

文章编号:1673-9981(2009)04-0239-04

# 纳米材料第一性原理的模拟计算研究\*

罗春云, 柴跃生, 张敏刚

(太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘 要:**介绍了纳米材料模拟研究的现状、计算机模拟研究纳米材料的优越性及模拟研究所使用的第一性原理和基于第一性原理的几种主要方法及其运用,提出了第一性原理模拟研究纳米材料所存在的问题和建议。

**关键词:**模拟计算; 第一性原理; 纳米材料; 密度泛函理论

**中图分类号:** O4112.3

**文献标识码:** A

材料的计算机分析与模型化的进展,使材料科学从定性描述逐渐进入定量描述阶段。材料的模拟计算综合了凝聚态物理、材料物理学、理论化学、材料力学和工程力学、计算机算法等多个相关学科。由于纳米材料特殊的几何尺寸,其尺寸小到可与电子的德布洛意波长、超导相干波长,以及激子的波尔半径相比,电子只局限在一个非常小的体积空间内,输运受到限制,平均自由程缩短,因此局域性和相干性增强,这使得纳米材料具有许多特殊的不同于块体材料的光、热、电磁等物理性质,根据计算机模拟结果,可预测出人们所需要的高性能纳米材料的最有希望的实验制备方案,提高实验效率。因此,纳米材料的模拟研究既有其学术上的研究价值,又有现实的必要性。

## 1 纳米材料模拟研究的现状

目前,纳米材料科学的研究主要围绕两方面进行:一是微观结构和谱学特征以及它们与材料性能之间的关系,因而要求建立表征纳米材料的结构参数和物理参数。另一方面是改进现有的制备纳米材料的方法和工艺,开发新的纳米材料,以满足高新技术对特种材料的性能要求<sup>[1]</sup>。

利用电子计算机来模拟纳米材料的物理化学性质,深入理解纳米材料从微观到宏观多个尺度的各类现象与特征,通过理论研究来解释实验中遇到的问题和现象,并对纳米材料的结构和物性进行理论预言。通过对纳米材料的理论计算为实验提供理论依据从而达到设计高质量纳米材料的目的,这也使得纳米材料的科学研究从传统的“试错”变为基于原理的一门定量科学。目前,纳米材料结构与性能的计算机模拟研究已成为纳米科技领域中广泛关注的课题<sup>[2]</sup>,并且在纳米材料的微观结构、力学、热学、电磁学等性能的研究中取得了成功。

## 2 计算机模拟研究纳米材料的优越性

计算机模拟的确定性和可控性要比真正的实验室工作优越得多,它可对很宽范围内的量进行模拟计算,尤其是在原子层次上,模拟工作的优越性体现得最为明显。因为通常与单个原子相关的量用现有的实验室设备还几乎不能观察和测量,而计算机可以计算一些通过实验无法直接观测的量。同时计算机模拟也可实验指明一些预示性的结果,做一些实验难以开展的工作。例如,获得实验难以实现的极端条件下(如高温、高压)材料的结构与物性。因此,采用计算机模

收稿日期:2008-11-08

\* 基金项目:山西省自然科学基金(20041073)

作者简介:罗春云(1977-),女,湖北襄樊人,硕士研究生。

拟研究纳米材料可使我们对纳米材料的物理和化学行为有更深层次的理解,从而为纳米材料在实际中的应用提供更为广阔的空间。

### 3 纳米材料模拟研究的第一性原理 (First-Principles)

研究分子结构的方法有很多,包括量子化学、X射线晶体结构分析、电子能谱、分子光谱、磁共振谱、质谱、精密X射线晶体学方法、穆斯堡尔谱、旋光光谱与圆二色谱、外延X射线吸收精细结构谱、化学探测<sup>[3-7]</sup>、光致电离研究<sup>[8]</sup>、碰撞诱导解离实验、光电子谱<sup>[9]</sup>、飞行时间质谱<sup>[10]</sup>、Stern-Gerlach测量法<sup>[11]</sup>和计算机辅助分子设计等。对于纳米材料而言,由于其特殊的尺寸关系,研究这种尺寸的粒子时,若使用衍射技术探测显得太小,而用光谱技术探测又显得太大,所以确定它们的结构只能用间接的实验方法或理论计算<sup>[12-13]</sup>。由于微观结构材料的许多基本物理性质是由电子结构决定的,而要研究它们的电子结构,则须从原子尺度出发采用基于第一性原理的计算方法。

所谓第一性原理的计算,指的是从第一性原理(即量子理论)出发,针对实际材料体系和所研究的问题进行数值计算,在具体处理时做合理的近似。从物理上讲第一原理计算有着较完善的理论基础,在求解体系的薛定谔方程的过程中不涉及任何经验参数,所要输入的只是原子的核电荷数和一些模拟的环境参量。计算所求得的结果是体系薛定谔方程的本征值和本征函数(波函数),根据这两项计算结果,可从理论上推导出体系的所有特性。因此第一性原理的出发点便是求解多粒子系统的量子力学薛定谔方程。这一系统的非相对论形式的哈密顿量可写成:

$$\hat{H} = \sum_p -\frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{p \neq q} \frac{Z_p^2 e^2}{|R_p - R_q|} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,p} \frac{Ze^2}{|r_i - R_p|} \quad (1)$$

式(1)中包括了离子之间、电子之间和离子与电子之间的相互作用项,式(1)经 Born-Oppenheimer 绝热近似,可把离子的运动与电子的运动分开处理,得到电子系统的哈密顿量简化形式:

$$\hat{H} = \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2)$$

但实际上与(2)式对所对应的薛定谔方程仍很难求解。可通过哈特里-福克(Hartree-Fock)自洽场近似,将多电子的薛定谔方程简化为单电子的有效势方程。由于在该近似中包含了电子与电子的交换能,电子系统的真实总能量与哈特里-福克总能量的差值为关联能,交换能及关联能处理起来仍较为棘手。而基于第一原理的局域密度泛函理论和准粒子GW方法能较好地考虑交换能与关联能。第一性原理近年来的两个最成功的应用一是预报存在Si的高压金属相及其超导性;二是预报C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>超硬材料。

### 4 基于第一性原理的主要计算方法及应用

#### 4.1 密度泛函理论(Density functional theory)

密度泛函理论(DFT)是研究多粒子系统基态的重要方法,它不但建立了将多电子问题化为单电子方程的理论基础,还给出了如何计算单电子有效势的理论依据,并很好地考虑了交换能和关联能问题。在密度泛函理论下,电子密度分布函数 $\rho(r)$ 是决定该系统基态物理性质的基本变量。系统的能量泛函写为:

$$E[\rho^*(r)] = \int V(r)\rho^*(r) dr + T[\rho^*(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho^*(r)\rho^*(r')}{|r-r'|} dr dr' + \text{Exc}[\rho^*(r)] \quad (3)$$

$\text{Exc}[\rho^*(r)]$ 为交换-关联能,当 $\rho^*(r)$ 为基态的电子密度分布 $\rho(r)$ 时,能量泛函 $E[\rho^*(r)]$ 达到极小值,等于基态能量。将系统的电子密度分布写为

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)可得到 Kohn-Sham 方程式  $-\nabla^2 + V_b[\rho(r)] = E_i \Psi_i(r)$  式(5)中

$$V_b = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta \text{Exc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (6)$$

计算时采用局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)得到  $\text{Exc}[\rho]$  的具体形式。再对式(1)和式(2)进行自洽计算。密度泛函理论认为,固体的基态性质是由电子密度唯一确定的,采用 LDA 求解一组单粒子在有效势场中运动的方程从而得到系统的电子密度分布,再在此基础上计算固体的有关性质。密度泛函理论是研究纳米材料的强有力的工具。1993年熊家炯在局域密度泛函理论框架内对

团簇  $\text{Co}_n$  ( $4 \leq n \leq 9$ ) 的电子结构和磁性质进行选取系统研究, 结果发现, 团簇结构上的对称性对材料的性能有较大的影响, 即结构不同其对称性也不同, 电子态也不一样。

#### 4.2 准粒子方程和 GW 近似法

Hybertsen 和 Louie 借助准粒子概念和由单粒子格林函数求自能的方法, 提出准粒子近似。在准粒子近似中, 准粒子的能量  $E_{nk}$  和波函数  $\Psi_{nk}$  可由与局域密度泛函理论中的相似的单粒子方程

$$[T + V_{\text{ext}} + V_{\text{coul}}] \Psi_{nk}(r) + \int dr' \sum (r, r', E_{nk}) \Psi_{nk}(r') = E_{nk} \Psi_{nk}(r) \quad (7)$$

来确定。计算时将  $\Psi_{nk}^{\text{LDA}}$  作为零级近似, 构造单粒子格林函数, 将自治能用迭代式展开, 用  $\Psi_{nk}^{\text{LDA}}$  代替自治求解准粒子波函数  $\Psi_{nk}^{\text{qp}}$ , 得到准粒子能量

$$\Psi_{nk}^{\text{qp}} = \Psi_{nk}^{\text{LDA}} + \langle \Psi_{nk}^{\text{LDA}} | \sum -V_{\text{xc}}^{\text{LDA}} | \Psi_{nk}^{\text{LDA}} \rangle.$$

准粒子近似已成功应用于半导体能隙计算。采用准粒子 GW 近似研究半导体的准粒子能带, 以及 MnO 的准粒子能谱, 得到了与实验结果比较接近的结果。Onida 等人<sup>[14]</sup>将第一原理 GW 近似计算方法用于研究  $\text{Na}_4$  团簇, 得到的第一吸收峰从 GW-RPA 的计算值移回 1.5 eV, 与实验结果很吻合。

#### 4.3 Car-Parrinello 方法

Car-Parrinello 方法是将 Car 和 Parrinello 方法结合起来, 在真实的物理系统中引入一个虚拟的电子动力学系统, 这样组成的新系统的势能  $E$  是离子和电子自由度的一个总泛函。虚拟系统的广义经典拉格朗日量为

$$L = \sum_i \int d\mathbf{r} \mu_i |\dot{\Psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{R}_i^2 - E[\{\Psi_i\}, \{R_i\}] + \sum_{i,j} \Delta_{i,j} \left( \int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right). \quad (8)$$

式(8)中, 第一和第二项分别是电子和离子的动能。  $E[\{\Psi_i\}, \{R_i\}]$  是电子和离子耦合虚拟系统的势能。电子参量  $\{\Psi_i\}$  的动力学是一种想象的过程, 当  $\{\dot{\Psi}_i\}$  和  $\{\dot{R}_i\}$  变小至温度  $T \rightarrow 0$  时, 系统达到  $E$  为极小的平衡态, 此时  $\dot{\Psi}_i = 0$ , 系统过渡到 Kohn-Sham 方程。

该方法在计算晶态硅的静态和动力学性质时取得了成功, 它是研究凝聚态系统的结构特性、电子特

性和动力学特性的有力工具, 利用它不仅能得到系统基态的结构和电子性质, 而且可以研究有限温度下系统的离子和电子特性。

第一性原理在纳米材料的计算中还有很多其它成功的运用, 例如: 被氧包裹的 Si 团簇和 Si 纳米晶的第一原理计算<sup>[15-19]</sup>, 被  $\text{SiO}_2$  包裹的纳米晶 Si 的第一原理计算<sup>[20]</sup>, 嵌入 SiC 中的量子点 Si 和量子点 Ge 的第一原理计算<sup>[21]</sup>, 这些研究证实了 Si 及 Ge 在低维情况下的发光性质, 从理论上将 Si 基光电子集成发展推向一个新的阶段, 为 Si 基纳米材料的制备提供了实验指导。Carter 等人<sup>[22]</sup>利用第一原理模拟了电子在纳米材料中的运动过程, 发现纳米金属材料的电阻率普遍高于相对应的常规材料。李震宇等人<sup>[23]</sup>用第一原理计算了  $\text{MgB}_2$  (0001) 表面的电子结构和带心声子频率, 计算结果预言了增强的表面超导和出人意料的 STM 图象反转现象。周继承等人<sup>[24]</sup>利用第一原理模拟计算了 CdS、PbS 半导体纳米粒子的电容, 并预测室温下出现库仑台阶等单粒子现象时纳米粒子的最大粒径, 模拟结果表明, CdS 和 PbS 纳米粒子的尺寸上限分别为 11 nm 和 5 nm, 与实验结果吻合。

### 5 存在的问题及建议

目前, 虽然基于第一原理采用了 LDA 的密度泛函理论和 GW 方法取得了成功, 但对于强关联的磁性材料, 这种算法仍不好用。密度泛函理论还有两大局限性: 一是由于不知道精确的能量密度泛函形式, 计算结果的精度有限, 二是还不能很好地严格处理与激发态有关的过程和性质。纳米材料晶粒尺寸一般是几纳米到几十纳米, 单位体积中界面密度是一般工程材料的几百倍, 因此反映晶粒尺寸与力学性能关系的经典力学关系在多大程度上仍可适用于纳米尺寸晶粒材料, 应该做怎样的修正都是第一性原理方法值得研究的问题。

#### 参考文献:

- [1] 熊家炯. 材料设计[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 178-179.
- [2] 张立德. 纳米材料研究的现状、特点和发展趋势[J]. 中国高新技术企业, 2003(3): 13-15.
- [3] PARKS E K, KLOTS T D, RILEY S J. Chemical probes of metal cluster ionization potentials[J]. Chem Phys, 1990, 92(6): 3813-3826.

- [4] PARKS E K, WINTER B J, KLOTS T D, et al. Evidence for polyicosahedral structure in ammoniated iron, cobalt, and nickel clusters[J]. Chem Phys, 1992, 96(11):8267-8274.
- [5] PARKS K, WEILLER B H, BECHTHOLD P S, et al. Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water[J]. Chem Phys, 1988, 88(3):1622-1632.
- [6] GEUSIC M E, MORSE M D, SMALLEY R E, et al. Hydrogen chemisorption on transition metal clusters[J]. Chem Phys, 1985, 82(1):590-591.
- [7] MORSE M D, GEUSIC M E, HEATH J R, et al. Surface reactions of metal clusters II Reactivity surveys with D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO[J]. Chem Phys, 1985, 83(5):2293-2304.
- [8] YANG Shi-he, KNICKELBEIN M B. Photoionization studies of transition metal clusters: Ionization potentials for Fe<sup>n</sup> and Co<sup>n</sup>[J]. Chem Phys, 1990, 93(3):1533-1539.
- [9] CONCEICAO J, LAAKSONEN R, WANG L S, et al. Photoelectron spectroscopy of transition-metal clusters: Correlation of valence electronic structure to reactivity[J]. Phys Rev B, 1995, 51(7):4668-4671.
- [10] ASAKISA K M, OJIW A K, ENJISU M K, et al. Magic, pumbersin transition metal (Fe, Ti, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry[J]. Chem Phys, 1999, 111(1):235-238.
- [11] APSEL S E, EMMERT J W, DENG J, et al. Surface-enhanced magnetism in nickel clusters. [J] Phys Rev Lett, 1996, 76(9):1441-1444.
- [12] 孙厚谦,任云,王广厚. Ni<sub>n</sub> (n=2~20)团簇的结构[J]. 原子与分子物理学报, 2001, 18(4):387-392.
- [13] 王祖陶. 现代分子结构研究方法[M]. 北京:科学出版社, 1987.
- [14] ONIDA G, REINING L, GODBY W, et al. *Ab Initio* calculations of the quasi particle and absorption spectra of clusters: the sodium tetramer[J]. Phys Rev Lett, 1995, 75(22):818.
- [15] WOLKIN M V, JOME J, FAUCHET P M, et al. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen[J]. Phys Rev Lett, 1999, 82:197.
- [16] PUZDER A, WILLIANSON A J, GROSSMAN J C, et al. Surface chemistry of silicon nanoclusters[J]. Phys Rev Lett, 2002, 88:097401.
- [17] VASILIER J, CHELIKOWSKY J C, MARTIN R M. Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals [J]. Phys Rev, B, 2002, 65:121302.
- [18] FILONOV A B, OSSICINI S, BASSANI F, et al. Effect of oxygen on the optical properties of small silicon pyramidal clusters [J]. Phys Rev, B, 2002, 65:195317.
- [19] LUPPI M, OSSICINI S. Oxygen J manipulation of the structural and optoelectronic properties of silicon nanodots[J]. Appl Phys, 2003, 94:2130.
- [20] DALDOSSO N, LUPPI M, OSSICINI S. Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> [J]. Phys Rev, B, 2003, 68:085327.
- [21] WEISSKER H-C, FURTHMULLER J, BECHSTEDT F. Optical properties of Ge and Si nanocrystallites from *ab initio* calculations I embedded nanocrystallites [J]. Phys Rev B, 2003, 65:155327.
- [22] CARTER J, MICHEZ L A, HICKEY B J, et al. The simulation of electron diffusion in solids at finite temperature modeling simul[J]. Mater Sci Eng, 2001, 9:37.
- [23] LI Zhen-yu, YANG Jin-long, HOU J G, et al. First-principles study of MgB<sub>2</sub> (0001) surfaces [J]. Phys Rev, B, 2002, 65:100507-100510.
- [24] 周继承,何红波,李义兵. 纳米粒子的电容[J]. 化学物理学报, 2000, 39(3):30.

## Computer simulation of nanosized materials from first-principles

LUO Chun-yun, CHAI Yue-sheng, ZHANG Min-gang

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The situation and superiority of computer simulation on nanosized material were introduced in this paper including the application and theory of first-principles and several widely methods based on the first-principles. The basic problems and suggestions about first-principles on simulating nanosized material were also proposed.

**Key words:** computer simulation; first-principles; nanosized material; density functional theory