

# 上机报告 2：自旋和磁性

## bcc 和 fcc 铁的计算

张景云

清华大学高等研究院 学号：2018311809\*

(日期：2018 年 11 月 14 日)

作为本学期计算方法系列课程的第二部分，本报告浅要介绍了磁性材料的 Kohn-Shan 方程及其哈密顿量，它是一个二分量方程，作用在自旋向上和向下分量所张成的空间中，原先的密度参量变成了密度矩阵参量。在实际计算的过程中，本报告以 fcc 和 bcc 堆积的铁为对象，计算了铁磁相和反铁磁相的材料性质，主要是 DOS 等，得到了和理论符合的结果。

**关键词：**密度泛函理论，Abinit, FCC Fe, BCC Fe, LDA

---

\* [jy-z18@mails.tsinghua.edu.cn](mailto:jy-z18@mails.tsinghua.edu.cn)

## I. 理论与算法

### A. 理论部分

铁磁性的起源来自未占满的 d、f 壳层。用局域化轨道的观点来看，相邻原子的电子云互相交叠，产生电子之间的自旋交换作用，最终导致了磁性的产生。在  $\mathbf{r}_i$  点的自旋记为  $\mathbf{S}_i$ ，则交换哈密顿量写为：

$$J_{ij}^\alpha S_i^\alpha S_j^\alpha + \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad \text{🗨️} \quad (1)$$

为了得到 DFT 中的自旋相关的  $V_{xc}^\sigma$  之形式，先考察均匀电子气的行为。对 homogeneous electron gas:

$$\varepsilon_k = \frac{1.1}{r_s^2} \propto n^{\frac{2}{3}}, \quad \varepsilon_x = -\frac{0.46}{r_s} \propto -n^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$E = N(\varepsilon_k + \varepsilon_x) = An^{\frac{5}{3}} - Bn^{\frac{4}{3}} \quad (3)$$

$E$  关于  $n$  的依赖，是一个先到达 (负的) 极小值、再按照  $An^{\frac{5}{3}}$  趋于正无穷的曲线。对于一般的情况，自旋取向不同导致能量劈裂，从而占据数也不同：

$$n_\uparrow = \frac{1}{2}n + \delta n \quad (4)$$

$$n_\downarrow = \frac{1}{2}n - \delta n \quad (5)$$

仅当无磁性时  $\delta n = 0$ . 这样就有  $E_{tot} = E(\frac{1}{2}n + \delta n) + E(\frac{1}{2}n - \delta n)$ .

所谓 Local (Spin) Density Approximation 即对于非均匀电子气进行局域的展开，认为每一个小体积元都可由近似均匀电子气描述：

$$E = \int d^3\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homo}(n_\uparrow, n_\downarrow) \quad (6)$$

$$V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{homo} + n(\mathbf{r}) \left. \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{homo}}{\delta n_\sigma} \right|_{n_\sigma(\mathbf{r})} \quad (7)$$

下面从 LDA 出发考虑共线和非共线磁性两种情况。

共线的情形下，朝上和朝下的自旋各满足一个 KS 方程，没有交叉项。

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2\mathbb{I} + V_{ext}(\mathbf{r})\mathbb{I} + V_H(\mathbf{r})\mathbb{I} + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} V_{xc}^\uparrow(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & V_{xc}^\downarrow(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (9)$$

KS 哈密顿量作用在二分量波函数空间上， $\phi_i(r) = [\phi_i^\uparrow(r), \phi_i^\downarrow(r)]^T$ 。

对于非共线的情形，自旋密度矩阵和  $V_{xc}$  都出现非对角元：

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \begin{bmatrix} n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ n_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} V_{xc}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & V_{xc}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ V_{xc}^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & V_{xc}^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (11)$$

为了应用 LDA，寻找一个幺正阵  $\hat{U}$  满足：

$$\begin{bmatrix} \tilde{n}_\uparrow(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \tilde{n}_\downarrow(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \hat{U}^\dagger \begin{bmatrix} n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ n_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \hat{U} \quad (12)$$

$$\begin{bmatrix} \tilde{V}_{xc}^\uparrow(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \tilde{V}_{xc}^\downarrow(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \hat{U}^\dagger \begin{bmatrix} \tilde{V}_{xc}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \tilde{V}_{xc}^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) \\ \tilde{V}_{xc}^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}) & \tilde{V}_{xc}^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \hat{U} \quad (13)$$

所得到的  $\tilde{V}_{xc}(\mathbf{r})$  即为 LDA 所用。

## B. 算法部分

对多分量的 KS 方程做自洽循环，同上机报告 1 类似。不做更多介绍。

## II. 实际计算

### A. 作为对象的系统

选取 bcc 的 Fe 作为铁磁性的代表, 选取 fcc 的 Fe 作为反铁磁的代表, 二者分别计算态密度。

### B. 关键步骤

对于 bcc 铁, 截取输入文件的一部分为:

```
# Fe normal bcc structure for test of a ferromagnetic calculation
# The first dataset is without magnetization for comparison

ndtset 2

#spin related quantities (only second dataset)
spinat2 0.0 0.0 4.0

nsppol2 2

#generate the total density of states in both cases
prtdos 1

#...
```

讨论上文中的新关键字:

**spinat**: 给原子的自旋赋初值。bcc 铁是顺磁性, 故只赋了一组值 (0, 0, 4); 计算 fcc 铁的反铁磁性还需加一组 (0, 0, -4)。

**nsppol**: 独立的自旋极化分量的个数。对于铁磁性材料取 2, 但反铁磁和无磁性材料都取 1。

对于 fcc 铁, 截取输入文件的一部分为:

```

# Fe fcc structure with two atoms per unit cell for test of antiferromagnetic
# This is the simplest fcc structure compatible with a X point
spiral

#Antiferromagnet order
spinat 0.0 0.0 4.0
0.0 0.0 -4.0
nsppol 1
nspden 2
#...

```

讨论上文中的新关键字：

**nspden**: 自旋密度的分量个数。注意到反铁磁的自旋密度虽有 2 分量，但其极化方向的独立分量只有 1 个。

### C. 结果展示

计算 fcc 的铁时，顺带也计算了无磁性的数据，二者对比如下：

```

(no magnetization)
occ 2.00000 1.99989 1.99989 1.22915 1.22915 0.28676 0.00000 0.00000

(magnetic case)
occ 1.00000 0.99999 0.99999 0.98396 0.98396 0.69467 0.00000 0.00000
1.00000 0.99730 0.99730 0.00898 0.00898 0.00224 0.00000 0.00000

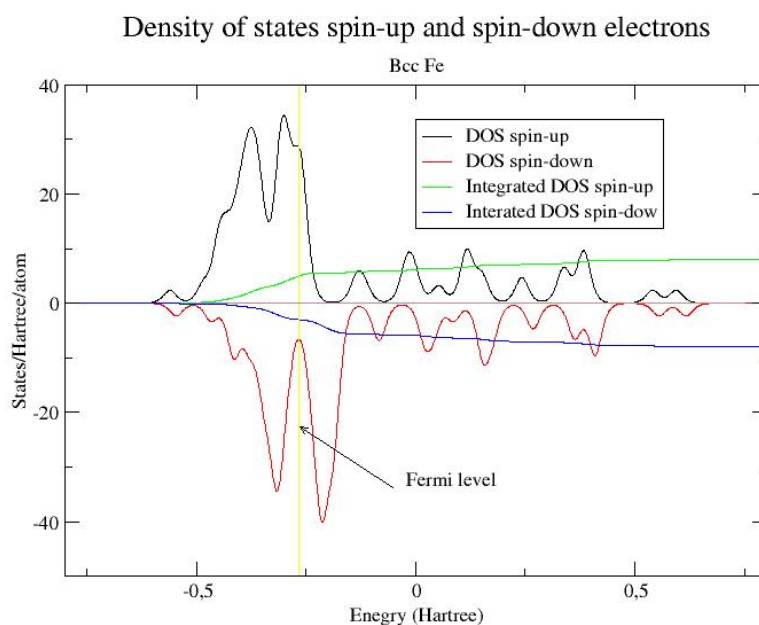
Magnetization (Bohr magneton)= 1.96743463E+00
Total spin up = 4.98371731E+00 Total spin down = 3.01628269E+00

```

```
etotal1 -2.4661707268E+01 (no magnetization)
etotal2 -2.4670792868E+01 (with magnetization)
```

画出自旋两个分量的态密度如下图1。它们的分布形状大致类似，但相对于费米能量有了平移，这与理论推导吻合。

图 1: *fcc* 铁中的不同自旋态密度



再计算 bcc 的铁，得到数据如下：

```
kpt 1, nband= 16, wtk= 0.05556, kpt= 0.0833 0.0833 0.1250 (reduced
coord)
-0.60539 -0.47491 -0.42613 -0.39022 -0.35974 -0.34377 -0.28895
-0.28828
-0.25314 -0.24042 -0.22943 -0.14218 0.20264 0.26203 0.26641 0.62158
occupation numbers for kpt 1
2.00000 2.00000 2.00000 1.99997 1.99945 1.99728 1.50632 1.48106
```

```
0.15660 0.04652 0.01574 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
```

```
Integrated total density in atomic spheres:
```

```
-----
```

```
Atom Sphere radius Integrated_up_density Integrated_dn_density  
Total(up+dn) Diff(up-dn)
```

```
1 2.00000 3.32789225 2.99093607 6.31882832 0.33695617
```

```
2 2.00000 2.98670724 3.32364305 6.31035029 -0.33693581
```

```
Note: Diff(up-dn) can be considered as a rough approximation  
of a local magnetic moment.
```

```
magnetization of atom 1= 0.33696
```

```
magnetization of atom 2=-0.33693
```

为了验证结果确实是一个反铁磁相，通过计算原子之间的不同方向自旋的差分  $n_i^\uparrow - n_i^\downarrow$  (或者叫‘平均每个原子上的磁化密度’)，发现相邻的值反号，恰如反铁磁相那样。

### III. 结论

本报告介绍了铁磁性的产生原理。通过均匀电子气中的能量和态密度的变化，推广到有自旋分量的 LDA 近似，再从共线和非共线两种情况讨论了 KS 方程的形式。计算方面，简要计算了铁磁性材料 fcc 铁和反铁磁材料 bcc 铁的态密度，前者得到了与理论相符的 DOS 图像<sup>1</sup>，后者得到了明显的反铁磁相行为。

#### IV. 致谢

经由清华大学高等研究院刘峥老师介绍，所用软件包由 github-abinit 提供。感谢刘峥老师在课上的悉心指导，感谢龙宣宇同学对相关话题的讨论和指教。

---

- [1] Abinit group, Base Tutorials. **Spin** (2019).
- [2] G.Bihlmayer, Lecture Note: Magnetism in Density Functional Theory. **A 02**, 1-10.
-