



电子结构与物性计算前沿与展望

向红军^{1*}, 万贤纲²

1. 复旦大学物理学系, 上海 200438;

2. 南京大学物理学院, 南京 210093

*联系人, E-mail: hxiang@fudan.edu.cn

收稿日期: 2024-02-07; 接受日期: 2024-03-04; 网络出版日期: 2024-03-14

摘要 凝聚态体系指的是由大量粒子组成并且粒子间有很强相互作用的系统. 常见的凝聚态物质包括固体和液体, 其物理性质的理解对于解释实验现象和设计新凝聚态材料具有重要意义. 从电子结构计算出发, 人们可以理解和预测凝聚态物质的原子结构、电学性质、热学性质、磁学性质、光学性质等重要特性. 本文将介绍电子结构与物性计算研究方向在超导电性、拓扑物态、铁电性、强关联磁性体系、输运性质、光学性质等方面的研究进展, 并展望电子结构与物性计算的两个新兴方向: 强场与物质相互作用的计算和模拟、人工智能方法的应用.

关键词 计算物理, 电子结构, 物理性质

PACS: 71.20.-b, 71.15.-m, 74.70.-b

1 引言

电子结构与物性计算一直是凝聚态物理研究的前沿方向, 随着计算方法和计算机技术的发展, 其在物质科学的发展中起着越来越重要的作用. 特别是, 基于密度泛函理论^[1,2]的相关计算, 在理解物质微观本质、探讨其基态性质和设计新型功能材料等方面取得了许多成就, 它不仅能为基本理论的研究和发展提供巨大的支持, 同时能为各种实验提供分析和指引, 模拟实验中不易达到的极端条件等.

2 电子结构与物性计算重要进展

近年来, 电子结构与物性计算在各种物性预测、

材料预测、机理研究等方面取得了重要进展. 由于篇幅限制, 下面仅介绍电子结构与物性计算在超导电性、拓扑物态、铁电性、强关联磁性体系、输运性质、光学性质等方向的研究进展, 具体包括如下几方面.

(1) 超导电性: 室温超导是物理学界长期以来的难题和梦想. 吉林大学超硬材料国家重点实验室的研究人员^[3]于2012年发表的一项理论研究工作首次在高压下提出了一个全氢原子化的氢笼合物结构的富氢化合物 CaH_6 , 并预言其超导转变温度(T_c)高达235 K. 2014年, 该实验室的研究人员通过理论计算预测: H_2S 在160 GPa下, 超导临界温度为80 K^[4]; H_2S 与 H_2 复合合成的 H_3S 结构在200 GPa下, 超导临界温度在191–204 K之间^[5]. 2015年实验证实 H_3S 在高压的超导转变温度超

引用格式: 向红军, 万贤纲. 电子结构与物性计算前沿与展望. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 247105

Xiang H J, Wan X G. Frontiers and perspectives of electronic structure and physical property calculations (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 247105, doi: [10.1360/SSPMA-2024-0053](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0053)

过 200 K^[6]. 2017 年, 该实验室的研究人员^[7]明确预言 LaH₁₀ 等四种材料是 T_c 接近室温的高温超导体. 受这些理论工作的启发, 美国、德国等国家多个实验室的研究人员^[8,9]合成了理论所预言的 LaH₁₀, 并发现 LaH₁₀ 的 260 K 超导温度创造了新纪录, 为在氢笼合物结构的富氢化合物中获得室温超导体点燃了新希望.

(2) 拓扑物态: 拓扑材料具有特殊的电子结构和拓扑性质, 表现出稳定性、高迁移率和奇异的电子输运特性, 具有潜在的应用价值, 是当前研究的热点领域. 2009 年, 中国科学院物理研究所的研究人员及其合作者^[10]成功预言了三维强拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 家族, 在国际上引发了拓扑绝缘体实验和理论研究的热潮. 2010 年, 中国科学院物理研究所的研究人员^[11]又预言了拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 等在掺杂过渡金属元素 (Cr 和 Fe) 时会形成具有量子反常霍尔效应的陈绝缘体. 2013 年, 清华大学物理系的研究人员及其合作者^[12]在此类材料中首次观测到了量子反常霍尔效应. 多年来, 人们一直在寻找德国物理数学家 H. Weyl 预言的一类具有固定手性的零质量的新粒子——Weyl 费米子. 2011 年, 南京大学物理学院的研究人员及其合作者^[13]在计算烧绿石结构铋氧化物 A₂Ir₂O₇ (其中 A = Y 或稀土元素) 的电子结构时发现, 该体系的低能激发的能量-动量色散关系可以精确地满足 Weyl 方程, 他们还发现 Weyl 半金属有受拓扑保护的表面态——费米弧. 中国科学院物理研究所的研究人员^[14,15]预言 Na₃Bi 和 Cd₃As₂ 是三维狄拉克半金属, 随后很快得到了实验上的验证. 2015 年, 他们又计算预言了 TaAs 家族是外尔半金属, 具有外尔费米子准粒子激发^[16], 并很快被实验证实. 近期, 中国科学院物理研究所的研究人员、南京大学物理学院的研究人员及其合作者、普林斯顿大学的研究人员分别独立提出了高效判定拓扑性质的理论方法并实现了拓扑材料大规模搜索, 对无机材料体系数据库进行了筛选, 预言了上千种拓扑材料^[17-19]. 这些工作展示了理论计算在拓扑新材料发现方面的重要作用.

(3) 铁电性: 铁电材料是指在一定温度范围内具有自发极化且极化方向能被外加电场改变的材料, 具有广阔的应用前景. 电子极化是铁电材料的重要物理量之一. 和有限体系不同, 根据偶极矩的传统计算方法得到的晶体的电子极化依赖于原胞位置和形状的选择. 1993 年, Rutgers 大学的研究人员^[20]提出了利用 Berry 相计算电子极化的方法, 从而建立了现代极化理论.

根据该理论, 晶体的电子极化不是一个值, 而是一个多值矢量. 实验上测量的实际上是两个铁电态之间的极化差, 这在转变路径给定的情况下是确定的.

近期, 在理论计算的支撑下, 新型铁电性研究取得了突破. 比如, 华中科技大学物理学院的研究人员^[21]通过第一性原理计算发现不少二维材料 (如 h-BN) 双层中上下两层并不对等, 造成净层间垂直电荷转移, 而层间滑移使该垂直铁电极化得以翻转, 从而提出了滑移铁电性的概念, 随后得到了实验证实. 复旦大学物理系的研究人员^[22]利用群论方法建立了利用二维材料堆叠得到铁电性的一般性理论, 并结合第一性原理模拟发现堆叠可以将铁电性引入到中心对称的典型二维铁磁材料 CrI₃ 中, 从而实现多铁性. 根据诺伊曼定理 (晶体的性质由晶体的点群决定), 传统认为铁电材料的点群一定属于极性点群. 复旦大学物理系的研究人员^[23]提出了一类新型的铁电性, 称为分数量子铁电, 其极化源于特定的分数位移, 并且其对应的点群可以属于非极性点群, 从而突破了传统铁电体概念的局限. 进一步, 他们利用分数量子铁电概念解释了实验已观察到的单层 α -In₂Se₃ 中令人费解的面内铁电性, 并预测了具有非极性点群对称性的 Zinc-Blende 结构 AgBr 的铁电现象.

(4) 强关联磁性体系: 电子关联效应会导致高温及非常规超导性、反常的磁性、金属绝缘体相变、庞磁阻、巨热电、重费米子等大量丰富的量子效应和现象. 由于 f 电子复杂的多组态特征和很强的相对论效应, 含 f 价电子的强关联体系的第一性原理计算一直面临很大的挑战. 美国 Rutgers 大学研究人员^[24]利用密度泛函理论和动力学平均场相结合的方法计算了钷的声子谱, 对面心立方相的预测谱与弹性极限下的实验结果吻合, 并解释了该材料异常大的剪切各向异性; 计算得到的体心立方相的声子谱在零温下显示出虚频, 表明该相具有很强的非谐性, 并且可以通过其声子熵在高温下稳定. 磁相互作用是研究磁性材料行为和性质的关键, 对于理解和控制磁性行为、开发新型磁性材料等具有重要意义. 德国 RWTH Aachen 大学的研究人员^[25]利用第一性原理方法研究了 MnGe 体系中的磁相互作用, 发现拓扑轨道矩之间以及与自旋之间的相互作用可能形成一类新的磁相互作用, 即自旋轨道耦合诱导的高阶拓扑手性相互作用, 其可以主导 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 从而为实现具有三维磁化

纹理的新型手性磁性材料指明了方向.

(5) 输运性质: 电子和热输运性质是材料中热量和电子传输的行为和性质, 对于电子器件设计、能量转换、热管理等具有重要影响. 近期人们在利用第一性原理方法在电子输运计算方面取得了进展. 比如, 加拿大McGill大学的研究人员及其合作者发展的基于第一性原理计算的非平衡态格林函数方法^[26]已经成为在原子尺度上模拟器件体系电子输运性质的标准工具, 它被用来寻找具有高电导率的DNA大分子^[27]; 牛津大学材料系的研究人员^[28]结合第一性原理计算和玻尔兹曼输运理论研究了纤锌矿结构GaN中电子和空穴的本征声子受限迁移率, 发现通过改变晶场分裂的符号, 将分裂的空穴态提升到轻重空穴态之上, 可以增加空穴迁移率. 在热导率的计算方面, 人们已发展了通用的热导计算方法和程序. 比如美国西北大学材料科学与工程系的研究人员通过结合高通量筛选方法和ShengBTE^[29]发现一些全Heusler化合物由于重贵金属的强非谐振动而表现出接近理论最小值的超低晶格热导率, 是可能的高性能热电材料^[30].

(6) 光学性质: 固体光学性质是指固体材料与光相互作用的特性, 包括折射率、吸收和透射、反射和散射、发光、折射率色散以及偏振性等. 近期, 人们在磁性材料、二维摩尔材料、铁电材料的光学性质计算方面取得了一些进展. 比如, 美国加州大学伯克利分校物理系的研究人员^[31]采用他们自己发展的第一原理GW和求解Bethe-Salpeter方程的方法计算了研究了典型二维铁磁绝缘体CrI₃的光学性质, 发现激子效应对光学和磁光响应中有关键影响, 并预言其磁光响应强烈依赖于频率和基底选择. 他们还利用该方法和实验合作发现了WSe₂/WS₂摩尔超晶格体系的层内电荷转移摩尔激子^[32]. 美国阿肯色大学物理系的研究人员和复旦大学物理系的研究人员^[33]合作首次发展了一个第一性原理方法准确计算材料的非线性电光响应, 并把该方法应用到典型的铁电氧化物材料Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)和BaTiO₃ (BTO)中, 发现PZT随电场的变化表现出线性的电光响应, 而BTO中却表现出强烈的非线性电光行为, 与实验结果相符.

3 电子结构与物性计算研究展望

电子结构和物性计算是一个快速发展的研究领

域, 展望未来, 以下两个重要方向值得关注.

(1) 强场与物质相互作用的计算和模拟: 随着实验条件的拓展和技术手段的进步, 研究物质在强场(如强电场、强磁场、高压、高温、激光)等极端条件下的行为具有重大的基础价值以及广阔的应用前景. 如果可以直接准确计算和模拟凝聚态物质在强场下的行为, 就有可能预言新的量子态和量子效应, 真正实现计算走向与实验并肩, 并且在一定程度上替代实验. 到目前为止, 大部分第一性原理计算工作都研究零外场(或弱外场, 如线性响应区域)下的平衡态(或近平衡态)的性质. 最近, 人们基于含时密度泛函理论和非绝热分子动力学方法在凝聚态体系非平衡、激发态研究方面取得了进展. 比如, 德国马普所的研究人员^[34]应用含时密度泛函理论对块材硅中高次谐波的产生进行了深入研究, 给出了周期性固体体系相对于原子分子体系在高次谐波产生上的特点, 并将其与能带结构联系起来. 中国科学院物理研究所的研究人员^[35]通过开展TDDFT模拟发现激光可以控制相干声子激发来加速极化子传输, 从而使得典型材料过氧化锂中的载流子迁移率提高数个数量级. 中国科学技术大学物理系的研究人员^[36]发展了实时GW+BSE非绝热分子动力学方法, 可用于研究激子动力学行为, 并基于该方法从第一性原理计算的角度给出了MoS₂中的谷激子动力学清晰完整的物理图像. 强场与凝聚态物质相互作用还有很多重要的问题有待研究. 比如, 研究强场对物质电子结构、输运性质、磁性性质^[37]、光学性质、超快动力学过程以及元激发的影响; 研究超高压和强磁场等多场环境对物理性质的独特影响, 探寻可能的新物态和新现象; 计算模拟使役条件下材料的性能乃至功能而不只是性质.

(2) 人工智能方法的应用: 2016年, AlphaGo引爆了史上最大的人工智能热潮. 近期OpenAI开发出了人工智能聊天机器人ChatGPT, 它的应用非常广泛, 包括在客户服务、创作辅助、程序编写、学习辅导以及娱乐等领域. 在计算凝聚态物理领域, 机器学习主要用于势函数构建、物理性质预测等方面. 比如, 基于第一性原理计算开展机器学习来训练原子间相互作用势函数^[38]是近年材料计算领域最重要的进展之一. 精确训练的势函数具有可以比拟第一性原理的精度, 但计算量显著降低, 其计算量仅与模拟原子数呈线性关系, 因此, 基于机器学习经验势可以用来高精度地模拟超

大规模的复杂材料体系. 近期, 已经有研究人员尝试建立适用于元素周期表所有元素的通用机器学习势函数^[39]. 基于图神经网络, 可以较准确地预测材料的标量^[40]和张量性质^[41]. 可以预期, 人工智能方法将在计算凝聚态物理研究中扮演越来越重要的角色. 比如, 利用机器学习方法预测电子结构及相关性质将是一个重要的方向. 在这个方面, 清华大学物理系的研究人员^[42]和复旦大学物理系的研究人员^[43]在利用机器学习方法预测电子哈密顿量方面已取得一些进展. 利用机器学习方法来预测和设计新型材料也是一个重要的研究方向. 通过建立材料结构和性质数据库, 训练模型、开展高通量搜索或逆向设计, 可以筛选或设计出具有特殊性质和功能材料候选者, 从而加速材料被发现的过程. 目前机器学习方法在计算凝聚态物理应用方面主要用于提升效率. 人们已经利用机器学习方法重新发现了许多已知的基本物理规律, 包括对称

性、守恒律、经典力学定律等. 我们期待有朝一日机器学习可以总结发现凝聚态体系中的新演生现象和新物理规律.

4 总结

通过理论模型和数值模拟可以计算材料的电子结构, 进而深入理解和预测材料的各种物理性质. 本文综述了电子结构与物性计算在凝聚态物质研究中的应用, 特别介绍了在超导电性、拓扑物态、铁电性、强关联磁性体系、输运性质、光学性质等方面的研究进展, 并展望了两个新兴方向: 强场与物质相互作用的计算和模拟、人工智能方法的应用. 进一步开展深入系统的电子结构与物性计算研究不仅将加深人们对凝聚态体系中结构、电荷、自旋和轨道自由度的相互耦合机理的认识, 而且将推动量子材料实际应用的步伐.

参考文献

- 1 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 2 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 3 Wang H, Tse J S, Tanaka K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 6463–6466
- 4 Li Y, Hao J, Liu H, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174712
- 5 Duan D, Liu Y, Tian F, et al. Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity. *Sci Rep*, 2014, 4: 6968
- 6 Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 2015, 525: 73–76
- 7 Peng F, Sun Y, Pickard C J, et al. Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: Possible route to room-temperature superconductivity. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 107001
- 8 Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 2019, 569: 528–531
- 9 Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 027001
- 10 Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 2009, 5: 438–442
- 11 Yu R, Zhang W, Zhang H J, et al. Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators. *Science*, 2010, 329: 61–64
- 12 Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 2013, 340: 167–170
- 13 Wan X, Turner A M, Vishwanath A, et al. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Phys Rev B*, 2011, 83: 205101
- 14 Wang Z, Sun Y, Chen X Q, et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). *Phys Rev B*, 2012, 85: 195320
- 15 Wang Z, Weng H, Wu Q, et al. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Phys Rev B*, 2013, 88: 125427
- 16 Weng H, Fang C, Fang Z, et al. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides. *Phys Rev X*, 2015, 5: 011029
- 17 Zhang T, Jiang Y, Song Z, et al. Catalogue of topological electronic materials. *Nature*, 2019, 566: 475–479
- 18 Tang F, Po H C, Vishwanath A, et al. Comprehensive search for topological materials using symmetry indicators. *Nature*, 2019, 566: 486–489

- 19 Vergniory M G, Elcoro L, Felser C, et al. A complete catalogue of high-quality topological materials. *Nature*, 2019, 566: 480–485
- 20 King-Smith R D, Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys Rev B*, 1993, 47: 1651–1654
- 21 Li L, Wu M. Binary compound bilayer and multilayer with vertical polarizations: Two-dimensional ferroelectrics, multiferroics, and nanogenerators. *ACS Nano*, 2017, 11: 6382–6388
- 22 Ji J, Yu G, Xu C, et al. General theory for bilayer stacking ferroelectricity. *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 146801
- 23 Ji J, Yu G, Xu C, et al. Fractional quantum ferroelectricity. *Nat Commun*, 2024, 15: 135
- 24 Dai X, Savrasov S Y, Kotliar G, et al. Calculated phonon spectra of plutonium at high temperatures. *Science*, 2003, 300: 953–955
- 25 Grytsiuk S, Hanke J P, Hoffmann M, et al. Topological-chiral magnetic interactions driven by emergent orbital magnetism. *Nat Commun*, 2020, 11: 511
- 26 Taylor J, Guo H, Wang J. *Ab initio* modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Phys Rev B*, 2001, 63: 245407
- 27 Endres R G, Cox D L, Singh R R P. *Colloquium*: The quest for high-conductance DNA. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 195–214
- 28 Poncé S, Jena D, Giustino F. Route to high hole mobility in GaN *via* reversal of crystal-field splitting. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 096602
- 29 Li W, Carrete J, A. Katcho N, et al. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. *Comput Phys Commun*, 2014, 185: 1747–1758
- 30 He J, Amsler M, Xia Y, et al. Ultralow thermal conductivity in full heusler semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 046602
- 31 Wu M, Li Z, Cao T, et al. Physical origin of giant excitonic and magneto-optical responses in two-dimensional ferromagnetic insulators. *Nat Commun*, 2019, 10: 2371
- 32 Naik M H, Regan E C, Zhang Z, et al. Intralayer charge-transfer moiré excitons in van der Waals superlattices. *Nature*, 2022, 609: 52–57
- 33 Jiang Z, Paillard C, Xiang H, et al. Linear *versus* nonlinear electro-optic effects in materials. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 017401
- 34 Tancogne-Dejean N, Mücke O D, Kärtner F X, et al. Impact of the electronic band structure in high-harmonic generation spectra of solids. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 087403
- 35 Wang H M, Liu X B, Hu S Q, et al. Giant acceleration of polaron transport by ultrafast laser-induced coherent phonons. *Sci Adv*, 2023, 9: eadg3833
- 36 Jiang X, Zheng Q, Lan Z, et al. Real-time *GW*-BSE investigations on spin-valley exciton dynamics in monolayer transition metal dichalcogenide. *Sci Adv*, 2021, 7: eabf3759
- 37 Chen J, Li Y, Yu H, et al. Light-induced magnetic phase transition in van der Waals antiferromagnets. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 277511
- 38 Behler J, Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 146401
- 39 Chen C, Ong S P. A universal graph deep learning interatomic potential for the periodic table. *Nat Comput Sci*, 2022, 2: 718–728
- 40 Xie T, Grossman J C. Crystal graph convolutional neural networks for an accurate and interpretable prediction of material properties. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 145301
- 41 Zhong Y, Yu H, Gong X, et al. A general tensor prediction framework based on graph neural networks. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 6339–6348
- 42 Li H, Wang Z, Zou N, et al. Deep-learning density functional theory Hamiltonian for efficient *ab initio* electronic-structure calculation. *Nat Comput Sci*, 2022, 2: 367–377
- 43 Zhong Y, Yu H, Su M, et al. Transferable equivariant graph neural networks for the Hamiltonians of molecules and solids. *npj Comput Mater*, 2023, 9: 182

Frontiers and perspectives of electronic structure and physical property calculations

XIANG HongJun^{1*} & WAN XianGang²

¹ *Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200438, China;*

² *School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

**Corresponding author (email: hxiang@fudan.edu.cn)*

Condensed matter systems refer to systems composed of a large number of particles that interact strongly with each other. Common examples of condensed matter include solids and liquids, and understanding their physical properties is crucial for explaining experimental phenomena and designing new condensed matter materials. Starting from electronic structure calculations, researchers can understand and predict important characteristics of condensed matter, such as atomic structure, electronic properties, thermal properties, magnetic properties, and optical properties. This article will introduce the research progress in the direction of electronic structure and property calculations in areas such as superconductivity, topological states, ferroelectricity, strongly correlated magnetic systems, transport properties, and optical properties. It will also provide an outlook on two emerging directions in electronic structure and property calculations: computational simulations of strong field-matter interactions, and the application of artificial intelligence methods.

computational physics, electronic structure, physical properties

PACS: 71.20.-b, 71.15.-m, 74.70.-b

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0053](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0053)