

《物理学报》创刊 90 周年

## 外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法\*

吕程焯<sup>1)</sup> 陈英炜<sup>1)2)</sup> 谢牧廷<sup>1)</sup> 李雪阳<sup>1)2)</sup>于宏宇<sup>1)2)</sup> 钟阳<sup>1)2)</sup> 向红军<sup>1)2)3)†</sup>

1) (复旦大学物理学系与计算物质科学研究所, 计算物质科学教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (上海期智研究院, 上海 200030)

3) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2023 年 8 月 11 日收到; 2023 年 9 月 4 日收到修改稿)

电磁场对物质性质的影响和调控一直是科学研究的核心议题. 然而, 在计算凝聚态物理领域, 由于传统的密度泛函理论并不能轻易推广至含有外加电磁场的情景, 且外场往往会破缺周期性体系原本具有的平移对称性, 从而使得布洛赫定理失效. 因此, 利用第一性原理方法计算外场作用下的物质性质并非易事, 特别是在外场不能被视作微扰的情况下. 在过去的二十年中, 许多计算凝聚态物理学者致力于构建和发展适用于有限外场下周期性体系的第一性原理计算方法. 本文旨在系统地回顾这些理论方法及其在铁电、压电、铁磁、多铁等领域的应用. 本文首先简要介绍现代电极化理论, 并阐述基于此理论以及密度泛函理论, 构建出两种用于有限外场下计算的方法. 然后探讨将外磁场纳入密度泛函理论, 并对相关的现有计算手段以及所面临的挑战进行讨论. 接着回顾了被广泛用于研究磁性、铁电和多铁体系的第一性原理有效哈密顿量方法, 以及该方法在考虑外场时的延伸. 最后, 介绍了当下备受瞩目的利用机器学习中的神经网络方法构建有效哈密顿量模型的发展成果及在考虑外场下的拓展.

**关键词:** 第一性原理计算, 电磁场, 有效哈密顿量模型, 机器学习**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 77.22.-d, 75.10.Hk**DOI:** 10.7498/aps.72.20231313

## 1 引言

“第一性原理计算”是一种基于量子力学的计算方法, 通常以密度泛函理论 (DFT) 为基础, 用于对材料和物质的性质进行数值计算. 该方法的优点在于: 原则上不需依赖任何经验参数或特定的模型假设, 只需要知道构成物质的原子的种类和排布就能从“第一性原理”出发得到计算结果. 因此, 第一性原理计算方法在物理学、化学、材料科学、地质科学等领域中有着广泛的应用.

DFT 最早由 Hohenberg 和 Kohn<sup>[1,2]</sup> 在 1964 年

提出, 他们证明了如下两条定理 (即 HK 定理): 基态非简并的多体电子系统的性质由基态电子密度唯一决定; 且系统能量可视为密度的泛函, 当密度取基态密度时, 能量取最小值即基态能. 然而, 这两条定理并没有给出能量泛函的具体形式, 所以 DFT 在此时仍然只是一个形式理论. 为使 DFT 成为一个可实际使用的理论, 次年即 1965 年, Kohn 和 Sham<sup>[3]</sup> 提出了著名的 Kohn-Sham (KS) 方法: 他们引入了一个虚拟的无相互作用电子系统 (即 KS 系统), 该系统的基态电子密度与真实系统相同, 因此可以通过求解 KS 系统来得到真实系统的基态电子密度和基态能量, 从而将复杂的多电子问

\* 科技部重点专项 (批准号: 2022YFA1402901)、国家自然科学基金 (批准号: 11825403, 11991061, 12188101) 和广东省基础与应用基础研究重大项目 (批准号: 2021B0301030005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [lxiang@fudan.edu.cn](mailto:lxiang@fudan.edu.cn)

题转化为可解的单电子问题. 在这个方法中, 每个电子都遵循相同形式的哈密顿量  $\hat{H}_{KS} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + V_{KS}(\mathbf{r})$ , 其中势能分为三项,  $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ , 分别为外势 (包括原子核对电子的库仑吸引势  $V_{\text{n}}$ )、电子哈特里 (Hartree) 势和交换关联势; 交换关联势的具体形式未知, 计算中需使用合理的交换关联泛函近似; 其中 Hartree 势和交换关联势都依赖于密度, 因此对 KS 体系的求解需使用自洽场方法<sup>[3]</sup>. 由于密度泛函理论在后世的应用几乎都基于 KS 方法, 所以二者又常被合称为 KS-DFT.

通过施加电场或磁场来调控物质性质一向是科学研究的焦点, 如在铁电学<sup>[4]</sup>、铁磁学<sup>[5]</sup>、磁光学<sup>[6]</sup>、自旋电子学<sup>[7]</sup>、谷电子学<sup>[8]</sup>、超导材料<sup>[9]</sup>、多铁材料<sup>[10]</sup>、低维材料<sup>[11]</sup>、巨磁电阻效应<sup>[12]</sup>、量子霍尔效应<sup>[13]</sup>、声子霍尔效应<sup>[14]</sup>等领域中都需要外场的作用. 为了理解和预言外场下的物性, 亟需发展外场下周期性体系的第一性原理计算方法. 然而, HK 定理的证明严格依赖于多体哈密顿量的形式和基态的存在性, 因此 DFT 并不能直接应用于外加匀强电磁场的情形, 这无疑是一个重大的挑战. 传统的解决办法是将外场视为微扰, 利用基于线性响应的格林函数方法<sup>[15]</sup>或密度泛函微扰理论 (DFPT)<sup>[16,17]</sup>进行计算, 但这些方法不能适用于有限场 (包括强场) 的情形.

本文将着重回顾近几十年来关于有限外场下第一性原理计算方法的进展和应用. 若无特殊说明, 本文公式均选用原子单位制, 即  $\hbar = e = m_e = 1$  (其中  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $e$  为电子电荷量,  $m_e$  为电子质量), 且本文默认采用玻恩-奥本海默近似.

## 2 有限电场下的 DFT 计算

在经典电磁理论中, 一般用极化强度的变化来描述绝缘体 (或称电介质) 对外电场的响应. 同样地, 在后续部分, 我们将看到有限电场下的第一性原理计算也直接依赖于对极化强度的计算. 尽管外电场产生的外电势不符合无限大晶体的周期性边界条件, 但极化强度却可以在原胞中明确定义. 因此, 在讨论有限电场下的第一性原理计算时, 必须首先讨论极化强度的计算. 值得注意的是, 本文讨论的极化强度以及对外电场响应的计算只适用于绝缘体. 对于周期性的金属体系, 目前尚无可靠的第一性原理方法.

### 2.1 现代电极化理论

根据经典理论, 当晶体极化时, 晶体分子的正负电荷中心会发生偏移, 从而形成电偶极, 极化强度矢量就是单位体积内的电偶极矩. 但以上定义只是宏观层面的, 而微观层面的电极化定义和计算直到 20 世纪 90 年代才由 Resta 等<sup>[18-22]</sup>发展成熟, 这一理论后来被称为“现代电极化理论 (MTP)”. 对于我们关心的无限大晶体, 需要寻找的是极化强度的“体”定义, 即不依赖于晶体表面的极化性质. 一种直观的定义是把极化强度定义为原胞内的平均电偶极矩  $\mathbf{P}_{\text{cell}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$  (其中  $\Omega$  是原胞体积,  $\rho(\mathbf{r})$  为电荷密度), 但这势必会依赖于原胞位置和形状的选取, 从而导致结果不唯一, 如图 1 所示. 况且即使从麦克斯韦方程组出发,  $\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})$ , 电荷密度  $\rho(\mathbf{r})$  也不能唯一决定极化强度分布  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ , 因为  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  加上任意一个无散场都满

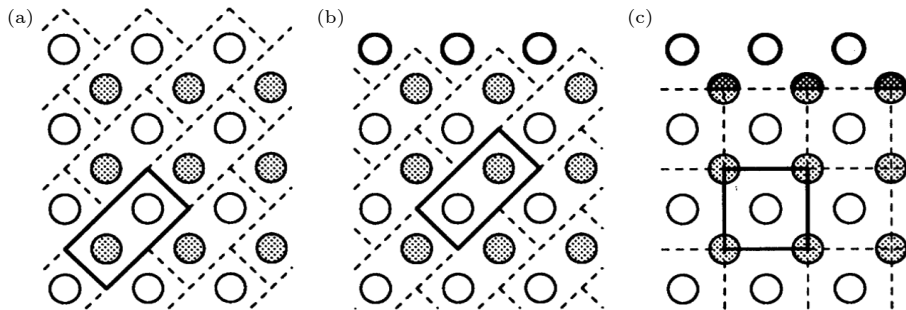


图 1 两种原子构成的系统的不同原胞选择<sup>[21]</sup>, 两原子电荷分别为  $Z_1 = +e$  (空心圆) 和  $Z_2 = +3e$  (阴影圆) (a), (b) 包含了完整的原子, 但相对位置不同; (c) 原胞由一个完整的  $+e$  电荷和 4 个  $+3e/4$  电荷组成

Fig. 1. Possible choices of unit cell for a system composed of two types of atoms having ionic charges  $Z_1 = +e$  (open circles) and  $Z_2 = +3e$  (shaded circles)<sup>[21]</sup>: (a), (b) Unit cell is specified by two complete basis ions, but in different relative orientations; (c) unit cell is specified by “split basis” consisting of one complete  $+e$  charge and four charges  $+3e/4$  in a symmetric arrangement.

足此方程. 以上种种说明周期性体系的极化强度不能由电荷密度唯一决定.

MTP 的高明之处在于: 它并不直接定义电极化强度本身, 而是定义极化强度在晶体绝热演化下初末态之间的变化量<sup>[18]</sup>. 事实上实验学家测量的也正是极化强度的变化量而非极化强度本身, 如铁电材料的自发极化是通过测量电滞回线得到的. 极化强度的变化量可以被定义为

$$\Delta \mathbf{P}_{i \rightarrow f} = \int_i^f (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda = P(f) - P(i), \quad (1)$$

其中  $i$  和  $f$  分别指代初、末态, 总极化强度  $\mathbf{P}$  可认为是离子极化强度  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  和电子极化强度  $\mathbf{P}_{\text{el}}$  的和, 离子极化强度定义为

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{1}{\Omega} \sum_\mu Z_\mu \mathbf{u}_\mu, \quad (2)$$

其中  $Z_\mu$  和  $\mathbf{u}_\mu$  分别为离子  $\mu$  的电荷数和位矢.

在绝热近似下, 对应本征能  $E_{n\mathbf{k}}$  的电子本征态仍满足布洛赫函数形式, 即  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 其中  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  是布洛赫函数的周期部分,  $n$  为能带指标,  $\mathbf{k}$  取第一布里渊区中的点,  $\mathbf{R}$  为晶格的正格矢. 由一阶绝热微扰论给出

$$\begin{aligned} \partial_\lambda \mathbf{P}_{\text{el}} = & \\ & - \frac{f}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}} \partial_\lambda \langle \mathbf{r} \rangle_{n\mathbf{k}} = - \frac{f}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}} 2\text{Im} \langle \partial_\lambda u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned}$$

其中对  $n$  求和即对所有共  $M$  条占据带求和,  $f$  是自旋简并度, 负号来自于电子带负电. 由此可以给出与演化路径无关的极化强度:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{el}} = & -f \sum_{n=1}^M \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \\ = & f \text{Im} \sum_{n=1}^M \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = i \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle$  就是  $\mathbf{k}$  空间上的 Berry 联络. 也常将 (3) 式写成 Berry 相位的形式:

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = - \frac{f}{2\pi\Omega} \sum_{i=1}^3 \varphi_{\text{el}}^{(i)} \mathbf{a}_i, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{a}_i$  是原胞基矢,

$$\varphi_{\text{el}}^{(i)} = \sum_n \varphi_{\text{el},n}^{(i)} = \sum_n \int d^3k \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) / \Omega_{\text{BZ}}$$

是沿倒格矢基矢  $\mathbf{b}_i$  方向的 Berry 相位,  $\Omega_{\text{BZ}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$  是第一布里渊区的体积. 极化强度正比于 Berry 相

位的事实也暗示了其应当是多值的, 因为 Berry 相位在相差  $2\pi$  的意义上是规范不变的, 即  $\tilde{\varphi}^{(i)} = \varphi^{(i)} + 2\pi m$ ,  $m$  为任意整数. 所以并不能直接比较 (2) 式和 (3) 式给出的极化强度的大小, 但是两个状态的极化差可以通过构造一个绝热演化路径唯一确定. 此外 (3) 式还有一个更具物理直观的诠释: 定义 Wannier 中心

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n0} | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle,$$

其中 Wannier 函数

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle,$$

则 (3) 式可改写为  $\mathbf{P}_{\text{el}} = - \frac{f}{\Omega} \sum_{n=1}^M \bar{\mathbf{r}}_n$ , 即极化强度正比于各个占据带的 Wannier 中心的简单相加, Wannier 中心在此处起到了如同经典图像里“负电荷中心”的作用. 由于波函数在不同  $\mathbf{k}$  点可以有任意相位, 因此我们可以有无穷多种 Wannier 函数的选取方法, 但在实际计算中一般需要选取最局域化的 Wannier 函数<sup>[23,24]</sup>.

需要指出, 前面讨论的 MTP 是一个单电子理论, 真实体系的极化强度应由多体理论给出<sup>[25,26]</sup>. Resta 等<sup>[26,27]</sup> 通过巧妙构造与周期性边界条件适配的多体位置算符给出了多体极化强度的正确定义, 其在多体波函数取 Slater 行列式时退化到单体的 MTP.

## 2.2 固定电场方法和电热焓

现在需要研究电子在有限大外电场  $\mathbf{E}$  中的性质. 考虑 KS-DFT 框架, 晶体中电子的哈密顿量写作<sup>[28]</sup>:

$$\hat{H}_{\mathbf{E}} = \hat{H}_{\text{KS}} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \quad (5)$$

其中  $\hat{H}_{\text{KS}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  是不含电场的 KS 哈密顿量, 其势场  $V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{KS}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  为周期势场. 但外电势能项  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$  并不是周期的, 这导致了布洛赫定理的失效; 更严重的是, 外电势是无界的, 这使得  $\hat{H}_{\mathbf{E}}$  没有严格意义上的基态, 因为总可以使电子逆着电场线运动来达到更低的能量. 从能带论的图像来说, 外电场使得能带发生了“倾斜”, 从而使原来在一处导带的电子可以跃迁至另一处的价带, 这种带间跃迁被称为 Zener 隧穿<sup>[29-32]</sup>. 不过在很多我们关心的时间尺度内, Zener 隧穿可以被忽略, 理论上也能证明绝缘体在不太强的电场下处于一种



极化的、依旧保持周期性的长期共振态<sup>[33]</sup>, 而这正是我们感兴趣的状态. 为求解该态, Souza 等<sup>[32-35]</sup>于 2002 年提出了一种基于 KS-DFT 和 MTP 的算法, 下面进行简要介绍.

当存在外电场时, 我们认为体系“基态”仍处于极化的布洛赫态  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 此时体系的总能量可以用电热焓  $F$  来描述, 体系“基态”即对应于取电热焓为极小值时的波函数. 考虑体系对外电场的响应, 电热焓  $F$  可以定义为<sup>[36]</sup>

$$F[u_{n\mathbf{k}}; \mathbf{E}] = E_{\text{KS}}[u_{n\mathbf{k}}] - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}[u_{n\mathbf{k}}], \quad (6)$$

其中  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\text{el}}$  是总极化强度, 离子极化强度  $\mathbf{P}_{\text{ion}}$  和电子极化强度  $\mathbf{P}_{\text{el}}$  分别由 (2) 式和 (3) 式给出. 需要指出的是,  $\psi_{n\mathbf{k}}$  并不是哈密顿量的本征态, 但可以被视作对单粒子密度矩阵的表示, 且该密度矩阵仍保留有周期性<sup>[32]</sup>. 在对 (6) 式进行最优化时, 可认为外电场  $\mathbf{E}$  是一个常量, 因而该算法又被称作“固定电场方法”. 物理上这对应于给材料施加一个恒定的电压 (暂不考虑形变), 即将材料两端分别与电源的正负极相连形成闭路. 基于电热焓需要取到最小值, 数值上可以采用预条件处理的共轭梯度法来求解该最优化问题<sup>[35]</sup>.

我们有时需要对原子的位置以及原胞的大小进行更新. 这里以优化原子位置为例: 借助于 Hellmann-Feynman 定理, 可以计算离子受力  $\mathbf{F}_\mu = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{u}_\mu} = -\frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial \mathbf{u}_\mu} + \mathbf{Z}_\mu \mathbf{E}$ , 该式第 1 项与传统 DFT 计算一致, 第 2 项则是外电场对离子的作用力, 其中  $Z_\mu$  为  $\mu$  离子的电荷数. 另一种常见的离子受力算法需利用玻恩有效电荷  $\mathbf{F}_\mu \approx \mathbf{Z}_\mu^* \cdot \mathbf{E}$ , 其中  $\mu$  原子的玻恩有效电荷张量定义为  $(\mathbf{Z}_\mu^*)_{\alpha\beta} = \frac{\partial (F_\mu)_\alpha}{\partial E_\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{\mu,\beta}}$ , 一般通过极化强度关于  $\mu$  原子沿  $\beta$  方向位移  $u_{\mu,\beta}$  的有限差分得到. 基于受力, 可以通过共轭梯度法或其他优化方法来优化原子位置, 使总能最小. 值得一提的是, 我们可以通过牺牲一定精度来提高效率. Fu 和 Bellaiche<sup>[36]</sup> 直接利用零场下的玻恩有效电荷来计算加电场后的原子受力, 以结构优化, 而舍弃了对电子波函数的优化, 也可以计算出体系的由晶格主导的压电和介电响应系数, 且与实验结果符合得较好; 同时, 利用这种方法还可以计算体系的电滞回线<sup>[37,38]</sup>; 此外, 利用零场玻恩有效电荷来近似有限场下玻恩有效电荷, 在后文将要介绍的有效哈密顿量方法中也十分普遍.

但该算法也存在一系列问题. 如果  $\mathbf{k}$  空间取点过密, 则  $F$  将不存在极小值, 从而导致算法失效; 而在一般的 DFT 计算中,  $\mathbf{k}$  空间取点越密意味着计算越精确. 这个缺陷的背后是两种特征长度的比较: 其一是 Zener 隧穿距离  $L_t = E_{\text{gap}}/|\mathbf{E}|$ , 其中  $E_{\text{gap}}$  为能隙大小; 其二是  $L_p = 2\pi/|\Delta\mathbf{k}|$ , 其中  $\Delta\mathbf{k}$  为  $\mathbf{k}$  点采样间距, 该特征长度可以被视为施加周期性边界条件的长度. 为能正确求解“基态”波函数, 我们需要求  $L_p < L_t$ , 即在所给范围内不发生隧穿, 这就在电场固定时给出了  $\mathbf{k}$  点采样的上限,  $N_i < E_{\text{gap}}/|\mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_i|$ . 此外, 以共轭梯度法求解 (6) 式的最优化问题时, 可以发现某一个  $\mathbf{k}$  点处的波函数的梯度不仅包含其自身, 还包含了临近  $\mathbf{k}$  点的波函数信息; 而通常的无外场的 DFT 计算往往对不同  $\mathbf{k}$  点进行并行处理, 以加快计算效率. 但对于固定电场方法, 由于不同  $\mathbf{k}$  点波函数信息的强烈耦合, 一般不支持并行处理, 这就使得固定电场方法计算速度较慢. 目前一些第一性原理软件包实现了固定电场方法的计算, 比如 Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)<sup>[39]</sup>、Quantum Espresso (QE)<sup>[40]</sup>、ABINIT<sup>[41]</sup> 等.

利用固定电场方法, 可以对体系的介电性、压电性、多铁性等许多相关的物理量进行计算模拟. 比如, 玻恩有效电荷  $(\mathbf{Z}_\mu^*)_{\alpha\beta} = \frac{\partial (F_\mu)_\alpha}{\partial E_\beta}$  也可以通过改变电场大小用对受力的有限差分来计算. 固定电场方法结合有限差分还可以计算极化率  $\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta}$ , 以及介电常数  $\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}$ , 其中  $\varepsilon_0$  是真空介电常数. 如果在计算中使离子固定不动, 将得到电子贡献  $\varepsilon_\infty$ ; 如果同时允许离子和电子的弛豫, 则将得到静态介电常数  $\varepsilon_{\text{static}}$ . 同样可以将该方法推广至二阶极化率  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \frac{2}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma}$ , 计算中应固定离子位置. 利用不同赝势方法对一些实际体系的介电性的计算结果可见表 1, 与实验符合得较好<sup>[42]</sup>. 当然, 这些零场下的介电性相关的物理量, 也可以通过 DFPT 进行计算<sup>[43]</sup>.

压电效应是指当体系施加电场后, 会产生原胞的形变. 这一效应具有广泛场景, 比如压电滤波器、加速器和压力传感器等. 可以用压电张量来描述压电效应, 其可定义为应力张量对场强的导数  $e_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial E_\alpha} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial V_i} (\mathbf{a}_i)_\alpha$ , 其中  $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial F}{\partial \eta_{\alpha\beta}}$  为应力张量,  $\boldsymbol{\eta}$  为应变张量,  $V_i = \mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_i$  为

表 1 用固定电场方法计算的一些 III-V 半导体介电性质与实验的比较<sup>[42]</sup>, 其中玻恩有效电荷张量在材料对称性下退化为标量, 且  $d_{123}$  定义为  $\chi_{123}^{(2)}/2$ , LDA 和 PBE 是计算时使用的交换关联泛函近似

Table 1. Computed dielectric properties of some III-V semiconductors by means of fixed-E method compared to experiment<sup>[42]</sup>, Born effective charge tensor degenerates to a scalar due to the symmetry of the material and  $d_{123}$  is defined as  $\chi_{123}^{(2)}/2$ , LDA and PBE are different exchange-correlation functional approximations used in calculation.

Compound		$Z_{Al}^*$	$\epsilon_{static}$	$\epsilon_{\infty}$	$d_{123}/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$
AlP	(LDA)	2.22	10.26	8.01	21.5
	(PBE)	2.23	10.09	7.84	23.2
	(Expt.)	2.28	9.8	7.5	
AlAs	(LDA)	2.18	11.05	8.75	32.7
	(PBE)	2.17	10.89	8.80	38.8
	(Expt.)	2.20	10.16	8.16	32
AlSb	(LDA)	1.84	12.54	11.17	98.3
	(PBE)	1.83	12.83	11.45	103
	(Expt.)	1.93	11.68	9.88	98

电压. 但当考虑体系存在形变时, 即  $\mathbf{a}_i \rightarrow (1 + \eta)\mathbf{a}_i$  时, 固定电压  $V_i$  和固定电场  $\mathbf{E}$  不再等同, 见图 2. 由于实验上一般是在材料两侧施加固定电压, 因此需要基于固定电压法来进行计算模拟. 此时电场强度会与应变张量耦合, 可以定义约化电场强度  $\mathbf{E}' = \mathbf{E}(1 + \eta)$  和约化极化强度  $\mathbf{P}' = (1 + \eta)^{-1}\mathbf{P}$  使之解耦<sup>[25,26]</sup>, 这样定义的电场强度才是考虑形变时的电热焓的自然变量:

$$F[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}, \mathbf{E}'] = E_{KS}[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}] - \Omega(\boldsymbol{\eta}) \mathbf{E}' \cdot \mathbf{P}'[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}], \quad (7)$$

其中  $\Omega(\boldsymbol{\eta})$  是形变后的原胞体积. 通常把基于固定电压得到的压电张量称为恰当的 (proper) 压电张

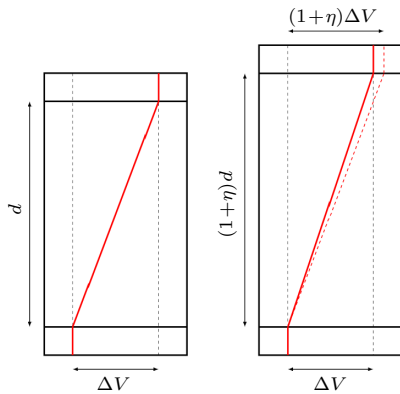


图 2 固定电压法和固定电场法的差异<sup>[45]</sup>. 当材料发生应变  $\eta$  时, 如果保持电压  $\Delta V$  不变, 电场从  $E = \Delta V/d$  变化为  $E = \Delta V/[(1 + \eta)d]$ ; 如果保持电场  $E$  不变, 电压从  $\Delta V$  变为  $(1 + \eta)\Delta V$

Fig. 2. Differences between fixed-E method and fixed-voltage method<sup>[45]</sup>. When a strain  $\eta$  is applied to the material, electric field will change from  $E = \Delta V/d$  to  $E = \Delta V/[(1 + \eta)d]$  if voltage is held fixed, or voltage will change from  $\Delta V$  to  $(1 + \eta)\Delta V$  if electric field is held fixed.

量, 而基于固定电场得到的为不恰当的 (improper) 压电张量, Vanderbilt<sup>[44]</sup> 曾推导过两者之间的转换关系, 得到  $e_{\alpha\beta\gamma}^{(V)} = e_{\alpha\beta\gamma}^{(E)} - \delta_{\beta\gamma}P_{\alpha} + \delta_{\alpha\beta}P_{\gamma}$ . 已经有许多工作运用上述方法, 来计算模拟不同体系的压电系数<sup>[32,45]</sup>. 注意到, 压电系数还可以表述为  $e_{\alpha\beta\gamma} = \partial P_{\alpha}/\partial \eta_{\beta\gamma}$ , 故也可以通过 DFPT 进行计算<sup>[43]</sup>.

固定电场方法同样可以用来研究材料的多铁性. 所谓“多铁性”, 是指一种材料同时具备铁电和铁磁的性质, 该类材料被视为新型多功能磁电器件和高性能信息存储与处理器件的理想候选材料<sup>[46]</sup>. 在多铁性物质的研究中, 主要关注如何通过电场调控磁性和通过磁场调控铁电性, 所以通常用磁电张量  $\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial B_j}\right)_{\mathbf{E}} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial E_i}\right)_{\mathbf{B}}$  来描述体系的多铁性. 借助固定电场方法, 可以利用有限差分来计算磁电张量. 例如, Malashevich 等<sup>[47]</sup> 成功利用了固定电场方法计算了多铁材料  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中磁矩关于电场的线性响应, 从而得到了磁电张量.

最后需要强调的是, 尽管该方法计算得出的结果与实验符合良好, 但基于一般 KS-DFT 的方法在原则上并不能给出真实的极化强度, 这点最早由 Gonze 等<sup>[48]</sup> 注意到. 该论断的最直接证据是 KS-DFT 本就不能给出真实的多体波函数, 而只能给出正确的基态密度, 但我们知道光凭电荷密度是无法确定极化强度的<sup>[49]</sup>. 而根据 Gonze 等<sup>[48]</sup> 提出的“密度-极化泛函理论”, 倘若想同时确定密度和极化强度, 则必须引入有效电场  $\mathbf{E}^{\text{KS}}$ , 但它并不等于真实的外电场  $\mathbf{E}$ , 二者的差值  $\mathbf{E}^{\text{KS}} - \mathbf{E}$  被定义为“交换关联电场”.

### 2.3 固定电位移方法和内能泛函

在实验研究中,除了将材料接入闭路即对应固定电场方法外,还可以让其处于开路,这可以通过使测量电路的电阻远大于材料样品的电阻近似实现.在这种状态下,材料两端的自由电荷不会发生转移,从而使得电位移矢量保持恒定.基于这种考虑,Stengel等<sup>[50]</sup>提出了“固定电位移方法”,其核心是最小化如下泛函(取高斯单位制):

$$U[u_{n\mathbf{k}}; \mathbf{D}] = E_{\text{KS}} + \frac{\Omega}{8\pi} \mathbf{E}^2 \\ = E_{\text{KS}}[u_{n\mathbf{k}}] + \frac{\Omega}{8\pi} (\mathbf{D} - 4\pi \mathbf{P}[u_{n\mathbf{k}}])^2. \quad (8)$$

该泛函事实上就是外加电场时原胞的内能. Hong和Vanderbilt<sup>[51]</sup>以 $\text{PbTiO}_3$ 为例,测试了电场随电位移矢量的变化,电位移矢量随极化强度的变化以及极化强度随电场的变化,如图3所示,可见电位移矢量与极化强度之间是一一映射的.

考虑原胞形变时,应保持材料每个面上的自由电荷不变,即电位移矢量的通量不变,此时可定义约化电位移参数  $d_i = \frac{\Omega}{4\pi} \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{D} \propto \mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{D}$  不随原胞形变而变化.可以类似地计算得到开路边界条件下的应力张量  $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right)_{\{d\}}$ . 同样可以用固定电位移方法计算开路边界条件下的介电张量  $(\epsilon^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{\Omega}{4\pi} \sum_{ij} \gamma_{ij} (\mathbf{b}_i)_\alpha (\mathbf{b}_j)_\beta$ , 其中  $\gamma_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial d_i \partial d_j}$  是电容矩阵的逆,这可以通过有限差分法得到. Jiang等<sup>[52]</sup>利用固定电位移方法计算了一些铁电体的压电系数.基于开路边界条件,这一方法也适用于计算模拟铁电电容器<sup>[50]</sup>、超晶格体系<sup>[53-55]</sup>以及金属-氧化物界面<sup>[56-58]</sup>.基于固定电位移方法,还

可以计算挠曲电张量  $\mu_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \nu_{\beta\gamma\delta}}$ , 其中  $\nu_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial \eta_{\alpha\beta}}{\partial r_\gamma}$  是应变梯度张量<sup>[59]</sup>.固定电位移方法目前已在ABINIT中得到实现.

除固定电场法和固定电位移法之外,还有固定电极化法<sup>[60]</sup>.但该方法在物理上对应固定极化电荷,实验上难以实现,所以应用较少.

### 3 有限磁场下的 DFT 计算

与电场类似,物质系统对外部磁场的响应通常以磁化强度来描述,磁化强度即单位体积内的磁偶极矩大小.在量子理论中,磁化可根据其来源分为两种:轨道磁化和自旋磁化,它们分别源自磁场与电子的轨道自由度和自旋自由度的耦合.因此,通常将与这两个自由度相耦合的磁场分别称为“轨道磁场”和“Zeeman 磁场”.值得注意的是,由于晶体场劈裂的作用,轨道磁矩通常很小,所以磁性材料的磁性几乎全部来自于自旋磁矩;另一方面,轨道自由度对自旋磁矩的贡献一般来自于自旋轨道耦合(SOC)作用,而这一作用往往很小.基于上述两个原因,大部分研究在考虑磁场对材料的影响时,通常会忽略轨道磁场而只考虑 Zeeman 磁场.

然而,与电场不同的是,无论是 Zeeman 磁场还是轨道磁场下的体系依然存在基态,这使得对磁场的处理方式至少在原则上是更严格的.尽管如此,当前外场下的第一性原理计算工作仍主要集中于外加电场的情形,对外加磁场的关注较少.鉴于磁场分别与两个不同的自由度耦合,本节接下来将分开讨论 Zeeman 场和轨道场的影响.除非特别指出,本节的讨论都将忽略 SOC 作用.

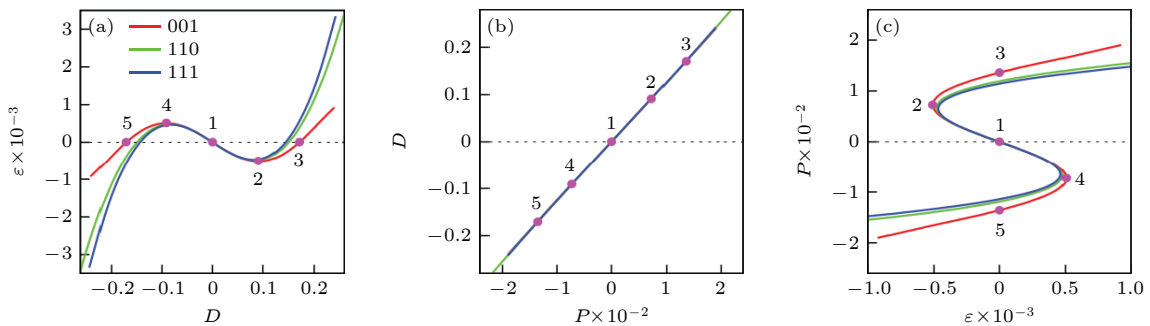


图3 施加场的方向约束在[001], [110]或[111]方向时,  $\text{PbTiO}_3$  中形式为  $\epsilon(D)$  ( $\epsilon$  为外电场)(a)、 $D(P)$  (b) 和  $P(\epsilon)$  (c) 的电状态方程<sup>[51]</sup>, 采取原子单位制

Fig. 3. Electric equations of state of the form  $\epsilon(D)$  (a),  $D(P)$  (b), and  $P(\epsilon)$  (c) in  $\text{PbTiO}_3$ , plotted for fields constrained to lie along the [001], [110], or [111] directions<sup>[51]</sup>. All units are a.u..



### 3.1 Zeeman 磁场和自旋-密度泛函理论

Zeeman 磁场得名于 Zeeman 效应, 即原子光谱在外磁场下劈裂的现象, 其物理机制是磁场与原子角动量耦合进而打破了原先的能级简并. 而在晶体中磁场主要与自旋角动量耦合, 使得自旋向上和自旋向下的电子不再等价, 进而导致能带的劈裂. 严格考虑自旋的密度泛函理论被称为自旋-密度泛函理论 (SDFT), 在 20 世纪 70 年代由 Barth 和 Hedin [61,62] 提出. 由于实际体系都具有自旋, 在使用中往往不区分 DFT 和 SDFT.

在 SDFT 中, 电子本征态需写成二分量的旋量波函数的形式  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\psi_{n\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{r}), \psi_{n\mathbf{k}\downarrow}(\mathbf{r}))^T$ , 其中 T 表示转置. 电子哈密顿量同样需写成  $2 \times 2$  的算符矩阵  $(\hat{H}_{\text{Zee}})_{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} \left( \frac{1}{2} \hat{p}^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} \right) + (\mathbf{V}_{\text{xc}})_{\sigma\sigma'} + \mu_{\text{B}} (\boldsymbol{\sigma})_{\sigma\sigma'} \cdot \mathbf{B}$ , 其中  $\mu_{\text{B}}$  为玻尔磁子,  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  为泡利矩阵矢量, 下标  $\sigma$  为自旋指标, 取值为自旋向上  $\uparrow$  或自旋向下  $\downarrow$  (默认自旋量子化轴为  $z$  轴),  $\mathbf{B}$  为外磁场. 显然 Zeeman 项仅与自旋自由度相关而与空间自由度无关, 所以 Zeeman 场并不改变体系原有的平移对称性, 这也说明了我们仍把本征态  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  写成布洛赫函数形式的合理性. 此时的能量可以视为  $2 \times 2$  自旋-密度矩阵的泛函 (当密度矩阵取基态密度矩阵时, 能量泛函取最小值即基态能):

$$E_{\text{Zee}}[n_{\sigma\sigma'}; \mathbf{B}] = E_{\text{KS}}[n_{\sigma\sigma'}] - \mathbf{m}_{\text{tot}}[n_{\sigma\sigma'}] \cdot \mathbf{B}, \quad (9)$$

其中  $E_{\text{KS}}$  是零场下的能量,  $-\mathbf{m}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{B}$  是 Zeeman 项, 总自旋磁矩  $\mathbf{m}_{\text{tot}} = \int_{\Omega} d^3r \mathbf{m}(\mathbf{r})$  是自旋磁矩分布在原胞内的积分, 自旋-密度矩阵定义为  $n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}\sigma'}(\mathbf{r})$ ,  $f_{n\mathbf{k}}$  为旋量波函数的占据数, 做自洽计算时应使得整个密度矩阵收敛. 由自旋-密度矩阵可以给出电子密度  $n(\mathbf{r}) = \text{Tr}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})$  和自旋磁矩分布  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{B}} \text{Tr}[\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}(\mathbf{r})] = \mu_{\text{B}} \sum_{\sigma\sigma'} (\boldsymbol{\sigma})_{\sigma\sigma'} n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ . 很显然 Zeeman 项的作用仅仅是使势能矩阵发生了偏移:

$$\Delta \mathbf{V} = -\mu_{\text{B}} \begin{pmatrix} B_z & B_x + iB_y \\ B_x - iB_y & -B_z \end{pmatrix}. \quad (10)$$

所以 Zeeman 项可以被自然地吸收进势能项, 对 (9) 式的自洽计算方法与零场时完全一致.

准确地说, 以上介绍的是非共线版本的 SDFT [63-67]. 共线版本的 SDFT 假设电子自旋仅能

朝上或朝下 [61,62,68,69], 从而哈密顿量和自旋-密度矩阵的非对角元消失, 自旋磁矩分布也简化为  $m(\mathbf{r}) = \mu_{\text{B}} (n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}))$ . 对于实验上测得基态为共线态的体系, 可以直接利用共线 SDFT 进行计算, 从而避免非共线 SDFT 带来的大量计算消耗. 历史上共线 SDFT 的发展也早于非共线 SDFT.

施加 Zeeman 场的方法当前主要用于对多铁材料的磁电张量的计算. Bousquet 等 [70] 采用 (9) 式第一性地研究了磁电张量  $\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right)_{\mathbf{E}}$  (此处定义的磁电张量与前文相差一个磁导率  $\mu$ , 即  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ , 且他们的工作中考虑了 SOC 和朗德  $g$  因子), 指出电子贡献的量级可以与晶格贡献相比, 因而不能被简单忽略. 他们计算了不同大小磁场下  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  电子极化的变化量 (如图 4 所示), 从而计算得到体系的磁电张量. 在另一个工作中, Bousquet 和 Spaldin [71] 用同样的方法计算了施以应力下  $\text{CaMnO}_3$  磁电张量电子贡献的非对角元  $\alpha_{xz}^{(\text{el})}$ , 发现其呈现出高度的非线性, 这也与群论分析对一阶响应给出的限制  $\alpha_{xz}^{(\text{el})} = 0$  一致. 但需要注意的是, 通过外加磁场的方式计算磁电张量在数值上是比较困难的: 由于磁场诱导的原子受力很小, 往往需要设置一个精度很高的收敛条件, 如文献 [72] 中设置的受力收敛条件是  $< 5 \mu\text{eV}/\text{\AA}$ . 外加 Zeeman 场的方法目前在 ABINIT 中已得到实现 [44].

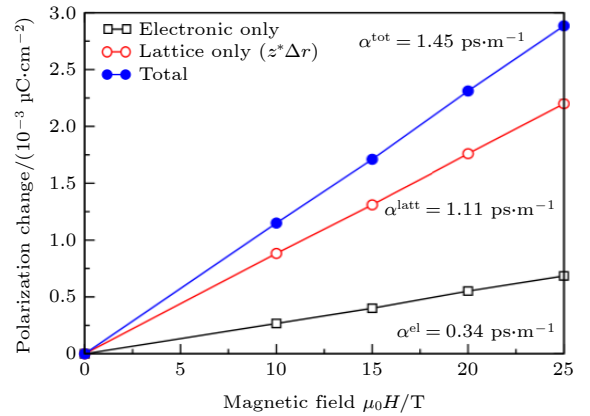


图 4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的横向响应贡献 [70]. 固定离子响应  $\alpha^{(\text{el})}$  (空心方块) 的贡献约为总响应的四分之一 (实心方块); 响应的剩余部分 (空心圆) 来自于外场下的结构畸变, 利用波恩有效电荷计算得到

Fig. 4. Contributions to the transverse response of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [70]. The clamped-ion response,  $\alpha^{(\text{el})}$  (open squares) contributes approximately one fourth of the total response (filled circles). The remainder of the response, computed using Born effective charges, is due to structural distortions in the applied field (open circles).

### 3.2 轨道磁场的密度泛函理论

不同于 Zeeman 场直接与自旋耦合, 轨道场是以磁矢势  $\mathbf{A}$  的形式与正则动量  $\mathbf{p}$  耦合, 此时电子的动能部分为  $\hat{T} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2$ , 其中磁矢势的旋度即为磁场, 即  $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ . 这一改变的影响是显著的: 不同于 DFT 可以简单推广至 SDFT, 严格考虑磁矢势需对 DFT 做较大的修改; 同时学界对含磁矢势的 DFT 的关注和发展较少, 甚至可以说迄今仍处于起步阶段. 本节将简要介绍两种严格考虑磁矢势的类密度泛函理论——电流-密度泛函理论 (CDFT)<sup>[73-77]</sup> 和磁场-密度泛函理论 (BDFT)<sup>[78,79]</sup>. 在过去十年里, 这两种理论在小分子层面已经得到了一定的发展和应用<sup>[80-84]</sup>. 除此之外也有一些含磁矢势的形式理论, 感兴趣的读者可以参看文献<sup>[85]</sup>.

CDFT 由 Vignale 和 Rasolt<sup>[73]</sup> 在 20 世纪 80 年代提出, 其最大特点是同时以顺磁电流密度  $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$  和电子密度  $n(\mathbf{r})$  作为基本变量<sup>[86]</sup>, 能量泛函在  $\mathbf{j}_p$  和  $n$  为基态顺磁电流密度和基态密度时取最小值, 此时对应基态能. CDFT 的 KS 方法同样要进行修改, 应保证 KS 系统给出与真实系统相同的基态顺磁电流密度和基态密度. KS-CDFT 的能量泛函由下式给出:

$$E[\phi_i; \mathbf{A}] = T_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p] + \int d^3r U_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int d^3r \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{j}_p(\mathbf{r}), \quad (11)$$

其中  $\phi_i$  是 KS 轨道,  $T_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} = \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 | \phi_i \rangle$  是通常的不含磁矢势的无相互作用动能,  $\mathbf{j}_p(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} [\phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \phi_i(\mathbf{r}) - \phi_i(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \phi_i^*(\mathbf{r})]$  是无相互作用的顺磁电流密度,  $E_{\text{H}}$  是通常的 Hartree 能,  $E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}$  是交换关联能, 但此时依赖于密度和顺磁电流密度,  $U_n(\mathbf{r}) := V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2$  是偏移的原子核势. (11) 式对应的 KS 哈密顿量为

$$\hat{H}_{\text{orb}}^{(\text{CDFT})} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}_{\text{KS}}(\mathbf{r}))^2 + V_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

其中  $\mathbf{A}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  和  $V_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} = V_n + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})} + \frac{1}{2}(\mathbf{A}^2 - \mathbf{A}_{\text{xc}}^2)$  分别是 KS 电子感受到的有效磁矢势和有效势,  $\mathbf{A}_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p]}{\delta \mathbf{j}_p}$  和  $V_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p]}{\delta n}$  分别是交换关联磁矢势和交换关联势, 自洽计算时应使得  $n$  和  $\mathbf{j}_p$  均收

敛. 注意到 KS 系统的有效磁矢势一般不等于真实系统的磁矢势, 这与前文提到的“密度-极化泛函理论”的情况相似, 为了使 KS 系统能给出基态密度以外的物理量, 必须引入额外的交换关联势场.

严格来说, 以上介绍的是顺磁电流-密度泛函理论, 而顺磁电流密度并不是规范不变的, 所以历史上也有人试图以规范不变的总电流密度  $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})$  和电子密度  $n(\mathbf{r})$  为基本变量建立“全电流-密度泛函理论”<sup>[87,88]</sup>, 但这一理论在数学上存在诸多争议<sup>[76,89-91]</sup>.

BDFT 由 Grayce 和 Harris<sup>[78]</sup> 在 20 世纪 90 年代提出, 但该理论的后续发展极少. 与 CDFT 不同, BDFT 仅以电子密度  $n(\mathbf{r})$  作为基本变量, 这样做的代价是舍弃了通用密度泛函的构造, 如 Grayce 和 Harris<sup>[78]</sup> 所言, “一个磁场对应一个密度泛函理论”. 但这个代价对 KS 方法的影响可能并不大, 我们仍然可以把磁场的影响标记在交换关联能  $E_{\text{xc}}[n; \mathbf{B}]$  里. KS-BDFT 给出的能量和哈密顿量分别为

$$E[\phi_i; \mathbf{B}] = T_{\text{KS}}^{(\text{BDFT})} + \int d^3r V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}[n; \mathbf{B}], \quad (13)$$

$$\hat{H}_{\text{orb}}^{(\text{BDFT})} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + V_n + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}, \quad (14)$$

其中动能为  $T_{\text{KS}}^{(\text{BDFT})} = \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 | \phi_i \rangle$ , 交换关联势为  $V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}[n; \mathbf{B}]}{\delta n}$ , 可见 BDFT 不需要引入额外的交换关联势场. BDFT 与 CDFT 之间可通过“four-way correspondence”严格联系起来<sup>[79]</sup>; 如果忽略交换关联项中的电流或磁场贡献, BDFT 和 CDFT 退化为相同的理论.

以现有水平尚无法判断 CDFT 和 BDFT 的优劣, 但可以肯定的是: 这两个理论的实际应用依赖于合适的磁场下交换关联泛函近似——而这正是目前所缺失的. 不过有研究指出 meta-GGA 或许具有不错的前景<sup>[82]</sup>.

### 3.3 现代轨道磁化理论

在 3.2 节可以看到, 轨道磁场下的体系严格具有基态, 所以有限轨道场下的第一性计算方法原则上并不需要引入轨道磁化  $\mathbf{M}_{\text{orb}}$  的概念. 但考虑到其在核磁共振 (NMR)<sup>[92]</sup>、电子顺磁共振 (EPR)<sup>[93]</sup>、



量子自旋霍尔效应 (QSH)<sup>[94]</sup>、轨道磁电耦合<sup>[95-98]</sup>等领域具有重要意义, 本节将简略介绍轨道磁化的理论计算.

轨道磁化的量子力学定义由 21 世纪建立的“现代轨道磁化理论”给出<sup>[99-106]</sup>:

$$\mathbf{M}_{\text{orb}} = \frac{1}{2c} \text{Im} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{nk} \langle \partial_{\mathbf{k}} u_{nk} | \times \left( \hat{H}(\mathbf{k}) + E_{nk} - 2\mu \right) | \partial_{\mathbf{k}} u_{nk} \rangle, \quad (15)$$

其中  $c$  为光速,  $\mu$  为化学势,  $f_{nk}$  为占据数. 可以发现该理论与现代电极化理论有许多共通之处, 但与电极化不同的是: 轨道磁化是单值的, 其依赖于 Berry 曲率和哈密顿量; 且现代轨道磁化理论适用于有限温和金属情形. 对于零温且陈数为零的系统, 轨道磁化可以写为更简洁的形式<sup>[104]</sup>:

$$\mathbf{M}_{\text{orb}} = \frac{1}{2c} \text{Im} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{nk} \langle \partial_{\mathbf{k}} u_{nk} | \times \left( \hat{H}(\mathbf{k}) + E_{nk} \right) | \partial_{\mathbf{k}} u_{nk} \rangle. \quad (16)$$

对于轨道磁化本身 (作为零场性质) 的第一性原理计算工作可见文献<sup>[93, 107]</sup>, 采用赝势法计算轨道磁化时应考虑赝势的磁平移对称性 (该对称性将在下文介绍), 这种方法被称为“含规范的投影缀加法 (GIPAW)”<sup>[108,109]</sup>.

不同于前文所述的处理有限电场或 Zeeman 场的方法, 尚未有在能量泛函中直接添加  $-\mathbf{M}_{\text{orb}} \cdot \mathbf{B}$  项来做外磁场下第一性原理计算的工作, 这可能是基于对轨道磁矩贡献很小的预设. 然而, 必须强调的是, 在某些特定材料中, 轨道磁矩的贡献可能与自旋磁矩相当, 甚至有可能占据主导地位<sup>[110,111]</sup>.

### 3.4 含磁矢势的周期性体系计算

本节介绍的含磁矢势的周期性体系计算方法来自于 Cai 等<sup>[112,113]</sup>的工作, 据知, 这是目前唯一涉及有限轨道磁场第一性原理计算的工作. 引入磁矢势的主要困难依然在于它破缺了平移对称性, 从而导致布洛赫定理失效, 所以不能方便地选用平面波基矢进行计算. 但幸运的是匀强磁场仍保留有一定的对称性, 能给出所谓的“磁布洛赫定理”, 该方法正是利用了此性质.

我们考虑电子哈密顿量  $\hat{H}_{\text{orb}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r})$ , 其中  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  为匀强磁场,  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  是一般的周期势. 设磁场  $\mathbf{B}$  沿  $\mathbf{a}_3$  方向, 当其满足

磁通量子化条件  $\mathbf{B} \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = 2\pi n_0$  ( $n_0$  为正整数) 时, 哈密顿量的本征态满足磁布洛赫定理:  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 其中  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{-i\mathbf{A}(\mathbf{a}_i) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  不再满足原胞的周期性边界条件, 我们称其为磁周期性边界条件 (MPBC)<sup>[112]</sup>. 该定理说明波函数在磁场下的平移会带来一个依赖于规范的相位, 这是磁平移对称性的体现<sup>[114,115]</sup>. 同时可注意到, 密度即波函数的模方仍然是周期的, 与零场情况相同.

为方便起见, 本段的讨论仅限于  $n_0 = 1$ ,  $\Gamma$  点和正交晶胞的情形, 此时  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 取  $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$ ,  $\mathbf{a}_2 = b\hat{y}$ ,  $\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$ , 磁矢势取朗道规范  $\mathbf{A} = Bx\hat{y}$ , 并略去本征态的下标. 更一般的讨论见文献<sup>[113]</sup>. 在这种选取下,  $\psi(\mathbf{r})$  在  $z$  方向是周期的, 并与  $x, y$  无关, 可以利用传统的平面波展开处理, 故略去此分量. 剩余哈密顿量可拆为三部分:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{orb}} &= \frac{1}{2}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}(\hat{p}_y + Bx)^2 + V(x, y) \\ &:= \hat{T}_x + \hat{T}_y + \hat{V}, \end{aligned} \quad (17)$$

其中  $\hat{T}_x$  和  $\hat{T}_y$  分别为  $x$  和  $y$  方向的动能;  $\psi(\mathbf{r})$  在  $y$  方向上也是周期的但依赖于  $x$ , 对其进行沿  $y$  方向的傅里叶级数展开, 其系数满足:

$$f(x + a, K_y) = f(x, K_y + G_y), \quad (18)$$

其中  $G_y = 2\pi/b$ ,  $K_y = n_y G_y$  是  $y$  方向的傅里叶指数, 称  $(x, K_y)$  所在的空间为“介空间”. 注意到 (18) 式事实上给出了螺旋线的拓扑 (如图 5 所示), 因而可以定义“弧长参数”  $\hat{x} := x + aK_y/G_y$ , 将表达式由二维降至一维,  $f(\hat{x}) := f(x, K_y) = f(x - a, K_y + G_y)$ . 再对  $f(\hat{x})$  进行傅里叶变换即可得到倒空间函数  $c(k_{\hat{x}})$  (注意该倒空间是介空间的“倒”空间). 这样做的好处是  $\hat{T}_x$  和  $\hat{T}_y$  分别在倒空间和介空间对角 (如同平面波基矢下动能项在倒空间对角):  $\hat{T}_x c(k_{\hat{x}}) = \frac{1}{2}k_{\hat{x}}^2 c(k_{\hat{x}})$ ,  $\hat{T}_y f(\hat{x}) = \frac{G_y^2}{2a^2} \hat{x}^2 f(\hat{x})$ , 所以  $\hat{T}_x$  和  $\hat{T}_y$  应当分别在倒空间和介空间中计算<sup>[112]</sup>. 势能依然由实空间直接相乘得到.

Cai 等<sup>[112,113]</sup>利用这种方法计算了磁场下的朗道能级、量子阱中的单电子和双电子能级、氢原子和氢分子能级以及致密氦流体的电子结构. 对于致密氦流体, 他们发现: 在施加强磁场前后, 最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LOMO) 变化显著, 然而总电荷密度并未发生明显改变, 如图 6 所示.

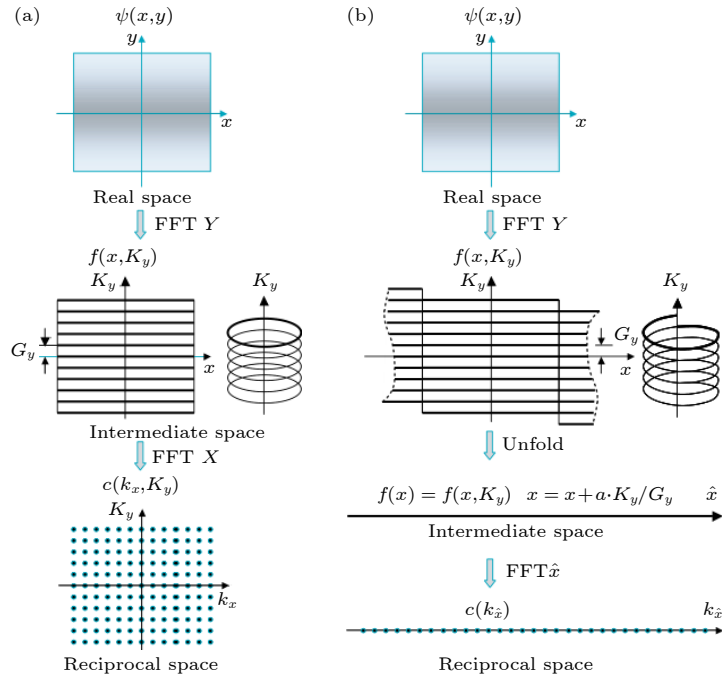


图 5 实空间波函数  $\psi(x, y)$  通过两次傅里叶变换到倒空间函数  $c$ <sup>[112]</sup> (a) 当  $B = 0$  时,  $f(x, K_y)$  可被视为一系列一维周期函数或圆环; (b) 当  $B = 2\pi/(ab)$  时, MPBC 使其变为一条长螺旋线. 由此介空间和倒空间内的波函数可等效为一维函数

Fig. 5. The real-space wave function  $\psi(x, y)$  can be Fourier transformed into reciprocal space  $c$  in two steps<sup>[112]</sup>: (a) At  $B = 0$ ,  $f(x, K_y)$  can be regarded as a set of one-dimensional periodic functions, or rings; (b) at  $B = 2\pi/(ab)$ , MPBC requires to be a long spiral. The resulting wavefunction in intermediate and reciprocal space is effectively one dimensional.

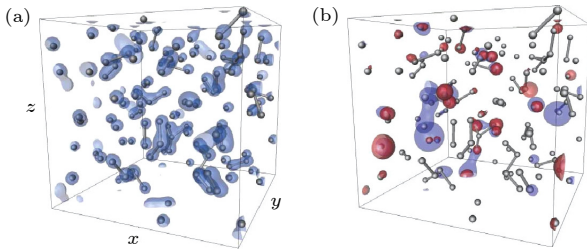


图 6 致密氘流体在零场和强场下的电子结构<sup>[112]</sup> (a) 总电荷密度在  $B$  从 0 升到  $10^4$  T 时基本保持一致; (b)  $B = 0$  (蓝色) 和  $B = 10^4$  T (红色) 时 HOMO 态在不同原子上的电荷密度分布

Fig. 6. Electronic structure of dense deuterium fluid under zero and intense magnetic fields<sup>[112]</sup>: (a) Total charge density remains essentially the same as  $B$  goes from 0 to  $10^4$  T; (b) the charge densities of the HOMO state for  $B = 0$  (blue) and  $B = 10^4$  T (red) are distributed on different atoms.

#### 4 处理外场的第一性原理有效哈密顿量方法

当代的第一性原理计算软件已经发展得较为成熟, 用户通常只需要输入少许参数即可自动化完成计算并输出最终结果, 如总能量、极化强度、磁矩等, 且结果通常被认为是精确可靠的. 但第一性原理在高精度的同时也对算力有较高的要求. 受限

于计算量, 第一性方法往往难以便捷地处理大尺度体系, 从而限制了对体系部分动力学和热力学性质的研究; 此外, 这种自动化计算的流程近乎于“黑箱”, 在未经进一步分析的情况下其计算结果并不能带来明确的物理图像. 有效哈密顿量方法是为了平衡精度和计算量而诞生的, 其旨在使用有限数量的主要自由度来描述原子哈密顿量或其势能部分 (通常称为“势能面”), 具体参数则根据 DFT 计算结果来确定. 从统计物理的角度来说, 有效哈密顿量方法是通过积掉配分函数中的高能或无关的自由度, 从而得到了描述低能物理的有效模型. 由于其相对较高的精度与相对较低的计算量, 有效哈密顿量方法能处理比 DFT 更大尺度的体系, 从而更便利地研究体系的相变过程、热力学性质等, 因此在磁性、铁电、多铁等领域得到了广泛的应用<sup>[116]</sup>.

##### 4.1 磁性体系的有效哈密顿量方法

由于材料磁性几乎都由自旋磁矩引起, 构造磁性有效哈密顿量时一般仅考虑自旋自由度, 所以也称之为“有效自旋哈密顿量”模型. 同时为简化讨论与计算, 我们常将原子的局域磁矩和自旋视为定长的经典欧氏矢量而非量子力学算符, 即采用了“刚

性自旋旋转近似”，这在自旋较大时是合理的，对该近似的进一步讨论见引文<sup>[117]</sup>。一旦得到了磁性有效哈密顿量，便可以轻易计算出磁构型对应的能量，并借助蒙特卡罗 (MC) 模拟<sup>[118]</sup> 或者利用 Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程进行自旋动力学模拟<sup>[119-122]</sup> 来确定磁基态，这两种方法都适用于有限温度的场景。若更进一步地考虑原子位移自由度，有效自旋模型也可以用来做自旋-晶格动力学模拟<sup>[123,124]</sup>。

有效自旋模型的精度依赖于第一性原理计算的精度，我们将首先介绍磁性体系第一性原理计算中常使用的两种方法：“DFT+ $U$ ”方法和约束磁矩方法。由于传统的交换关联近似很难描述磁性体系中局域性较高的 d 电子和 f 电子，所以我们常使用所谓“DFT+ $U$ ”的方法来补偿局域电子的强关联效应，其中  $U$  参数源自 Hubbard 模型中的在位能，具体计算中需要根据经验或实验值选取<sup>[125-127]</sup>。此外我们往往需要第一性原理计算能给出不同的磁构型，比如我们希望能计算一个体系所有可能的不同铁磁、反铁磁态。虽然原则上 KS-DFT 可以给出指定对称性 (如指定总自旋量子数) 下的最低能态<sup>[62]</sup>，但在实际中通常是利用约束总磁矩或约束局域磁矩的方法来得到想要的磁构型，具体做法是运用拉格朗日乘子法在能量泛函中添加相应的惩罚项<sup>[65,128,129]</sup> 或通过施加局域磁场来约束局域磁矩大小或方向<sup>[130,131]</sup>；其中局域磁矩通常被定义为总磁矩分布在原子附近的积分  $m_I = \int_{\Omega_I} d^3r m(\mathbf{r})$ ， $\Omega_I$  是以  $I$  原子为球心的截断球，事实上假设了原子磁矩总局域在原子附近，这对于绝大多数体系来说都是良好的近似。

无外磁场时多体哈密顿量具有时间反演对称性 (无论是否考虑 SOC)，有效自旋哈密顿量  $H_{\text{spin}}$  也应具有这个性质，即要求有效哈密顿量在自旋全体反向时保持不变，所以模型中应当仅含有自旋的偶数次项。对于大多数体系，我们只需要考虑二阶相互作用项即可，其表达式为<sup>[116,132]</sup>

$$H_{\text{spin}}^{(2)}(\{\mathbf{S}\}) = \sum_i \mathbf{S}_i^T \mathcal{A}_i \mathbf{S}_i + \sum_{i,j < i} \mathbf{S}_i^T \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_j, \quad (19)$$

其中  $i, j$  是原子指标， $\mathbf{S}_i$  对应于第一性原理计算给出的原子局域磁矩或自旋 (假设原子磁矩总与原子自旋共线)， $\mathcal{A}_i$  和  $\mathcal{J}_{ij}$  均为  $3 \times 3$  的实矩阵，分别称为单离子各向异性 (SIA) 矩阵和 J 矩阵，它们通常

依赖于原子的相对位置。不失一般性地，我们可把 SIA 矩阵  $\mathcal{A}_i$  选为对称无迹阵。J 矩阵可分为三部分， $\mathcal{J}_{ij} = J_{ij}^H \mathbf{I} + \mathcal{D}_{ij} + \mathcal{K}_{ij}$ <sup>[133,134]</sup>，其中  $\mathbf{I}$  为  $3 \times 3$  的单位矩阵， $J_{ij}^H = \text{Tr}[\mathcal{J}_{ij}]/3$  为各向同性的海森伯交换相互作用参数， $\mathcal{K}_{ij} = (\mathcal{J}_{ij} + \mathcal{J}_{ij}^T)/2 - J_{ij}^H \mathbf{I}$  为对称无迹的各向异性交换相互作用 (包括 Kitaev 相互作用) 矩阵<sup>[135]</sup>， $\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{J}_{ij}^T)/2$  为反对称的 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用矩阵<sup>[136-138]</sup>。DM 项  $\mathbf{S}_i^T \mathcal{D}_{ij} \mathbf{S}_j$  也常写成  $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  的形式，其中  $(\mathbf{D}_{ij})_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\mathcal{D}_{ij})_{\beta\gamma}/2$  是 DM 相互作用矢量。不同相互作用倾向于使自旋  $\mathbf{S}_i$  指向不同的方向，体系的磁基态构型依赖于各项的互相竞争。通常体系在零场时的总磁矩取向主要取决于 SIA 项和 Kitaev 项；当 DM 相互作用较强时，体系可能形成螺旋态或斯格明子<sup>[139-145]</sup>。若忽略 Kitaev 项和 DM 项，二阶有效自旋模型将退化为经典海森伯模型。高阶项中得到较多关注的是点积形式的四阶项和高阶手性项，它们在某些材料中也具有显著效应<sup>[146,147]</sup>。

常见的有效自旋模型参数计算方法大致分为两大类：能量映射分析和格林函数方法。前一大类中常用的方法有拟合法和四态法。拟合法<sup>[148-151]</sup> 指将有效自旋模型预测的能量与第一性原理计算结果一一比较，根据最小二乘法确定参数的方法。拟合法原则上可以计算所有类型的相互作用，且可以通过数据分析确定参数的不确定度；但该方法需要预先生成大量磁构型，计算量大。由 Xiang 等<sup>[152,153]</sup> 提出的四态法则是一种计算量较小的能量映射分析方法。在这种方法中，我们需要假设体系仅包含二阶相互作用，可发现要确定其中任何一个独立的参数 (可以是矢量或矩阵的一个独立分量)，都只需计算 4 种指定自旋构型的总能量即可求解 (指定自旋构型一般通过约束局域磁矩实现)，其余参数的影响都能恰好消掉<sup>[132,152,153]</sup>。该方法的缺点是受高阶相互作用影响较大，但特定的高阶项仍可以通过巧妙选取自旋构型消除<sup>[151]</sup>。近年来，为确定复杂体系的有效哈密顿量具体形式及各项参数大小，Li 等<sup>[154]</sup> 基于变量筛选 (variable selection) 算法发展了一种新型的能量映射分析方法——机器学习方法构造有效哈密顿量 (MLMCH) 方法，其可以高效而准确地 在诸多备选相互作用形式中挑选出重要的相互作用项，从而建立简洁准确的有效哈密顿量；



相较于后文将要介绍的神经网络方法, MLMCH 方法能给出解析的有效哈密顿量形式. 该方法的可靠性已在有效自旋模型中得到验证, 并集成在 PASP (property analysis and simulation package) 当中 [132,154,155]. 格林函数方法同样应用广泛 [156-161], 该方法主要利用了磁力定理 [162]: 对基态的微扰 (这里是两个原子自旋的微小旋转) 等于固定的基态势能下粒子 (这里是电子) 能量变化之和. 该方法的优点是仅需 3 次第一性原理计算即可求得所有的二体二阶项参数和双二次项 (属于四阶项) 参数, 且仅需用到晶胞而不需要能量映射分析方法中为减小周期性边界条件影响而使用的较大超胞 [163,164]; 然而, 该方法依赖于基组的选择, 对于非磁性原子局域磁矩较大的体系难以准确描述, 且对于明显偏离参考构型的自旋构型能量有可能预测不准.

若将外磁场  $B$  纳入有效自旋模型, 只需要给哈密顿量添上 Zeeman 项:

$$H_{\text{spin}}^{(B)}(\{S\}; B) = H_{\text{spin}}(\{S\}) - g\mu_B \sum_i S_i \cdot B, \quad (20)$$

其中  $g$  为朗德  $g$  因子, 用于描述轨道磁矩对总磁矩的修正. 这一方法在研究磁场对磁性物质的调控方面十分常见. 典型的研究如利用其计算磁化强度和居里温度随磁场的变化, 在考虑温度时也可以研究磁热效应 [165]. 此外, 磁致相变也通常是研究的重点, 如以此法计算发现稀土铁石榴石在补偿温度附近急剧的全体自旋翻转 [166]. 一类有代表性的研究是用磁场诱导斯格明子态 [167-173]: 如文献 [168] 发现随着磁场的增大, 低温下的 Pd/Fe/Ir(111) 体系发生了由螺旋态到斯格明子再到顺磁态的相变; 文献 [173] 则更为细致地研究了  $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$  Janus 单层在不同温度和磁场下的复杂相图, 如图 7 所示.  $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$  同时具有很强的 DM 相互作用、阻挫效应和较强的面外各向异性, 这些特性都有助于斯格明子的稳定, 因而其被认为是研究斯格明子的理想材料 [139,173-175].

## 4.2 铁电体系的有效哈密顿量方法

一般认为, 铁电相变在宏观上遵循朗道的对称性自发破缺理论, 材料由无自发极化的顺电态 (PE) 向有自发极化的铁电态 (FE) 的转变就是体系从高对称态“破缺”到了低对称态. 从具体机制上来看, 铁电相变又可分为位移相变和“有序-无序”相变, 前者指原子发生位移使晶胞从高对称结构 (通常具

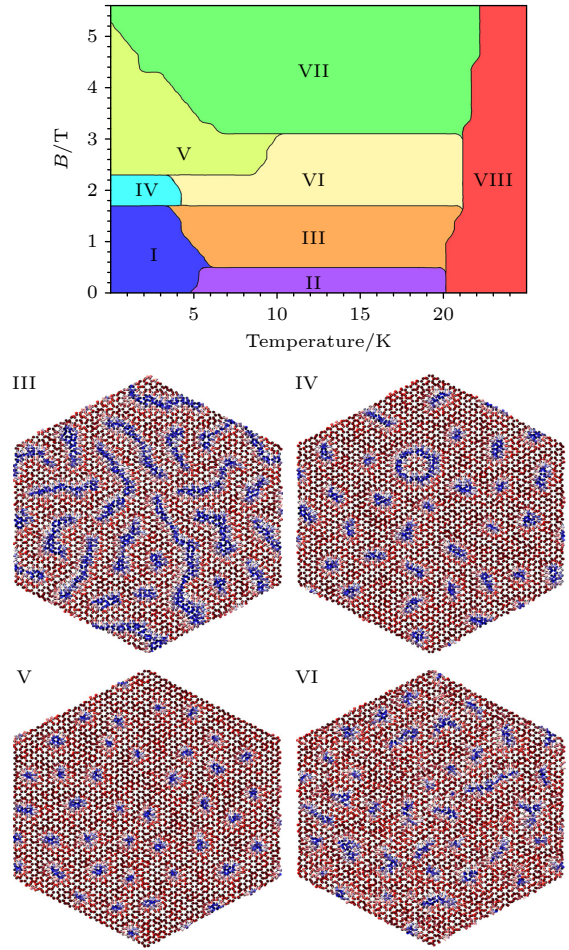


图 7  $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$  Janus 单层的磁场-温度相图 [173]. 相边界由热容、磁化率、局域自旋手性决定. 这 8 个相描述为破碎迷宫畴、斯格明子与嵌套斯格明子合相 (I)、迷宫畴 (II)、破碎迷宫畴与斯格明子混合相 (III)、孤立斯格明子与嵌套斯格明子混合相 (IV)、孤立斯格明子 (V)、杂化斯格明子相 (VI, 部分斯格明子合并, 部分斯格明子保持分离)、饱和铁磁态 (VII)、顺磁态 (VIII). 如图所示为相 III ( $B = 1.8\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ )、相 IV ( $B = 1.8\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ )、相 V ( $B = 2.4\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ ) 和相 VI ( $B = 2.4\text{T}$ ,  $T = 13.3\text{K}$ ) 的代表性自旋结构

Fig. 7. Magnetic field versus temperature phase diagram of the studied  $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$  Janus monolayer [173]. The phase boundaries are determined by heat capacity, magnetic susceptibility, local spin chirality, as well as snapshots. The eight phases depicted are as follows: fragmented labyrinth domain, skyrmion and skyrmionium mixed phase (I), labyrinth domain (II), fragmented labyrinth domain and skyrmion mixed phase (III), isolated skyrmion and skyrmionium mixed phase (IV), isolated skyrmion (V), hybrid skyrmion phase (VI, for which some skyrmions merge together but others remain isolated), saturated ferromagnetic state (VII), and paramagnetic state (VIII). Representative spin textures are shown for phase III ( $B = 2.4\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ ), phase IV ( $B = 1.8\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ ), phase V ( $B = 2.4\text{T}$ ,  $T = 4.14\text{K}$ ), and phase VI ( $B = 2.4\text{T}$ ,  $T = 13.3\text{K}$ ).

有中心反演对称性) 变为无中心反演对称性的低对称结构并产生了自发极化; 后者指晶胞本身存在自发极化, 但因晶胞的随机排布宏观上不显极化, 宏观上的自发极化来自于晶胞排布由无序转为有序的过程. 真实材料的铁电机理可能介于二者之间. Cochran<sup>[176]</sup> 指出, 晶体的位移相变是由那些不稳定的声子模式驱动的, 这些模式被称为“软模式”, 其频率呈虚数<sup>[177]</sup>. 在相变点附近, 某些声子之间的非谐性相互作用过强以至于原子事实上偏离了原先的平衡位置, 在越过相变点之后声子模式才重新稳定. 这些事实表明描述铁电相变 (至少是位移相变) 的机理仅需要用到软模声子的自由度.

铁电的有效哈密顿量方法由 Zhong 等<sup>[178,179]</sup> 最早于 1994 年建立, 他们用这种方法成功解释了铁电材料 BaTiO<sub>3</sub> 的相变机理, 是铁电研究史上的里程碑. 铁电有效哈密顿量选取的自由度一般是局域应变  $\eta$  和若干个“局域模式”  $u$ , 其中局域应变又可以分为均匀应变  $\eta_H$  和非均匀应变  $\eta_L$ , 前者表示晶胞的整体形变, 后者表示晶胞角落的局部位移, 对应于  $\Gamma$  点附近的声学声子; 局域模式指的是原胞内一些原子的集体运动, 不同原胞内局域模式的组合可以得到非局域的软模, 这种选取方式被称为“局域模式近似”<sup>[180-182]</sup>. 局域模式自由度考虑到了原子的有限位移, 所以原则上可以同时描述位移相变和“无序-有序”相变. 更严格的局域模式定义需用晶格 Wannier 函数给出<sup>[183]</sup>, 但这一形式应用较少, 常见的做法仍是将局域模式写成原子位移叠加的形式.

常见的零场下铁电有效哈密顿量  $E_{FE}$  由五项组成<sup>[179]</sup>:

$$\begin{aligned} E_{FE}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) = & E_{\text{self}}(\{\mathbf{u}\}) + E_{\text{dpl}}(\{\mathbf{u}\}) \\ & + E_{\text{short}}(\{\mathbf{u}\}) + E_{\text{elas}}(\{\boldsymbol{\eta}\}) \\ & + E_{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}), \end{aligned} \quad (21)$$

分别为局域模式自能、长程偶极-偶极相互作用能、短程软模相互作用能、弹性势能和局域模式与应变的相互作用能. 对于铁电相变, 局域模式往往选为  $\Gamma$  点的光学声子模式. 有些用于研究合金的铁电有效模型也考虑了表征同位点原子种类差异的构型自由度  $\sigma$  ( $\sigma = \pm 1$ )<sup>[184]</sup> 和原子体积差异的局域应变自由度  $\eta_{\text{loc}}$ <sup>[185]</sup> 对能量的影响. 此外, 由于实际体系中也存在由其他软模声子驱动的反铁畸变 (AFD) 相变和反铁电 (AFE) 相变, 因此许多有效模型也包含了 AFD 自由度和 AFE 自由度<sup>[186-190]</sup>, 在这里

仍将其统称为“铁电有效哈密顿量”模型.

在铁电有效哈密顿量中考虑外电场的效应一般通过引入局域模式的玻恩有效电荷  $\mathbf{Z}^* = \Omega \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{u}}$  和固定离子的压电张量  $\mathbf{e}$  实现, 即把极化强度写为  $\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \mathbf{Z}^* \cdot \mathbf{u} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\eta}$ . 这样给出的外电场下铁电有效模型为<sup>[191]</sup>

$$\begin{aligned} E_{FE}^{(E)}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}; \mathbf{E}) = \\ E_{FE}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}). \end{aligned} \quad (22)$$

该模型与 MC 模拟相结合, 可以用来计算电斯格明子态<sup>[192]</sup>、反铁电相变<sup>[189]</sup>、电热系数  $\alpha_{ECE} = \left( \frac{\partial T}{\partial E} \right) \Big|_S$  ( $S$  为熵)<sup>[193-196]</sup> (如图 8 所示) 等, 考虑挠曲电效应时也能计算挠曲电系数<sup>[197]</sup>. 此外, 有效哈密顿量中可以比较方便地引入退极化场, 这在部分工作中也已经得到体现<sup>[198,199]</sup>. 另一种常见的方法是利用有效哈密顿量做分子动力学模拟 (MD), 目前利用有限电场下 MD 方法研究得较多的是铁电相变、电热效应等<sup>[200-202]</sup>.

Vanderbilt 的铁电有效模型原先是基于施加周期性边界条件的超胞设计的. Fu 和 Bellaiche<sup>[203]</sup> 则对此模型进行了扩展, 开发出适用于开放边界条件的铁电有效哈密顿量方法. 他们使用这种新方法并结合外加电场来研究铁电微纳点的铁电性质, 发现在电场驱动下, 铁电微纳点可以产生显著的极化效应. Prosandeev 等<sup>[204]</sup> 随后把这种方法拓展到非均匀强电场的情形, 体系对电场的响应由每个局域电偶极单独贡献  $-\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_i$ , 其中  $\mathbf{p}_i$  和  $\mathbf{E}_i$  为  $i$  位点处的局域电偶极和电场大小, 他们利用这种方法计算研究了横向非均匀电场对电环矩 (electric toroidal moment) 的调控.

### 4.3 多铁体系的有效哈密顿量方法

多铁材料可分为两类: I 型多铁和 II 型多铁. I 型多铁通常是良好的铁电体, 并且铁磁和铁电相变的温度可以远高于室温, 但此类材料内部的磁性 与铁电性的耦合通常很弱. II 型多铁是新型的多铁性物质, 其铁电性仅存在于磁有序状态中, 并且是由特定的磁序引起, 因此该种材料的磁电耦合较强. 目前主要有两种基于有效哈密顿量研究多铁体系的方法.

其一是基于有效自旋哈密顿量方法. 但因为有效自旋模型不显含电场和极化相关的信息, 该方法



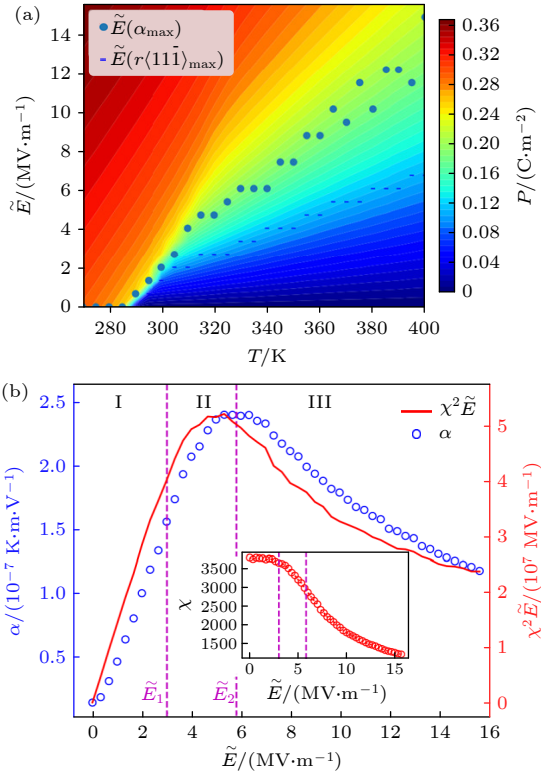


图 8 铁电材料  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  的电热效应<sup>[195]</sup> (a) 铁电材料  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  的极化强度  $P(\tilde{E}, T)$  关于沿  $\langle 111 \rangle$  方向施加的电场  $\tilde{E}$  和温度  $T$  的函数; (b) 电热系数  $\alpha$  在 330 K 时随电场  $E$  的函数关系. 在研究温度下时使  $\alpha$  达到极大值的电场  $[\tilde{E}(\alpha_{\max})]$  和固定温度时使得  $r\langle 11\bar{1} \rangle$  达到最大值的电场  $[\tilde{E}(r\langle 11\bar{1} \rangle)]$  也标记在图 (a) 中.  $\chi^2 \tilde{E}$  也在图 (b) 中标出以与  $\alpha$  做对比.  $r\langle 11\bar{1} \rangle$  是大致沿  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  或  $[\bar{1}\bar{1}1]$  方向的局域偶极矩的比例

Fig. 8. Electrocaloric effects of ferroelectric  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ <sup>[195]</sup>: (a) Polarization  $P(\tilde{E}, T)$  of as a function of electric field  $\tilde{E}$  applied along  $\langle 111 \rangle$  direction and temperature  $T$ ; (b) electrocaloric coefficient  $\alpha$  as a function of electric field at 330 K. The electric field for which  $\alpha$  exhibits its maximum  $[\tilde{E}(\alpha_{\max})]$  and the electric field at which  $r\langle 11\bar{1} \rangle$  exhibits its maximum  $[\tilde{E}(r\langle 11\bar{1} \rangle)]$  for the investigated temperatures are shown in panel (a).  $\chi^2 \tilde{E}$  is shown in panel (b) to compare it with  $\alpha$ .  $r\langle 11\bar{1} \rangle$  is defined as the percentage of local dipoles lying near  $[11\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$ , or  $[\bar{1}\bar{1}1]$  directions.

往往需要额外的 DFT 运算. Sasani 等<sup>[205]</sup> 借助海森伯模型研究了  $\text{GdFeO}_3$  的非线性磁致极化现象并给出了与实验符合的结果, 他们通过旋转 Gd 子晶格的磁序将极化强度的变化量表示为 G 型反铁磁序 (是 Gd 原子和 Fe 原子的主要磁基态) 强度的函数, 这一过程中需要固定 Gd 子晶格的磁序但弛豫原子位置和 Fe 子晶格的磁矩, 并且每一步都需要利用 MTP 计算极化强度. Xu 等<sup>[37]</sup> 将有效自旋模型与固定电场方法结合, 提出了以极化强度和 DM 相互作用为中介、用外加电场可控可逆地调节 I 型

多铁体系的磁性拓扑荷的机制 (EPDQ 机制), 其中有效自旋模型参数需根据电场诱导的体系结构确定.

其二是将有效自旋哈密顿量纳入到铁电模型当中来构建统一的多铁有效模型, 即:

$$E_{\text{MF}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) = E_{\text{FE}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) + H_{\text{spin}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}), \quad (23)$$

此时的有效自旋模型  $H_{\text{spin}}$  还包含了自旋与其他自由度的耦合项<sup>[206-211]</sup> 以及长程偶极相互作用项<sup>[206]</sup>.

考虑多铁材料在外电场下的响应, 则此时的极化强度  $P$  原则上也应当是  $(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$  的函数:

$$E_{\text{MF}}^{(\mathbf{E})}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}; \mathbf{E}) = E_{\text{MF}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}). \quad (24)$$

然而, 对于 I 型多铁材料, 由于磁性和铁电性互相关较为独立, 可以忽略自旋对极化的贡献, 极化强度仍写为  $\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \mathbf{Z}^* \cdot \mathbf{u} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\eta}$ . 但 Bhattacharjee 等<sup>[212]</sup>

通过 MC 模拟证实了电场对极化的切换依然能对体系磁序产生重大的影响, 这也与 EPDQ 机制一致. 而对于磁电耦合显著的 II 型多铁, 我们必须考虑自旋对极化的影响: 例如 Xiang 等<sup>[213-216]</sup> 通过建立自旋序诱导的统一极化模型  $\mathbf{P}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$ , 成功解释了 II 型多铁性材料的物理机制. II 型多铁性材料的原子位移通常不大, 所以可以把极化强度近似写为电子贡献和离子-晶格贡献之和  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{e}}(\{\mathbf{S}\}) + \mathbf{P}_{\text{ion, latt}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$ , 其中电子贡献又可写为  $\mathbf{P}_{\text{e}} = \sum_i \mathbf{P}_i(\mathbf{S}_i) + \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{P}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$ ,  $\mathbf{P}_i(\mathbf{S}_i)$  是在位贡献,  $\mathbf{P}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$  是位间贡献,  $\langle i, j \rangle$  表示最近邻. 电子贡献与离子贡献的系数都能通过四态法计算得到<sup>[215, 216]</sup>. 然而, 据知目前尚未有基于统一极化模型建立外电场下的多铁有效模型的工作.

将外磁场引入多铁有效模型的方法与自旋有效模型一致, 即仅需考虑 (20) 式中的 Zeeman 项即可. Kornev 等<sup>[206]</sup> 采用这种方法计算了  $\text{BiFeO}_3$  块体的磁电系数  $\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial B_j} \right)_{\mathbf{E}}$ , 与实验符合较为良好; Xu 等<sup>[116, 217]</sup> 基于此模型系统地研究了反自旋-电流相互作用 (可视为一种特殊的 DM 相互作用) 对  $\text{BiFeO}_3$  磁结构的影响 (如图 9 所示). 特别地, 对于 II 型多铁性材料, 还可以利用统一极化模型研究和自旋磁矩相关的磁电效应.



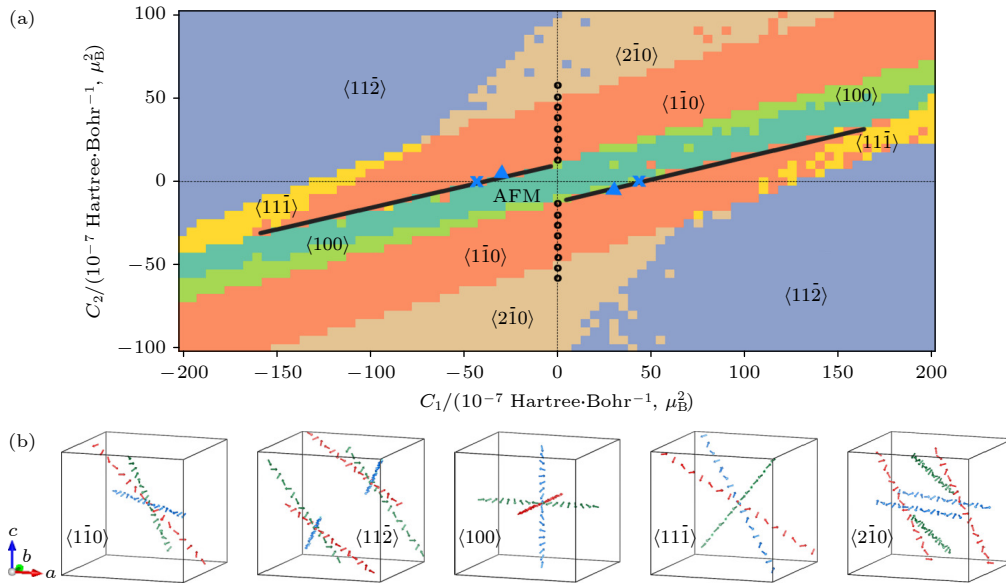


图9 块体  $\text{BiFeO}_3$  在各种  $C_1$  和  $C_2$  值下预测的磁性结构<sup>[211]</sup>, 其中  $C_1$  和  $C_2$  分别是第一近邻和第二近邻的反自旋-电流相互作用系数 (a) 计算得到的相图与  $C_1$  和  $C_2$  的函数关系, 蓝色十字标志和黑色圆点分别代表来自前人选取的  $C_1$  值 (此时  $C_2 = 0$ ) 和  $C_2$  值 (此时  $C_1 = 0$ ), 蓝色三角表示通过密度泛函理论计算得到的结果, 黑线是磁场大小为 18 T 时  $[\bar{1}10]$  螺旋相向反铁磁相转变的临界相; (b) 图示展示了 5 种类型的磁螺旋的传播方向, 对于每种类型, 红色、蓝色和黄色分别代表了不同传播方向的等效磁螺旋

Fig. 9. Predicted magnetic structures at various  $C_1$  and  $C_2$  values for bulk  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[211]</sup>,  $C_1$  and  $C_2$  are coefficients of inverse spin-current interaction for 1<sup>st</sup> nearest neighbors and 2<sup>nd</sup> nearest neighbors, respectively: (a) Calculated phase diagram as functions of  $C_1$  and  $C_2$ , the blue cross symbols and black circles are  $C_1$  (with  $C_2 = 0$ ) or  $C_2$  (with  $C_1 = 0$ ) values from previous studies, respectively, the blue triangle symbols are calculated by density functional theory, the black lines are determined by considering the critical magnetic field of 18 T changing the  $[\bar{1}10]$  cycloid to antiferromagnetism; (b) illustration of the propagation directions of the five types of cycloids, for each type, equivalent cycloids of different propagation directions are shown in red, blue, and yellow colors.

#### 4.4 机器学习势函数方法

近十年来, 机器学习 (ML) 方法和材料建模与计算的融合成为发展最快且最具前景的研究领域. 相较于前文讨论的传统方法, 机器学习方法在保持高精度的同时显著提升了计算效率, 使得原先需要数小时甚至数天的计算在几秒或更短的时间内完成. 大部分的材料机器学习模型是基于核的机器学习算法, 该算法利用材料的描述符作为输入, 基于核脊回归 (KRR) 和高斯过程回归 (GPR) 等方法学习输入描述符与相应材料能量之间的映射函数<sup>[218-223]</sup>, 如原子间势场模型 DPMD<sup>[223]</sup>. 然而, 近年来这些方法逐渐被性能更优秀的图神经网络 (GNN) 算法取代<sup>[224-228]</sup>. 图神经网络采用连通图来表示材料的几何结构, 网络的图学习结构表示可以直接且自然地输入结构中学习而无需手动构建, 因此可以被视为一种端到端学习的自然描述符. 本节介绍的机器学习方法特指利用神经网络、尤其是图神经网络学习并构造有效哈密顿量的方法.

据知, 最早基于 GNN 系统性地构造磁性有效哈密顿量的工作为 Yu 等<sup>[229]</sup> 提出的 SpinGNN, 该网络全面地考虑了原子位移自由度和磁矩自由度, 对于共线和非共线磁矩均能适用. SpinGNN 由两套独立的子网络组成: 海森伯边图神经网络 (HEGNN) 和自旋-距离边图神经网络 (SEGNN), 如图 10 所示. 前者使用 GNN 中更新的边特征来映射海森伯相互作用系数, 支持学习基本的海森伯模型; 后者使用原子距离和原子间非共线自旋的点积来初始化网络中的边, 可以学习高阶的磁相互作用; 两套子网络可以独立或共同运行, 对于一般的海森伯型, 相互作用占绝对主导的材料, 只需使用 HEGNN, 而对于相互作用形式更为复杂的材料, 应当同时使用两套网络, 此时体系能量由二者共同给出,  $E^{\text{tot}} = E^{\text{HEGNN}} + E^{\text{SEGNN}}$ . 经测试, 该网络在预测多种材料的磁相互作用能和自旋-晶格动力学模拟方面展现出了优越的性能.

最新的图神经网络技术是  $E(3)$ -等变图神经网络 (ENN)<sup>[230-234]</sup>, 它在原有的图神经网络基础上将体系在三维欧氏群  $E(3)$  (平移、旋转、反演) 作用

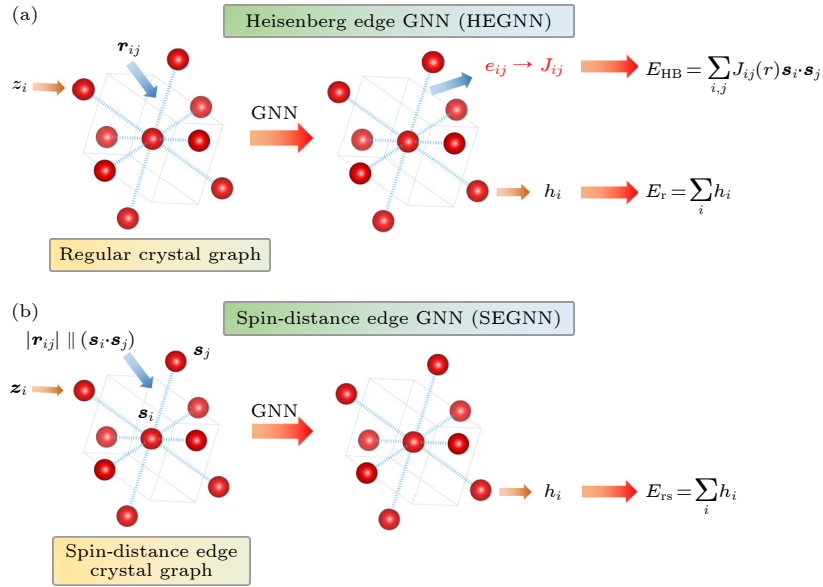


图 10 SpinGNN 框架<sup>[229]</sup>, SpinGNN 包含海森伯边图神经网络 (HEGNN) 和自旋-距离边图神经网络 (SEGNN) (a) HEGNN 利用更新后的 GNN 边特征作为 Heisenberg 系数, 构建 Heisenberg 型的磁势; (b) SEGNN 利用自旋-距离边晶体图, 以自旋矢量的点乘和键长初始化边, 可以构建一般的高阶磁势,  $\parallel$  表示拼接

Fig. 10. The SpinGNN framework<sup>[229]</sup>, illustration of the SpinGNN including the Heisenberg Edge GNN (HEGNN) and Spin-Distance Edge GNN (SEGNN): (a) HEGNN utilizes the updated edge feature of GNN as the Heisenberg coefficients and builds a Heisenberg-based magnetic potential; (b) SEGNN utilizes the spin-distance edge crystal graph which initializes the edge with the dot product of the spin vector and bond length and builds a high-order general magnetic potential,  $\parallel$  denotes concatenation.

下的等变性内建在网络之中, 从而进一步减少了训练量并提高了预测精度. 形式上, 一个函数  $f: X \rightarrow Y$  被称为“ $G$ -等变的”指群  $G$  的作用与  $f$  对易, 即:  $D_Y[g]f(x) = f(D_X[g]x)$ ,  $\forall g \in G, \forall x \in X$ , 其中  $D_X[\cdot]$  和  $D_Y[\cdot]$  是  $G$  在线性空间  $X$  和  $Y$  上的群表示. 在我们考虑的情况下:  $G$  是三维欧氏群  $E(3)$ ,  $X, Y$  分别表示网络的输入和输出信息,  $f$  是  $E(3)$ -等变神经网络 (ENN) 实现的映射, 其内部通常根据  $O(3)$  群的不可约表示对原子特征进行直和分解, 如 NequIP<sup>[231]</sup> 和 Allegro<sup>[232]</sup> 这两个最近提出的  $E(3)$  等变的原子间势场模型.

基于  $E(3)$ -ENN 构建磁性有效哈密顿量的工作同样来自于 Yu 等<sup>[235]</sup>, 他们成功地将  $E(3)$ -ENN 扩展至包含时间反演变换的时间反演- $E(3)$  等变神经网络 (TENN-e3). 这一扩展是非平凡的, 因为原  $E(3)$  等变性只考虑到了实空间的对称变换而没有涉及自旋空间和速度空间等, 具体差异体现在自旋和速度矢量应在时间反演下变号而实空间里的矢量、张量在时间反演下不变. TENN-e3 的输入不仅包含原子间的相对位移  $r_{ij}$  和原子电荷数  $Z_i$  还包含原子自旋  $S_i$ , 内部根据  $O(3)$  群的不可约表示和时间反演下的奇偶性对原子特征进行直和分解, 因而该方法能适用于考虑或不考虑 SOC、共线或非

共线的磁性系统, 其最终输出任意满足对称性要求的标量、矢量和张量, 比如能量和 KS-SDFT 哈密顿量, 因此也能自然推广至外加 Zeeman 场的情形.

当前使用图神经网络学习外电场下的有效哈密顿量的研究仍处于初级阶段, 主流方法仍是基于描述符. Ma 等<sup>[236]</sup> 利用 DPMD 建立了以往模型难以描述的铁电材料  $\text{HfO}_2$  的势场, 并采用外电场下的 MD 方法模拟了铁电反转驱动的氧离子输运. 但他们的模型并不能预测玻恩有效电荷和极化强度, 模型在外电场下的响应仍需通过传统方法计算. Zhang 等<sup>[237]</sup> 利用深度偶极子模型成功预测了原子偶极矩以及绝缘体的介电响应; 然而在这种方法中, 玻恩有效电荷是通过预测偶极矩间接计算得到的, 可能存在精度偏差. 此外, 该方法需要同时运用两种模型进行电场作用下的 MD 模拟, 因此所需计算成本约为原方法的 2 倍.

## 5 总结与展望

本文的目的是介绍有限外电场和外磁场下的 DFT 计算方法和有效哈密顿量模型方法. 首先, 回顾了现代电极化理论, 以及两种基于此理论构建的有限电场下的 DFT 算法. 然后分别讨论了含 Zeeman

磁场和轨道磁场的密度泛函理论以及与之相关的现有计算方法. 随后, 我们的关注点转向了铁电体系和磁性体系的传统有效哈密顿量方法, 以及这些方法在外场下的扩展和应用. 最后介绍了神经网络在处理外场下周期性体系的应用和发展情况, 我们坚信这项技术在未来将会有更多突破和发展.

通过对当前研究的全面回顾, 我们发现, 当前的外场下 DFT 计算方法仍存在诸多挑战和不足. 有限电场方法受制于  $k$  点采样的限制, 且无法突破布洛赫定理的框架; 有限轨道磁场的计算方法尚处于起步阶段, 主要由于缺乏适宜的基函数和交换关联泛函近似. 我们预见, 外场下 DFT 方法的后续研究可能会集中在开发新的基函数和交换关联泛函近似, 同时赝势对于外场响应的研究也可能成为未来的研究焦点. 值得我们注意的是, 静态 DFT 并非是研究外场对物质作用的唯一方法. 含时密度泛函理论 (TDDFT)<sup>[238,239]</sup>, 尤其是含时电流-密度泛函理论 (TDCDFT)<sup>[240]</sup>, 可能提供了一个更为自然的框架来描述外场与物质的相互作用. 过去十年中, TDDFT 已经取得了显著的进展, 我们预期 TDDFT 和 TDCDFT 的进一步发展及其与机器学习技术的结合将是研究周期性体系在外加电磁场下行为的有效工具.

## 参考文献

- [1] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [2] Kohn W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253
- [3] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [4] Wu M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 726
- [5] Belov K P, Levitin R Z, Nikitin S A 1964 *Sov. Phys. Uspekhi* **7** 179
- [6] Haider T 2017 *Int. J. Electromagn. Appl.* **7** 17
- [7] Hirohata A, Yamada K, Nakatani Y, Prejbeanu I L, Diény B, Pirro P, Hillebrands B 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **509** 166711
- [8] Vitale S A, Nezich D, Varghese J O, Kim P, Gedik N, Jarillo - Herrero P, Xiao D, Rothschild M 2018 *Small* **14** 1801483
- [9] Yao C, Ma Y 2021 *Science* **24** 102541
- [10] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203
- [11] Paras, Yadav K, Kumar P, Teja D R, Chakraborty S, Chakraborty M, Mohapatra S S, Sahoo A, Chou M M C, Liang C T, Hang D R 2023 *Nanomaterials* **13** 160
- [12] Ennen I, Kappe D, Rempel T, Glenske C, Hütten A 2016 *Sensors* **16** 904
- [13] von Klitzing K, Chakraborty T, Kim P, Madhavan V, Dai X, McIver J, Tokura Y, Savary L, Smirnova D, Rey A M, Felser C, Gooth J, Qi X 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 397
- [14] Zhang L, Ren J, Wang J S, Li B 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 305402
- [15] Baroni S, Giannozzi P, Testa A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861
- [16] Gonze X, Allan D C, Teter M P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603
- [17] Gonze X 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10337
- [18] Resta R 1992 *Ferroelectrics* **136** 51
- [19] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [20] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [21] Vanderbilt D, King-Smith R D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4442
- [22] Resta R 2010 *J. Phys. Condens. Mat.* **22** 123201
- [23] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [24] Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, Souza I, Vanderbilt D 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1419
- [25] Ortiz G, Martin R M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14202
- [26] Resta R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1800
- [27] Valença Ferreira De Aragão E, Moreno D, Battaglia S, Bendazzoli G L, Evangelisti S, Leininger T, Suaud N, Berger J A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 205144
- [28] Nunes R W, Gonze X 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155107
- [29] Kane E O 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **12** 181
- [30] Wannier G H 1960 *Phys. Rev.* **117** 432
- [31] Nenciu G 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 91
- [32] Souza I, Íñiguez J, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 117602
- [33] Umari P, Pasquarello A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 157602
- [34] Ymeri H M 1997 *Electr. Eng.* **80** 163
- [35] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [36] Fu H, Bellaiche L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 057601
- [37] Xu C, Chen P, Tan H, Yang Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 037203
- [38] Chen L, Xu C, Tian H, Xiang H, Íñiguez J, Yang Y, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 247701
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [40] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. 2009 *J. Phys. Condens. Mat.* **21** 395502
- [41] Gonze X, Amadon B, Anglade P M, et al. 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2582
- [42] Zwanziger J W, Galbraith J, Kipouros Y, Torrent M, Giantomassi M, Gonze X 2012 *Comput. Mater. Sci.* **58** 113
- [43] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035105
- [44] Vanderbilt D 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 147
- [45] Bennett D, Tanner D, Ghosez P, Janolin P E, Bousquet E 2022 *Phys. Rev. B* **106** 174105
- [46] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [47] Malashevich A, Coh S, Souza I, Vanderbilt D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094430
- [48] Gonze X, Ghosez Ph, Godby R W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4035
- [49] Resta R 2018 *Eur. Phys. J. B* **91** 100
- [50] Stengel M, Spaldin N A, Vanderbilt D 2009 *Nat. Phys.* **5** 304
- [51] Hong J, Vanderbilt D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 115107
- [52] Jiang Z, Zhang R, Li F, Jin L, Zhang N, Wang D, Jia C L 2016 *AIP Adv.* **6** 065122
- [53] Wu X, Rabe K M, Vanderbilt D 2011 *Phys. Rev. B* **83** 020104
- [54] Wu X, Stengel M, Rabe K M, Vanderbilt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087601
- [55] Stengel M, Fennie C J, Ghosez P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094112
- [56] Stengel M, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. B* **80** 241103



- [57] Stengel M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136803
- [58] Cancellieri C, Fontaine D, Gariglio S, Reyren N, Cavaglia A D, Fête A, Leake S J, Pauli S A, Willmott P R, Stengel M, Ghosez Ph, Triscone J M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 056102
- [59] Hong J, Vanderbilt D 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174107
- [60] Diéguez O, Vanderbilt D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 056401
- [61] Barth U V, Hedin L 1972 *J. Phys. C Solid State Phys.* **5** 1629
- [62] Gunnarsson O, Lundqvist B I 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4274
- [63] Kubler J, Hock K H, Sticht J, Williams A R 1988 *J. Phys. F Met. Phys.* **18** 469
- [64] Sharma S, Dewhurst J K, Ambrosch-Draxl C, Kurth S, Helbig N, Pittalis S, Shallcross S, Nordström L, Gross E K U 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196405
- [65] Sandratskii L M 1998 *Adv. Phys.* **47** 91
- [66] Pu Z C, Li H, Zhang N, Jiang H, Gao Y Q, Xiao Y Q, Gao Y Q, Sun Q M, Zhang Y, Shao S H 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 013036
- [67] Ullrich C A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035140
- [68] Jacob C R, Reiher M 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 3661
- [69] Ullrich C A 2019 *Phys. Rev. A* **100** 012516
- [70] Bousquet E, Spaldin N A, Delaney K T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107202
- [71] Bousquet E, Spaldin N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 197603
- [72] Dasa T R, Hao L, Liu J, Xu H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 13294
- [73] Vignale G, Rasolt M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2360
- [74] Vignale G, Rasolt M, Geldart D J W 1990 *Advanced Quantum Chemistry* (Cambridge: Academic Press) pp235–253
- [75] Laestadius A 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1445
- [76] Laestadius A, Benedicks M 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 782
- [77] Laestadius A 2014 *J. Math. Chem.* **52** 2581
- [78] Grayce C J, Harris R A 1994 *Phys. Rev. A* **50** 3089
- [79] Reimann S, Borgoo A, Tellgren E I, Teale A M, Helgaker T 2017 *J. Chem. Theory Comput.* **13** 4089
- [80] Tellgren E I, Teale A M, Furness J W, Lange K K, Ekström U, Helgaker T 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 034101
- [81] Furness J W, Verbeke J, Tellgren E I, Stopkowicz S, Ekström U, Helgaker T, Teale A M 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 4169
- [82] Reimann S, Borgoo A, Austad J, Tellgren E I, Teale A M, Helgaker T, Stopkowicz S 2019 *Mol. Phys.* **117** 97
- [83] Sen S, Tellgren E I 2021 *J. Chem. Theory Comput.* **17** 1480
- [84] Pemberton M J, Irons T J P, Helgaker T, Teale A M 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 204113
- [85] Penz M, Tellgren E I, Csirik M A, Ruggenthaler M, Laestadius A 2023 arXiv: 2303.01357 [quant-ph]
- [86] Lieb E H, Schrader R 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032516
- [87] Diener G 1991 *J. Phys. Condens. Mat.* **3** 9417
- [88] Pan X Y, Sahni V 2010 *Int. J. Quantum Chem.* **110** 2833
- [89] Tellgren E I, Kvaal S, Sagvolden E, Ekström U, Teale A M, Helgaker T 2012 *Phys. Rev. A* **86** 062506
- [90] Laestadius A, Benedicks M 2015 *Phys. Rev. A* **91** 032508
- [91] Laestadius A, Penz M, Tellgren E I 2021 *J. Phys. Condens. Mat.* **33** 295504
- [92] Thonhauser T, Ceresoli D, Mostofi A A, Marzari N, Resta R, Vanderbilt D 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 101101
- [93] Ceresoli D, Gerstmann U, Seitsonen A P, Mauri F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 060409
- [94] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [95] Coh S, Vanderbilt D, Malashevich A, Souza I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 085108
- [96] Göbel B, Mook A, Henk J, Mertig I 2019 *Phys. Rev. B* **99** 060406
- [97] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [98] Essin A M, Turner A M, Moore J E, Vanderbilt D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205104
- [99] Thonhauser T 2011 *Int. J. Mod. Phys. B* **25** 1429
- [100] Xiao D, Shi J, Niu Q 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137204
- [101] Aryasetiawan F, Karlsson K, Miyake T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 161104
- [102] Ceresoli D, Thonhauser T, Vanderbilt D, Resta R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 024408
- [103] Aryasetiawan F, Karlsson K 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **128** 87
- [104] Thonhauser T, Ceresoli D, Vanderbilt D, Resta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137205
- [105] Shi J, Vignale G, Xiao D, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 197202
- [106] Lopez M G, Vanderbilt D, Thonhauser T, Souza I 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014435
- [107] Hanke J P, Freimuth F, Nandy A K, Zhang H, Blügel S, Mokrousov Y 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121114
- [108] Pickard C J, Mauri F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245101
- [109] Yates J R, Pickard C J, Mauri F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024401
- [110] Qiao S, Kimura A, Adachi H, Iori K, Miyamoto K, Xie T, Namatame H, Taniguchi M, Tanaka A, Muro T, Imada S, Suga S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134418
- [111] Kolchinskaya A, Komissinskiy P, Yazdi M B, Vafae M, Mikhailova D, Narayanan N, Ehrenberg H, Wilhelm F, Rogalev A, Alff L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 224422
- [112] Cai W, Galli G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186402
- [113] Lee E, Cai W, Galli G A 2007 *J. Comput. Phys.* **226** 1310
- [114] Kohn W 1959 *Phys. Rev.* **115** 1460
- [115] Zak J 1964 *Phys. Rev.* **134** A1602
- [116] Xu K, Feng J, Xiang H 2022 *Chin. Phys. B* **31** 097505
- [117] Drautz R, Fähnle M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104404
- [118] Hastings W K 1972 *Biometrika* **57** 97
- [119] Gilbert T L 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 3443
- [120] Tranchida J, Plimpton S J, Thibaudau P, Thompson A P 2018 *J. Comput. Phys.* **372** 406
- [121] Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2013 *J. Phys. Condens. Mat.* **25** 506002
- [122] Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2014 *J. Phys. Condens. Mat.* **26** 216003
- [123] Ma P W, Dudarev S L, Woo C H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184301
- [124] Ma P W, Woo C H, Dudarev S L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024434
- [125] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [126] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [127] Himmetoglu B, Floris A, De Gironcoli S, Cococcioni M 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 14
- [128] Dederichs P H, Blügel S, Zeller R, Akai H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2512
- [129] Ma P W, Dudarev S L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 054420
- [130] Chen Y, Yang Y, Xu C, Xiang H 2023 *Phys. Rev. B* **107** 214439
- [131] Cai Z, Wang K, Xu Y, Wei S H, Xu B 2023 arXiv: 2208.04551 [cond-mat]
- [132] Li X, Yu H, Lou F, Feng J, Whangbo M H, Xiang H 2021

*Molecules* **26** 803

- [133] Xu C, Xu B, Dupé B, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 104420
- [134] Xu C, Feng J, Prokhorenko S, Nahas Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 060404
- [135] Kitaev A 2006 *Ann. Phys.* **321** 2
- [136] Dzyaloshinsky I 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241
- [137] Moriya T 1960 *Phys. Rev.* **120** 91
- [138] Moriya T 1960 *Phys. Rev. Lett.* **4** 228
- [139] Fert A, Cros V, Sampaio J 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 152
- [140] Bak P, Jensen M H 1980 *J. Phys. C Solid State Phys.* **13** L881
- [141] Yu X Z, Kanazawa N, Onose Y, Kimoto K, Zhang W Z, Ishiwata S, Matsui Y, Tokura Y 2011 *Nat. Mater.* **10** 106
- [142] Weber T, Waizner J, Tucker G S, Georgii R, Kugler M, Bauer A, Pfleiderer C, Garst M, Böni P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 224403
- [143] Huang S X, Chien C L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 267201
- [144] Fujishiro Y, Kanazawa N, Tokura Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 090501
- [145] Pappas C, Lelièvre-Berna E, Falus P, Bentley P M, Moskvina E, Grigoriev S, Fouquet P, Farago B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 197202
- [146] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204
- [147] Grytsiuk S, Hanke J P, Hoffmann M, Bouaziz J, Gomonay O, Bihlmayer G, Lounis S, Mokrousov Y, Blügel S 2020 *Nat. Commun.* **11** 511
- [148] Kartsev A, Augustin M, Evans R F L, Novoselov K S, Santos E J G 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 150
- [149] Zhu H F, Cao H Y, Xie Y, Hou Y S, Chen S, Xiang H, Gong X G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 024511
- [150] Novák P, Chaplygin I, Seifert G, Gemming S, Laskowski R 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 79
- [151] Fedorova N S, Ederer C, Spaldin N A, Scaramucci A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165122
- [152] Xiang H, Lee C, Koo H J, Gong X, Whangbo M H 2013 *Dalton. Trans.* **42** 823
- [153] Xiang H J, Kan E J, Wei S H, Whangbo M H, Gong X G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224429
- [154] Li X Y, Lou F, Gong X G, Xiang H 2020 *New J. Phys.* **22** 053036
- [155] Lou F, Li X Y, Ji J Y, Yu H Y, Feng J S, Gong X G, Xiang H J 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 114103
- [156] Lounis S, Dederichs P H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180404
- [157] Szilva A, Costa M, Bergman A, Szunyogh L, Nordström L, Eriksson O 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127204
- [158] He X, Helbig N, Verstraete M J, Bousquet E 2021 *Comput. Phys. Commun.* **264** 107938
- [159] Katsnelson M I, Kvashnin Y O, Mazurenko V V, Lichtenstein A I 2010 *Phys. Rev. B* **82** 100403
- [160] Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8906
- [161] Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Antropov V P, Gubanov V A 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 65
- [162] Wang X, Wang D sheng, Wu R, Freeman A J 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **159** 337
- [163] Wan X, Yin Q, Savrasov S Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266403
- [164] Durhuus F L, Skovhus T, Olsen T 2023 *J. Phys. Condens. Mat.* **35** 105802
- [165] Bhowmik T K, Sinha T P 2021 *J. Solid State Chem.* **304** 122570
- [166] Campbell D, Xu C, Bayaraa T, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 144406
- [167] Polesya S, Mankovsky S, Bornemann S, Ködderitzsch D, Minár J, Ebert H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 184414
- [168] Dupé B, Hoffmann M, Paillard C, Heinze S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4030
- [169] Simon E, Palotás K, Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094410
- [170] Fernandes I L, Chico J, Lounis S 2020 *J. Phys. Condens. Mat.* **32** 425802
- [171] Liang J, Wang W, Du H, Hallal A, Garcia K, Chshiev M, Fert A, Yang H 2020 *Phys. Rev. B* **101** 184401
- [172] Carvalho P C, Miranda I P, Klautau A B, Bergman A, Petrilli H M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 124406
- [173] Zhang Y, Xu C, Cheng P, Nahas Y, Prokhorenko S, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 241107
- [174] Leonov A O, Mostovoy M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8275
- [175] Xu C, Feng J, Xiang H, Bellaiche L 2018 *npj Comput. Mater.* **4** 1
- [176] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387
- [177] Blinc R 1987 *Ferroelectrics* **74** 301
- [178] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1861
- [179] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6301
- [180] LmEs M E, Bel I 1969 *Phys. Rev.* **177**
- [181] Rabe K M, Joannopoulos J D 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 570
- [182] Rabe K M, Joannopoulos J D 1987 *Phys. Rev. B* **36** 6631
- [183] Rabe K M, Waghmare U V 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13236
- [184] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5427
- [185] Walizer L, Lisenkov S, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144105
- [186] Vanderbilt D, Zhong W 1998 *Ferroelectrics* **206** 181
- [187] Kornev I A, Bellaiche L, Janolin P E, Dkhil B, Suard E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 157601
- [188] Fthenakis Z G, Ponomareva I 2017 *Phys. Rev. B* **96** 184110
- [189] Mani B K, Lisenkov S, Ponomareva I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 134112
- [190] Wang P S, Xiang H J 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011035
- [191] Ye Q J, Zhang X F, Li X Z 2019 *Electron. Struct.* **1** 044006
- [192] Nahas Y, Prokhorenko S, Louis L, Gui Z, Kornev I, Bellaiche L 2015 *Nat. Commun.* **6** 8542
- [193] Ponomareva I, Lisenkov S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 167604
- [194] Fan N, Íñiguez J, Bellaiche L, Xu B 2022 *Phys. Rev. B* **106** 224107
- [195] Ma X, Yang Y, Bellaiche L, Wu D 2022 *Phys. Rev. B* **105** 054104
- [196] Zhang J T, Hou X, Zhang Y J, Tang G, Wang J 2021 *Mater. Rep. Energy* **1** 100050
- [197] Ponomareva I, Tagantsev A K, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 104101
- [198] Lai B K, Ponomareva I, Naumov I I, Kornev I, Fu H, Bellaiche L, Salamo G J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 137602
- [199] Mani B K, Herchig R, Glazkova E, Lisenkov S, Ponomareva I 2016 *Nanotechnology* **27** 195705
- [200] Lisenkov S, Ponomareva I 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140102
- [201] Beckman S P, Wan L F, Barr J A, Nishimatsu T 2012 *Mater. Lett.* **89** 254
- [202] Tarnaoui M, Zaim N, Kerouad M, Zaim A 2020 *Comput. Mater. Sci.* **183** 109816
- [203] Fu H, Bellaiche L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 257601
- [204] Prosandeev S, Ponomareva I, Kornev I, Naumov I, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 237601

- [205] Sasani A, Íñiguez J, Bousquet E 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064414
- [206] Kornev I A, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [207] Lisenkov S, Kornev I A, Bellaiche L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 012101
- [208] Albrecht D, Lisenkov S, Ren W, Rahmedov D, Kornev I A, Bellaiche L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 140401
- [209] Rahmedov D, Wang D, Íñiguez J, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 037207
- [210] Jin G, Cao K, Guo G C, He L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 187205
- [211] Xu B, Dupé B, Xu C, Xiang H, Bellaiche L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 184420
- [212] Bhattacharjee S, Rahmedov D, Wang D, Íñiguez J, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 147601
- [213] Xiang H J, Kan E J, Zhang Y, Whangbo M H, Gong X G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 157202
- [214] Lu X Z, Wu X, Xiang H J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 100405
- [215] Xiang H J, Wang P S, Whangbo M H, Gong X G 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054404
- [216] Wang P S, Lu X Z, Gong X G, Xiang H J 2016 *Comput. Mater. Sci.* **112** 448
- [217] Pi M, Xu X, He M, Chai Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** L020407
- [218] Behler J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 074106
- [219] Himanen L, Jäger M O J, Morooka E V, Federici Canova F, Ranawat Y S, Gao D Z, Rinke P, Foster A S 2020 *Comput. Phys. Commun.* **247** 106949
- [220] Liu J, Luo W, Wang L, Zhang J, Fu X Z, Luo J L 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2110748
- [221] Huo H, Rupp M 2022 *Mach. Learn. Sci. Technol.* **3** 045017
- [222] Isayev O, Oses C, Toher C, Gossett E, Curtarolo S, Tropsha A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15679
- [223] Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 143001
- [224] Ren Z, Tian S I P, Noh J, Oviedo F, Xing G, Li J, Liang Q, Zhu R, Aberle A G, Sun S, Wang X, Liu Y, Li Q, Jayavelu S, Hippalgaonkar K, Jung Y, Buonassisi T 2022 *Matter* **5** 314
- [225] Xie T, Fu X, Ganea O E, Barzilay R, Jaakkola T 2022 arXiv: 2110.06197 [cond-mat]
- [226] Xie T, Grossman J C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 145301
- [227] Wang Q, Zhang L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5359
- [228] Schütt K T, Saucedo H E, Kindermans P J, Tkatchenko A, Müller K R 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241722
- [229] Yu H, Zhong Y, Hong L, Xu C, Ren W, Gong X, Xiang H 2023 arXiv: 2203.02853 [cond-mat]
- [230] Weiler M, Geiger M, Welling M, Boomsma W, Cohen T 2018 arXiv: 1807.02547 [cs, stat]
- [231] Batzner S, Musaelian A, Sun L, Geiger M, Mailoa J P, Kornbluth M, Molinari N, Smidt T E, Kozinsky B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2453
- [232] Musaelian A, Batzner S, Johansson A, Sun L, Owen C J, Kornbluth M, Kozinsky B 2023 *Nat. Commun.* **14** 579
- [233] Kondor R 2018 arXiv: 1803.01588 [cs]
- [234] Thomas N, Smidt T, Kearnes S, Yang L, Li L, Kohlhoff K, Riley P 2018 arXiv: 1802.08219 [cs]
- [235] Yu H Y, Zhong Y, Ji J Y, Gong X G, Xiang H J 2022 arXiv: 2211.11403 [cond-mat]
- [236] Ma L Y, Wu J, Zhu T Y, Huang Y W, Lu Q Y, Liu S 2023 arXiv: 2305.02952 [cond-mat]
- [237] Zhang L F, Chen M H, Wu X F, Wang H, Weinan E, Car R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 041121
- [238] Marques M A L, Gross E K U 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 427
- [239] Botti S, Schindlmayr A, Sole R D, Reining L 2007 *Rep. Prog. Phys.* **70** 357
- [240] Romaniello P, De Boeij P L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155108



The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field\***Lü Cheng-Ye<sup>1)</sup> Chen Ying-Wei<sup>1)2)</sup> Xie Mu-Ting<sup>1)</sup> Li Xue-Yang<sup>1)2)</sup>  
Yu Hong-Yu<sup>1)2)</sup> Zhong Yang<sup>1)2)</sup> Xiang Hong-Jun<sup>1)2)3)†</sup>1) (*Key Laboratory of Computational Physical Sciences (Ministry of Education), Institute of Computational Physical Sciences, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)2) (*Shanghai Qi Zhi Institute, Shanghai 200030, China*)3) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China*)

(Received 11 August 2023; revised manuscript received 4 September 2023)

**Abstract**

The influence of electromagnetic field on material characteristics remains a pivotal concern in scientific researches. Nonetheless, in the realm of computational condensed matter physics, the extension of traditional density functional theory to scenarios inclusive of external electromagnetic fields poses considerable challenges. These issues largely stem from the disruption of translational symmetry by external fields inherent in periodic systems, rendering Bloch's theorem inoperative. Consequently, the using the first-principles method to calculate material properties in the presence of external fields becomes an intricate task, especially in circumstances where the external field cannot be approximated as a minor perturbation. Over the past two decades, a significant number of scholars within the field of computational condensed matter physics have dedicated their efforts to the formulation and refinement of first-principles computational method adopted in handling periodic systems subjected to finite external fields. This work attempts to systematically summarize these theoretical methods and their applications in the broad spectrum, including but not limited to ferroelectric, piezoelectric, ferromagnetic, and multiferroic domains. In the first part of this paper, we provide a succinct exposition of modern theory of polarization and delineate the process of constructing two computation methods in finite electric fields predicated by this theory in conjunction with density functional theory. The succeeding segment focuses on the integration of external magnetic fields into density functional theory and examining the accompanying computational procedures alongside the challenges they present. In the third part, we firstly review the first-principles effective Hamiltonian method, which is widely used in the study of magnetic, ferroelectric and multiferroic systems, and its adaptability to the case involving external fields. Finally, we discuss the exciting developments of constructing effective Hamiltonian models by using machine learning neural network methods, and their extensions according to the external fields.

**Keywords:** first-principles calculation, electromagnetic field, effective Hamiltonian, machine learning**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 77.22.-d, 75.10.Hk**DOI:** [10.7498/aps.72.20231313](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313)

\* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2022YFA1402901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11825403, 11991061, 12188101), and the Major Project of the Basic and Applied Basic Research of Guangdong Province, China (Grant No. 2021B0301030005).

† Corresponding author. E-mail: [hxiang@fudan.edu.cn](mailto:hxiang@fudan.edu.cn)



## 外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法

吕程烨 陈英炜 谢牧廷 李雪阳 于宏宇 钟阳 向红军

## First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field

Lü Cheng-Ye Chen Ying-Wei Xie Mu-Ting Li Xue-Yang Yu Hong-Yu Zhong Yang Xiang Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237102 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231313

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 机器学习加速搜寻新型双钙钛矿氧化物光催化剂

Machine learning accelerated search for new double perovskite oxide photocatalysis

物理学报. 2022, 71(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220601>

#### 空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

#### 原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First-principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

#### 铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

#### 石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

#### 用单发电子束探测激光等离子体内电磁场演化实验研究

A single long electron bunch detect electromagnetic field evolution in laser plasma

物理学报. 2022, 71(1): 012901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211374>