

# Basic Theory Discussion of LDA + eDMFT: A New Algorithm for Structural Optimization of Correlated Materials

Lijun Meng, Jun Yu, Haiyan Peng\*

School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan Hunan  
Email: [ljmeng@xtu.edu.cn](mailto:ljmeng@xtu.edu.cn), [\\*haiyanphy@qq.com](mailto:*haiyanphy@qq.com)

Received: Feb. 6<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 27<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Theoretical prediction of crystal structure is one of the most fundamental challenges in condensed matter physics and materials science. At present, the first-principles crystal structure prediction based on density functional theory (DFT) for weakly correlated materials has become accurate enough to be compared with experimental results, and DFT + DMFT method combined with kinetic mean field theory (DMFT) makes it possible to predict the electronic properties of related materials for a given crystal structure. However, the current LDA + DMFT method is unable to optimize the structure of the associated electronic materials due to its semi-local approximation of the exchange correlation function. It has been demonstrated that the prediction of the structure of Mott insulation materials and associated metals often fails. Therefore, it is necessary to develop new efficient algorithms for crystal structure prediction of these materials. This paper mainly introduces the principle and application of DFT-eDMFT, a new algorithm for crystal structure optimization of related electronic materials under the unified Luttinger-Ward functional framework.

## Keywords

Computational Physics, LDA + eDMFT Method, Correlated Materials, Structure Optimization

---

# 关联材料结构优化新算法—LDA + eDMFT方法的基本理论探讨

孟利军, 余俊, 彭海艳\*

湘潭大学物理与光电工程学院, 湖南 湘潭  
Email: [ljmeng@xtu.edu.cn](mailto:ljmeng@xtu.edu.cn), [\\*haiyanphy@qq.com](mailto:*haiyanphy@qq.com)

---

\*通讯作者。

收稿日期：2019年2月6日；录用日期：2019年2月20日；发布日期：2019年2月27日

## 摘要

理论上对晶体结构进行预测是凝聚态物理和材料科学中最基本的挑战之一。目前对弱关联材料的基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理晶体结构预测已经变得足够准确,可以和实验结果进行比较,并且结合动力学平均场理论(DMFT)的DFT + DMFT方法使得对给定晶体结构的关联材料电子性质的预测成为可能。然而目前的LDA + DMFT方法,由于它的交换关联函数的半局部近似,使得它无法对关联电子材料的结构进行优化,如对莫特绝缘材料和关联金属的结构预测往往失败。因此,对这些材料的晶体结构预测必须发展新的有效算法。本文主要介绍目前国际上在统一的Luttinger-Ward泛函框架下可以对关联电子材料进行晶体结构优化的新算法—DFT-eDMFT方法的主要原理及基本应用。

## 关键词

计算物理学, LDA + eDMFT方法, 关联材料, 结构优化

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 传统 LDA + DMFT 方法遇到的困难

从理论上预测晶体结构是凝聚态物理和材料科学中最基本的挑战之一,但是直到 90 年代对弱关联材料的第一性原理晶体结构预测才变得越来越精确。最近十多年,第一性原理晶体结构预测能力上的巨大进步,主要归功于固体材料复杂的总能表面中有效最小化算法的实现和密度函数理论(DFT)计算的高效实现。然而,由于密度泛函理论中采用的半局部近似方法,如局部密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA),无法准确预测许多关联电子材料的结构和基态性质,如莫特绝缘材料和关联金属等。研究表明,对这些关联电子材料的晶体结构和电子基态性质的预测由于 DFT 泛函不准确而跟实验结果有很大的偏差。然而,众所周知,DFT 计算即使在获得完全错误的体系电子性质的情况下,也可以获得非常准确的体系总能量,譬如高温铜氧化物超导体中总能的计算。这是因为 DFT 的总能泛函是静态的,即总能对于电荷密度的一阶导数为零。因此,低能价电子密度的变化不会对总能造成很大的影响。尽管如此,LDA 和 GGA 在预测很多关联材料的晶体结构时是错误的,譬如铈 Ce, 钚 Pu 和过渡金属氧化物(如 FeO)等。当然,在另外一些关联材料中,当它们不是很接近局域态和巡游态的边界时,对 DFT 的扩展,如 LDA + U 和杂化泛函等在描述结构方面还是相当成功的,但这两种方法在体系接近局域 - 去局域转变点时都存在根本的困难从而使计算结果与实验结果不符,譬如对于铁基超导材料中氮族元素离铁原子平面的高度被 DFT 低估了 0.15 Å。

为了超越 DFT 的半局域近似去解释材料中关联效应,人们发展了许多成熟的多体理论方法。其中最为成功的方法之一是密度泛函理论(DFT)与动力学平均场理论(DMFT)相结合的方法——DFT + DMFT 方法[1] [2] [3]。在 DMFT 方法中也是基于关联的局域性,但仅仅对一个给定原子的关联局域性进行计算,它比 DFT 半局域近似方法中对三维空间一个给定点的局域性限制条件要宽松得多。LDA + DMFT 方法对许多关联材料的计算获得了很大的成功,譬如 SrVO<sub>3</sub> 等。但它目前的应用主要是计算关联材料的电子结构性质,而对材料的结构优化没有很好的考虑进去。其原因主要是当前的 LDA + DMFT 方法的实现框架

不是基于泛函的方法：它的实现首先是构建一个低能有效模型，然后采用 DMFT 自洽方法求解 Hubbard 类型的理论模型，这样就丧失了体系静态特性，从而导致总能精度的降低。总能的一阶导数将导致更大的误差，从而对原子受力不能进行准确的计算，最终导致对体系结构优化的失败。

## 2. 新的 DFT + DMFT 方法中对结构优化的实现

当前，在 DFT + DMFT 方法中，已经有两种计算力及结构优化的方法。其一来自 Savrasov 和 Kotliar 的工作[4]。在他们的理论中只考虑了 DFT + DMFT 泛函对原子位移的二阶导数，从而获得声子谱，进一步得到原子受力。此外，他们采用 Hubbard-I 杂质求解方法，忽略了在原子发生位移时 DMFT 自能的改变，这个改变实际上对原子受力有重要影响。其二来自 Leonov 等人的工作[5]。他们也提出了在 DFT + DMFT 中原子受力的计算方法，然而他们的计算不是基于静态泛函，而基于非静态泛函的 DMFT 总能导数在目前的计算条件下是难以精确计算的，对原子受力的计算也是不准确的，因此很难对体系进行准确的结构优化。因此对实际材料的结构优化中需要采取其他的方法。

最近几年，K. Haule 等人通过将 DFT 和 DMFT 在统一的 Luttinger-Ward 泛函框架内进行考虑，开发了新的计算算法，即 DFT + eDMFT 方法，这一新的算法成功实现了对实际材料结构优化的高精度计算[6]-[11]。新的算法通过与连续时间量子蒙特卡罗(CTQMC)方法结合，使得原子受力可以收敛到比自由能本身更高的精度。这主要因为 CTQMC 方法中固有的统计噪声在计算原子受力时抵消非常准确，而在传统的 QMC 中是不可能准确地取样自由能泛函的相互作用部分(Baym-Kadanoff 泛函 $\Phi[G]$ )。

## 3. DFT + eDMFT 方法对原子受力的计算

晶体中作用在一个原子上的力定义为当一个原子或离子产生一个小的位移时，总自由能改变的负值。赫尔曼-费曼(Hellmann-Feynman)定理表明，这个力等于作用在原子核上的静电力，即 HF 力。但是由于实际计算中数值的离散化，以原子为中心的基矢或在原子为中心的投影方法中，作用在原子上的力还有一个附加的贡献，这个附加项通常被称为 Pulay 力。Pulay 力包含来自于基函数导数的项，但不包含总能泛函关于格林函数或电荷密度的二阶导数。

静态泛函在电荷密度(格林函数)存在非常小的改变下，其值是不变的。实际上，如果泛函是精确的，我们可以在固定电荷密度的情况下考虑离子一个非常小的位移从而来计算其受力。此时，总自由能泛函  $\Gamma[G]$  的导数可以分为两项

$$\frac{\partial \Gamma[G]}{\partial \mathbf{R}_\mu} = \left( \frac{\partial \Gamma[G]}{\partial \mathbf{R}_\mu} \right)_G + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta G(\mathbf{r}\mathbf{r}')}{\delta \mathbf{R}_\mu} \left( \frac{\partial \Gamma[G]}{\delta G(\mathbf{r}\mathbf{r}')} \right)_{R_\mu} \quad (1)$$

第一项是在固定格林函数的情况下求自由能泛函对位移的导数，得到的力即 HF 力，第二项是在固定粒子位置的情况下，求自由能泛函对格林函数的偏导数。在动力学平均场理论中，自由能泛函最好采用 Luttinger-Ward (LW) 泛函  $\Gamma[G]$

$$\Gamma[G] = Tr \ln(-G) - Tr \left( (G_0^{-1} - G^{-1})G \right) + \Phi[G] + E_{nuclei} \quad (2)$$

其中求迹计算包括空间自由度、自旋和松原频率。在固定离子位置时，LW 泛函  $\Gamma[G]$  对格林函数一阶导数  $(\partial \Gamma[G] / \partial G)_{R_\mu}$  等于  $G^{-1} - G_0^{-1} + \delta \Phi[G] / \delta G$ ，由于 Dyson 方程此项变为零。因此离子受力依赖于其位置的项仅包含在  $G_0$  和  $E_{nuclei}$  中

$$\frac{\partial \Gamma[G]}{\partial \mathbf{R}_\mu} = -Tr \ln \left( G \frac{\partial G_0^{-1}}{\partial \mathbf{R}_\mu} \right) + \frac{\partial E_{nuclei}}{\partial \mathbf{R}_\mu} = Tr \left( \rho \frac{\partial V_{nuclei}}{\partial \mathbf{R}_\mu} \right) + \frac{\partial E_{nuclei}}{\partial \mathbf{R}_\mu} \quad (3)$$

$$G_0^{-1} = i\omega_n + \mu - T - V_{nuclei}$$

其中  $T$  和  $V_{nuclei}$  分别是动能算符和核势能算符。由于  $V_{nuclei}$  是不依赖于频率的，在第一项中，我们用电荷密度代替格林函数对松原函数进行频率部分求迹

$$Tr(G\delta V_{nuclei}) = Tr\left(\delta V_{nuclei} \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G(i\omega_n)\right) = Tr(\rho V_{nuclei})$$

最终得到 HF 力

$$\mathbf{F}^{HF} = -Tr\left(\rho \frac{\partial V_{nuclei}}{\partial \mathbf{R}_\mu}\right) - \frac{\partial E_{nuclei}}{\mathbf{R}_\mu} \quad (4)$$

精确的 Baym-Kadanoff 泛函是所有骨架费曼图的求和，对实际的固体材料是不可能精确获得的。在 DFT + eDMFT 方法中，相互作用泛函  $\Phi$  取下列近似

$$\Phi[G] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \sum_{R_\mu} \Phi^{DMFT}[G_{loc}^\mu] - \Phi^{DC}[\rho_{loc}^\mu] \quad (5)$$

第一项和第二项给出了通常的 DFT 方程。第三项是对所有费曼图的求和，其中每一项局域在给离子位置  $\mathbf{R}_\mu$  处，它的形式和相互作用的精确泛函形式相同，只是其中的格林函数  $G$  用局域格林函数  $G_{loc}$  代替。局域格林函数  $G_{loc}$  利用量子蒙特卡罗方法通过安德森杂质模型获得 ( $G_{loc} = G_{imp}$ )。最后一项是在 DFT 和 DMFT 中重复考虑的弱相互作用部分，即双重统计部分，此项目前已经可以精确获得[7]。将此泛函代入自由能表达式，在选择适当的基矢后，利用自由能泛函的静态稳定特性，得到稳定点的格林函数  $G$ ，再将  $G$  代回自由能泛函  $\Lambda(G)$ ，得到体系在基矢下系统的自由能  $F$

$$\begin{aligned} F = & -Tr \ln(-i\omega_n - \mu + \varepsilon_{k\omega_n}) - Tr((V_H + V_{xc})\rho) \\ & + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{nuclei} - Tr((\Sigma - V_{DC})\langle\phi|G|\phi\rangle) \\ & + \sum_{R_\mu} \Phi^{DMFT}[G_{loc}^\mu] - \Phi^{DC}[\rho_{loc}^\mu] + \mu N \end{aligned} \quad (6)$$

为了得到原子的受力，我们需要考虑自由能  $F$  有一个小的变化

$$\begin{aligned} \delta F = & Tr\left(\frac{\delta\varepsilon_{k\omega_n} - \delta\mu}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_{k\omega_n}}\right) - Tr(\rho(\delta V_H + \delta V_{xc})) \\ & - Tr(G_{loc}(\delta\Sigma - \delta V_{DC})) + \delta E_{nuclei} + N\delta\mu \end{aligned} \quad (7)$$

考虑到 HF 力(即方程(4))得到

$$\begin{aligned} \delta F = & Tr \ln\left(\frac{\delta\varepsilon_{k\omega_n}}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_{k\omega_n}}\right) - Tr(\rho\delta V_{KS}) \\ & - Tr(G_{loc}(\delta\Sigma - \delta V_{DC})) + \sum_{\mu} \mathbf{F}_\mu^{HF} \delta \mathbf{R}_\mu \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{nuclei}$ 。此即晶体中离子所受合力，可以将其写为如下形式

$$\delta F = -\sum_{\mu} (\mathbf{F}_\mu^{HF} + \mathbf{F}_\mu^{Pulay}) \delta \mathbf{R}_\mu \quad (9)$$

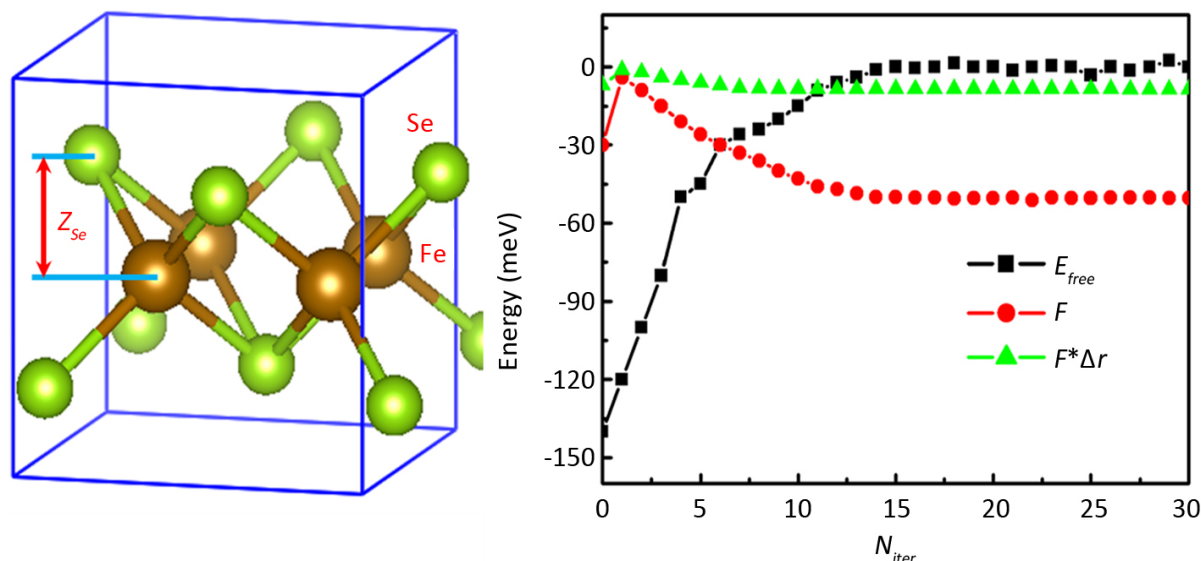
从而得到一个原子上的 Pulay 力

$$\mathbf{F}_\mu^{Pulay} = -Tr\left(\frac{1}{i\omega_n + \mu - \varepsilon_{k\omega_n}} \frac{\varepsilon_{k\omega_n}}{d\mathbf{R}_\mu}\right) + Tr\left(\rho \frac{\delta V_{KS}}{\delta \mathbf{R}_\mu}\right) + Tr\left(G_{loc} \frac{\delta\Sigma - \delta V_{DC}}{\delta \mathbf{R}_\mu}\right) \quad (10)$$

方程(9)是在 DFT + eDMFT 方法中计算力的一般表达式，它是与基矢选择无关的，在具体实现时，我们需要选择适当的基矢进行计算。目前 K. Haule 等开发的软件包也可以在网上免费下载和使用[12]，其 DFT 部分采用基于全电子势的 Wien2K 软件包，新的 DFT + eDMFT 方法已经成功实现了对具体材料的计算，并得到了一些可以与实验可以比拟的结果。

#### 4. DFT + eDMFT 方法的应用实例

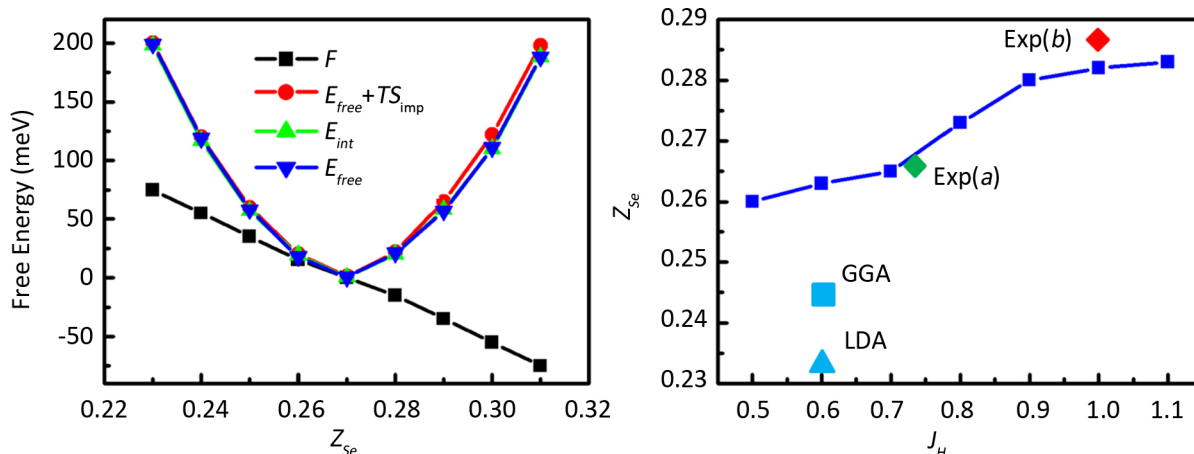
下面以铁基超导材料 FeSe 为例来对其进行结构优化。块体 FeSe 空间群为 P4/nmm，其单胞包含 4 个原子：两个 Fe 原子和两个 Se 原子，Fe 原子处于一个平面，而 Se 原子交错处于 Fe 原子平面上下，如图 1 左图所示。图中将 Se 原子离 Fe 原子平面的距离设为  $Z_{Se}$ (采用约化坐标)。在 FeSe 体系中，Se 原子的高度  $Z_{Se}$  将严重的影响体系的电子性质。 $Z_{Se}$  越大，Se 原子和 Fe 原子之间的杂化越小，从而使 Fe 原子的局域关联越强，从而影响费米能级附近  $d$  电子能带，并进而影响其超导电性。通过 DFT + eDMFT 方法我们可以得到优化的  $Z_{Se}$  值，结果如图 1 所示。从图 1 右可以看到，随着 DMFT 自洽循环次数的增加，Se 原子受力和自由能最终都收敛达到一个稳定值。从图中我们还可以看到力的统计噪音要比自由能更小，因而 Se 原子受力达到一个更高的精度。此外，我们还计算了 Se 处于不同高度时的受力情况，计算结果如图 2 左所示。从图中可以看到 Se 原子受力随高度  $Z_{Se}$  近似成线性关系，原子受力为零的平衡位置大概在  $Z_{Se} = 0.27$  的位置。通过对原子受力进行积分得到的自由能数据，其统计误差要比通过自由能公式计算的统计误差更小。根据实验结果，FeSe 中洪特耦合参数  $J_H$  约为 0.75eV，而  $Z_{Se} \sim 0.27$ 。由于洪特耦合参数  $J_H$  强烈的影响局域磁矩的涨落，并进一步影响电子的关联强度，从而影响 FeSe 体系的超导电性。因此，计算 Se 原子稳定位置  $Z_{Se}$  与洪特耦合参数  $J_H$  的变化关系，具有非常重要的意义。通过新方法计算的  $Z_{Se}$  与  $J_H$  关系的结果如图 2 右图所示。从图中可以看到，LDA 和 GGA 计算给出的  $Z_{Se}$  约为 0.23 到 0.24，其结果明显的比实验结果低。而在新方法中，Se 原子的稳定平衡位置处于 0.26~0.29 之间，明显的更接近实验结果[10]。



**Figure 1.** Left panel: Atomic structure of bulk FeSe.  $Z_{Se}$  represents the height of Se atoms from the Fe plane; Right panel: force  $F$  on Se (red line), free energy  $E_{free}$  (black line), and force times displacement  $F*\Delta r$  (green line) as a function of iterations  $N_{iter}$  of DMFT. We set  $Z_{Se}=0.25$  in our calculations

**图 1.** 左图: FeSe 晶体的原子结构图, Se 原子离 Fe 原子平面的高度为  $Z_{Se}$ ; 右图: Se 原子受力  $F$ (红线), 自由能  $E_{free}$ (黑线), 受力与位移乘积  $F*\Delta r$ (绿线)随 DMFT 循环次数  $N_{iter}$  的变化关系, 其中  $Z_{Se}=0.25$





**Figure 2.** Left panel: force  $F$  on Se (black line), free energy  $E_{free}$  (blue line), free energy at finite temperature  $E_{free} + TS_{imp}$  (red line), and integrated force (green line) as a function of  $Z_{Se}$ . Right panel: the  $Z_{Se}$  as a function of Hund coupling  $J_H$ .  
**图 2.** 左图: Se 原子受力  $F$  (黑色), 自由能  $E_{free}$  (蓝色), 有限温度自由能  $E_{free} + TS_{imp}$  (红色) 与原子受力的积分 (绿色) 随  $Z_{Se}$  的变化关系; 右图: 优化的  $Z_{Se}$  随洪特耦合参数  $J_H$  的变化关系

## 5. 结论

在本文中, 我们介绍了一种在关联材料体系中实现结构优化的新算法, 即 DFT-eDMFT 方法。新的算法最重要的特征是能够在 Luttinger-Ward 泛函的统一框架内实现 DFT 和 DMFT 的计算, 并获得实际材料体系中离子受力, 从而对体系结构进行优化。新算法把实空间 DMFT 费曼图直接嵌入到 DFT 的实空间泛函中, 由此产生的总能泛函是静态稳定的, 这种特性导致当一般的 Dyson 方程得到满足时, 泛函  $\delta\Gamma[G]$  的变分为零。新的方法应用到实际的铁基超导材料 FeSe 中, 通过结构优化获得的晶格常数要比 LDA 和 GGA 方法得到的结果更接近实验结果。新的方法实现了对一个单胞中所有离子受力的计算, 从而实现了对关联电子材料结构的预测, 这对于在有限温度下具有复杂相图的关联材料的电子结构计算具有很大的应用潜力。新的方法丰富了计算物理的内容, 拓展了计算物理方法在关联材料体系中的应用范围, 具有理论和实际的双重意义。

## 基金项目

《计算物理及其应用》国家精品资源共享课, 计算物理国家教学团队, 湘潭大学第八批教学改革研究项目: 基于国家精品资源共享课建设视角的理工科专业创新型人才培养模式研究。

## 参考文献

- [1] Georges, A. (2004) Strongly Correlated Electron Materials: Dynamical Mean-Field Theory and Electronic Structure. *Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VIII* (2004) 3, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, **715**, 71 p.
- [2] Kotliar, G. and Vollhardt, D. (2004) Strongly Correlated Materials: Insights from Dynamics Mean Field Theory. *Physics Today*, **57**, No. 3.
- [3] Kotliar, G., Savrasov, S.Y., Haule, K., *et al.* (2006) Electronic Structure Calculations with Dynamical Mean-Field Theory. *Reviews of Modern Physics*, **78**, 865.
- [4] Savrasov, S.Y. and Kotliar, G. (2003) Linear Response Calculations of Lattice Dynamics in Strongly Correlated Systems. *Physical Review Letters*, **90**, Article ID: 056401.
- [5] Leonov, I., Anisimov, V.I. and Vollhardt, D. (2014) First-Principles Calculation of Atomic Forces and Structural Distortions in Strongly Correlated Materials. *Physical Review Letters*, **112**, Article ID: 146401.
- [6] Haule, K., Yee, C.-H. and Kim, K. (2010) Dynamical Mean-Field Theory within the Full-Potential Methods. *Physical*

*Review B*, **81**, Article ID: 195107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195107>

- [7] Haule, K. (2015) Exact Double-Counting in Combining the Dynamical Mean Field Theory and the Density Functional Theory. *Physical Review Letters*, **115**, Article ID: 196403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.196403>
- [8] Haule, K. (2007) Quantum Monte Carlo Impurity Solver for Cluster DMFT and Electronic Structure Calculations. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 155113.
- [9] Free Energy from Stationary Implementation of the DFT + DMFT Functional. Haule, K. and Biroli, T. (2015) *Physical Review Letters*, **115**, Article ID: 256402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.256402>
- [10] Haule, K. and Pascut, G.L. (2016) Forces for Structural Optimizations in Correlated Materials within DFT + Embedded DMFT Functional Approach. *Physical Review B*, **94**, Article ID: 195146. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195146>
- [11] Haule, K. (2018) Structural Predictions for Correlated Electron Materials Using the Functional Dynamical Mean Field Theory Approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, **87**, Article ID: 041005. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.041005>
- [12] <http://hauleweb.rutgers.edu/tutorials/index.html>

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3512, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [cmp@hanspub.org](mailto:cmp@hanspub.org)