

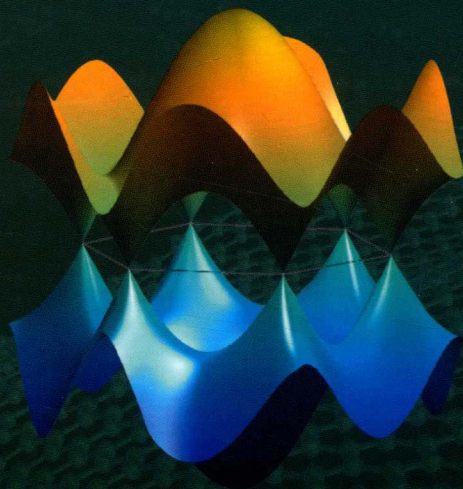
低维材料与器件丛书

成会明 总主编

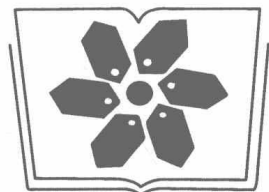
COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE IN
LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS

低维体系的 计算材料学

邹小龙 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

低维材料与器件丛书

成会明 总主编

低维体系的计算材料学

邹小龙 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“低维材料与器件丛书”之一。由于低维材料的特殊性，其在量子 and 统计行为上都有别于三维的块体材料，对其深入理解需借助基于量子力学的第一性原理方法。以第一性原理方法在低维材料中的研究为主线，本书涵盖的内容包括第一性原理计算方法、多种低维材料及其缺陷结构、低维材料的力学、电子学和光电子学、磁学和热输运性质、其他新奇低维材料（包括铁电、铁弹、压电、超导和拓扑绝缘体材料）、新型低维材料预测、几种典型低维材料的生长机制及计算材料学在低维材料应用中的作用。

本书的读者对象主要是具备量子力学、统计力学和固体物理基本知识的高年级本科生及相关专业的研究生、科研人员和教学人员，其目的是帮助读者对低维材料及其物性具有较全面的了解，为相关研究工作开展打下基础。

图书在版编目 (CIP) 数据

低维体系的计算材料学 / 邹小龙著. —北京: 科学出版社, 2019.1

(低维材料与器件丛书/成会明总主编)

ISBN 978-7-03-058523-3

I. ①低… II. ①邹… III. ①材料科学-计算 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 187049 号

责任编辑: 翁靖一 付林林 / 责任校对: 李 影
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 28 1/2

字数: 554 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

低维材料与器件丛书

编委会

总主编：成会明

常务副总主编：俞书宏

副总主编：李玉良 谢毅 康飞宇 谢素原 张跃

编委(按姓氏汉语拼音排序)：

胡文平	康振辉	李勇军	廖庆亮	刘碧录	刘畅
刘岗	刘天西	刘庄	马仁敏	潘安练	彭海琳
任文才	沈洋	孙东明	汤代明	王荣明	伍晖
杨柏	杨全红	杨上峰	杨震	张锦	张立
张强	张莹莹	张跃钢	张忠	朱嘉琦	邹小龙

总 序

人类社会的发展水平，多以材料作为主要标志。在我国近年来颁发的《国家创新驱动发展战略纲要》、《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》、《“十三五”国家科技创新规划》和《中国制造2025》中，材料都是重点发展的领域之一。

随着科学技术的不断进步和发展，人们对信息、显示和传感等各类器件的要求越来越高，包括高性能化、小型化、多功能、智能化、节能环保，甚至自驱动、柔性可穿戴、健康全时监/检测等。这些要求对材料和器件提出了巨大的挑战，各种新材料、新器件应运而生。特别是自20世纪80年代以来，科学家们发现和制备出一系列低维材料（如零维的量子点、一维的纳米管和纳米线、二维的石墨烯和石墨炔等新材料），它们具有独特的结构和优异的性质，有望满足未来社会对材料和器件多功能化的要求，因而相关基础研究和应用技术的发展受到了全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视。其中富勒烯和石墨烯这两种低维碳材料的发现者还分别获得了1996年诺贝尔化学奖和2010年诺贝尔物理学奖。由此可见，在新材料中，低维材料占据了非常重要的地位，是当前材料科学的研究前沿，也是材料科学、软物质科学、物理、化学、工程等领域的重要交叉，其覆盖面广，包含了很多基础科学问题和关键技术问题，尤其在结构上的多样性、加工上的多尺度性、应用上的广泛性等使该领域具有很强的生命力，其研究和应用前景极为广阔。

我国是富勒烯、量子点、碳纳米管、石墨烯、纳米线、二维原子晶体等低维材料研究、生产和应用开发的大国，科研工作者众多，每年在这些领域发表的学术论文和授权专利的数量已经位居世界第一，相关器件应用的研究与开发也方兴未艾。在这种大背景和环境下，及时总结并编撰出版一套高水平、全面、系统地反映低维材料与器件这一国际学科前沿领域的基础科学原理、最新研究进展及未来发展和应用趋势的系列学术著作，对于形成新的完整知识体系，推动我国低维材料与器件的发展，实现优秀科技成果的传承与传播，推动其在新能源、信息、光电、生命健康、环保、航空航天等战略新兴领域的应用开发具有划时代的意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的三十多位优秀科学家积极撰写“低维材料与器件丛书”，内容涵盖了量子点、纳米管、纳米线、石墨烯、石墨炔、二维原子晶体、拓扑绝缘体等低维材料的结构、物性及其制备方

法，并全面探讨了低维材料在信息、光电、传感、生物医用、健康、新能源、环境保护等领域的应用，具有学术水平高、系统性强、涵盖面广、时效性高和引领性强等特点。本套丛书的特点鲜明，不仅全面、系统地总结和归纳了国内外在低维材料与器件领域的优秀科研成果，展示了该领域研究的主流和发展趋势，而且反映了编著者在各自研究领域多年形成的大量原始创新研究成果，将有利于提升我国在这一前沿领域的学术水平和国际地位、创造战略新兴产业，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供学科基础。同时，这套丛书的成功出版将使更多的年轻研究人员和研究生获取更为系统、更前沿的知识，有利于低维材料与器件领域青年人才的培养。

历经一年半的时间，这套“低维材料与器件丛书”即将问世。在此，我衷心感谢李玉良院士、谢毅院士、俞书宏教授、谢素原教授、张跃教授、康飞宇教授、张锦教授等诸位专家学者积极热心的参与，正是在大家认真负责、无私奉献、齐心协力下才顺利完成了丛书各分册的撰写工作。最后，也要感谢科学出版社各级领导和编辑，特别是翁靖一编辑，为这套丛书的策划和出版所做出的一切努力。

材料科学创造了众多奇迹，并仍然在创造奇迹。相比于常见的基础材料，低维材料是高新技术产业和先进制造业的基础。我衷心地希望更多的科学家、工程师、企业家、研究生投身于低维材料与器件的研究、开发及应用行列，共同推动人类科技文明的进步！



成会明

中国科学院院士，发展中国家科学院院士

清华大学，清华-伯克利深圳学院，低维材料与器件实验室主任

中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心先进炭材料研究部主任

Energy Storage Materials 主编

SCIENCE CHINA Materials 副主编

前 言

低维材料在一个或多个维度上和准粒子特征长度可比拟，因此，量子力学波函数的相位及相干性都在材料物理化学性质方面起至关重要的作用。另外，由于体系的纳米化，统计特征也可能不同于宏观的三维体材料。对低维体系的物理化学性质的深入研究，必须采用基于量子力学的计算材料学方法。其与实验的紧密结合可将材料研究提高到前所未有的高度。

近年来，低维材料的成功分离和生长使得相关研究进入一个新的阶段。利用先进的实验手段对相关低维体系的直接构建与测量，显著加深了人们对新材料、新物理和新机制的理解，直接推动了相关学科的发展，也为低维材料在能源、电子和信息乃至国家安全方面的应用打下了基础。由于低维材料组成多样、性质丰富，研究人员也开始广泛寻找具有新奇性质的新型低维材料。然而，现今实验的试错法面临着低效和缺少指导的重要挑战，新材料发现与优化过程常常耗时耗力。通过计算设计与预测相结合则可以显著加速这一过程。本书将通过具体的例子展示计算材料学在此过程中扮演的重要角色。首先，理论计算可以成功预测新材料的新奇性质。典型的例子包括硅烯的狄拉克能带结构、SnTe 的铁电性、单层二硫化钼的压电性及单层黑磷各向异性的高载流子迁移率。其次，结合最先进的第一性原理计算和结构预测算法，研究人员可以预测尚未被发现的新型低维纳米结构并建议可能的生长路径。成功的例子包括二维过渡金属硫族化合物的拓扑缺陷、稳定的硼烯、高迁移率并具有直接带隙的多种低维半导体材料、石墨烯及碳纳米管的生长及硼烯生长衬底的选择等。需要特别强调的是，上述例子中大部分都被后来的实验所证实。最后，理论计算可以提供卓越的研究平台以研究不同环境条件下低维材料性质的响应。通常，实验中的低维材料的性质受到不同衬底、缺陷、气氛和场的影响，同时，任何实验手段都引入新的相互作用，这使得揭示低维材料本征性质极其困难。幸运的是，计算材料可以通过不同的建模对各个影响因素独立分析，进而理解各种环境因素的综合影响，从而为低维材料设计与优化提供指导。

基于上述考虑，本书从介绍第一性原理计算出发，对低维材料的缺陷、力学、电子学和光电子学、磁学、热输运性质；多种新奇低维材料（包括铁电、铁弹、压电、超导和拓扑绝缘体材料），新型低维材料预测和典型低维材料（包括碳纳米管、石墨烯、二维氮化硼、过渡金属硫族化合物、硼烯和磷烯）的生长机理的相

关研究进行较全面的介绍。最后，本书将详细介绍利用计算材料学方法研究低维材料在包括储能、催化（产氢反应、氧还原反应、二氧化碳还原反应及光电催化反应）及热电转换等方面的多种应用。通过详细的论述，我们将展示计算材料学在理解新物理和新机制、加速发现新材料过程的重要作用，同时也指明面临的重要挑战。这些挑战包括但不限于以下几个方面：①以材料的功能和性质为导向的逆向设计方法的发展，这对特定领域的发展至关重要，如需要具有一定带隙材料的光通信及太阳能行业。②亚稳态材料的合成路径设计。亚稳态材料常具有应用潜力巨大的性质，但其实验合成常面临重大挑战。实验和理论之间的鸿沟仍需要研究人员的紧密合作去填补。③基于快速扩张的材料数据库，有效应用于低维材料研究的高通量计算筛选及机器学习方法仍有待进一步发展。

计算材料学在低维材料中的应用是一个前沿的研究领域，覆盖面广，蕴含丰富的科学问题。本书的素材来自相关前沿领域科研工作者的研究成果，完成这样一部系统性介绍相关工作的专著，是极具挑战性的。衷心感谢作者团队中的徐润章、林长鹏和张树清等的科研贡献和支持。正是他们的辛勤付出才使得本书得以顺利出版。诚挚感谢深圳市发展和改革委员会“低维材料与器件”学科建设项目、深圳市科技创新委员会学科布局项目（二维半导体材料生长机制与器件优化的理论研究，项目编号：JCYJ20170407155608882）对本书出版的支持。在总结本书的过程中，可以发现我国的科技工作者在相关研究中做出很多原创性工作，扮演了越来越重要的角色。希望本书能抛砖引玉，吸引更多有才华的科技工作者关注相关领域。

最后，特别感谢家人和朋友一直以来的关心和支持。感谢“低维材料与器件丛书”总主编成会明院士的指导和帮助！

由于学识有限和时间仓促，本书不可能涵盖所有内容，且难免有不妥之处，恳请相关专家和读者批评指正。

邹小龙

2018年9月

目 录

总序

前言

第 1 章 第一性原理计算方法	1
1.1 物质结构和性质的物理描述	1
1.1.1 绝热近似	2
1.1.2 经典核近似	2
1.2 多电子系统的量子多体理论	3
1.3 密度泛函理论	4
1.3.1 Hohenberg-Kohn 理论	5
1.3.2 Kohn-Sham 方程	5
1.4 交换关联泛函	6
1.4.1 局域密度近似	7
1.4.2 广义梯度近似	8
1.4.3 meta-GGA 泛函	9
1.4.4 杂化泛函	9
1.4.5 随机相近似	10
1.5 自洽场方法	10
1.6 求解 Kohn-Sham 方程的方法	11
1.7 GW 近似和 Bethe-Salpeter 方程	11
1.7.1 格林函数与自能	11
1.7.2 Hedin 方程	12
1.7.3 GW 近似	13
1.7.4 Bethe-Salpeter 方程	13
参考文献	14
第 2 章 多种低维材料及其缺陷结构	17
2.1 多种低维材料的基本结构	17
2.1.1 合金	18

2.1.2 结构相变	18
2.2 点缺陷	27
2.3 边界与界面	35
2.3.1 石墨烯、六方氮化硼及其界面内异质结	35
2.3.2 过渡金属硫族化合物的边界及相界面	37
2.4 拓扑缺陷	41
参考文献	48
第3章 低维材料的力学性质	51
3.1 多种低维材料本征力学性质	51
3.1.1 石墨烯	51
3.1.2 二维过渡金属硫族化合物	57
3.1.3 单层黑磷	59
3.1.4 拉胀(负泊松比)材料	61
3.1.5 石墨烯断裂行为	69
3.2 位错与晶界对低维材料力学性质的影响	72
3.2.1 碳纳米管	72
3.2.2 石墨烯	78
3.2.3 二维过渡金属硫族化合物	89
参考文献	91
第4章 低维材料的电子学和光电子学性质	93
4.1 多种低维材料的基本电子结构	93
4.1.1 石墨烯的基本电子结构	93
4.1.2 过渡金属硫族化合物的基本电子结构	99
4.1.3 单层黑磷的基本电子结构	103
4.1.4 其他二维材料的电子结构	111
4.2 低维材料的光电子学性质	114
4.2.1 多种二维材料的光电子学性质	115
4.2.2 激子效应	117
4.2.3 光电子学性质的调制	131
4.3 各种缺陷对低维材料电子学和光电子学性质的影响	135
4.3.1 点缺陷	135
4.3.2 位错与晶界	140
4.4 异质结对光电子学性质的调控	155

4.4.1	能带对齐与异质结种类	155
4.4.2	纵向异质结	158
4.4.3	横向异质结	161
	参考文献	163
第 5 章	低维材料的磁学性质	169
5.1	磁学性质的基本概念	169
5.2	石墨烯中的磁性	170
5.2.1	边缘效应	170
5.2.2	缺陷	178
5.3	二硫化钼中的磁性	189
5.3.1	边缘效应	189
5.3.2	缺陷	193
5.4	其他低维材料中的磁性	196
5.4.1	缺陷引入的磁性	196
5.4.2	具有固有磁性的二维材料	199
5.4.3	载流子掺杂	205
	参考文献	209
第 6 章	低维材料热输运性质	211
6.1	热输运基本概念	211
6.2	热导率的计算方法	212
6.2.1	Green-Kubo 线性响应理论	212
6.2.2	直接法	216
6.2.3	声子玻尔兹曼输运方程	220
6.2.4	Landauer-非平衡格林函数法	224
6.3	结构、缺陷等对热输运性质的调控	229
6.4	低维材料热输运应用——热整流	251
	参考文献	254
第 7 章	其他新奇低维材料	259
7.1	低维铁电材料	259
7.1.1	铁电极性与相转变	260
7.1.2	居里温度与相变	264
7.1.3	铁电畴壁	267
7.1.4	其他低维铁电材料	268

7.2	低维铁弹材料	271
7.3	低维压电材料	273
7.4	二维铁电、铁弹和压电材料的应用	276
7.5	低维超导材料	278
7.6	低维拓扑绝缘体材料	285
	参考文献	296
第8章	新型低维材料预测	300
8.1	新结构的预测方法	300
8.2	新型低维材料及其缺陷结构与性质的预测	305
8.2.1	硼烯的结构预测及其实验发现	305
8.2.2	其他重要二维材料的预测	310
8.3	材料逆向设计	324
8.3.1	具有特定电子结构的材料	324
8.3.2	超硬材料	325
8.4	高通量数据挖掘	328
8.4.1	二维材料筛选	328
8.4.2	催化剂筛选	331
	参考文献	336
第9章	几种典型低维材料的生长机制	340
9.1	碳纳米管的生长机制	340
9.1.1	螺旋位错理论	340
9.1.2	碳纳米管手性生长理论模拟	342
9.1.3	碳纳米管生长中的缺陷	349
9.2	石墨烯的生长机制	351
9.2.1	密度泛函研究	351
9.2.2	相场模拟	371
9.2.3	石墨烯纳米带/片的制备	372
9.3	二维氮化硼及过渡金属硫族化合物的生长机制	376
9.4	硼烯和磷烯的生长机制	382
	参考文献	383
第10章	计算材料学在低维材料应用中的作用	386
10.1	储能应用	386
10.2	催化应用	394

10.2.1 产氢反应	394
10.2.2 氧还原反应	412
10.2.3 二氧化碳还原反应	416
10.2.4 光电催化反应	422
10.3 热电应用	426
参考文献	431
关键词索引	436



1.1 物质结构和性质的物理描述

物质的物理和化学性质的微观表述是一个极其复杂的问题。人们处理的是可能被外场影响的相互作用的原子的集合。这些例子的系综可以是气相的（分子和团簇），也可以是以凝聚态形式存在（固体、表面、线）。它们可以是固体、液体或无定形的，同质的或异质的（溶液中的分子、界面、表面吸附体系）。然而，在这些所有情况下，人们都可以把系统表示成通过库仑相互作用耦合在一起的巨大数目的电子和原子核。形式上，其哈密顿量 \hat{H} 可以表示如下：

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

其中， M_I 为第 I 个原子核的质量 ($I=1, \dots, P$)； \hbar 为约化普朗克常量； e 为电子电荷； ∇ 为梯度算符； \mathbf{R}_I 与 \mathbf{R}_J 分别为第 I 与第 J 个原子核的坐标 ($I, J=1, \dots, P$)； Z_I 与 Z_J 分别为第 I 与第 J 个原子核的电荷数； m_e 为电子质量； \mathbf{r}_i 与 \mathbf{r}_j 分别为第 i 与第 j 个电子 (electron) 的坐标 ($i=1, \dots, N$)。式 (1.1.1) 中从左到右依次是体系中原子核的动能、电子的动能、原子核之间的库仑相互作用、电子和电子之间的库仑相互作用及电子和原子核之间的库仑相互作用。在满足原子核和电子各自的统计后，所有的性质可以通过多体薛定谔方程得到：

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.2)$$

实际上，这一问题几乎不可能通过全量子力学的方式来解。不仅因为不同的组分（每种原子核样品和电子）遵循不同的统计，还因为库仑相互作用的存在使得总波函数不能简单地分解成解耦的独立方程。用到的近似方法主要是绝热近似（玻恩-奥本海默近似）和经典核近似。

1.1.1 绝热近似

考虑原子核的质量远远大于电子的质量（至少 1863 倍），所以原子核的运动远远落后于电子的运动。可以假设电子能够瞬时地跟上原子核的运动，总是处于电子哈密顿量的同一个定态上^[1]。由于两套自由度的库仑耦合，这个定态也会随时间变化，但是，一旦电子在某个定态（如基态）上，它将永远待在那个态上。这一近似忽略了在不同电子本征态之间跃迁的非辐射转变。通过上述近似，可以对总波函数进行如下分解：

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Theta_m(\mathbf{R}, t)\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1.3)$$

其中， $\Theta_m(\mathbf{R}, t)$ 为核波函数，多体电子波函数 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ （对每一个 \mathbf{R} 归一化）是如下电子哈密顿量的第 m 个本征态：

$$\hat{h}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n - \hat{U}_{nn} \quad (1.1.4)$$

其中， \hat{h}_e 为电子哈密顿量算符； \hat{T}_e 为电子动能算符； \hat{U}_{ee} 为电子-电子相互作用算符； \hat{V}_{ne} 为原子核-电子相互作用算符； \hat{T}_n 和 \hat{U}_{nn} 分别为核的动能和势能算符，对应的本征值为 $\varepsilon_m(\mathbf{R})$ 。这样，在电子的定态薛定谔方程中，核的坐标 \mathbf{R} 作为参数引入；而核的波函数 $\Theta_m(\mathbf{R}, t)$ 满足含时薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Theta_m(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = [\hat{T}_n + \hat{U}_{nn} + \varepsilon_m(\mathbf{R})]\Theta_m(\mathbf{R}, t) \quad (1.1.5)$$

或者定态方程：

$$[\hat{T}_n + \hat{U}_{nn} + \varepsilon_m(\mathbf{R})]\Theta_m(\mathbf{R}) = E_m \Theta_m(\mathbf{R}) \quad (1.1.6)$$

在实际计算中，主要关注基态（ $m=0$ ）。

1.1.2 经典核近似

利用量子力学方法求解式（1.1.5）或者式（1.1.6）仍然是非常耗费精力的。不仅因为其中的相互作用是隐性表示的，更因为对每一个可能的核构型 \mathbf{R} ，势能表面的确定都需要解 M^{3P} 次（ M 为格点数）电子方程。

但是，在大多数人们关心的情况下，解量子核方程都不是必须的。这是因为：①即使是氢原子的热波长 $\lambda_T = e^2 / Mk_B T$ 也大约为 0.1 Å，而对应的键长一般为 1 Å。原子间的量子相干可以忽略。②势能表面足够陡峭从而使得核波函数足够局域。例如，羟基中的质子波函数的宽度大约为 0.25 Å。

这样，可以通过埃伦菲斯特（Ehrenfest）定理^[2]得到经典力学的量子对应，从而得到牛顿方程的量子对应。当然，误差主要来源于势能的非谐性和波函数的空间延展。

在这些假设下，可以在固定的核位置下解多体的电子薛定谔方程。

1.2 多电子系统的量子多体理论

现在人们面对的是原子核集合产生的外加库仑场（也可以有其他外加场，如电场等）下的 N 电子相互作用的薛定谔问题。这是一个非常复杂的多体问题。实际上只有对均匀电子气、很少电子数的原子或者小分子，才存在精确解，仍须做进一步的近似。

第一个近似方法由哈特里（Hartree）于 1928 年提出^[3]。它假设多体波函数可以写成单电子波函数的简单乘积。而单电子波函数满足考虑了在其他电子平均场下的有效势的单粒子薛定谔方程：

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \prod_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.2.1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.2.2)$$

其中，

$$V_{\text{eff}}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.2.3)$$

$$\rho_j(\mathbf{r}') = |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (1.2.4)$$

其中， Π 为连乘； φ 为单体电子波函数； ε_i 为电子态 i 的本征能量； ρ_j 为电子态 j 的密度。

从式 (1.2.3) 中可以看出 Hartree 近似是无自相互作用误差的。解这一套偏微分方程方法主要有变分法和自洽场方法。

第二个近似方法由福克（Fock）在 Hartree 近似的基础上提出，称为 Hartree-Fock (HF) 近似^[4,5]。Hartree 近似假设电子和电子之间不存在关联作用，各个电子可以看成可区分粒子。Fock 在考虑泡利（Pauli）原理后提出了斯莱特（Slater）行列式的反对称多体波函数：

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \text{SD}\{\varphi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.2.5)$$

得到 Hartree-Fock 方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{\sigma', j=1}^N \rho_j(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\sigma'} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}', \sigma') \varphi_i(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \varphi_j(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}, \sigma) \quad (1.2.6)$$

其中, λ_{ij} 为 Hartree-Fock 近似中得到的本征能量。

注意到在 HF 近似中, 自相互作用仍然是准确抵消的。HF 近似虽然忽略了关联作用 (由于二体库仑相互作用, 总波函数并不能分离成单粒子波函数乘积的求和形式), 但仍然对原子系统和原子间的成键有较好的描述。更为重要的是, 它可以作为更准确计算的出发点, 如 Møller-Plesset 的二阶和四阶方法^[6], 或者利用 Slater 行列式叠加而发展的构型作用 (CI) 方法。流行的 CI 方法包括耦合团簇 (CC) 法和完备活化空间 (CAS) 法^[7]。

在发展这些量化方法的同时, 托马斯 (Thomas) 和费米 (Fermi) 提出了全电子密度作为多体问题的基本变量的思想, 并推导出相应的微分方程^[8,9]。虽然该近似较为粗糙, 但却为后来广泛使用的密度泛函理论 (DFT) 提供了基础。

1.3 密度泛函理论

非均匀的 N 个电子相互作用系统的基态能 E 可以表示成

$$E = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle \quad (1.3.1)$$

这里集中讨论第三项:

$$\hat{U}_{ee} = \langle \Phi | \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle = \left\langle \Phi \left| \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Phi \right\rangle = \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.3.2)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \Phi | \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) | \Phi \rangle \quad (1.3.3)$$

现在可以定义二体直接关联函数 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.3.4)$$

这样, 电子-电子相互作用表示成:

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.3.5)$$

最后, 能量的形式为

$$E = T + V + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc} \quad (1.3.6)$$

其中, T 为动能; V 为势能; E_{xc} 为交换关联泛函。最复杂的是直接关联函数的计算。准确的交换部分可以由 HF 方法推导出。

对式 (1.3.6) 中密度表示的第一个处理来自 Thomas-Fermi 近似。它利用均匀电子气的结果来表示对应的能量泛函, 并忽略了交换关联项。实际上, 交换和关联修正可以以泛函的形式直接加上。但是, 如何知道能量是否可以写成只依赖于电荷密度的泛函呢?