

密度泛函理论

Density Functional Theory

【美】David S. Sholl Janice A. Steckel 著
李健 周勇 译

WILEY



國防工業出版社
National Defense Industry Press

密度泛函理论

Density Functional Theory

[美] David S. Sholl Janice A. Steckel 著

李健 周勇 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2014-135号

图书在版编目(CIP)数据

密度泛函理论 / (美)萧(Sholl, D. S.), (美)斯特克尔(Steckel, J. A.)著;李健,周勇译. —北京:国防工业出版社, 2014. 9

书名原文: Density functional theory

ISBN 978-7-118-09737-5

I. ①密… II. ①萧… ②斯… ③李… ④周…
III. ①密度泛函法 IV. ①O414.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第222524号

Copyright © 2009 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

Density Functional Theory by DAVID S. SHOLL and JANICE A. STECKEL.

ISBN 978-3-527-41024-8

This translation published under John Wiley & Sons. No part of this book maybe reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书简体中文版由 John Wiley & Sons, Inc. 授权国防工业出版社独家出版。版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 7 $\frac{7}{8}$ 字数 225 千字

2014年9月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 68.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

译者序

基于量子力学并根据密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT), 可以通过自洽计算来确定材料的几何结构、电子结构、热力学性质和光学性质等材料物性。近年来, 随着计算机技术的飞速发展, 计算能力得以空前提高。此外, 各种密度泛函计算程序也取得了快速的发展, 这类计算已经越来越多地被应用到固体、表面、材料设计、合成、模拟计算、大分子和生物体系等诸多方面的研究中。毫无疑问, 密度泛函理论及计算已成为研究材料各种物理和化学性质非常普遍的手段, 获得了许多突破性的进展, 已经成为计算化学、计算物理和材料模拟的一个重要基础方法和核心技术。

本书的英文原著采用大量计算实例, 对 DFT 计算尤其是平面波 DFT 计算, 进行了深入浅出、简明扼要的介绍。本书不仅介绍了 DFT 的一些重要概念, 更难能可贵的是对 DFT 在隔离态分子、体相固体、表面和界面等方面的实际应用, 进行了系统而全面的讲解。使读者在学习 DFT 计算时, 能把主要精力集中在实际问题的建模求解上, 尽量避免在深奥难懂的量子力学、固体物理等基本理论中花去太多时间。

译者认为, 这是一本关于 DFT 计算非常好的入门学习教材和实际计算时的参考用书, 无论对于 DFT 的初学者, 还是已经能够较为熟练地使用 DFT 方法的研究者, 都可以从这本书中获益良多。这也正是翻译本书的一个主要目的。

本书的文字翻译和校稿、统稿工作是由西安石油大学的李健和周勇共同完成的。本书由西安石油大学优秀学术著作出版基金和焊接技术与工程教学团队建设经费资助出版。在翻译和出版过程中, 得到了国防工业出版社、西安石油大学科技处、西安石油大学材料科学与工程学院等单位 and 牛旭东、张莹、徐学利等人的大力支持与协助, 在此一并

表示感谢。

限于译者的英语和专业知识水平,在本书译文中可能存在着许多问题,请读者不吝指正。

译者
2014. 08

前 言

在物理学、化学、材料科学以及其他工程领域中,密度泛函理论(DFT)及其计算已经快速发展成为材料建模模拟的一种“标准工具”。尽管已经有许多书籍和文献详细介绍 DFT 的基础理论,但对读者而言,仍然难以在短时间内掌握上述领域中 DFT 常规运算的实际操作。本书旨在填补此空白,引导读者掌握 DFT 理论的应用方法,而这些应用方法正是数量不断增长的此类科技论文的核心所在。本书每一章都包含了一些计算练习,读者可以通过这些计算积累经验。

为了使读者能够更切实地通读全书,作者力图在简略和详实之间取得平衡,这就不可避免地对某些技术细节只进行了有限的记述。在美国卡内基梅隆大学和佐治亚理工学院,笔者与化工、物理学、化学、材料科学和机械工程专业的研究生和博士后具有多年的教学互动,这对本书的内容选择具有直接影响。每章之后的扩展阅读列表可以为更深入地了解本章内容提供切入点。给出这些阅读列表,原因在于这些文献中具有亮点,而并非在现有海量文献中,对相关所有研究工作的严格引用。

在内容上的一个重要选择是:作者在本书中仅陈述了一种适用于固体和空间延展性材料的 DFT 方法,即平面波 DFT。尽管平面波 DFT 的许多基础理论与化学领域中对隔离分子所使用的其他 DFT 方法具有一定关系,但这两类方法的实际使用仍然存在本质区别。若将两者均涵盖于本书中,势必会极大地增加本书的篇幅。此外,在计算化学领域有关隔离分子的 DFT 计算,也已经有许多实践指导类的资源可供参考。

作者在 DFT 计算研究以及本书的写作过程中,均与许多同行学者进行了长期交流,并得益良多。作者特对以下学者致谢:J. Karl Johnson

(匹兹堡大学)、Aravind Asthagiri (佛罗里达大学)、Dan Sorescu (国际能源技术实验室)、Cathy Stampfl (悉尼大学)、John Kitchin (卡内基梅隆大学) 和 Duane Johnson (伊利诺斯大学)。作者还要感谢 Jeong - Woo Han 对几幅插图的帮助。Bill Schneider (美国圣母大学)、Ken Jordan (匹兹堡大学) 和 Taku Watanabe (佐治亚理工学院) 在本书写作过程中提出了详尽、有价值的意见。本书难免会存在许多错误或不足, 则均应视为作者的责任。

David S. Sholl 谨将此书献给父亲和岳父, 他们对科学的热爱和对世界的探索是作者写作本书的一大动力。Janice A. Steckel 谨将此书献给丈夫和女儿。

DAVID SHOLL

佐治亚理工学院,
亚特兰大, 佐治亚州, 美国

JAN STECKEL

国家能源技术实验室,
匹兹堡, 宾夕法尼亚州, 美国

目 录

第 1 章 何谓密度泛函理论	1
1.1 如何使用本书	1
1.2 DFT 运行范例	2
1.2.1 通过异质催化合成氨	2
1.2.2 微量杂质引发的金属脆化	4
1.2.3 模拟行星形成时的材料性质	5
1.3 薛定谔方程	7
1.4 密度泛函理论——从波函数到电荷密度	10
1.5 交换关联泛函	14
1.6 量子化学的“旅行者”	15
1.6.1 局域化的和空间扩展的函数	16
1.6.2 波函数方法(Wave-function-based Methods)	18
1.6.3 Hatree-Fock 方法	19
1.6.4 Hartree-Fock 方法之后(Beyond Hartree-Fock)	23
1.7 DFT 不能做哪些事	28
1.8 其他领域中的密度泛函理论	30
1.9 如何使用本书(再谈)	30
参考文献	32
扩展阅读	32
第 2 章 简单固体的 DFT 计算	34
2.1 周期性结构、超晶胞和晶格参数	34
2.2 面心立方材料	38

2.3	密排六方材料	40
2.4	晶体结构预测	43
2.5	相变	44
	练习	45
	扩展阅读	46
	附录 计算细节	47
第3章	DFT 计算的基本要素	48
3.1	倒易空间和 k 点	49
3.1.1	平面波和布里渊区	49
3.1.2	k 空间中的积分	52
3.1.3	在布里渊区中选择 k 点	54
3.1.4	金属—— k 空间的特例	58
3.1.5	k 空间的总结	60
3.2	截断能(Energy Cutoffs)	60
3.2.1	赝势	63
3.3	数值优化	64
3.3.1	一维空间中的优化	64
3.3.2	大于一维的优化	69
3.3.3	关于优化我真正需要知道什么	73
3.4	DFT 总能计算——一个迭代优化问题	73
3.5	几何优化	75
3.5.1	内部自由度	75
3.5.2	具有约束原子的几何优化	78
3.5.3	优化超晶胞的体积和形状	79
	练习	80
	参考文献	81
	扩展阅读	81
	附录 计算细节	82

第 4 章 固体表面的 DFT 计算	83
4.1 表面的重要性	83
4.2 周期性边界条件和板块模型	84
4.3 选定表面计算的 k 点	87
4.4 采用 Miller 指数对表面分类	88
4.5 表面弛豫	95
4.6 表面能的计算	97
4.7 对称和非对称的板块模型	99
4.8 表面重构	100
4.9 表面上的吸附质	105
4.9.1 吸附能的精度	108
4.10 表面覆盖效应	108
练习	111
参考文献	112
扩展阅读	112
附录 计算细节	113
第 5 章 振动频率的计算	115
5.1 隔离态分子	116
5.2 原子集合的振动	119
5.3 表面上的分子	123
5.4 零点能	124
5.5 声子和非定域化振型	130
练习	131
参考文献	131
扩展阅读	131
附录 计算细节	132
第 6 章 使用过渡态理论计算化学过程速率	134
6.1 一维的例子	135

6.2	多维过渡态理论	142
6.3	寻找过渡态	145
6.3.1	弹性带方法	147
6.3.2	微动弹性带方法	149
6.3.3	初始化 NEB 计算	150
6.4	寻找正确的过渡态	153
6.5	将单个速率组合为总动力学	156
6.6	量子效应及其他复杂问题	160
6.6.1	高温/低能垒	161
6.6.2	量子隧穿	161
6.6.3	零点能	162
	练习	163
	参考文献	164
	扩展阅读	164
	附录 计算细节	165
第7章	基于 <i>Ab Initio</i> 热力学的平衡相图	167
7.1	体相金属氧化物的稳定性	168
7.1.1	含无序化的例子——位形熵	173
7.2	金属和金属氧化物表面的稳定性	176
7.3	多元化学势和偶联化学反应	178
	练习	179
	参考文献	180
	扩展阅读	180
	附录 计算细节	181
第8章	电子结构和磁特性	182
8.1	电子态密度	182
8.2	局域态密度和原子电荷	189
8.3	磁性	191

练习	194
扩展阅读	195
附录 计算细节	195
第 9 章 从头算分子动力学	197
9.1 经典分子动力学	197
9.1.1 恒定能量的分子动力学	197
9.1.2 正则系综的分子动力学	200
9.1.3 分子动力学的实际应用方面	201
9.2 从头算分子动力学	202
9.3 从头算分子动力学的应用	205
9.3.1 考察结构复杂材料:液体和非晶相	205
9.3.2 考察复杂能量表面	208
练习	211
参考文献	211
扩展阅读	211
附录 计算细节	212
第 10 章 精确度及“标准”计算以外的其他方法	213
10.1 DFT 计算有多精确?	213
10.2 选择一个泛函	219
10.3 物理精度的例子	224
10.3.1 分子体系的基准计算——能量和几何构型	224
10.3.2 分子体系的基准计算——振动频率	226
10.3.3 晶体结构和内聚能	226
10.3.4 吸附能和成键强度	228
10.4 改善电子关联效应处理方式的 DFT + X 方法	229
10.4.1 色散相互作用和 DFT + D	230
10.4.2 自作用误差、强关联电子体系和 DFT + U	232
10.5 线性比例方法的更大尺寸体系和经典力场	234

10.6 结论	235
参考文献	236
扩展阅读	237

第 1 章 何谓密度泛函理论

1.1 如何使用本书

在许多物理学和工程领域,取得科学和技术进步的关键在于能够从原子或分子尺度,理解并调控物质的性质。对于描述原子和分子量子行为的基本关系式(薛定谔方程),密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是一个非常好的求解方法,而且这些原子和分子结构也具有一定的实际含义。这种方法从量子力学理论前沿少数物理学家和化学家的一种专业科学,迅速成长为化学、物理学、材料科学、化学工程、地质学等领域众多研究者的常用工具。在科学引文索引(Science Citation Index)中,如果以“Density Functional Theory”作为标题名或摘要检索关键词,在 1986 年发表的文章中只检索出不到 50 条文献记录,而在 1996 年和 2006 年发表的文章中则分别检索出 1100 条和 5600 条以上的文献记录。

正如书名所言,本书的主旨是:从实践角度对如何使用 DFT 计算进行介绍。在阅读本书之前,并不需要读者已经完成过这些计算,或者甚至已经掌握了这些计算;作者所假设的是:读者希望明确这些方法可以用来做什么,或者读者能够对某一研究领域运行自己的计算,再或者是读者能够与使用这些方法的同行进行深入交流。

在这里,可以用汽车作为一个有助于解释上述意图的类比。在您学会如何驾驶之前,您对在驾驶汽车之后能够完成更多事情这一结果是具有心理预期的。对于您驾驶一辆汽车来说,最重要的是掌握如何操控汽车的一些基本概念(如需要定期将燃料加入汽车中、遵守基本的交通法规等),并花时间在各种路况下实际驾驶汽车。您并不需要

知道有关燃料喷射器是如何工作的所有细节,以及如何建立一个散热系统来有效地冷却引擎,或者是有关如何制造汽车的其他种种细节。这些细节只在读者试图完成某些特别困难的、与汽车有关的任务时才是重要的,例如独自驾车横跨南极洲。但如果仅仅是驾车穿过小镇到朋友家而后返回自己家,则无需理解这些有关汽车内部的细节。

通过本书,作者希望读者能够学会的是在做自己的计算时,或者是在你所感兴趣物理问题上,理解其他人所完成的计算时,能够学会“驾车穿过小镇”。如果您感兴趣于探索该领域理论方法发展的前沿,并“建造一辆更好的汽车”,作者会为您的热情鼓掌。但是,您也应该继续阅读本章,至少要找到一个必定能取得成功,并有可能获得诺贝尔奖的研究方向,然后还需要深入钻研本章末尾“扩展阅读”所列出的每一本书。

每章的末尾都给出了一系列练习题,大部分练习都是使用所在章节的理论思想进行实际计算。不要只是阅读本书,只有做这些练习才能很快提高知识和能力。因此,作者强烈建议在时间允许的前提下,尽可能地多做这些练习。

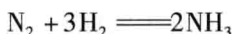
1.2 DFT 运行范例

在进一步定义密度泛函理论之前,我们先来展示一下在某些科学领域中它是如何使用的,而且这也非常有必要。在使用这些方法的科学领域中,已经发表了上千篇文献,本书原著者选择了三个范例。之所以选定这些范例,是因为它们能够表明:使用 DFT 计算对涉及相当广泛领域的复杂科学问题都具有重要作用,而且能够获得实验手段无法得到的信息。

1.2.1 通过异质催化合成氨

第一个范例是关于催化合成氨(NH_3)——一个很重要的工业制程。氨是农业所需化肥的核心组分,每年商业制造的氨超过一亿吨。根据估算,全世界能源的大约 1% 都用于氨的制造。氨合成的核心反

应非常简单,即



为了使该反应向正向发生,需要存在金属催化剂[如铁(Fe)和钌(Ru)等],且反应体系处于高温(大于400℃)和高压(大于100大气压)条件下。尽管早在大约100年前,Haber和其他人就已经确认了这些金属催化剂是非常有效的,但对这些催化剂表面发生的催化反应机理仍然不甚明了,一部分原因是由于催化剂的实际结构很复杂。为了使金属催化剂具有较大的表面积,可以把活性金属颗粒均匀弥散地分布在多孔材料中。这是纳米科技的一个广泛应用,且该应用早于纳米科技这一术语用于材料,并具有令人鼓舞的科学意义。为了理解金属纳米颗粒的化学活性,使用表面原子的局域配位关系对其进行表征是非常有意义的,因为正是这些不同的配位关系导致了不同的化学反应活性。根据表面原子的局域配位关系,可将表面原子分为若干“种类”。纳米颗粒表面通常包含有各种不同种类(不同配位关系)的原子,因此,表面反应活性整体上可以看作是纳米颗粒形状和每种原子反应活性的复杂函数。

以上讨论提出了一个基本问题:能否在金属纳米颗粒的形状尺寸,与作为合成氨反应催化剂的活性之间建立直接联系?如果能够找到这个问题的详细解答,就很有可能合成出更有效的催化剂。目前,对于该问题的详细解答来自于 Honkala 及其合作者^[1]对 Ru 纳米颗粒的 DFT 计算研究。他们的研究结果显示:总的化学反应可看做是由金属催化剂表面上12个单独步骤所完成的,这些步骤的反应速率很大程度上取决于所牵涉金属原子的局域配位关系,其中一个最重要的反应步骤就是在催化剂表面 N₂ 键的断裂。在类似于体相 Ru 的催化剂表面区域(更具体地说,就是平直原子区域),N₂ 键断裂所需的能量很大,意味着此时该反应速率极慢。如果催化剂表面的 Ru 原子形成了常见的表面台阶,则在靠近该台阶边缘处,该反应所需能量大大降低。采用附加 DFT (additional DFT) 计算, Honkala 及其合作者预测了 Ru 纳米颗粒表面不同局域配位关系的相对稳定性,该方法可以将颗粒尺寸作为自变量,预测纳米颗粒的具体形状。该预测建立了纳米颗粒表面上, N₂ 键

断裂反应有效位置的数目与 Ru 纳米颗粒直径之间的精确联系。最终,所有这些计算都用来形成一个整体模型:如何把纳米颗粒表面不同种类金属原子处的单个反应速率联系起来,从而定义实际反应条件下的整体反应速率。整个过程中没有任何阶段使用实验数据进行拟合,或者调整模型,因此最终的结果完全是复合催化反应速率的一个纯预测性描述。完成以上所有研究后,Honkala 等人将其预测结果与 Ru 纳米颗粒催化剂在类似于工业反应条件下的实验测试值进行了比较。他们的预测结果在数值上与实验值是非常吻合的。

1.2.2 微量杂质引发的金属脆化

当读者阅读本书时,很可能在你周围就存在大量铜导线。铜是在元件和电器设备之间传递电流的最常用材料。除了其成本较低之外,实际应用中的另一个优点是铜比较软,塑性很好。常见的铜(以及其他)金属零件几乎都是多晶体,也就是这些零件中包含有大量微小的区域,称为晶粒,而每个晶粒都是规则排列的单晶。两个相邻晶粒具有相同的晶体结构和对称性,但它们在空间中的位向有所不同。因此,相比于纯金属所具有的晶体结构,晶粒之间的接触区域存在有大量复杂结构。这些接触区域存在于所有多晶体材料中,称为晶界。

早在 100 年前,人们就已经知道:在铜中加入少量的某种杂质,可以将其从塑性状态变成脆性断裂方式(断裂之前没有塑性变形)。例如,当在铜(Cu)中铋(Bi)的含量低于 $100\mu\text{g/g}$ 时,铜就会发生脆化。对于铅(Pb)和汞(Hg)杂质,也观察到类似的效果。但这一现象是如何发生的呢?定性地说来,当这些杂质引发脆性断裂时,断裂总是倾向于发生在晶界处,因此这些杂质一定是在某个方面极大地改变了晶界性质。当杂质元素 Bi 的含量很低时就会发生脆化现象,这并不是什么难以置信的事情,其原因在于 Bi 几乎不溶于体相 Cu 中。也就是说,Bi 原子更有可能偏聚在晶界处,而不是存在于晶粒内部,因此晶界上 Bi 的浓度要比该材料整体的平均浓度高得多。

能否对 Bi 引起铜的变化进行更为详细的解释呢?正如读者所期望的那样,对这个很多年前就已经观察到的有趣现象,研究者们已经给