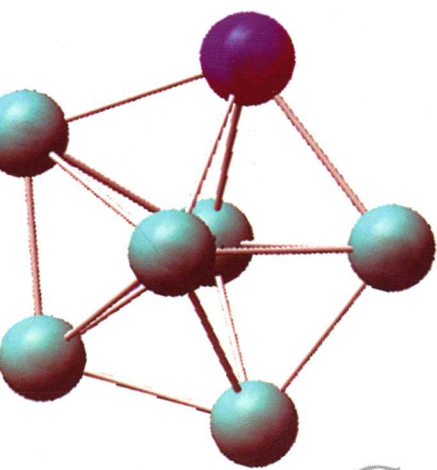


过渡金属混合/掺杂小团簇的 结构和性能

张秀荣 编著



Guodu Jinshu Hunhe/
Chanza Xiaotuanqu De
Jiegou He Xingneng

过渡金属混合/掺杂小团簇的 结构和性能

张秀荣 编著

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书在密度泛函理论框架下,应用 Gaussian 03 和 DMol³ 程序,对过渡金属 Pt, W, Os 和 Ir 等混合/掺杂小团簇的几何结构、稳定性和物理化学性能进行了系统的理论研究。全书共分为五章。前两章对团簇以及本书研究所用的理论基础和计算方法进行了简单介绍;第 3 章研究了以过渡金属 Pt, W, Os 和 Ir 为基掺杂团簇的结构和性能;第 4 章研究了过渡金属混合团簇的结构与性能;第 5 章研究了掺杂富勒烯的结构与性能。全书内容详尽,结构完整,有助于读者掌握应用密度泛函理论研究团簇的方法。

本书可作为高等院校物理、化学和材料等学科相关专业高年级学生、研究生的教学用书,也可作为相关科技人员和师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

过渡金属混合/掺杂小团簇的结构和性能/张秀荣编著.
—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2013.1
ISBN 978-7-5661-0527-1

I. 过… II. ①张… III. 过渡金属化合物-结构
化学 IV. O614

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 019914 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 14.5
字 数 349 千字
版 次 2013 年 1 月第 1 版
印 次 2013 年 1 月第 1 次印刷
定 价 29.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径。团簇的独特性质,已经广泛用于新一代纳米电子器件和高密度磁存储材料的研究中,团簇也是构成纳米结构、薄膜、多层膜的基本单元之一。利用团簇的表面效应,很多金属团簇在化学反应中充当了催化剂的角色。在碳基纳米材料中加入 Pt 纳米颗粒,可以使碳基纳米材料的储氢能力得到显著提高。可以预见,随着团簇研究的深入以及新现象和规律的不断揭示,团簇物理学必将具有更加广阔的应用前景。

团簇科学的一个重要的任务就是探索和寻找高稳定性的团簇作为基元组装新型材料。混合/掺杂团簇,特别是包含过渡金属元素 Pt, W, Os 和 Ir 的混合/掺杂小团簇,在高新技术新材料、光电技术和化工催化等领域占有重要地位。例如, Pt - Ir 混合团簇可以用来取代过去使用含铅催化剂,生产无铅汽油,从而缓解困扰人类多年的大气污染问题。迄今为止,国内外对含过渡金属 Pt, W, Os 和 Ir 的混合/掺杂小团簇的研究还不太全面,一些体系甚至还是空白。因此,从理论上研究此类团簇的几何结构、稳定性和物理化学性能具有很重要的意义。本书在密度泛函理论框架下,应用 Gaussian 03 和 DMol³ 程序,对过渡金属 Pt, W, Os 和 Ir 等混合/掺杂小团簇的几何结构、稳定性和物理化学性能进行了系统的理论研究。本书研究的大多数体系属于探索性研究,有待今后实践的进一步验证。

本书是本人近年来在团簇物理领域做的部分工作。多年来,本人在团簇物理研究工作中得到了中国科技大学杨金龙教授的悉心指导,在此表示衷心感谢。同时也感谢李扬、杨星、康张李、吴礼清、高从花和刘小芳等几位硕士生在绘图和计算方面所做的工作。

感谢江苏科技大学研究生部对本书出版的资助!

由于笔者水平有限,书中难免有错误和纰漏之处,敬请同行、读者批评指正。

张秀荣

2012 年 8 月于江苏科技大学

目 录

第1章 团簇简介	1
1.1 团簇的定义	1
1.2 团簇的两个典型效应	1
1.3 团簇研究的意义	2
1.4 团簇研究的进展与展望	3
参考文献	4
第2章 理论基础和计算方法简介	6
2.1 量子化学的发展	6
2.2 密度泛函理论	7
2.3 密度泛函计算软件	14
参考文献	15
第3章 掺杂团簇的结构与性能	18
3.1 $W_nC^{0,+}(n=1\sim6)$ 团簇的结构与性能	18
3.2 $Os_nN^{0,+}(n=1\sim6)$ 团簇的结构与性能	41
3.3 $Pt_nN^{0,+}(n=1\sim5)$ 掺杂团簇的结构与性能	57
3.4 $Ir_nN^{0,+}(n=1\sim6)$ 团簇的结构与性能	69
3.5 $Pt_nMn^{0,+}(n=1\sim5)$ 掺杂团簇的结构与性能	80
3.6 3d 过渡金属掺杂 Pt_6 团簇结构稳定性与磁学性质	89
3.7 $W_nSi_m^{0,+}$ 团簇的结构与性能	98
参考文献	121
第4章 混合团簇的结构与性能	127
4.1 钨镍混合团簇的结构与性能	127
4.2 铂镍混合团簇的结构与性能	168
4.3 镁镍混合团簇的结构与性能	194
参考文献	207
第5章 掺杂富勒烯的结构与性能	211
5.1 异质富勒烯 $C_{19}M$ ($M=Cr, Mo, W$) 的几何结构和电子性质	211
5.2 内掺过渡金属富勒烯 $M@C_{20}$ ($M=Cr, Mo, W$) 的几何结构和电子性质	219
参考文献	224

第1章 团簇简介

1.1 团簇的定义

团簇 (cluster) 是构成纳米块体、薄膜、多层膜以及纳米结构的基本单元之一, 包括原子团簇和分子团簇。是由几个至上千个原子、分子或离子, 在几个到几百个埃的空间尺度上, 通过物理或化学相互作用而结合在一起的相对稳定的微观或亚微观聚集体, 其物理和化学性质随所含的原子数目而变化^[1]。团簇在几何构型、电子结构、磁性和光学性质等方面, 其性质都既不同于气态下游离的单个原子或分子, 也不同于凝聚态下的宏观液体或固体, 并且, 也不能从单体和体相的性质, 通过内插或外延的方法得到。因此, 有人把团簇看成是介于气态和凝聚态之间的物质结构新层次, 称为物质的第五态^[2]。另一种狭义的团簇定义, 是指尺寸小于 1 nm 的原子聚集体, 而将尺度在 1 ~ 100 nm 的体系定义为纳米体系^[3]。

我国的徐光宪教授把团簇定义为“以三个或三个以上的有限原子直接键合组成多面体或确定多面体骨架为特征的分子或离子”^[4], 并且按照团簇所含元素性质的差异, 将数目众多的团簇划分成过渡金属原子簇、主族原子簇、纯金属团簇等。如按照团簇中所含的元素种类分, 又可分为单质团簇、二元团簇、多元团簇等。如按照团簇组分的数目比例划分又可分为混合/掺杂团簇, 划分混合与掺杂的依据是团簇组分的数目比例, 以二元混合掺杂团簇而论, 设为 A_mB_n 的形式, A, B 为两种组分, m, n 为各组分的原子数目, 当 $m \approx n$ 时, 通常称为 $A-B$ 混合团簇; 当 m 大于 n 时则称为 B 掺杂的 A 团簇。实际上, 单以组分的比例来区分混合团簇与掺杂团簇亦不是完全合理的, 因为混合的比例是由其物性决定的, 对于特定的系统, 也许无论采取何种方法混合, 某一组分的比例均较小, 此类团簇称之为掺杂团簇固然可以, 称之为混合团簇亦不无道理^[5]。

1.2 团簇的两个典型效应

作为尺寸介于宏观与微观的新型体系, 团簇具有许多独特的性质, 这些特性最主要的来自于团簇体系的两个典型效应: 尺寸效应和表面效应。

1. 尺寸效应

团簇的尺寸很小, 与许多特征长度相当或更小, 例如光波波长、电子的德布罗意波长、超导态的相干长度或磁场穿透深度等, 这就使得团簇在光、电、磁、热力学等性质上出现异于体相的特征, 如光吸收显著增加、超导相向正常相转变、金属熔点降低、微波吸收增强等。因为团簇的尺寸很小, 所以晶体的周期性边界条件被破坏, 金属在费米能级附近的连续能带, 随着团簇尺寸的减小, 将逐渐变为准连续直至离散能级, 使得金属变为准金属或半导体。对于半导体材料, 随着尺寸的减小, 能隙也将变大, 这被称为团簇的量子尺寸效应。近年来研究较多的量子点的诸多奇异的导电性质、团簇粒子的光学非线性等, 都与团簇中的电子处于分立的量子化能级直接相关。

尺寸效应还有一个表现,就是随团簇原子数目的增加,团簇的一些性质并不是呈单调的变化趋势。对于尺寸较小的团簇,每增加一个原子,团簇的结构都可能会发生重构,其他一些性质,比如电子亲和能(EA)、电离能(IP)、结合能、反应活性等,也可能会或变大、或变小,甚至奇偶振荡。一个典型的现象就是所谓的幻数效应,即当原子数目恰好等于幻数时,团簇表现出最高的稳定性,例如 Na_n 团簇在 $n = 8, 20, 40, 58, 92$ 时特别稳定。在团簇的质谱分析中,人们发现含有某些特殊原子个数的团簇的强度呈现峰值,表明其特别稳定,因此人们借用核物理中的术语,把相对稳定的团簇中所包含的原子个数 n 称为“幻数”^[6]。幻数的存在是团簇的一个重要物理特征,但是团簇幻数的研究是一个很复杂的问题,幻数的具体值一方面取决于团簇的本征特征,另一方面也依赖于制备条件。

2. 表面效应

团簇具有很高的比表面积,当原子数目 n 较大时,采用液滴模型,表面原子与体原子的数目比为

$$F = \frac{n_s}{n} = \frac{4}{n^{1/3}}$$

显然,随着 n 的减小,数目比 F 将会迅速增大,当 $n = 1\,000$, $F = 0.4$ 时,已有近半的原子是表面原子了。当团簇半径降到 $10\text{\AA}$ 时,表面原子的比例将达到 90% 以上,原子几乎全部集中到团簇的表面。这些表面原子的配位数不足,具有较高的能量,容易与其他原子相结合,所以具有很高的化学活性。因此,团簇在吸附、表面催化等方面,都表现出完全不同于体相的性质,具有很好的应用前景。

1.3 团簇研究的意义

团簇科学的一个重要的任务就是探索和寻找高稳定性的团簇作为基元组装新型材料。随着科技的发展,微电子器件的尺寸会越来越小,而其极限值可能会达到数十个或数百个原子团簇的纳米量级^[7]。而团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径。例如:团簇红外吸收系数、电导特性和磁化率的异常变化以及某些团簇超导临界温度的提高等特性可用于研制新的敏感元件、储氢材料、磁性元件和磁性液体、高密度磁记录介质、微波及光吸收材料、超低温和超导材料、铁流体和高级合金等。由纳米尺寸团簇所构成的纳米材料具有很大的界面成分,使其构成的合金展现出很好的热学、力学和磁学特性。离子团簇束沉积制膜技术是近年发展起来的新的制膜技术,被广泛用于高性能金属、半导体、化合物和有机薄膜的制备。可以说研究团簇的电子结构和物理化学特性将是研究未来的功能性器件的关键环节。

团簇的独特性质,已经广泛用于新一代纳米电子器件和高密度磁存储材料的研究中^[8]。更高集成度微电子器件的发展意味着从微米和亚微米尺度向纳米尺度的深入是必然的趋势,依赖于团簇性质及其应用研究,团簇点阵构成的微电子存储器正在设计之中,团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性,是未来“量子计算机”较理想的功能单元。单电子隧穿是纳米电子学的基础,团簇作为单电子隧穿过程的中间节点,其性质直接影响着隧穿的门限电压、隧穿强度等性质,选择具有不同能级分布的团簇,可以实现对隧道结的调控,研制出各种不同效应的电子器件。纳米尺寸的半导体团簇(量子点)具有独特的非线性光学性质,在光物理与量子器件的研究中有着广阔的应用前景。

利用团簇的表面效应,很多金属团簇在化学反应中充当了催化剂的角色。在碳基纳米材料中加入 Pt 纳米颗粒,可以使碳基纳米材料的储氢能力得到显著的提高^[9];铂铈复合团簇可以用来取代过去使用的含铅催化剂,生产无铅汽油,从而缓解困扰人类多年的大气污染问题;而金团簇对空气污染物 CO, NO 等具有独特的催化特性,使其成为表面催化领域的研究热点^[10-12]。在能源研究方面,团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂,通过超声喷注方法研究团簇形成过程,可望对未来聚变反应堆等离子注入提供借鉴。

过去的几十年里,贵金属纳米颗粒独特的光学性质引起了人们的广泛关注^[13-15]。人们发现不同尺度和形状的纳米颗粒可以发出不同颜色的光。对于由几个原子组成的团簇的发光是否存在集体激发模型一直以来存在着广泛的争议。Gao 采用限制性的一维电子气模型,演示了等离激元在一维体系中的形成和发展过程^[16],同时在钠原子组成的一维链状结构中,发现了密度分布分别位于钠链两端(end)和中心(central)的激发模式^[17],并将其与固体中的表面模和体模相比较,引起了人们的广泛关注。Gao 等人还发现通过在钠链中加入银原子,可以改变等离激元的激发能量,从而实现等离激元的可调控性。将它们应用到有机发光材料中可以在太阳能电池材料等领域进行有益的尝试。

目前,对单分子及原子团簇的电学性质的研究领域已经逐渐发展成为一门独立的学科,这就是分子电子学或纳米电子学。可以预见,随着团簇研究的深入发展以及新现象和规律的不断揭示,团簇物理学必将具有更加广阔的应用前景。

1.4 团簇研究的进展与展望

国际上,团簇研究兴起于 20 世纪 70 年代。到了 20 世纪 80 年代,团簇研究有了突破性进展^[18-19],其中代表性工作有:1984 年美国加州大学伯克利分校的 W. D. Knight 等发现超声膨胀产生 NaN 团簇的质谱具有电子壳层结构的幻数特征,与其价电子结构呈壳层分布相对应。1985 年 H. W. Kroto 等发现具有特别稳定性的 C₆₀ 团簇同时提出其几何结构的足球模型,随后 C₆₀ 团簇固体的合成产生了除金刚石及石墨外的新的一种 C 基固体——富勒烯,由此产生了一门全新的学科——富勒烯科学,之后,碳纳米管的实验合成与研究更加丰富了这门学科的内容,它们促使人们在实验、理论和计算三个方面对团簇开展起广泛的研究。各种不同团簇体系奇异的电、磁、光及化学反应特征相继发现,引起了凝聚态物理、原子分子物理、材料科学、化学,乃至核物理学界的共同关注。这种飞速发展的态势一方面得益于实验技术的不断提高,使得产生不同尺寸的团簇并研究其物理化学性质变得方便;另一方面,计算机和计算技术的迅速发展,对团簇结构和性质从第一性原理出发进行从头计算和动力学模拟成为可能。进入 20 世纪 90 年代,团簇科学进一步向纵深发展,并与纳米科学技术、介观物理等新兴学科相互融合和渗透,使得团簇科学由初创时期的分散孤立状态向有目的地组织跨学科协作,以便向建立新型科学体系方向发展,由简单体系和单一特性的纯基础研究向复杂系统和综合性质的基础研究与应用开发密切结合的方面开拓。1990 年由诺贝尔化学奖获得者 R. E. Smalley 教授、美国无机化学权威 F. A. Cotton 教授和卢嘉锡教授等国际知名科学家为编委的 Journal of Cluster Science 的创刊,标志着团簇科学的研究开始走向成熟。

目前团簇科学已经成为一门集原子分子物理、凝聚态物理、材料科学、量子化学、表面物理、核物理、大气科学和生命科学等学科相互交织的一门新兴的交叉学科,研究范围和研

究内容得到了极大的丰富。目前已经合成出数以万计种类繁多的团簇。其中相当一部分团簇的结构已被测出,测试结果显现出团簇的结构具有丰富的多样性。尽管如此,当前团簇研究的难点仍然是团簇的制备,因为团簇往往只能在动态中存在,是一种亚稳态结构。另外团簇的种类繁多,使得对其进行分离研究提出了很大的挑战。实验上,只要能获得毫克级的宏观量的团簇,就可以像 C_{60} 一样顺利地开展各种谱学、结构、性质的相关研究。此外,团簇的非平衡动态生长过程亦是很重要的一方面,要在它存在的瞬间进行实验观测和研究是非常困难的,而理论工作可以与相关的实验配合起来,为攻克这一难题提供强大的理论支持。

近年来,随着团簇研究的逐步深入,混合/掺杂团簇引起各国团簇科学家的广泛重视,得到了迅猛的发展,已经成为现代团簇科学中的一个重要研究热点。目前,掺杂的二元合金材料已成为纳米材料研究领域的热点课题,这主要是因为掺杂后的合金材料往往比掺杂前具有更加广泛和优异的性能。混合/掺杂团簇在催化科学、表面科学、纳米科学与技术、基于混合/掺杂团簇的特殊材料等领域具有强烈的应用背景,极有可能形成未来重要的高技术产业,给这些领域带来重大变革。混合/掺杂团簇本身作为一个蕴藏丰富的领域,将提供全新的知识,填补人们的认识空白,建立起从原子、分子世界通向合金、化合物世界的桥梁。

参考文献

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海科技出版社, 2003.
- [2] Stein G D. Atoms and molecules in small aggregates[J]. Phys. Teach., 1979, 17: 503.
- [3] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2000.
- [4] 徐光宪. 原子团簇与有关分子的结构规则(I) [J]. 高等学校化学学报, 1982, 3: 114.
- [5] 翟华金, 倪国权, 周汝朽, 等. 混合/掺杂团簇研究进展[J]. 物理学进展, 1997, 3: 265 - 288.
- [6] 王广厚. 原子团簇的稳定结构和幻数[J]. 物理学进展, 2000, 20: 52.
- [7] Karabacak M, Ozcelik S, Güvenc Z B. Structures and energetics of Pd_n ($n = 2 - 20$) clusters using an embedded-atom model potential[J]. Surf. Sci., 2002, 636: 507 - 510.
- [8] 连科研. 金属团簇在能源应用上的第一性原理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- [9] Stamenkovic V R, Arenz M, Lucas C A, et al. Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: Adsorption of anions and oxidation of CO on $Pt_3Sn(111)$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (9): 2736 - 2745.
- [10] Schwerdtfeger P. Gold goes nano—From small clusters to low-dimensional assemblies[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(17): 1892 - 1895.
- [11] Daniel M, Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chem. Rev., 2004, 104 (1): 293 - 346.
- [12] Schwarz H. Relativistic effects in gas-phase ion chemistry: An experimentalist's view [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(37): 4442 - 4454.
- [13] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. Advanced Materials, 2004, 16(19): 1685 - 1706.
- [14] Rosi N L, Mirkin C A. Nanostructures in biodiagnostics[J]. Chem. Rev., 2005, 105(4): 1547 - 1562.
- [15] Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection[J]. Nature Biotechnology, 2004, 22(1): 47 - 52.
- [16] Gao S, Yuan Z. Emergence of collective plasmon excitation in a confined one-dimensional electron gas

- [J]. Physical Review B(Condensed Matter and Materials Physics), 2005, 72(12): 121406 - 121409.
- [17] Yan Jun, Yuan Zhe, Gao Shiwu. End and central plasmon resonances in linear atomic chains [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(21): 216602 - 216605.
- [18] 袁勇波, 原子小团簇激发态性质及掺杂富勒烯密度泛函计算研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [19] 马庆敏, 磁性过渡金属及其碳混合团簇的 DFT 研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2007.

参考文献

第2章 理论基础和计算方法简介

2.1 量子化学的发展

20 世纪 20 年代, Schrödinger, Heisenberg, Dirac 等创立的量子力学体系为人们理解和认识微观体系的运动规律提供了理论工具,它标志着物理学的研究又从宏观进入微观领域。量子力学的建立被公认为是 20 世纪最重大的科学突破之一。1927 年海特勒(Heitler)和伦敦(London)^[1]用量子力学变分法成功地解出了氢原子的 Schrödinger 方程,解释了两个氢原子形成氢分子的化学键本质,标志着量子化学的开始。1928 年 L. Pauling^[2]创立了价键理论(Valence Bond Theory, VBT),其核心思想是电子两两配对形成定域的化学键;1931 年 R. S. Mulliken^[3]创立了分子轨道理论(Molecular Orbital Theory, MOT),分子轨道理论假设分子轨道是由原子轨道线性组合而成,允许电子离域在整个分子中运动,特别是 Hückel 提出在 MO 中引入某些近似,使计算简化许多,即现称的 HMO 方法,这种方法使处理体系从 H₂ 分子扩大到有机共轭分子;在分子轨道理论的基础上,福井谦一^[4]于 1952 年又提出了前线轨道理论(Frontier Orbital Theory, FOT)。这些理论将量子力学的原理和传统化学的直观经验紧密结合,丰富了量子化学的语言,大大促进了量子化学的发展,同时,量子化学的计算方法也在不断发展。1928 年 D. R. Hartree^[5]提出 Hartree 方程和自洽场(SCF)方法,将每一个电子都看成是在其余的电子所提供的平均势场中运动的,通过迭代法解出每一个电子的运动方程,成为解决多电子体系量化问题的基础;1930 年 V. Fock^[6]采用 Slater 行列式的波函数形式,把 Hartree 方程改进成为 Hartree-Fock (HF) 方程;1951 年, C. C. J. Roothaan^[7]进一步提出将方程中的分子轨道用组成分子的原子轨道线性展开,引入了基函数,发展为著名的 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程。Gaussian 型基函数的引入,可以解决多中心积分问题,大大减少了计算量,使 RHF 方程更加容易求解。J. A. Pople^[8]在 Gaussian 基函数的基础上,设计了著名的商业化大型量子化学计算程序 Gaussian 70 至 Gaussian 09。为了考虑电子相关作用,在 HF 方程的基础上,人们又进行了多种修正,通称为后自洽场(Post-SCF)方法。量子化学就是用量子力学的原理和方法研究化学问题,其本质就是求解体系的薛定谔方程。80 多年来量子化学已发展成为一代独立的同时也与化学各分支学科以及物理、材料、生物、计算数学等互相渗透的学科。

自 20 世纪 60 年代以来,由于量子化学从头计算法的发展和大型电子计算机的应用,使原子、分子和晶体的电子能级和电荷分布的计算,已经从量子化学专家们的研究对象扩大到为其他有关的科研工作者提供必要的信息数据的手段。从头计算(ab initio)顾名思义是从头开始计算:Hamilton 算符有精确的定义(通常为自洽场 Hamilton 算符),并且所有的矩阵元都是根据基本原理进行计算,采用了三个近似,即非相对论近似(从 Schrödinger 方程出发)、Born-Oppenheimer 近似(又称固定核近似)、单电子近似(或称轨道近似),除了这些近似外,不再借用任何经验参数,仅使用三个基本物理常数(Planck 常数、电子静止质量和电量)。量子化学从头计算方法 20 世纪 60 年代在国际上开始流行起来,随着计算机技术的发

展,到了20世纪70年代才得到了广泛的研究和应用。

从头计算实质上是以分子轨道为基础,从RHF或UHF方程出发,适当地选取原子轨道的线性组合去模拟分子轨道。计算时,一旦选定了基函数后,对于RHF或UHF方程所涉及的全部单电子积分和双电子积分均严格地计算。计算体系全部电子的分子积分,将目前无法严格求解的Schrödinger方程,简化为在变分原理的基础上可迭代求解的Hartree-Fock-Roothaan方程。原则上,只要合适地选择基组函数,自洽迭代的次数足够多,就一定能得到接近自洽场极限的精确解。由于在理论上的严格性和计算结果的可靠性,使它在各种量子化学计算方法中居于主导地位。不过由于方法本身的复杂性及计算机能力的限制,此方法只适用于原子数较少的系统。比如氮分子的从头算计算,当时花了整整两年的时间。从Schrödinger方程发现之后的近30年里,化学家感兴趣的物质性质只有很少几个做出了准确而又非经验性的量子力学计算(Pauling, 1960)。即使在计算机的计算能力有了突飞猛进的今天,Post-SCF方法也只能对中、小体系进行计算。这是因为,这些计算方法的计算量随着基函数的数量 N 呈高次幂增长。下面列出了一些常见方法的计算量^[9]: HF $\sim N^4$, MP2 $\sim N^5$, MP4(QCISD(T)) $\sim N^7$, full CI $\sim e^N$! 实际计算时,显然,对于较大的体系,会限制这些方法的使用。Kohn指出,当电子数目超过大约一千以后,多电子波函数就无法准确地计算和记录^[10]。因此,计算量的巨大,限制了这些方法的适用范围,迫切需要一种新的理论以实现实际体系的计算。

2.2 密度泛函理论

1964年,P. Hohenberg和W. Kohn开创了电子密度泛函理论^[11],第二年,W. Kohn和沈吕九就得到了电子密度泛函理论中的单电子方程,即著名的Kohn-Sham(KS)方程^[12],使得密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)得以实际使用。

密度泛函理论最初来源于对下面问题的考虑:在量子化学从头算中,对于一个 N 电子体系, N 电子波函数依赖于 $3N$ 个空间变量及 N 个自旋变量共 $4N$ 个变量,那么能否用其他相对简单的变量来替换这 $4N$ 个变量以达到简化计算的目的,例如用体系的电子密度。因为,对于波函数实验上无法准确测定,而电子密度却可以,而电子密度又同波函数模的平方相联系。另一方面,对于依赖 $4N$ 个变量的波函数,将随着体系变大电子数增多使计算变得越来越困难,而体系的哈密顿只不过由单电子和双电子算符组成,同时只和体系中的单个电子和双电子的信息有关,因此波函数中 $4N$ 个变量已经包含了多余的信息。因此,以电子密度为变量,Thomas-Fermi Model作了最初的尝试,将能量表示为密度的泛函,随后,Hohenberg-Kohn定理证明了external potential是密度的唯一泛函,多电子体系的基态也是电子密度的唯一泛函。密度泛函理论跳出了前面所有理论中以电子波函数作为变量的框架,另辟蹊径地以电子密度作为基本变量,大大降低了自由度。现在,密度泛函理论是最常用、最有效的计算和理解多电子体系性质的方法之一。密度泛函理论是一种完全基于量子力学的从头计算(ab initio)理论,但是为了与其他的量子化学从头算方法区分,人们通常把基于密度泛函理论的计算叫做第一性原理(first principles)计算。目前,密度泛函理论在物理、生物、材料和化学上都有大量的应用,尤其是用来研究原子、分子聚集体的结构和性质,是原子分子物理、凝聚态物理和计算化学等领域常用的方法之一。

2.2.1 Thomas-Fermi 模型

在 1927 年, Thomas 和 Fermi 就提出了建立在均匀电子气模型上的 Thomas-Fermi 模型。均匀电子气模型中, 电子不受外力, 彼此之间也无相互作用, 这时, 电子运动的 Schrödinger 方程就成为最简单的波动方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) = E\psi(r) \quad (2-1)$$

其解为

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(ik \cdot r) \quad (2-2)$$

考虑 OK 下电子在能级上的排布情况, 经过推导(推导过程见参考文献[13])得到电子密度和单个电子的动能(因为是自由电子, 因此也就是其总能量)如下:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E_F^{3/2} \quad (2-3)$$

$$T_e = \frac{3E_F}{5} \quad (2-4)$$

其中 E_F 是体系的 Fermi 能。考虑到原子核等因素产生的外场 $v(r)$ 和电子间的经典库仑相互作用, 可以得到电子体系的总能量为^[14]

$$E_{TF}[\rho] = C_k \int \rho^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2-5)$$

这样, 能量被表示为仅决定于电子密度函数 $\rho(r)$ 的函数, 称为电子密度的泛函。密度泛函理论由此得名。但是, Thomas-Fermi 模型是一个比较粗糙的模型, 它以均匀电子气的密度得到动能的表达式, 又忽略了电子间的交换相关作用, 因此很少直接使用。考虑到电子的交换相关效应, 在公式(2-5)中加上一个电子交换项:

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2-6)$$

其中 $C_x = 3(3/\pi)^{1/3}/4$ 。此外电子相关项也可以被方便地加入, 甚至非局域项等更高阶的修正, 也被不断地加入到这个简单的泛函中, 修正后的模型可以用来解决某些实际问题^[15-18]。但是, Thomas-Fermi 模型漏洞过多, 修修补补总不是解决问题的最好办法。1964 年, Hohenberg 和 Kohn 在这个模型的基础上, 但同时又打破了其能量泛函形式的束缚, 创立了严格的密度泛函方法。

2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理

密度泛函理论的理论基础是 Hohenberg-Kohn (HK) 第一和第二定理。这两个定理是 1964 年 Hohenberg 和 Kohn 在巴黎研究均匀电子气 Thomas-Fermi 模型的理论基础时提出来的。定理有多种表述形式, 这里采用较为简单常用的形式^[14]。

第一定理(H-K-1): 处于外势 $V(r)$ 中的不计自旋的电子体系, 其外势 $V(r)$ 由电子密度唯一决定(可相差一个常数)。

所谓外势, 是指除了电子相互作用以外的势, 例如一般体系中原子核的库仑势等。系统的 Hamiltonian 量为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2-7)$$

其中, $\hat{T}$ 为电子动能; $\hat{V}$ 为外势; $\hat{U}$ 是电子相互作用势。

不同体系的 H 中, $\hat{T}$ 和 $\hat{U}$ 的表达式是一样的, 只有外势 $\hat{V}$ 是不同的, 确定了外势, 也就唯一确定了体系的 $\hat{H}$ 。因此, 这一定理表明, 由电子密度可以决定系统 Hamiltonian 量 $\hat{H}$ 所决定的所有性质。由 $\hat{H}$ 通过 $\hat{H}\psi = E_0\psi$ 可唯一确定系统的波函数, 因此电子密度也决定了系统波函数所决定的所有性质, 即由波函数到电子密度, 我们没有损失任何信息。

第二定理(H-K-2): 对于给定的外势, 体系基态能量等于能量泛函的最小值。

定理二给出了密度泛函理论的变分法, 是使用密度泛函理论进行实际应用的基础。

对于密度泛函理论, 由于其推导过程以及大部分的应用, 都是对于基态进行的, 因此常常被误解, 认为它是一个关于基态的理论。但实际情况并非如此, 因为由基态的电荷密度, 可以得到确定的唯一的外势, 从而得到系统 Hamiltonian 量, 于是可以求解系统的基态以及激发态波函数。导致这一误解的直接原因, 是因为下面的 Kohn-Sham 方程, 确实是只用于基态计算的。而近年来在密度泛函理论框架内, 已经发展了多种方法用于激发态的计算, 将在后面介绍其中的含时密度泛函方法。

2.2.3 Kohn-Sham 方程

有了 Hohenberg-Kohn 的基本理论, 下面的问题是寻找能量泛函的具体表达形式。1965 年, Kohn 和 Sham 提出了一个解决的方法, 他们引进了一个与相互作用多电子体系有相同电子密度的假想的非相互作用多电子体系^[19]。这样把所有复杂的相互作用部分放在交换相关作用项中, 而动能项可以用非相互作用体系的动能来描述。通过求解这一非相互作用体系, 可以得到相互作用体系的电子密度和能量, 其计算精度仅仅取决于交换相关泛函的精确程度。

为了表述简单, 下面的讨论均忽略电子的自旋自由度, 并采用原子单位制, 即 $e = m = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ 。因为电子之间无相互作用, 因此其 Hamiltonian 量、基态波函数和动能算符都可以写成如下简单的形式:

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_R(r) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{Ri}(r_i) \right) \quad (2-8)$$

$$\Psi_R(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_N(r_N)| \quad (\phi_i(r_i) \text{ 被称为 KS 轨道}) \quad (2-9)$$

$$T_R = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2-10)$$

真实体系的电子总能量 $E = T + V + U$, 其中 T, V, U 分别是电子动能、外势能、电子相互作用能。取电子相关能为

$$E_{XC} = (T - T_R) + \left(U - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \right) \quad (2-11)$$

则电子总能量为

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_R + V + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC} \\ &= T_R + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho]dr \end{aligned} \quad (2-12)$$

由约束条件 $\int \rho(r) dr = N$, 根据变分

$$\frac{\delta(E - \varepsilon_i \int \rho(r) dr)}{\delta \phi_i} = \frac{\delta(E - \varepsilon_i \int \rho(r) dr)}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \phi_i} = 0 \quad (2-13)$$

利用式(2-12)中的展开式计算上式的左边, 计算时除了

$$\frac{\delta(T_R)}{\delta \phi_i} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2-14)$$

其他均使用变分的链法则, 由

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2-15)$$

$$\Rightarrow \frac{\delta \rho}{\delta \phi_i} = \phi_i \quad (2-16)$$

即可得到

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \underbrace{\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho]}_{\text{有效势 } v_{\text{eff}}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2-17)$$

式中 $v_{xc}[\rho] = \delta \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(r) dr / \delta \rho$ ——交换相关势密度。

式(2-17)即为著名的 Kohn-Sham 方程(简称 KS 方程)。在 KS 方程中, 有效势 v_{eff} 由电子密度决定, 而电子密度又由 KS 方程的本征函数(即 KS 轨道)式(2-15)求得, 所以需要自洽求解 KS 方程。这种自洽求解过程通常被称为自洽场(SCF)方法。当得到一个自洽收敛的电荷密度后, 我们就可以得到系统的总能:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(r) \rho_0(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho_0(r) \varepsilon_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho_0] \quad (2-18)$$

关于 KS 轨道及其本征值的意义, Stowasser 和 Hoffmann^[20] 给出了很好的讨论。从上述得到 KS 方程的过程可以明显看出, KS 本征值和 KS 轨道都只是一个辅助量, 本身没有直接的物理意义。一般来说, 相比于 HF 轨道, KS 轨道的占据轨道能量偏高, 非占据能量偏低, 给出相对较小的能隙。唯一的例外是最高占据 KS 轨道的本征值。如果用 $\varepsilon_N(M)$ 表示 N 电子体系的第 M 个 KS 本征值, 那么就可以严格证明 $\varepsilon_N(N) = -IP$ 和 $\varepsilon_{N+1} = -EA$, 其中 IP 和 EA 分别是 N 电子体系的电离能和电子亲和能。但由于目前实际使用的泛函形式的渐近行为很差, 往往给出高达 5 eV 的单电子能量的虚假上移, 因此一般不能直接使用这一结论来计算 IP 和 EA 。另一方面, 从实用角度来说, KS 本征值和 KS 轨道已经是体系真实单粒子能级和波函数的很好的近似^[20-21], 与 HF 轨道和扩展的 Huckel 轨道相比, 形状和对称性都非常相近, 占据轨道的能量顺序也基本一致^[22]。对某些合适的交换相关近似(如杂化密度泛函), 基于 KS 本征值的带结构能隙可以和实验符合得很好^[23]。

2.2.4 交换相关泛函

Kohn-Sham 方程是密度泛函理论计算的基础, KS 方程式(2-17)中, 能量泛函的所有未知量均被归并到交换相关项 E_{xc} 中, 必须找到交换相关泛函 E_{xc} 的精确的、便于表达的形式才是有意义的。一般把交换相关项分为两个部分, 即交换部分 E_x 和相关部分 E_c 。粗略地划分, 交换是考虑到 Fermi 子的特性, 即由 Pauli 不相容原理, 相同自旋的电子之间的排斥作用引起的能量; 而相关则是不同自旋电子之间的相关作用。此外, 对于动能的近似, 也被归

并到交换相关项中。一般来说,交换项和相关项的比重分别为 90% 和 10%,即交换项起着更重要的作用。虽然交换相关泛函的准确形式还没有得到,但人们通过各种近似方法,得到了许多实用的泛函形式,包括局域密度近似泛函、广义梯度近似泛函和杂化密度泛函等。下面将介绍一些重要的交换相关能量泛函的近似方法。

1. 局域密度近似泛函

在均匀电子气的情况下,交换和相关作用是局域的。在这个基础上,Kohn 和 Sham 提出了一种简单可行而又富有成效的近似方法,即用具有相同密度的均匀电子气的交换相关泛函作为对应的非均匀系统的近似的交换相关泛函,这称为交换关联泛函局域密度近似(Local Density Approximations, LDA)。交换相关能量泛函的最初的简单近似就是局域密度近似,即交换泛函仅和局域的电荷密度有关,而与密度的变化无关。在局域密度近似下,交换相关能量可以写为^[14]

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(r)) dr \quad (2-19)$$

推广到自旋情况的局域自旋密度近似(LSDA)如下:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)) dr \quad (2-20)$$

这里 ε_{XC} 是 ρ 的一般“函数”,而不是 KS 方程中的“泛函”了。比较常用的是由 Slater 交换泛函和 VWN 相关泛函组合得到的 SVWN 交换泛函。Slater 交换泛函是均匀电子气交换泛函的精确形式。如果在 HF 方法中加入 Slater 交换泛函,则被称为 HFS 方法,进一步改变 Slater 交换泛函的常数系数,就得到所谓的 X_{α} 方法。VWN 相关泛函^[24]是用 Monte-Carlo 方法数值拟合出来的对均匀电子气模型精度很高的相关泛函。此外,最新的局域密度交换泛函是由 Perdew 和 Wang 于 1992 年提出的,也被广泛使用(例如在 DMol³ 中被称为 PWC 泛函)。

LDA 方法在共价键、离子键或金属键结合的体系中都可以很好地预计分子的几何构型,对键长、键角、振动频率等也都可以给出很好的结果。正是由于 LDA 的简单实用性,推动了密度泛函理论的广泛应用。但是,LDA 方法普遍过高地估计了结合能,特别是对于结合较弱的体系,过高的结合力使得键长过短,误差较大。此外,它在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为不是理论上的 $-1/r$,而是指数下降。这就促使了各种广义梯度近似的发展。

2. 广义梯度近似泛函

由于 LDA 取得的成功,各种广义梯度近似地得以发展以解决 LDA 所不能处理的情况。在 LDA 基础上的一个自然的改进,就是引入电荷密度的梯度,以考虑电荷分布的不均匀性。其中最常用的,就是广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)。在 GGA 近似下,交换相关能是电子(自旋)密度及其梯度共同的泛函。它的基本表达式为^[14]

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int f_{\text{XC}}(\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), \nabla_{\rho_{\alpha}}(r), \nabla_{\rho_{\beta}}(r)) dr \quad (2-21)$$

通常将 E_{XC} 分为交换 E_{X} 和相关 E_{C} 两个部分,分别寻找合适的泛函。常用的交换泛函中,Becke 1988 交换泛函^[25](简称 B88 或 B)是参照惰性气体原子 He 到 Rn 的数据拟合得到的泛函,满足在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为 $-1/r$ 。Perdew 和 Wang 在 B88 的基础上作一些改进,得到了 PW91 泛函^[26],Adamo 和 Barone 又得到了改进的 PW91 泛函(MPW91 或 MPW)^[27]。另一类无实验参数的泛函,以 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 1996 泛函(PBE)^[28]以及早些时候的 Perdew 86 泛函(P86)^[29]为代表,它们都是约化梯度 s 的有理函数及其开方形式,而不包

含超越函数,其中约化梯度的定义如下:

$$s(r) = \frac{|\nabla \rho(r)|}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}(r)} \quad (2-22)$$

相关泛函的形式相对更加繁琐,其中,P86 泛函包含了一个拟合 Ne 原子的实验参数,Lee, Yang 和 Parr 1988 泛函(LYP)^[30]包含一个拟合 He 原子的实验参数;在 P86 的基础上得到了无实验参数泛函 PW91,此外 PBE 泛函也是无实验参数的泛函。

原则上,我们可以使用这些交换和相关泛函的任意组合形式作为交换相关泛函进行计算,但是实际上,只有某些组合是比较常用的,例如 BP86, BLYP, PW91, 以及 LDA 的 SVWN 等。不同的 LDA 方案之间大同小异,但不同的 GGA 方案可能给出完全不同的结果^[31-32]。

在 GGA 的基础上发展的 meta-GGA,包含了密度的更高阶梯度,以及 KS 轨道梯度或者其他一些系统特征变量。比如,PKZB 泛函^[33]就在 PBE 泛函的基础上包括了占据轨道的动能密度的信息。而 TPSS 泛函^[34]在 PKZB 泛函的基础上,首次提出了完全不依赖经验参数拟合的 meta-GGA 泛函。泛函中包含的信息越来越多,也就越来越能正确地描述客观体系了。

3. 杂化密度泛函

杂化密度泛函考虑了 HF 形式的交换作用,即采用杂化的方法,将 HF 形式的交换泛函包含到 E_{xc} 中,即

$$E_{xc} = c_1 E_x^{HF} + c_2 E_{xc}^{DFA} \quad (2-23)$$

式中, E_{xc}^{DFA} 表示 LDA 或 GGA 的交换相关泛函。例如,最常用的 B3LYP 泛函^[35]就是采用如下形式:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{B3LYP} (c_1 = 0.80, c_2 = 0.72, c_3 = 0.81) \\ = c_1 E_x^{Slater} + (1 - c_1) E_x^{HF} + c_2 E_x^{B88} + c_3 E_c^{LYP} + (1 - c_3) E_c^{VWN} \end{aligned} \quad (2-24)$$

B3LYP 中 3 表示三参数(c_1, c_2 和 c_3)。B 和 LYP 分别表示用到的交换和相关泛函是 B88 和 LYP。同样的三参数杂化泛函有 B3P86, B3PW91 等。此外还有单参数的杂化泛函,例如 MPW1PW91, PBE1PBE 等。一般认为,至少在能量计算方面,杂化泛函可以得到相对较好的结果。尤其是 B3LYP,对多个体系的测试结果表明,在 G2 下的能量误差只稍稍大于 2 kcal/mol (0.09 eV)。目前 B3LYP 已成为在过渡金属团簇及其混合物等方面最受欢迎、使用最广泛的泛函^[36]。2004 年 Xu^[32] 等人又提出了 X3LYP 泛函,交换泛函采用了 B88 和 PW91 的组合形式,在处理弱相互作用体系时甚至比 B3LYP 还要好。

2.2.5 密度泛函理论的修正与扩充

对于某些体系,计算时需要考虑体系的特殊性质。一般的密度泛函方法无法很好地解决这些特殊问题。因此,针对特定的体系,需要对密度泛函方法作一些修正和扩充,以适应这些特殊体系的计算需要。下面简单介绍一下常见的修正和扩充。

1. 自相互作用修正

在单电子的时候,电子能量显然只有电子和原子核之间的库仑能,因此有:

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad E_c = 0 \quad (2-25)$$

但是前面介绍的泛函,都不满足这一要求,这样,电子与自身就具有了不真实的相互作用