DMFT：$SrVO_3$ 的电子结构

龙宣宇

清华大学高等研究院　学号：2018311802

1　计算原理

1.1　DMFT 的基本原理

动力学平均场（DMFT）是计算强关联系统的一种重要方法。它既可以处理一些模型，也可以与 DFT 相结合来计算实际材料。DMFT 的基本思想是把晶格的某个格点隔离出来视为杂质原子，而把晶格的其它部分视为巡游电子形成的均匀背景。巡游电子背景和杂质原子之间可以相互跃迁。描述这种系统的哈密顿量是著名的安德森杂质模型：

$$H_{AIM} = H_{atom} + \sum_{\nu\sigma} \varepsilon_\nu a^\dagger_{\nu\sigma} a_{\nu\sigma} + \sum_{\mu\nu\sigma} (V_{\mu\nu} c^\dagger_{\mu\sigma} a_{\nu\sigma} + h.c.) + H^{int}_{bath} \tag{1}$$

其中 H_{atom} 是杂质原子的哈密顿量，它包含的重要参数为局域轨道的相互作用 U 和 J。$a^\dagger_{\nu\sigma}$ 和 $c^\dagger_{\mu\sigma}$ 分别为巡游电子和局域电子的产生算符，ν 是能带指标，μ 是局域轨道的指标，σ 是自旋。$V_{\mu\nu}$ 是杂质原子和背景之间的跃迁振幅。与标准的安德森杂质模型不同，1式还包括巡游电子背景的相互作用 H^{int}_{bath} 项。根据 DFT 的结果以及指定的 U 和 J，我们能把1中除了 H^{int}_{bath} 之外的一切参数定出来。此时巡游电子和局域电子的自由粒子格林函数也是已知的。

我们设局域电子（记为 α）和巡游电子（记为 B）的自由粒子格林函数分别为 $G^0_\alpha(\omega)$ 和 $G^0_B(\omega)$，真实的格林函数分别为 $G_\alpha(\omega)$ 和 $G_B(\omega)$，自能分别为 $\Sigma_\alpha(\omega)$

和 $\Sigma_B(\omega)$。那么各自的戴森方程分别为：

$$G_\alpha = G_\alpha^0 + G_\alpha^0 \Sigma_\alpha G_\alpha \tag{2}$$

$$G_B = G_B^0 + G_B^0 \Sigma_B G_B \tag{3}$$

局域电子的自能可以分成两部分：

$$\Sigma_\alpha = \Delta_\alpha + \Sigma_\alpha^{+U} \tag{4}$$

其中 Δ_α 是杂质原子与背景杂化导致的自能，它可以写为：

$$\Delta_\alpha = V G_B V^* \tag{5}$$

它的物理意义是电子从杂质原子上跃迁到巡游电子中并传播一段时间，再跃迁回来的振幅。在 DMFT 中，$\Delta_\alpha(\omega)$ 起到了平均场的作用，它忽略了空间涨落，却保留了局域的量子涨落，因此是动力学平均场。Σ_α^{+U} 是局域轨道之间的相互作用导致的自能，没有解析表达式。

假设 G_B 是已知的，我们可以利用连续时间量子蒙特卡洛求解1中的杂质原子，得出 G_α 的精确的数值解。然而 G_B 是如何得到的呢？由于杂质原子上的电子和巡游电子背景里的电子其实是一样的，DMFT 假设：

$$\Sigma_B = \Sigma_\alpha^{+U} \tag{6}$$

要注意巡游电子背景不会受到杂质原子的影响，因此其自能不显含杂化项。根据 G_α 和2,4,5式，我们能求出 Σ_α^{+U}。然后根据假设6和戴森方程3能求出 G_B。这样就构成了 DMFT 的完整的自洽循环。DMFT 还可以与 DFT 结合构成更大的自洽循环。为了方便量子蒙特卡洛计算，实际计算中采用的格林函数是松原函数。我们可以利用最大熵方法把自能和格林函数由虚频解析延拓至实频，获得有物理意义的结果。

1.2 DMFT 能计算的物理量

DMFT 除了能修正 DFT 的某些结果，如总能量、晶格常数之外，还能计算出 DFT 无法正确计算的一些重要物理量。比如 $G_\alpha(\omega)$ 的虚部正比于谱函数，也就是局域电子的态密度。根据自能 $\Sigma_\alpha^{+U}(i\omega)$ 的虚部在 $\omega = 0$ 处的导数可定义出能带重整化系数：

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{d\,\mathrm{Im}\,\Sigma_\alpha^{+U}(i\omega)}{d\omega}|_{\omega=0}} \tag{7}$$

它反应了相互作用导致的能带宽度的压缩，也就是准粒子有效质量的增大。

2 计算过程及结果

2.1 概述

我们利用 DMFT 计算 $SrVO_3$ 的电子结构。首先我们确定出费米面附近的能带主要由 V 的 t_{2g} 轨道构成。我们选择 V 的 t_{2g} 轨道为局域轨道，并且指定参与构造局域轨道（瓦尼尔函数）的能带范围。一种选择是只包括 V 的 t_{2g} 能带，另一种选择是把 O 的 p 轨道形成的能带也包括在内。然后我们选取合适的 U 和 J 构造出局域轨道的相互作用。通过 LDA+DMFT 计算，我们获得了局域电子的相互作用自能 Σ_α^{+U} 和格林函数 G_α。利用这些信息，我们能求出能带重整化系数 Z 和局域电子的态密度。

2.2 计算参数的选择

我们用 LDA 计算了 $SrVO_3$ 的能带，分别投影到 V 的 d 轨道，O 的 p 轨道，V 的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道，得到的投影能带分别如图 1 至图 4 所示。

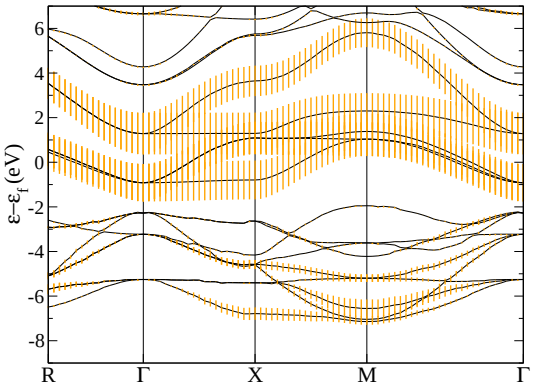

图 1: V 的 d 轨道

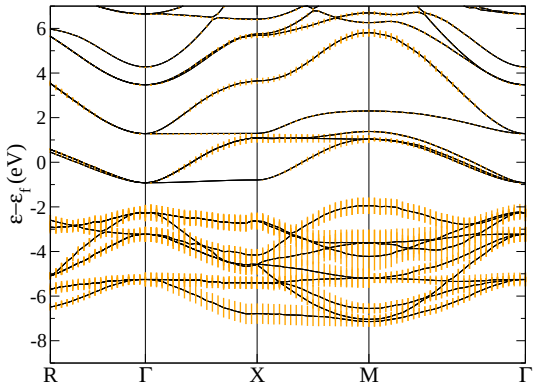

图 2: O 的 p 轨道

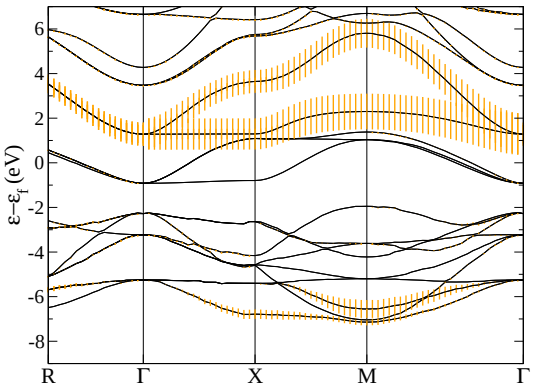

图 3: V 的 e_g 轨道

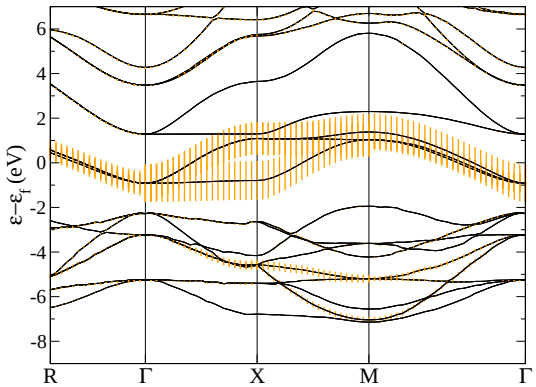

图 4: V 的 t_{2g} 轨道

可以看出费米面附近的能带成分主要是 V 的 t_{2g} 轨道，它对应了第 21-23 条能带。由于 V 的 t_{2g} 轨道和 O 的 p 轨道之间存在杂化，我们可以让 O 的 p 轨道也参与构建局域轨道，此时能带范围是 12-23。关于 U 和 J 的选取，要注意不同平台的约定不同。关于杂质模型求解器，其算法为连续时间量子蒙特卡洛，只考虑密度-密度相互作用，温度取为 1200K。控制计算的其它重要参数，如频率网格、DFT 和 DMFT 的循环次数等，都选取了适当的值。

2.3 自能、格林函数和谱函数

输出文件中包含了局域电子的相互作用自能 $\Sigma_{\alpha}^{+U}(i\omega)$。只用 V 的 t_{2g} 构造局域轨道时，我们根据7式求出的能带重整化系数 $Z = 0.55$。包含 O 的 p 轨道时，$Z = 0.68$。此时的局域轨道比不含 O 的 p 轨道时更加局域，相应地 U 和 J 应取

得更大才能得出与之前一致的结果。输出文件还包括局域电子的格林函数 $G_\alpha(i\omega)$，利用最大熵解析延拓，我们能得出谱函数。构造局域轨道时，包括和不包括 O 的 p 轨道所对应的谱函数分别如图 5 和图 6 所示。

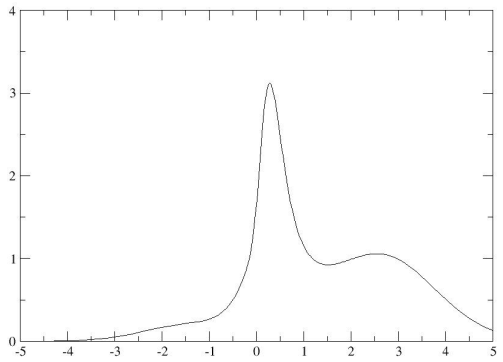

图 5: 不包括 O 的 p 轨道时的谱函数

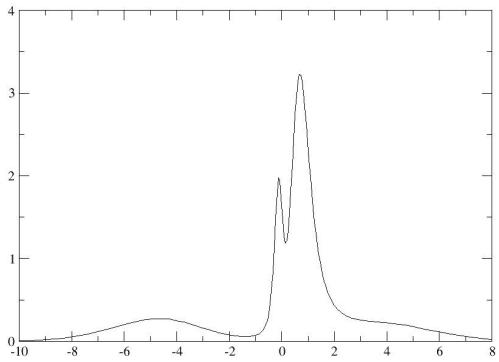

图 6: 包括 O 的 p 轨道时的谱函数

两图中费米面附近均存在尖锐的准粒子峰。图 5 中可以在 2.5eV 处看到清晰的上 Hubbard 带，在-2eV 处有不明显的下 Hubbard 带。图 6 中看不到下 Hubbard 带，这是因为计算没有收敛。包括 O 的 p 轨道时，谱函数在-5eV 处出现了由于杂化导致的准粒子峰。