\alpha}^{\dagger}\hat{a}_{p\alpha}]}\\&=\mathrm{Tr}e^{-\beta[\sum_{p\alpha}\epsilon_{p\alpha}\hat{n}_{p\alpha}]}\\&=\mathrm{Tr}e^{[(-\beta\epsilon_{p_1\alpha_1}\hat{n}_{p_1\alpha_1})+\cdots+(-\beta\epsilon_{p\alpha}\hat{n}_{p\alpha})]}\\&=(\mathrm{Tr}e^{-\beta\epsilon_{p_1\alpha_1}\hat{n}_{p_1\alpha_1}})\cdots(\mathrm{Tr}e^{-\beta\epsilon_{p\alpha}\hat{n}_{p\alpha}})\\&=\prod_{p\alpha}(1+e^{-\beta\epsilon_{p\alpha}})\end{aligned} \tag{5.34}$$

电子库部分有关的迹为，

$$\frac{1}{Z_{\mathrm{bath}}}\mathrm{Tr}_a[e^{-\beta\hat{H}_{\mathrm{bath}}}T\sum_{j,j^{'}}V_{b_1}^{j_1}V_{b_1^{'}}^{j_1^{'}*}\cdots V_{b_n}^{j_n}V_{b_n^{'}}^{j_n^{'}*}a_{j_n}^{\dagger}(\tau_n)a_{j_n^{'}}(\tau_n^{'})\cdots a_{j_1}^{\dagger}(\tau_1)a_{j_1^{'}}(\tau_1^{'})]=det\Delta \tag{5.35}$$

上式中，Δ 是一个 $n\times n$ 的矩阵，其矩阵元是 $\Delta_{lm}=\Delta_{b_lb_m}(\tau_l-\tau_m)$，$\Delta_{lm}$ 的表达式如下，

$$\Delta_{lm}(\tau)=\sum_j\frac{V_l^{j*}V_m^j}{e^{\epsilon_j\beta}+1}\times\begin{cases}-e^{-\epsilon_j(\tau-\beta)}, & 0<\tau<\beta\\ e^{-\epsilon_j\tau}, & -\beta<\tau<0\end{cases} \tag{5.36}$$

至此，利用强耦合展开方法得到的量子杂质的配分函数为，

$$Z = Z_{\text{bath}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots \int_{\tau_{n-1}}^{\beta} d\tau_n \int_0^{\beta} d\tau_1^{'} \cdots \int_{\tau_{n-1}^{'}}^{\beta} d\tau_n^{'} \sum_{b,b'} \text{Tr}_d[e^{-\beta \hat{H}_{\text{loc}}} T d_{b_n}(\tau_n) d_{b_n'}^{\dagger}(\tau_n^{'}) \cdots d_{b_1}(\tau_1) d_{b_1'}^{\dagger}(\tau_1^{'})] det\Delta \tag{5.37}$$

由上式可知，构型 $c = \{n, \tau_1, \cdots, \tau_n; \tau_1^{'}, \cdots, \tau_n^{'}\}$ 对应的权重 w_c 为，

$$w_c = Z_{\text{bath}} \sum_{b,b'} \text{Tr}_d[e^{-\beta \hat{H}_{\text{loc}}} T d_{b_n}(\tau_n) d_{b_n'}^{\dagger}(\tau_n^{'}) \cdots d_{b_1}(\tau_1) d_{b_1'}^{\dagger}(\tau_1^{'})] det\Delta (d\tau)^{2n} \tag{5.38}$$

下面，就可以完成构型空间中的随机行走，即 $c_1 \to c_2 \to c_3 \to \cdots$，要求此随机行走要遍历构型空间中的每一个构型（遍历性），并且要求行走满足细致平衡条件(detailed balance)，

$$|w_1| p(c_1 \to c_2) = |w_2| p(c_2 \to c_1) \tag{5.39}$$

5.3.2　连续时间蒙特卡洛流程图

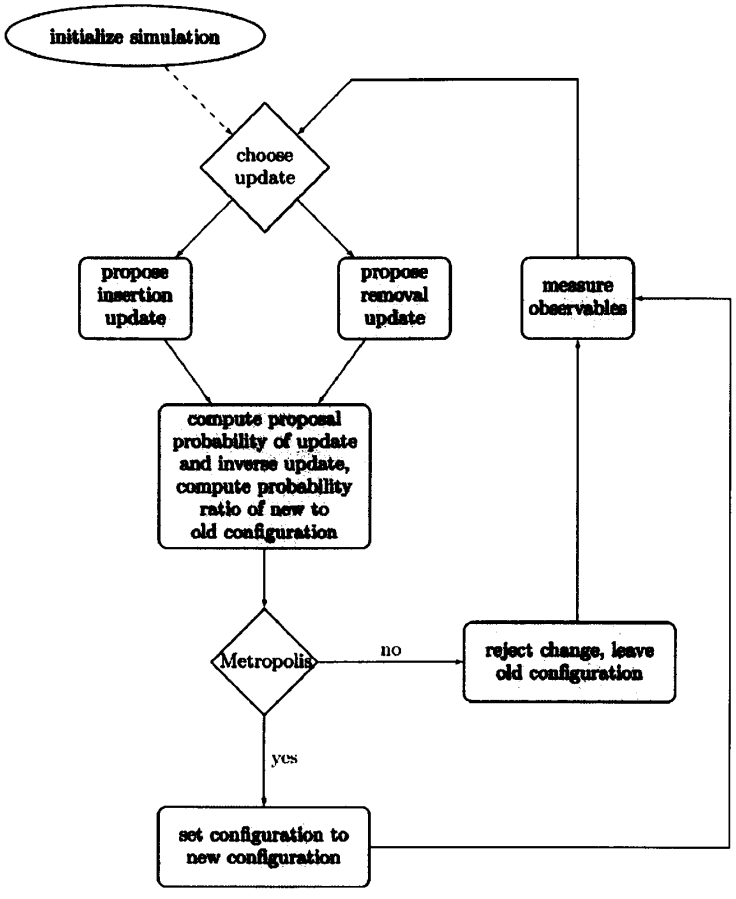


图 5.1: 连续时间蒙特卡洛流程示意图Ref[19]。

此页不缺内容

第六章　HI-CTQMC 杂质求解器

用 LDA+DMFT 方法研究强关联电子实际材料的性质时，一般会涉及到求解多个轨道或多个格点的量子杂质问题，求解这一杂质的代价是昂贵的。所以发展稳定，快速和准确的杂质求解器就显得尤为重要。

现存的杂质求解器一般可以归为两类：解析和数值。解析类型的杂质求解器一般都基于各种各样的近似，包括运动方程方法[13]，noncrossing 近似(NCA)[100]，slave-boson 平均场近似[101]，迭代微扰理论[14]等。Hubbard-I 近似(HIA)[102]也许是最重要的解析型的杂质求解器，因为其容易实现且计算效率高，这对于处理实际材料的多轨道杂质问题极为重要。另一方面，数值型的杂质求解器包括密度矩阵重整化群[103]，精确对角化[15, 16]，和蒙特卡洛(QMC)等。这类杂质求解器求解精确。对于多格点或多轨道的杂质问题，采用 QMC 是比较合适的。应用的较多的数值方法为早期的 Hirsch-Fye 蒙特卡洛(HF-QMC)[17]和最近发展起来的数值上严格的连续时间蒙特卡洛(CT-QMC)[18–25] 方法。HF-QMC 存在符号问题和时间分立化所引起的系统误差。

基于以上情况，为了研究强关联电子体系的长程序，结合 HIA 和 CT-QMC 的优点，我们实现了一种新杂质求解器 HI-CTQMC。我们选用强耦合展开的连续时间蒙特卡洛方法 CT-HYB 来得到原子组态概率，之所以选用 CT-HYB，基于以下两点考虑：CT-HYB 可以直接得到原子组态概率，且容易处理全相互作用的杂质哈密顿量。

6.1　方法

6.1.1　模型

我们考虑如下形式的 Hubbard 模型：

$$\hat{H} = -\sum_{ij,b\sigma} t_{ij}\hat{c}^{\dagger}_{ib\sigma}\hat{c}_{jb\sigma} + \sum_{i}\hat{H}^{i}_{\mathrm{loc}}. \tag{6.1}$$

上式中，$\hat{c}^{\dagger}_{ib\sigma}$ ($\hat{c}_{ib\sigma}$)代表 i-th 格点上产生（消灭）轨道为 b、自旋为 σ 的电子，t_{ij} 是格点 i 和 j 之间的跃迁。$\hat{H}^{i}_{\mathrm{loc}}$ 描述局域电子之间的相互作用，可以写为如

下形式（此处省略了格点指标）：

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathrm{loc}} = & -\mu\sum_{\alpha}\hat{n}_{\alpha} + U\sum_{b}\hat{n}_{b\uparrow}\hat{n}_{b\downarrow} \\ & + U'\sum_{b<b',\sigma\sigma'}\hat{n}_{b\sigma}\hat{n}_{b'\sigma'} - J_z\sum_{b<b',\sigma}\hat{n}_{b\sigma}\hat{n}_{b'\sigma} \\ & - J_s\sum_{b<b'}\left[\hat{c}^{\dagger}_{b\uparrow}\hat{c}_{b\downarrow}\hat{c}^{\dagger}_{b'\downarrow}\hat{c}_{b'\uparrow} + \hat{c}^{\dagger}_{b\downarrow}\hat{c}_{b\uparrow}\hat{c}^{\dagger}_{b'\uparrow}\hat{c}_{b'\downarrow}\right] \\ & - J_p\sum_{b<b'}\left[\hat{c}^{\dagger}_{b\uparrow}\hat{c}^{\dagger}_{b\downarrow}\hat{c}_{b'\uparrow}\hat{c}_{b'\downarrow} + \hat{c}^{\dagger}_{b'\uparrow}\hat{c}^{\dagger}_{b'\downarrow}\hat{c}_{b\uparrow}\hat{c}_{b\downarrow}\right],\end{aligned} \tag{6.2}$$

此式中，μ 是化学式，$\hat{n}_{b\sigma}$ 是电子占据数算符。U 表示轨道内库伦相互作用，U' 轨道间库伦相互作用，J_z 是洪特耦合项(Hund's rule coupling)，J_s 是自旋翻转项(spin-flipping)，J_p 是电子对跃迁项(pair-hopping)。在单格点 DMFT 理论框架下，Hubbard 模型可以投影为一个有效的杂质模型 $\hat{H}_{\mathrm{imp}}$，

$$\hat{H}_{\mathrm{imp}} = \hat{H}_{\mathrm{bath}} + \hat{H}_{\mathrm{hyb}} + \hat{H}_{\mathrm{loc}}, \tag{6.3}$$

且自洽求解。杂质哈密顿量包括三项：电子库 $\hat{H}_{\mathrm{bath}}$，局域电子相互作用项 $\hat{H}_{\mathrm{loc}}$ 和杂化项 $\hat{H}_{\mathrm{hyb}}$。

6.1.2 HI-CTQMC 杂质求解器

在这一小节，我们重点讲述一下，如何通过 CT-HYB 提供的原子组态概率改善 HIA。

HIA 就是忽略掉电子库和杂化项，将杂质模型简化为一个原子系统，即 $\hat{H}_{\mathrm{imp}} = \hat{H}_{\mathrm{loc}}$。通过精确对角化求解原子哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{loc}}$，我们可以得到它的本征态 $|n\rangle$，及对应的本征值 E_n。通过这些本征值和本征态，对于孤立原子，其某一具体轨道 α（α 指标合并了轨道和自旋）的格林函数可以表示为

$$\begin{aligned}G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n) &= Z^{-1}\sum_{n,m}\frac{|\langle n|\hat{c}_{\alpha}|m\rangle|^2(\mathrm{e}^{-\beta E_n} + \mathrm{e}^{-\beta E_m})}{\mathrm{i}\omega_n + E_n - E_m} \\ &= \sum_{n,m}\frac{|\langle n|\hat{c}_{\alpha}|m\rangle|^2(P_n + P_m)}{\mathrm{i}\omega_n - (E_m - E_n)},\end{aligned} \tag{6.4}$$

式中 $Z = \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m}$，$\beta = 1/T$，$P_n$ 是原子处于本征态 $|n\rangle$ 的概率，即 $P_n = Z^{-1}\mathrm{e}^{-\beta E_n}$。

式(6.4)中，我们可以认为 $(E_m - E_n)$ 是原子格林函数 $G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 的极点，极点对应的权重是 $|\langle n|\hat{c}_\alpha|m\rangle|^2(P_n + P_m)$。对于孤立原子体系，利用前面的方法得到的原子组态概率是严格的。但是，当原子处于电子库中时，原子和电子库之间有电子跃迁，如式(6.6)所描述的杂质系统，这时再用前面的方法得到原子组态概率 P_n，就无效了。另外，因为利用 CT-HYB 杂质求解器，可以在 Monte Carlo 抽样过程中直接得到原子组态概率，所以我们可以用 CT-HYB 得到 P_n，这样我们就可以把电子库对原子组态概率的影响考虑进来了。我们仍然用孤立原子的本征能级来得到杂质原子的能量极点，而用 CT-HYB 得到其 P_n。所以利用式(6.4)，我们可以得到杂质原子某一具体轨道 α 的格林函数。

这一新的杂质求解器，在实际计算过程中，Monte Carlo 抽样几千万次就能得到稳定的 P_n；另一方面，考虑到极点权重由 CT-HYB 得到，新杂质求解器比传统的 HIA 求解器更准确。

6.1.3 HI-CTQMC 流程图

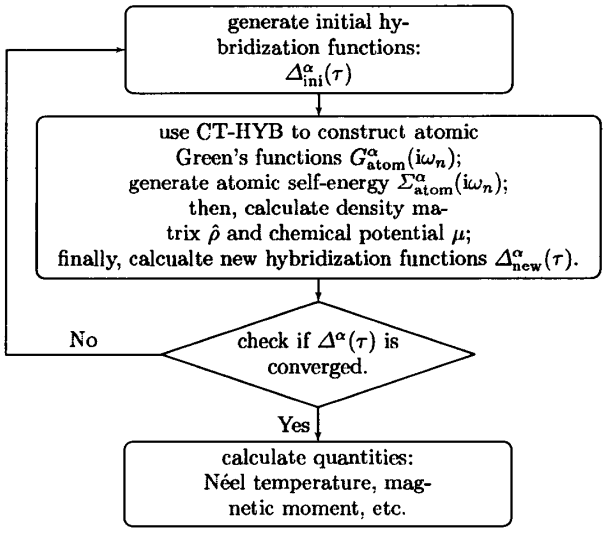


图 6.1: HI-CTQMC 杂质求解器的流程图。

HI-CTQMC 求解器的流程图如图6.1所示。首先，我们用解析方法得到虚频初始杂化函数 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\mathrm{i}\omega_n)$，随后将其转化为虚时形式 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$。将 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$ 作为

CT-HYB 的输入部分。由 CT-HYB 输出 HI-CTQMC 所需要的极点展开形式的原子格林函数 $G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$。进一步，我们解析得到极点展开形式的自能函数 $\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$，进而利用它们和其它有关物理量计算密度矩阵 $\hat{\rho}$ 和新的化学式 μ。然后，我们得到新的 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{new}}(\mathrm{i}\omega_n)$，并且把它转化为虚时形式 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{new}}(\tau)$。最后，我们检查一下 $\Delta^{\alpha}(\tau)$ 是否自洽。如果没有自洽，则进入下一个循环，直到 $\Delta^{\alpha}(\tau)$ 自洽。关于 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$，$\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$，$\hat{\rho}$，$\mu$ 和 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{new}}(\tau)$ 的详细推导在本章最后部分给出。

6.2 测试

本部分，我们测试了 HI-CTQMC 杂质求解器，用它来研究了在非阻挫 Bethe 格点上，半满填充的单带、两带 Hubbard 模型的反铁磁-顺磁相转变（AFM-PM）。所得结果，与 CT-HYB 的计算结果进行了比较。在计算中，我们假设体系具有立方对称性，即 $U = U' + 2J_z$ 和 $J_z = J_s = J_p$。对于所有的带，我们用半圆态密度，

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi D^2}\sqrt{D^2 - \varepsilon^2}\ (|\varepsilon| \leq D), \tag{6.5}$$

取半带宽 $D = 1$ 为能量单位，跃迁项 $t = D/2$。

我们先研究单带。为了显示 HI-CTQMC 求解器的准确性，我们用其计算了 $U = 6$ 时的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$，并和 CT-HYB 的计算结果进行了比较，如图6.2所示。图6.2中，简单给出了两个不同温度点的结果，$\beta = 18$（红色）和 $\beta = 30$（蓝色）。在这两个温度点，两种方法得到的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$ 彼此吻合，这显示了 HI-CTQMC 求解器的可靠性。$\beta = 18$ 时，单带半满 Hubbard 模型处于顺磁相，每个格点上自旋向上的电子占据数为 0.5。随着温度的降低，当 $\beta = 30$ 时，体系处于反铁磁态，格林函数出现自旋极化，此时自旋向上的子格上，每个格点自旋向上的电子占据数约为 0.85。

$U = 4$，$U = 6$ 时，单带模型的局域磁矩随温度的变化曲线 $M(T)$ 如图6.3。此处，$M = \langle n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \rangle$，定义为自旋向上的子格上，每个格点的电子占据数。显然，两种方法得到的 $M(T)$ 曲线吻合的很好。以 $U = 4$ 时的结果为例，随着温度的降低，局域磁矩 M 单调地从 0.96 减少到 0。在足够高的温度区或足够低的温度区，两种方法得到的 $M(T)$ 曲线图，彼此重合。在相变点附近，HI-CTQMC 求解器得到的 Néel 转变温度 0.06，略低于 CT-HYB 得到的 Néel

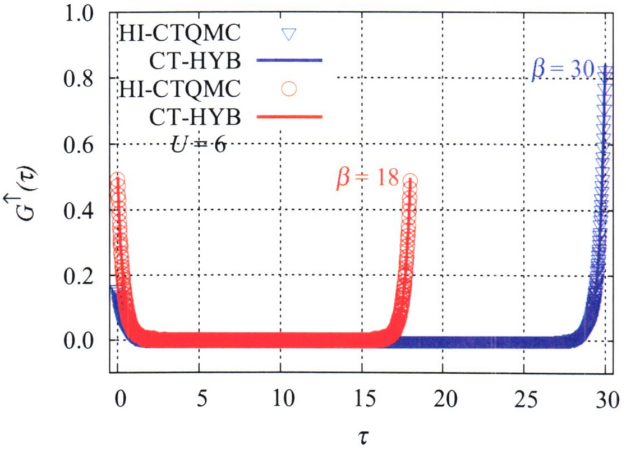


图 6.2: 由 HI-CTQMC 和 CT-HYB 分别计算得到的单带半满填充 Hubbard 模型的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$。$U = 6$，且 $\beta = 18, 30$。当 $\beta = 18$ 时，体系是顺磁态。$\beta = 30$ 时，体系自旋极化了。能量单位设定为半带宽 $D = 1$。

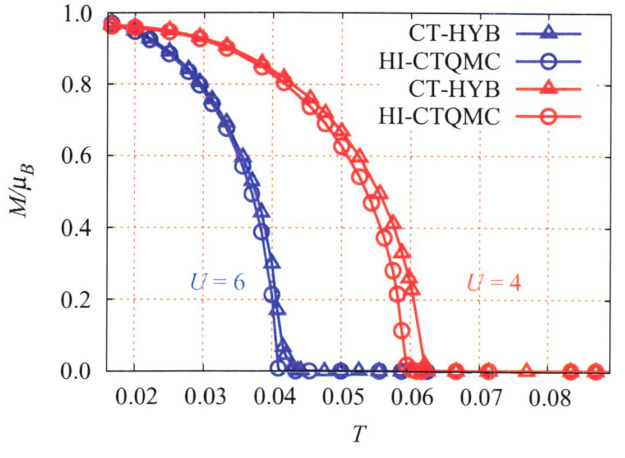


图 6.3: $U = 4$，$U = 6$ 时，单带半满 Hubbard 模型的局域磁矩随温度的变化曲线图 $M(T)$。能量单位取半带宽 $D = 1$。

转变温度 0.062。这比较容易理解，因为 HIA 过高的估计了局域相互作用 U。从图6.3可知，$U = 6$ 时的计算结果与 $U = 4$ 时的类似。与 Georges *et al.* 的结果[11]进行比较，我们单带计算的结果是合理的。

用 HI-CTQMC 求解器，我们进一步研究了半满填充的两带 Hubbard 模型，并与 CT-HYB 计算结果进行了比较。为了展示 HI-CTQMC 求解器应用在两带半满填充情况下的稳定性，我们计算了 $U = 6$ 时，三种不同洪特耦合参数下的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$，并与 CT-HYB 计算结果进行了比较，结果由图6.4给出。我们以 $U = 6$, $J_z = J_s = J_p = 0$ 这组参数为例简单说明一下。在此组参数下，我们给出了两个温度点 $\beta = 30$, 42 下的虚时格林函数。显然，HI-CTQMC 求解器得到的虚时格林函数与 CT-HYB 的结果很好的相符：$\beta = 30$ 时，系统处于顺磁态，每个格点上的自旋向上的电子占据数是 0.5；$\beta = 42$，系统电子出现自旋极化，体系处于反铁磁态。

$U = 6$ 时，局域磁矩随温度变化的曲线图 $M(T)$ 在图6.5中给出。这儿考虑了三组不同的参数：$J_z = J_s = J_p = 0$，$J_z = 1$ and $J_s = J_p = 0$ 和 $J_z = J_s = J_p = 1$。由图6.5知：(1) HI-CTQMC 和 CT-HYB 两个求解器得到的 $M(T)$ 相符，随着温度的降低，局域磁矩 M 从 2 单调降到 0。(2) HI-CTQMC 求解器得到的 Néel 温度总是比 CT-HYB 计算得到的转变温度稍微小一些。(3) 在 $U = 6$ 这个例子中，$J_z = J_s = J_p = 1$ 时的 Néel 温度 0.05 低于 $J_z = 1$, $J_s = J_p = 0$ 参数下的 Néel 温度 0.07。另外，图6.6给出了，$U = 8$ 时的三组参数：(1) $J_z = J_s = J_p = 0$，(2) $J_z = 0.4$, $J_s = J_p = 0$ 和 (3) $J_z = J_s = J_p = 0.4$ 的计算结果，与 $U = 6$ 时的计算结果类似。

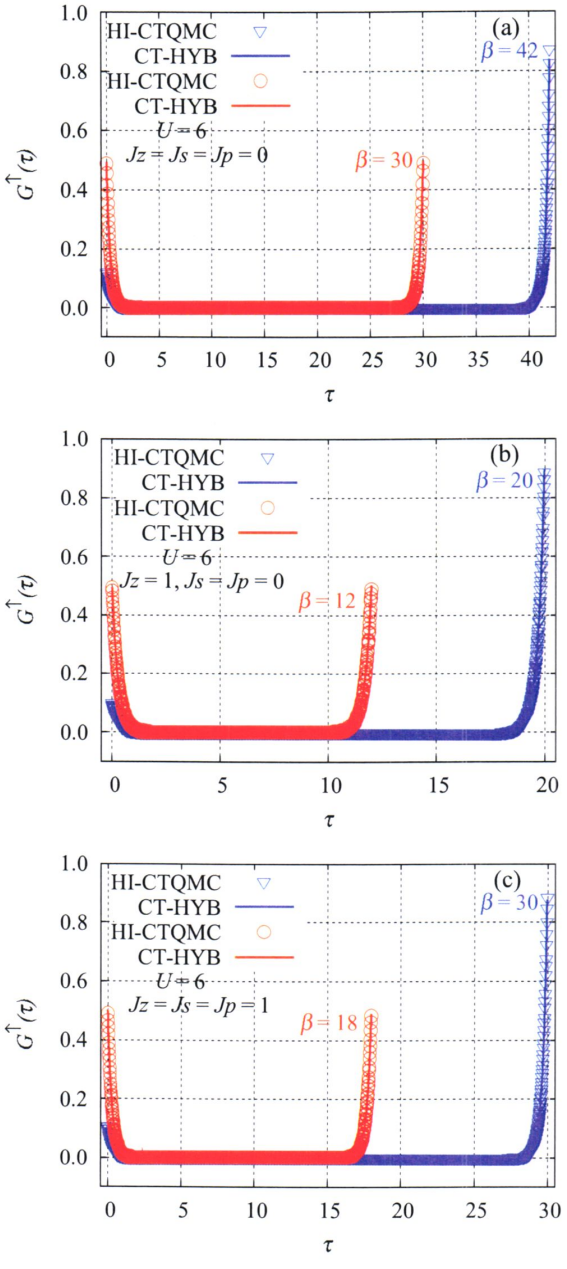


图 6.4: $U = 6$ 时，HI-CTQMC、CT-HYB 两种求解器得到的两带半满填充 Hubbard 模型的虚时格林函数 $G^{\uparrow}(\tau)$。洪特耦合系数考虑了一下三种情况：(a) $J_z = J_s = J_p = 0$，(b) $J_z = 1$，$J_s = J_p = 0$ 和 (c) $J_z = J_s = J_p = 1$。(a) 参数，$\beta = 30$ 时，体系处于顺磁态，$\beta = 42$ 时，体系自旋极化了。(b) 参数情况下，$\beta = 12$ 时处于顺磁态，$\beta = 20$ 时，体系出现自旋极化。(c) 参数，$\beta = 18$，系统处于顺磁态，$\beta = 30$ 时，体系自旋极化。能量单位取半带宽 $D = 1$。

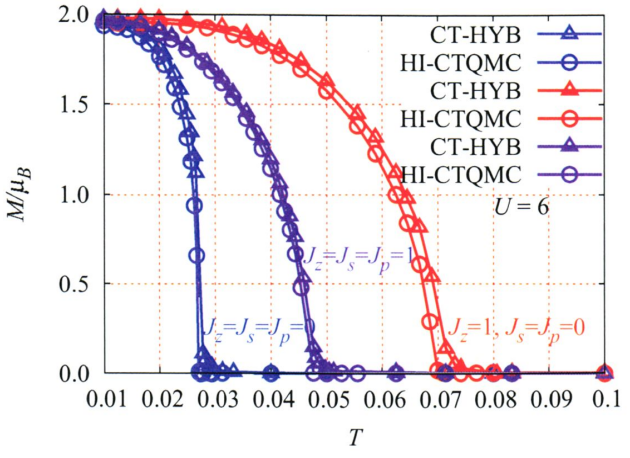


图 6.5: $U = 6$ 时，两带半满填充 Hubbard 模型的局域磁矩随温度变化的曲线图 $M(T)$。考虑的三组参数如下：(1) $J_z = J_s = J_p = 0$，(2) $J_z = 1$，$J_s = J_p = 0$ 和 (3) $J_z = J_s = J_p = 1$。能量单位取半带宽 $D = 1$。

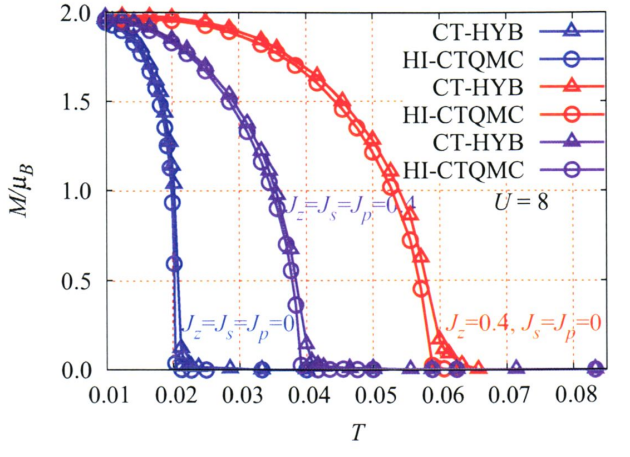


图 6.6: $U = 8$ 时，两带半满填充 Hubbard 模型的局域磁矩随温度变化的曲线图 $M(T)$。三组参数如下：(1) $J_z = J_s = J_p = 0$，(2) $J_z = 0.4$，$J_s = J_p = 0$ 和 (3) $J_z = J_s = J_p = 0.4$。能量单位取半带宽 $D = 1$。

6.3 有关公式推导

6.3.1 推导 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$

我们从以下杂质哈密顿量出发。

$$\hat{H}_{\mathrm{imp}} = \sum_{p\alpha} \varepsilon_{p\alpha} \hat{a}^{\dagger}_{p\alpha} \hat{a}_{p\alpha} + \sum_{p\alpha} (V_{p\alpha} \hat{a}^{\dagger}_{p\alpha} \hat{c}_{\alpha} + h.c.) + \hat{H}_{\mathrm{loc}}. \tag{6.6}$$

我们只考虑杂质格林函数 G_{imp} 和自能 Σ_{imp} 的对角部分。对于某一具体轨道 α，其 Weiss 函数 $G^{\alpha}_{\mathrm{imp},0}(\mathrm{i}\omega_n)$，杂化函数 $\Delta_{\alpha}(\mathrm{i}\omega_n)$ 和自能 $\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 分别为：

$$[G^{\alpha}_{\mathrm{imp},0}(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1} = \mathrm{i}\omega_n + \mu - \Delta_{\alpha}(\mathrm{i}\omega_n), \tag{6.7}$$

$$\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) = \mathrm{i}\omega_n + \mu - \Delta_{\alpha}(\mathrm{i}\omega_n) - [G^{\alpha}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1}, \tag{6.8}$$

$$\Delta_{\alpha}(\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{p} \frac{|V_{p\alpha}|^2}{\mathrm{i}\omega_n - \varepsilon_{p\alpha}}. \tag{6.9}$$

根据 DMFT 理论，$G^{\alpha}_{\mathrm{imp},0}(\mathrm{i}\omega_n) = G^{\alpha}_{\mathrm{lat},0}(\mathrm{i}\omega_n)$ （忽略了在位相互作用的格点格林函数）。根据式(6.7)，我们得到初始杂化函数 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\mathrm{i}\omega_n)$，

$$\begin{aligned}
\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\mathrm{i}\omega_n) &= \mathrm{i}\omega_n + \mu - [G^{\alpha}_{\mathrm{imp},0}(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1} \\
&= \mathrm{i}\omega_n + \mu - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D^{\alpha}(\varepsilon)}{\mathrm{i}\omega_n + \mu - \varepsilon} d\varepsilon\right]^{-1} \\
&= \mathrm{i}\omega_n + \mu - \left[\sum_{\varepsilon} \frac{W^{\alpha}_{\varepsilon}}{\mathrm{i}\omega_n - (\varepsilon - \mu)}\right]^{-1},
\end{aligned} \tag{6.10}$$

此处，$D^{\alpha}(\varepsilon)$ 是 α 轨道的半圆态密度。我们可以看出 $W^{\alpha}_{\varepsilon} \geq 0$，并且 $(\varepsilon - \mu)$ 是 $G^{\alpha}_{\mathrm{lat},0}(i\omega_n)$ 的极点。现在我们合并相等的极点并且按从小到大的顺序排列，得到式(6.10)的等价表达式如下，

$$\begin{aligned}
\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\mathrm{i}\omega_n) &= \mathrm{i}\omega_n + \mu - \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{w_i}{\mathrm{i}\omega_n - q_i}\right]^{-1} \\
&= \sum_{m=1}^{N-1} \frac{v_m}{\mathrm{i}\omega_n - p_m},
\end{aligned} \tag{6.11}$$

上式中 $w_i > 0$，$\sum_{i=1}^{N} w_i = 1$，$q_{i+1} > q_i$ 且

$$v_m = \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{w_i}{(p_m - q_i)^2}\right]^{-1}. \tag{6.12}$$

我们得到 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau)$，

$$\begin{aligned}\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\tau) &= \frac{1}{\beta}\sum_{n} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n\tau}\Delta^{\alpha}_{\mathrm{ini}}(\mathrm{i}\omega_n) \\ &= \begin{cases} -\sum_m \frac{v_m \mathrm{e}^{-\tau p_m}}{1+\mathrm{e}^{-\beta p_m}} & \text{if } \tau > 0 \\ \sum_m \frac{v_m \mathrm{e}^{-\tau p_m}}{\mathrm{e}^{\beta p_m}+1} & \text{if } \tau < 0\,. \end{cases}\end{aligned} \tag{6.13}$$

6.3.2 推导 $\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$，$\hat{\rho}$，$\mu$ 和 $\Delta^{\alpha}_{\mathrm{new}}(\tau)$

根据 Dyson 方程，我们可以得到

$$\Sigma^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n) = [G^{\alpha}_{\mathrm{atom},0}(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1} - [G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)]^{-1}, \tag{6.14}$$

此处极点展开形式的 $G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 由 CT-HYB 提供，

$$G^{\alpha}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{i=1}^{N} \frac{A_i}{\mathrm{i}\omega_n - B_i}. \tag{6.15}$$

根据 Savrasov[104]的观点，频率依赖的自能可以表示为频率依赖的部分和与频率无关的极点部分之和。式(6.14)可以重新写为以下形式（我们忽略了原子轨道指标 α），

$$\begin{aligned}\Sigma_{\mathrm{atom}}(\mathrm{i}\omega_n) &= \mathrm{i}\omega_n + \mu - \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{A_i}{\mathrm{i}\omega_n - B_i}\right]^{-1} \\ &= \Sigma_{\mathrm{atom}}(\infty) + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{C_j}{\mathrm{i}\omega_n - D_j},\end{aligned} \tag{6.16}$$

D_j 是自能的第 j 个极点，C_j ($C_j > 0$) 是其相应的权重。D_j 通过二分法搜索下式的零点得到，

$$e(\mathrm{i}\omega_n) = \sum_{i=1}^{N} \frac{A_i}{\mathrm{i}\omega_n - B_i}, \tag{6.17}$$

$A_i > 0$ ($\sum_{i=1}^{N} A_i = 1$)，D_i 在 B_i 和 B_{i+1} 之间。通过推导，我们可以得到 $\Sigma_{\mathrm{atom}}(\infty)$ 和 C_j，

$$\Sigma_{\mathrm{atom}}(\infty) = \sum_{i=1}^{N} A_i B_i + \mu, \tag{6.18}$$

$$C_j = \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{A_i}{(D_j - B_i)^2}\right]^{-1}. \tag{6.19}$$

我们令 $\Sigma^{\alpha}_{\text{atom}}(\mathrm{i}\omega_n) = \Sigma^{\alpha}_{\text{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$，则密度矩阵为

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\beta}\sum_{\mathrm{i}\omega_n}\frac{1}{\mathrm{i}\omega_n - \hat{H}_0 - \hat{\Sigma}(\mathrm{i}\omega_n)}. \tag{6.20}$$

根据 Savrasov[104]的观点

$$\begin{pmatrix} z - \hat{H}_0 - \hat{\Sigma}(\infty) & \hat{V}^{\dagger} \\ \hat{V} & z - \hat{P} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} [z - \hat{H}_0 - \hat{\Sigma}(z)]^{-1} & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{6.21}$$

我们构建的赝哈密顿量 $\hat{H}_{\text{ps}}$ 有如下形式，

$$\hat{H}_{\text{ps}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_0 + \hat{\Sigma}(\infty) & -\hat{V}^{\dagger} \\ -\hat{V} & \hat{P} \end{pmatrix}. \tag{6.22}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\beta}\sum_{\mathrm{i}\omega_n}\frac{1}{\mathrm{i}\omega_n - \hat{H}_{\text{ps}}}. \tag{6.23}$$

现在，我们对角化 $\hat{H}_{\text{ps}}$ 得到它们的本征态 $|\psi_m\rangle$ 和本征值 E^{ps}_m。化学势 μ 由每个原胞中的总电子数 N_{tot} 决定，

$$\begin{aligned} N_{\text{tot}} &= \sum_{\alpha}\langle\alpha|\hat{\rho}|\alpha\rangle \\ &= \sum_{\alpha m}|\langle\alpha|\psi_m\rangle|^2 n_f(E^{\text{ps}}_m - \mu). \end{aligned} \tag{6.24}$$

最后，我们用推导 $\Delta^{\alpha}_{\text{ini}}(\tau)$ 相似的方式得到 $\Delta^{\alpha}_{\text{new}}(\tau)$。

此页不缺内容

第七章　LDA+DMFT 研究 NiO

这一章我们把上一章中的 HI-CTQMC 求解器与 LDA 相结合来研究实际材料 NiO。首先，我们先简单回顾一下最近发展起来的 LDA+DMFT 方法[26, 27]，其在处理强关联电子材料方面已经取得了成功。

7.1　LDA+DMFT 方法

下面，我们简单说明一下此方法(主要参考 Held 2006 年的一篇文章)[27]。由密度泛函理论得到的晶体中的单电子有效哈密顿量 $\hat{H}_{\text{eff}}$ 表达式为：

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_{ee}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}(\rho)}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{7.1}$$

则所考虑的晶体中的多电子哈密顿量是：

$$\hat{H}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma}\int d\mathbf{r}\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\sigma)\hat{H}_{\text{eff}}\hat{\Psi}(\mathbf{r},\sigma) \tag{7.2}$$

换一套局域基矢，即

$$\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\sigma) = \sum_{iplm}\hat{c}_{iplm}^{\sigma\dagger}\Phi_{iplm}(\mathbf{r}) \tag{7.3}$$

在局域基矢下，式(7.2)重写为，

$$\hat{H}_{\text{LDA}} = \sum_{iplm,jp'l'm',\sigma}(\delta_{iplm,jp'l'm'}\epsilon_{iplm}\hat{n}_{iplm}^{\sigma} + t_{iplm,jp'l'm'}\hat{c}_{iplm}^{\sigma\dagger}\hat{c}_{jp'l'm'}^{\sigma}) \tag{7.4}$$

上式中，

$$\hat{n}_{iplm}^{\sigma} = \hat{c}_{iplm}^{\sigma\dagger}\hat{c}_{iplm}^{\sigma} \tag{7.5}$$

$$t_{iplm,jp'l'm'} = \langle\Phi_{iplm}|\hat{H}_{\text{eff}}|\Phi_{jp'l'm'}\rangle \tag{7.6}$$

在研究强关联电子的实际材料时，需要加上所考虑的强关联原子上的电子间的在位库伦相互作用（即 on-site interaction），此时，体系的哈密顿量为：

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{LDA}} + \hat{H}_{\mathrm{int}} - \hat{H}_{\mathrm{DC}} \tag{7.7}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{int}} = \sum_{i,p=p_d,l=l_d} \left[\sum_{m\sigma,m'\sigma'}{}' \frac{U^{\sigma\sigma'}_{mm'}}{2} \hat{n}^{\sigma}_{iplm} \hat{n}^{\sigma'}_{iplm'} - \sum_{m\sigma,m'}{}' \frac{J_{mm'}}{2} \hat{c}^{\sigma\dagger}_{iplm} \hat{c}^{\bar{\sigma}\dagger}_{iplm'} \hat{c}^{\sigma}_{iplm'} \hat{c}^{\bar{\sigma}}_{iplm} \right] \tag{7.8}$$

$\hat{H}_{\mathrm{DC}}$ 是 double-counting 项，下面我们介绍一下一种扣除 double-counting 项的简单方法。

$$\hat{H}_{\mathrm{DC}} = \sum_{iplm\sigma} V_{\mathrm{DC}} \hat{n}_{iplm\sigma} \tag{7.9}$$

其中，

$$V_{\mathrm{DC}} = \bar{U}(n_d - \frac{1}{2}) \tag{7.10}$$

上式中，

$$\bar{U} = \frac{U + (M-1)(U-2J) + (M-1)(U-3J)}{2M-1} \tag{7.11}$$

其中，M 是所考虑的电子关联轨道数目，并且 $U = U^{\uparrow\downarrow}_{mm}$，$J = J_{mm'}$，$U^{\sigma\sigma'}_{mm'} = U - 2J - J\delta_{\sigma\sigma'}$。$n_d$ 是关联原子上所考虑的关联电子的数目，其表达式为，

$$n_{d\sigma} = \sum_{m=1}^{M} \langle \hat{n}_{ip_d l_d m\sigma} \rangle \tag{7.12}$$

$$n_d = \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \tag{7.13}$$

根据动力学平均场理论(DMFT)，求解格点模型的格点格林函数是一个自洽的过程。自洽方程组如下：

格点模型格点上某一关联轨道的格林函数为，

$$G(\mathrm{i}\omega_n)_{plm,p'l'm'} = \frac{1}{V_B} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{\mathrm{i}\omega_n + \mu - \hat{H}^0_{\mathrm{LDA}}(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}(\mathrm{i}\omega_n)} \right]_{plm,p'l'm'} \tag{7.14}$$

上式中，V_B 是第一布里渊区的体积，格林函数中的 $\hat{H}^0_{\mathrm{LDA}}$ 已经扣除了 double-counting 项，

$$\hat{H}^0_{\mathrm{LDA}} = \hat{H}_{\mathrm{LDA}} - \hat{H}_{\mathrm{DC}} \tag{7.15}$$

求解格点模型映射的杂质模型 $\hat{H}_{\mathrm{imp}}$，可以得到杂质格林函数 $\hat{G}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$ 和杂质自能 $\hat{\Sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n)$，它们之间的关系式为，

$$\hat{\Sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) = \hat{g}_0^{-1}(\mathrm{i}\omega_n) - \hat{G}^{-1}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{7.16}$$

再利用动力学平均场理论(DMFT)的以下两个式子来完成自洽过程，

$$\hat{G}_{\mathrm{lat}}(\mathrm{i}\omega_n) = \hat{G}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{7.17}$$

$$\hat{\Sigma}(\mathrm{i}\omega_n) = \hat{\Sigma}_{\mathrm{imp}}(\mathrm{i}\omega_n) \tag{7.18}$$

7.2 NiO 实验结果

7.2.1 NiO 晶体结构

根据 Rooksby[105]等的实验结果（图7.1），当温度 $T > 473.15$ K 时，NiO 具有面心立方套构的晶体结构，即类似 NaCl 的晶体结构；当温度 $T < 473.15$ K 时，套构的面心立方晶体结构存在微小形变(Rhombohedral distortion)，在对 NiO 进行理论计算研究时，可以忽略次微小形变，认为其是 NaCl 型的晶体结构。

Table 1. ***Summary of crystal structure data on*** **NiO**

Temperature (° C.)	Symmetry	Lattice constants
−183	Rhombohedral	$a = 2{\cdot}946 \pm 0{\cdot}001$ A., $\alpha = 60°\ 12'$
18	Rhombohedral	$a = 2{\cdot}9518 + 0{\cdot}0005$ A., $\alpha = 60°\ 4{\cdot}2'$
275	Face-centred cubic	$a_0 = 4{\cdot}1946 \pm 0{\cdot}0005$ A. (Corresponding rhombohedral cell: $a = 2{\cdot}9660 \pm 0{\cdot}0004$ A., $\alpha = 60°$)

图 7.1: NiO 的晶体结构随温度的变化 Ref[105]

另外，根据 Bartel 和 Morosin[106]的实验研究（图7.2），当温度从 7 K 增加到 700 K 的过程中，NiO 的晶格常数从 $a = 4.17$ Å增加到 $a = 4.20$ Å。

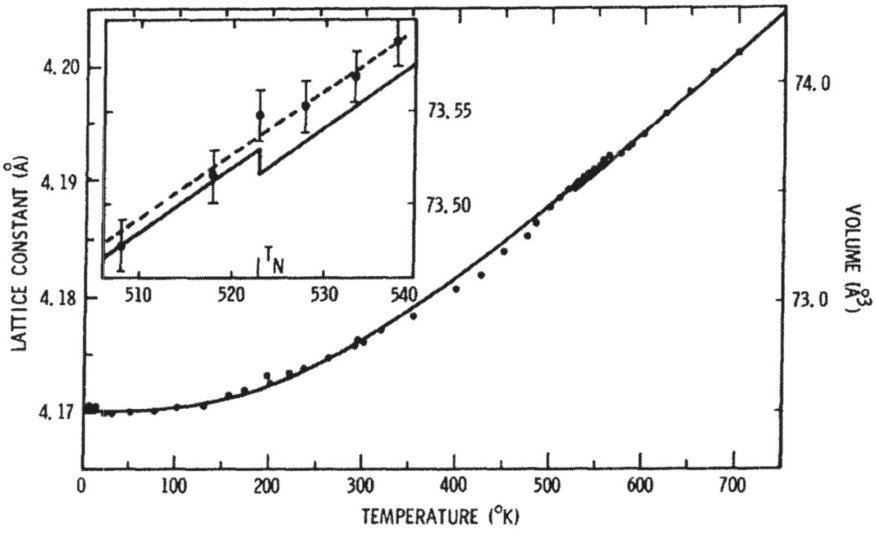


图 7.2: NiO 的晶格常数随温度的变化 Ref[106]

7.2.2 NiO 电子结构

下面，我们给出 NiO 的电子结构和磁结构的实验结果。根据 Sawatzky 和 Allen 的实验结果（图7.3和图7.4）[107]，NiO 的能隙(energy gap)约为 4.3 eV；并且他们的结果同时显示，NiO 并不是原来所认为的 Mott-Hubbard 绝缘体，而是电荷转移型绝缘体（根据 Zaanen、Sawatzky 和 Allen 的分类[108]）。

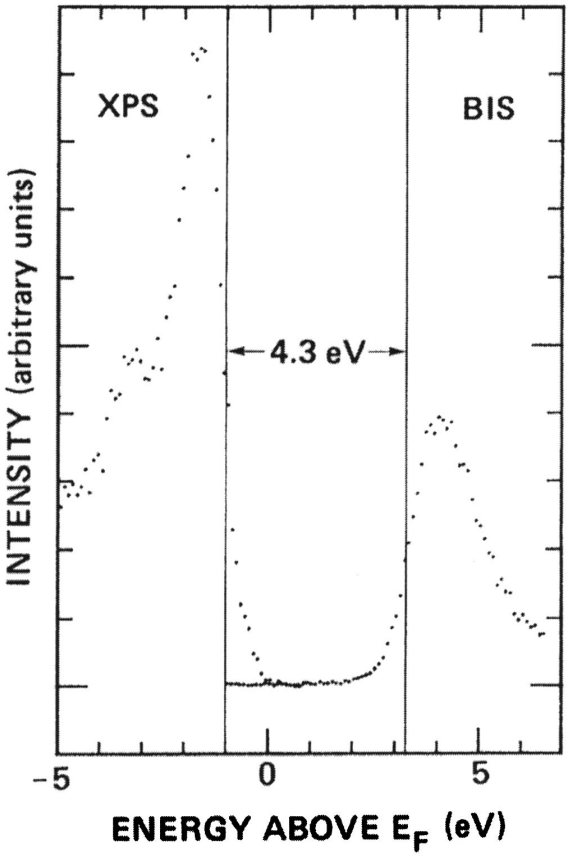


图 7.3: NiO 的电子结构 Ref[107]

7.2.3 NiO 磁结构

Roth[109]研究结果显示，NiO 的基态是反铁磁绝缘态，具有 II 型反铁磁结构；Ni 原子上的局域磁矩是 1.7-1.9 μ_B[110, 111]，并且 NiO 的奈耳转变温

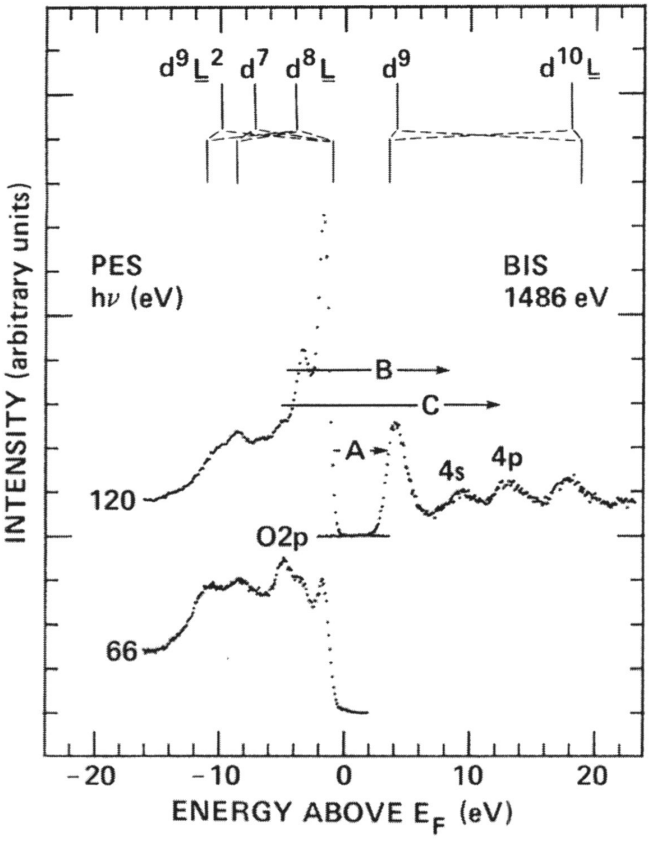


图 7.4: NiO 的电子结构含有 O $2p$ 轨道 Ref[107]

度(Néel temperature)，即 $T_N = 523$ K[112]。

7.3 NiO 理论结果

7.3.1 LDA 和 LDA+U 结果

众所周知，传统的密度泛函理论(DFT)在处理过渡族氧化物时，计算结果往往是错误的。密度泛函理论[113]的计算结果显示，NiO 是金属，而不是绝缘体；当把自旋极化考虑进去后，LSDA[114]（图7.5）虽然能得出 NiO 的基态是反铁磁的绝缘体，但是此方法给出的绝缘态是 Mott-Hubbard 型的，能隙在 Ni 原子的 $3d$ 轨道形成的 Hubbard 带之间，并且能隙仅仅是 0.2 eV，这些都与实验事实不符。这说明，在处理像 NiO 这样的强关联电子体系时，必须考虑关联原子上的在位库伦相互作用。随后，LDA+U 方法被用来研究 NiO[115]（图7.6），这种方法确实可以给出正确的能隙和 Ni 原子上的局域磁矩，但是，这种方法高估了 O $2p$ 轨道在费米面附近所占的比重，这一点与实验事实不符，原因是 LDA+U 方法本质上还是一种静态的平均场近似。GW 近似[116]也被用来研究 NiO，这种方法计算的 NiO 能隙只有 0.2 eV，与实验结果相差甚远。最近发展起来的，考虑了动态关联效应的严格理论－LDA+DMFT 方法[11, 12, 117–119]，在研究真实的强关联电子材料方面，取得了重大成功。LDA+DMFT 方法是密度泛函理论(DFT)与动力学平均场理论(DMFT)相结合的理论。

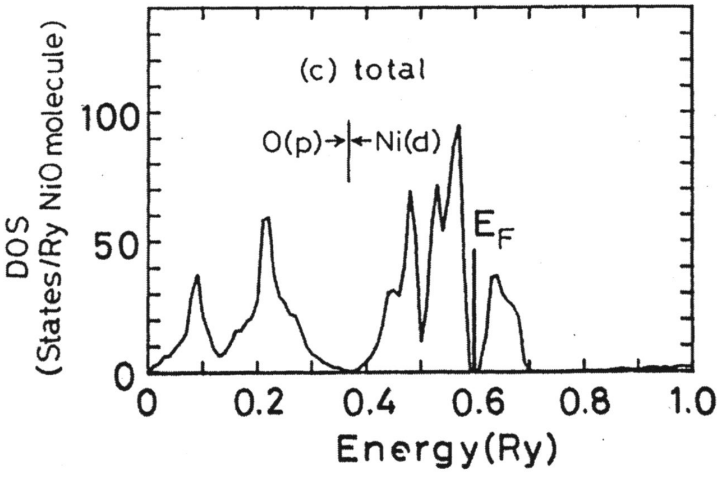


图 7.5: NiO 的 LSDA 的计算结果 Ref[114]

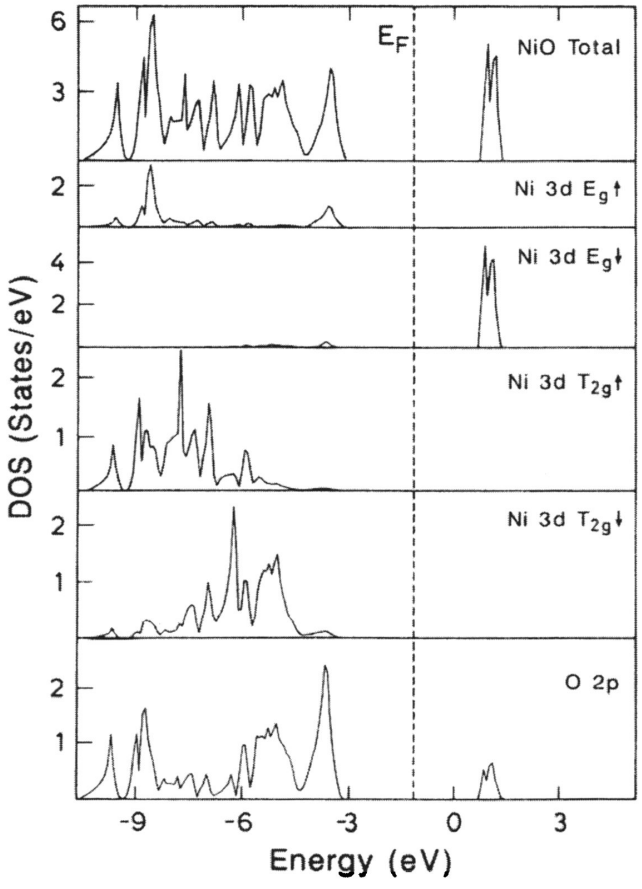


图 7.6: NiO 的 LDA+U 计算结果 Ref[115]

7.3.2 LDA+DMFT 结果

在这一部分，我们先简单介绍一下，几个研究组利用 LDA+DMFT 方法研究 NiO 的的结果。Ren 及其合作者[120]用 LDA+DMFT 研究了 NiO 的顺磁态，他们计算得到的能隙和能隙附近的电子能谱与 Sawatzky 及 Allen 的实验结果[107]符合的比较好。Kuneš 和其合作者[121]用 LDA+DMFT 研究了顺磁态 NiO 的空穴掺杂，空穴主要占据了 O 的 $2p$ 轨道。以上两个研究组的工作集中在 NiO 的顺磁态，没有涉及到 NiO 的反铁磁态。直到 Miura 和 Fujiwara[122]，他们首次用 LDA+DMFT 来研究反铁磁态的 NiO，他们的计算结果表明 NiO

是电荷转移型绝缘体，能隙大约为 4.3 eV，这些结果都与实验结果相符。但是他们没有给出反铁磁态到顺磁态的转变过程及奈耳转变温度(Néel temprature T_N)的任何信息。

7.4 我们的工作

我们的工作主要是，用非自洽的 LDA+DMFT 方法来研究 NiO 的反铁磁态到顺磁态的转变及给出其奈耳转变温度(Néel temprature T_N)。

7.4.1 计算过程

LDA+DMFT 计算的第一步，就是先进行 LDA 的自洽计算。在这一步要完成两件事情：一是构造我们整个计算的工作空间，即由正交归一的布洛赫波函数 $|\psi_{nk}\rangle$ 构成工作基矢空间；二是构造我们关心的局域轨道，如对于 NiO，我们关心的是 Ni 原子的 $3d$ 轨道。

在我们的工作中，完成LDA 部分的自洽计算用的是程序包 BSTATE(Beijing Simulation Tool of Atomic TEchnique)，这个程序包是基于赝势平面波的。我们的工作涉及的温度范围从 50 K 到 900 K，根据 Bartel 和 Moroson 的实验结果[106]，当温度从 7 K 增加到 700 K 的过程中，NiO 晶格常数会从 4.17 Å 增加到 4.20 Å。晶格常数的这一微小变化，对于 NiO 的电子结构并没有显著影响，所以在我们的工作中取其晶格常数为 $a = 4.17$ Å。另外，关于布里渊区 k 的选取，我们采用 $8 \times 8 \times 8$ 格子，并采用四面体积分。

关于我们工作中的关联的局域轨道，既然我们关心的是 NiO 中 Ni 原子的 5 个 $3d$ 的关联轨道，我们工作中采用原子投影的瓦尼尔函数。原子投影瓦尼尔函数方法[123, 124]是一种构造瓦尼尔函数的简单方法：将某一能量范围内的布洛赫波函数投影在原子轨道上。当然，布洛赫波函数相因子的不确定性，还有构造瓦尼尔函数的其它方法，如最局域瓦尼尔函数[125, 126]。

对于 NiO，我们采用如下类似 Hubbard 模型的哈密顿量：

$$\hat{H} = \sum_{nk} E_{nk} \hat{c}^{\dagger}_{nk} \hat{c}_{nk} + \hat{H}_{\text{int}} - \hat{H}_{\text{dc}} - \mu \hat{N} \tag{7.19}$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i} \hat{H}_i \tag{7.20}$$

$$\hat{H}_i = U\sum_b \hat{n}_{ib,\uparrow}\hat{n}_{ib,\downarrow} + U^{'}\sum_{b<b',\sigma\sigma'}\hat{n}_{ib\sigma}\hat{n}_{ib'\sigma'} - J\sum_{b<b',\sigma}\hat{n}_{ib\sigma}\hat{n}_{ib'\sigma} \tag{7.21}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{dc}} = \sum_{ib\sigma} V^{\mathrm{dc}}_{ib\sigma}\hat{n}_{ib\sigma} \tag{7.22}$$

$$\hat{N} = \sum_{nk}\hat{c}^{\dagger}_{nk}\hat{c}_{nk} \tag{7.23}$$

在上面公式中，n 是布洛赫能带和自旋的综合指标，k 是第一布里渊区的 K 点指标；$\hat{c}^{\dagger}_{nk}(\hat{c}_{nk})$ 表示在布洛赫态 $|\psi_{nk}\rangle$ 上产生（消灭）一个电子；E_{nk} 是布洛赫波函数 $|\psi_{nk}\rangle$ 对应的本征态；i 是格点指标，对于 NiO，是指 Ni 原子；b 是我们关心的局域关联轨道指标，这儿对于 NiO，是指通过原子投影方法得到的 Ni 原子上的五个 $3d$ 轨道的瓦尼尔轨道；μ 是关联电子体系的化学势；σ 和 σ' 是电子的自旋指标；$\hat{H}_{\mathrm{int}}$ 是在位相互作用（on-site interaction），在这儿，我们只考虑 density-density 相互作用，density-density 相互作用只包含三项，轨道内上下自旋之间的相互作用 U、轨道间自旋相互作用 U' 和洪特耦合作用(Hund's rule coupling)的 z 方向分量 J。并且对于具有立方对称性的体系，存在下式成立，

$$U = U^{'} + 2J \tag{7.24}$$

另外，对于 double-counting 项，我们采用如下形式[15]，

$$V^{\mathrm{dc}}_{ib\sigma} = \bar{U}(n_d - \frac{1}{2}) \tag{7.25}$$

上式中，n_d 是 Ni 原子上 $3d$ 电子的数目，$\bar{U}$ 是 Ni 原子上 $3d$ 电子之间的平均库伦相互作用，其表达式如下，

$$\bar{U} = \frac{U + 2(M-1)U^{'} - (M-1)J}{2M-1} \tag{7.26}$$

上式中的 M 是我们关心的关联轨道的数目，对于 NiO 中，Ni 原子的 $3d$ 轨道，$M = 5$。

到此为止，Hubbard 模型的哈密顿量就建立起来了下。

第二步，我们用平均场理论(DMFT)来处理此模型。其有效杂质哈密顿量形式如下，

$$\hat{H}_{\mathrm{imp}} = \sum_{p\alpha}[\varepsilon_{p\alpha}\hat{a}^{\dagger}_{p\alpha}\hat{a}_{p\alpha} + V_{p\alpha}(\hat{a}^{\dagger}_{p\alpha}\hat{d}_{\alpha} + \hat{d}^{\dagger}_{\alpha}\hat{a}_{p\alpha})] + \sum_{\alpha}\tilde{E}^{\alpha}_{\mathrm{imp}}\hat{d}^{\dagger}_{\alpha}\hat{d}_{\alpha} + \hat{H}_U \tag{7.27}$$

上式中 $\hat{H}_U = \hat{H}_i$，$\widetilde{E}^{\alpha}_{\mathrm{imp}} = E^{\alpha}_{\mathrm{imp}} - \mu - V^{\mathrm{dc}}_{\alpha}$。$E^{\alpha}_{\mathrm{imp}}$ 通过 LDA 部分的自洽过程给出，

$$E^{\alpha}_{\mathrm{imp}} = \langle\alpha|\Big(\sum_{nk} E_{nk}|\psi_{nk}\rangle\langle\psi_{nk}|\Big)|\alpha\rangle \tag{7.28}$$

上式中的 α 是关联轨道 b 和自旋 σ 的综合指标。

我们用 HI-CTQMC 杂质求解器来求解这个有效哈密顿量。HI-CTQMC 杂质求解器的工作流程上一章中已经介绍过了。下面简单说一下对于体系密度矩阵 $\hat{\rho}$的处理方式。

当考虑原子的在位相互作用时，在布洛赫表象中，关联电子体系的密度矩阵 $\hat{\rho}$ 具有如下形式：

$$\langle\psi_{n_1k_1}|\hat{\rho}|\psi_{n_2k_2}\rangle = \frac{1}{\beta}\sum_{\mathrm{i}\omega_n}\langle\psi_{n_1k_1}|\frac{1}{\mathrm{i}\omega_n - \hat{H}_{\mathrm{LDA}} + \hat{V}_{\mathrm{DC}} - \hat{\Sigma}(\mathrm{i}\omega_n)}|\psi_{n_2k_2}\rangle \tag{7.29}$$

根据 Savrasov 的观点[104]，频率依赖的自能可以表示成两部分之和，一部分与频率无关，另一部分是极点展开的形式。表达式如下：

$$\hat{\Sigma}(z) = \hat{\Sigma}(\infty) + \sum_{p}\hat{V}^{\dagger}_{p}(z - \hat{P}_p)^{-1}\hat{V}_p \tag{7.30}$$

所以，利用上式，式(11)可以重新写为以下形式：

$$\langle\psi_{n_1k_1}|\hat{\rho}|\psi_{n_2k_2}\rangle = \frac{1}{\beta}\sum_{\mathrm{i}\omega_n}\langle\psi_{n_1k_1}|\frac{1}{\mathrm{i}\omega_n - \hat{H}_{\mathrm{ps}}}|\psi_{n_2k_2}\rangle \tag{7.31}$$

其中，

$$\hat{H}_{\mathrm{ps}} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{\mathrm{LDA}} - \hat{V}_{\mathrm{DC}} + \hat{\Sigma}(\infty) & -\hat{V}^{\dagger} \\ -\hat{V} & \hat{P} \end{pmatrix} \tag{7.32}$$

一旦我们确定了密度矩阵 $\hat{\rho}$，我们就可以来确定化学势 μ。

7.4.2 计算结果

图7.7给出了理论计算的 NiO 的局域磁矩随温度的变化。我们采用的计算参数为$U = 6.0$, $U' = 5.2$, $J = 0.4$。从此图中可以看出，计算的局域磁矩大约为 1.8 μ_B，且反铁磁转变温度约为 520 K，这些计算数值是和实验数值相吻合的。

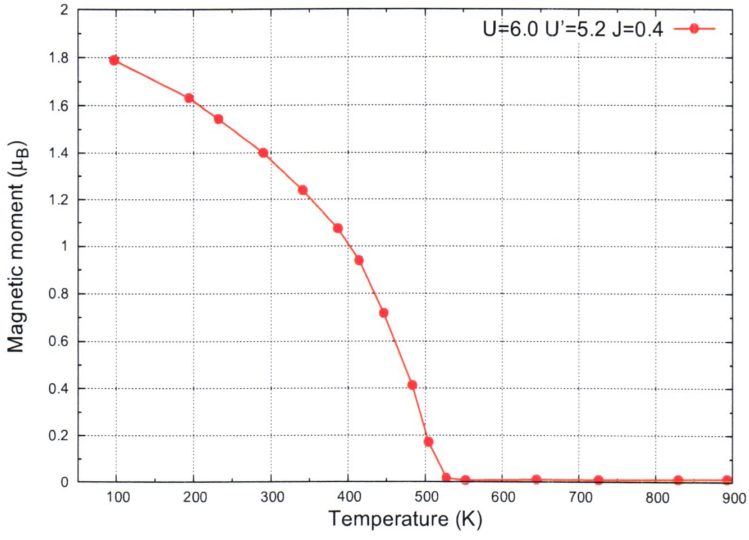


图 7.7: 理论计算的 NiO 的磁矩随温度的变化

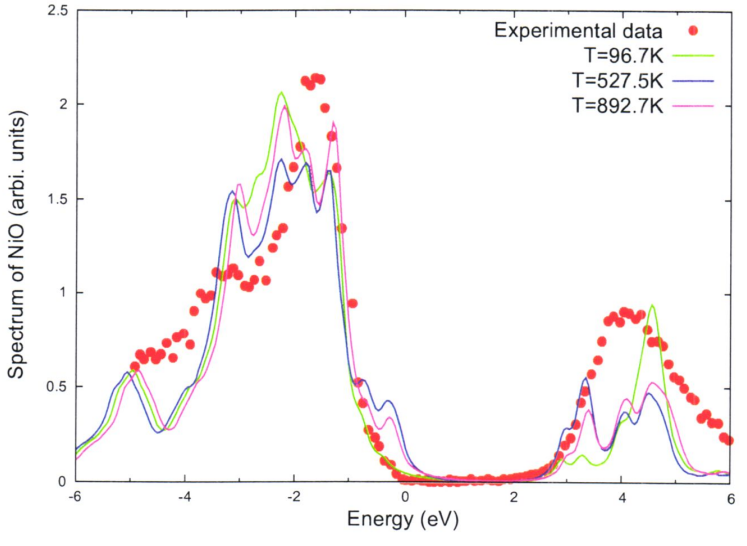


图 7.8: 理论计算的 NiO 的态密度

图7.8给出在计算参数$U = 6.0$, $U' = 5.2$, $J = 0.4$下，NiO 总的态密度，并与实验数值（红点）进行了比较。我们考虑了三种温度：T=96.7 K，NiO 处于反铁磁态（绿线）；T=527.5 K（蓝线），NiO 处于反铁磁转变温度附近；T=892.7 K（紫线），NiO 处于顺磁态。由图7.8可以得知，计算结果与实验结果符合的比较好，能隙及主峰位置符合的较好。

参考文献

[1] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学（上卷）. 高等教育出版社. 2003.

[2] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. -P. Su. Solitions in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, 60(3):781-850, July 1988.

[3] J. A. Blackman and M. K. Sabra. Interaction coupling and optical absorption in degenerate and nondegenerate polymers. *Phys. Rev. B*, 47(23):15437-15448, June 1993.

[4] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott and R. L. Greene. Superconductivity in a New Family of Organic Conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 50(4):270-273, January 1983.

[5] J. Li, C. Cao, J. Hao, H. Qiu, Y. Xu, and H. Zhu. Self-assembled one-dimensional carbon nitride architectures. *Diamond Relat. Mater.*, 15(10):1593-1600, October 2006.

[6] D. M. Teter and R. J. Hemley. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 271(5245):53-55, January 1996.

[7] 谢希德，陆栋. 固体能带理论. 复旦大学出版社, 1998.

[8] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133-A1138, November 1965.

[9] D. M. Ceperley. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566-569, August 1980.

[10] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33(12):8800-8802, June 1986.

[11] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68(1):13-125, January 1996.

[12] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory. *Rev. Mod. Phys.*, 78(3):865-951, August 2006.

[13] Claudius Gros. Equation-of-motion approach to the Hubbard model in infinite dimensions. *Physical Review B*, 50(11):7295-7303, September 1994.

[14] A. Georges and G. Kotliar. Hubbard model in infinite dimensions. *Phys. Rev. B*, 45(12):6479-6483, March 1992.

[15] M. Caffarel and W. Krauth. Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 72(10):1545-1548, March 1994.

[16] Q. Si, M. J. Rozenberg, G. Kotliar and A. E. Ruckenstein. Correlation induced insulator to metal transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 72(17):2761-2764, April 1994.

[17] J. E. Hirsch and R. M. Fye. Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 56(23):2521-2524, June 1986.

[18] E. Gull, P. Werner, O. Parcollet, and M. Troyer. Continuous-time auxiliary-field Monte Carlo for quantum impurity models. *Europhys. Lett.*, 82(5):57003, May 2008.

[19] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, and P. Werner. Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models. *Reviews of Modern Physics*, 83(2):349-404, May 2011.

[20] B. B. Beard and U.-J. Wiese. Simulations of Discrete Quantum Systems in Continuous Euclidean Time. *Phys. Rev. Lett.*, 77(25):5130-5133, December 1996.

[21] N. V. Prokof'ev and B. V. Svistunov. Polaron Problem by Diagrammatic Quantum Monte Carlo. *Phys. Rev. Lett.*, 81(12):2514-2517, September 1998.

[22] N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov and I. S. Tupitsyn. Exact, complete, and universal continuous-time worldline Monte Carlo approach to the statistics of discrete quantum systems. *JETP*, 87(2):310-321, August 1998.

[23] S. M. A. Rombouts, K. Heyde and N. Jachowicz. Quantum Monte Carlo Method for Fermions, Free of Discretization Errors. *Phys. Rev. Lett.*, 82(21):4155-4159, May 1999.

[24] A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, and A. I. Lichtenstein. Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions. *Phys. Rev. B*, 72(3):035122, July 2005.

[25] P. Werner, A. Comanac, L. de'Medici, M. Troyer, and A. J. Millis. Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models. *Phys. Rev. Lett.*, 97(7):076405, August 2006.

[26] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, and G. Kotliar. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9(35):7359-7367, September 1997.

[27] K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller, V. Eyert, N. Blümer, A. K. McMahan, R. T. Scalettar, Th. Pruschke, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt. Realistic investigations of correlated electron systems with LDA + DMFT. *physica status solidi (b)*, 243(11):2599-2631, September 2006.

[28] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23(05):542-548, October 1927.

[29] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2):73-79, January 1928.

[30] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864-B871, November 1964.

[31] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457-484, March 1927.

[32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865-3868, October 1996.

[33] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671-6687, September 1992.

[34] J. C. Phillips and L. Kleinman. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.*, 116(2):287-294, October 1959.

[35] E. Kaxiras. Atomic and Electronic Structure of Solids. *Cambridge university press*, 2003.

[36] D. Vanderbilt. Theory of Pseudopotentials. *Bangalore Summer School*, July 2006.

[37] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26(8):4199-4228, October 1982.

[38] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40(5):2980-2987, August 1989.

[39] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494-1497, November 1979.

[40] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993-2006, January 1991.

[41] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892-7895, April 1990.

[42] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics:

A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, 294(5546):1488-1495, November 2001.

[43] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392(6678):794-796, April 1998.

[44] J. E. Medvedeva, A. J. Freeman, X. Y. Cui, C. Stampfl, and N. Newman. Half-Metallicity and Efficient Spin Injection in AlN/GaN:Cr (0001) Heterostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 94(14):146602, April 2005.

[45] H. Wu, P. Kratzer, and M. Scheffler. Density-Functional Theory Study of Half-Metallic Heterostructures: Interstitial Mn in Si. *Phys. Rev. Lett.*, 98(11):117202, March 2007.

[46] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666-669, October 2004.

[47] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97(21):216803, November 2006.

[48] E.-J. Kan, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou. Will zigzag graphene nanoribbon turn to half metal under electric field? *Appl. Phys. Lett.*, 91(24):243116, December 2007.

[49] J. Zhou, T. Hu, J. Dong, and Y. Kawazoe. Ferromagnetism in a graphene nanoribbon with grain boundary defects. *Phys. Rev. B*, 86(3):035434, July 2012.

[50] D. J. Adams, O. Gröning, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, and D. Passerone. Stable ferromagnetism and doping-induced half-metallicity in asymmetric graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 85(24):245405, June 2012.

[51] S. Dutta, A. K. Manna, and S. K. Pati. Intrinsic Half-Metallicity in Modified Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 102(9):096601, March 2009.

[52] B. Huang, C. Si, H. Lee, L. Zhao, J. Wu, B.-L. Gu, and W. Duan. Intrinsic half-metallic BN-C nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 97(4):043115, July 2010.

[53] T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina. Magnetic carbon. *Nature* 413:716-718, October 2001.

[54] E. Kroke and M. Schwarz. Novel group 14 nitrides. *Coord. Chem. Rev.*, 248(5-6):493-532, March 2004.

[55] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *J. Mater. Chem.*, 18(41):4893-4908, July 2008.

[56] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(1):68-89, January 2012.

[57] J. N. Hart, F. Claeyssens, N. L. Allan, and P. W. May. Carbon nitride: *Ab initio* investigation of carbon-rich phases. *Phys. Rev. B* 80(17):174111, November 2009.

[58] G. Román-Pérez, F. Zamora, and J. M. Soler. Hollow C_3N_4 nanoclusters from first principles. *Phys. Rev. B*, 82(19):195405, November 2010.

[59] A. Snis and S. F. Matar. Electronic density of states, $1s$ core-level shifts, and core ionization energies of graphite, diamond, C_3N_4 phases, and graphitic C_11N_4. *Phys. Rev. B*, 60(15):10855-10863, October 1999.

[60] A. Du, S. Sanvito, and S. C. Smith. First-Principles Prediction of Metal-Free Magnetism and Intrinsic Half-Metallicity in Graphitic Carbon Nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 108(19):197207, May 2012.

[61] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, and T. Butz. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 91(22):227201, November 2003.

[62] K. W. Lee and C. E. Lee. Electron Spin Resonance of Proton-Irradiated Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 97(13):137206, September 2006.

[63] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, Y. Ma, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen. Irradiation-Induced Magnetism in Graphite: A Density Functional Study. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18):187202, October 2004.

[64] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, X. S. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena. Ferromagnetism in Semihydrogenated Graphene Sheet. *Nano Lett.*, 9(11):3867-3870, August 2009.

[65] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47(1):558-561, January 1993.

[66] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16):11169-11186, October 1996.

[67] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865-3868, October 1996.

[68] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758-1775, January 1999.

[69] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188-5192, June 1976.

[70] L. Zeng, J. X. Cao, E. Helgren, J. Karel, E. Arenholz, L. Ouyang, D. J. Smith, R. Q. Wu, and F. Hellman. Distinct local electronic structure and magnetism for Mn in amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. B*, 82(16):165202, October 2010.

[71] J. Hong and R. Q. Wu. Magnetic ordering and distribution of Co in GaN. *Phys. Rev. B*, 68(23):233306, December 2003.

[72] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao. Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy Environ. Sci.*, 5(5):6717-6731, May 2012.

[73] A. Y. Liu and M. L . Cohen. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 245(4920):841-842, 1989.

[74] M. L. Cohen. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys. Rev. B*, 32(12):7988-7991, December 1985.

[75] X. Li, J. Zhou, Q. Wang, Y. Kawazoe, and P. Jena. Patterning Graphitic C-N Sheets into a Kagome Lattice for Magnetic Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(2):259-263, December 2013.

[76] X. Li and Q. Wang. Tunable ferromagnetism in assembled two dmensional triangular graphene nanoflakes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(6):2065-2069, January 2012.

[77] J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, and S. Dai. Fluidic Carbon Precursors for Formation of Functional Carbon under Ambient Pressure Based on Ionic Liquids. *Adv. Mater.*, 22(9):1004-1007, March 2010.

[78] H. Qiu, Z. Wang, and X. Sheng. First-principles prediction of an intrinsic half-metallic graphitic hydrogenated carbon nitride. *Phys. Lett. A*, 377(3-4):347-350, January 2013.

[79] W. F. Brinkman and T. M. Rice. Application of Gutzwiller's Variational Method to the Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. B*, 2(10):4302-4304, November 1970.

[80] F. Gebhard. The Mott Metal-Insulator Transition. *Springer-Verlag, Berlin*, 1997.

[81] N. F. Mott. Metal-Insulator Transition. *Rev. Mod. Phys.*, 40(4):677-683, October 1968.

[82] P. W. Anderson. Solid State Physics. *Academic Press, New York*, 14:99, 1963.

[83] P. G. J. van Dongen. Phase Separation in the Extended Hubbard Model at Weak Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 74(1):182-185, January 1995.

[84] P. G. J. van Dongen. Phase diagram of the extended Hubbard model at weak coupling. *Phys. Rev. B*, 54(3):1584-1596, July 1996.

[85] P. B. Visscher. Phase separation instability in the Hubbard model. *Phys. Rev. B*, 10(3):943-945, August 1974.

[86] P. W. Anderson. The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity. *Science*, 235(4793):1196-1198, March 1987.

[87] Patrick A. Lee and Naoto Nagaosa. Gauge theory of the normal state of high-Tc superconductors. *Phys. Rev. B*, 46(9):5621-5639, September 1992.

[88] E. H. Lieb and F. Y. Wu. Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension. *Phys. Rev. Letters*, 20(25):1445-1448, June 1968.

[89] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66(3):763-840, July 1994.

[90] Walter Metzner and Dieter Vollhardt. Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 62(3):324-327, January 1989.

[91] M. Jarrell. Hubbard model in infinite dimensions: A quantum Monte Carlo study. *Phys. Rev. Lett.*, 69(1):168-171, July 1992.

[92] V. Janiš and D. Vollhardt. Comprehensive mean field theory for the Hubbard model. *Int. J. Mod. Phys. B*, 6(05n06):731-747, March 1992.

[93] E. Müller-Hartmann. Correlated fermions on a lattice in high dimensions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 74(4):507-512, December 1989.

[94] E. Müller-Hartmann. The Hubbard model at high dimensions: some exact results and weak coupling theory. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 76(2):211-217, June 1989.

[95] N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and I. S. Tupitsyn. Exact quantum Monte Carlo process for the statistics of discrete systems. *JETP Letters*, 64(12):911-916, December 1996.

[96] A. N. Rubtsov and A. I. Lichtenstein. Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions: Beyond auxiliary field framework. *JETP Letters*, 80(1):61-65, July 2004.

[97] P. Werner and A. J. Millis. Hybridization expansion impurity solver: General formulation and application to Kondo lattice and two-orbital models. *Phys. Rev. B*, 74(15):155107, October 2006.

[98] P. Werner and A. J. Millis. Doping-driven Mott transition in the one-band Hubbard model. *Phys. Rev. B*, 75(8):085108, February 2007.

[99] E. Gull, P. Werner, A. Millis, and M. Troyer. Performance analysis of continuous-time solvers for quantum impurity models. *Phys. Rev. B*, 76(23):235123, December 2007.

[100] N. E. Bickers. Review of techniques in the large-N expansion for dilute magnetic alloys. *Rev. Mod. Phys.*, 59(4):845-939, October 1987.

[101] Gabriel Kotliar and Andrei E. Ruckenstein. New Functional Integral Approach to Strongly Correlated Fermi Systems: The Gutzwiller Approximation as a Saddle Point. *Physical Review Letters*, 57(11):1362-1365, September 1986.

[102] X. Dai, S. Y. Savrasov, G. Kotliar, A. Migliori, H. Ledbetter and E. Abrahams. Calculated Phonon Spectra of Plutonium at High Temperatures. *Science*, 300(5621):953-955, May 2003.

[103] D. J. García, K. Hallberg and M. J. Rozenberg. Dynamical Mean Field Theory with the Density Matrix Renormalization Group. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24):246403, December 2004.

[104] S. Y. Savrasov, K. Haule and G. Kotliar. Many-Body Electronic Structure of Americium Metal. *Phys. Rev. Lett.*, 96(3):036404, January 2006.

[105] H. P. Rooksby. A note on the structure of nickel oxide at subnormal and elevated temperatures. *Acta Cryst.*, 1(4):226, September 1948.

[106] L. C. Bartel and B. Morosin. Exchange Striction in NiO. *Phys. Rev. B*, 3(3):1039-1043, February 1971.

[107] G. A. Sawatzky and J. W. Allen. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 53(24):2339-2342, December 1984.

[108] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55(4):418-421, July 1985.

[109] W. L. Roth. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys. Rev.*, 110(6):1333-1341, June 1958.

[110] A. K. Cheetham and D. A. O. Hope. Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions $Mn_xNi_{1-x}O$. *Phys. Rev. B*, 27(11):6964-6967, June 1983.

[111] B. E. F. Fender and A. J. Jacobson. Covalency Parameters in MnO, α-MnS, and NiO. *J. Chem. Phys.*, 48(3):990-994, 1968.

[112] J. R. Tomlinson, L. Domash, R. G. Hay, and C. W. Montgomery. The High Temperature Heat Content of Nickel Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 77(4):909-910, February 1955.

[113] L. F. Mattheiss. Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results. *Phys. Rev. B*, 5(2):290-306, January 1972.

[114] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 30(8):4734-4747, October 1984.

[115] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 44(3):943-954, July 1991.

[116] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson. Electronic Structure of NiO in the GW Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 74(16):3221-3224, April 1995.

[117] K. Held. Electronic structure calculations using dynamical mean field theory. *Advances in Physics*, 56(6):829-926, October 2007.

[118] G. Kotliar and D. Vollhardt. Strongly Correlated Materials : Insights From Dynamical Mean-Field Theory. *Physics Today*, 57:53-59, March 2004.

[119] D. Vollhardt, K. Held, G. Keller, R. Bulla, Th. Pruschke, I. A. Nekrasov, and V. I. Anisimov. Dynamical Mean-Field Theory and Its Applications to Real Materials. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74(1):136-146, January 2005.

[120] X. Ren, I. Leonov, G. Keller, M. Kollar, I. Nekrasov, and D. Vollhardt. LDA+DMFT computation of the electronic spectrum of NiO. *Phys. Rev. B*, 74(19):195114, November 2006.

[121] J. Kuneš, V. I. Anisimov, A. V. Lukoyanov, and D. Vollhardt. Local correlations and hole doping in NiO: A dynamical mean-field study. *Phys. Rev. B*, 75(16):165115, April 2007.

[122] O. Miura and T. Fujiwara. Electronic structure and effects of dynamical electron correlation in ferromagnetic bcc Fe, fcc Ni, and antiferromagnetic NiO. *Phys. Rev. B*, 77(19):195124, May 2008.

[123] V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, and D. Vollhardt. Full orbital calculation scheme

for materials with strongly correlated electrons. *Phys. Rev. B*, 71(12):125119, March 2005.

[124] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, and O. K. Andersen. Dynamical mean-field theory using Wannier functions: A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials. *Phys. Rev. B*, 74(12):125120, September 2006.

[125] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56(20):12847-12865, November 1997.

[126] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Phys. Rev. B*, 65(3):035109, December 2001.

发表文章目录

[1] **Huanhuan Qiu**, Zhijun Wang, Xianlei Sheng. First-principles prediction of an intrinsic half-metallic graphitic hydrogenated carbon nitride. Phys. Lett. A, 377, 347-350, 2013.

[2] **Huanhuan Qiu**, Zhijun Wang, Xianlei Sheng. Ferromagnetism and antiferromagnetism in hydrogenated g-C_3N_4: A first-principles study. Physica B: Condensed Matter, 421, 46-49, 2013.

[3] **Huanhuan Qiu**, Li Huang, Jianing Zhuang, Xi Dai. Improved Hubbard-I approximation impurity solver for quantum impurity models. (be prepared to CPB).

致　谢

衷心感谢我的导师戴希研究员。戴老师专业知识非常渊博，对于物理知识的理解非常深入，物理直觉非常敏锐，总能够迅速抓住最本质的物理。戴老师能力全面，解析、数值及程序方面能力非常强，在物理科研方面，总会有很多原创性的想法。戴老师勤奋刻苦，对于科学研究充满了无限热情，并且在强关联领域富有建树，是我们学习的优秀榜样。作为他的学生，我们深深的尊敬他，佩服他。

同样，我要感谢组内的其他几位老师，方忠研究员，徐力方研究员，姚裕贵研究员，翁红明研究员和杨义峰研究员。

在物理所，读博士这几年所经历的种种，对于我以后的生活有重要意义。感谢老师们，从他们身上，我不仅学到了很多物理知识，还学到很多为人的道理。

感谢齐建为老师给予的诸多帮助。

感谢袁峰老师。

感谢周围的师兄，师姐，同学，师弟，师妹们对于我的帮助。感谢王广涛，张海军，胜献雷，卢峰，庄嘉宁，邓小宇，赵建洲，王磊，余睿，徐刚，田明峰，钱玉敏，明文美，秦涛。

感谢赵建芝，刘青梅，张薇，刘翌，刘紫玉，祁建青，杨丽丽，张胜男，苏丹丹。

感谢黄理，杜亮。

感谢吴泉生，王志俊，王义林，顾跃强，张健，聂思敏，陈建勇。感谢他们给予我的帮助。

感谢我的父母亲人，感谢我的先生韩丰安。谢谢他们的关怀和鼓励，让我勇敢地往前走。