

新型 功能材料晶格振动谱 的理论研究

王 翠 李同伟◎著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

新型功能材料 晶格振动谱的理论研究

王 犖 李同伟 著

電子工業出版社
Publishing House of Electronics Industry
北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书是作者近年来在对新型功能材料晶格振动谱的研究基础上撰写而成的,系统地介绍了几种新型功能材料的红外光谱和拉曼光谱特性。全书共分9章,主要内容包括:第1~2章介绍相关材料的研究背景及理论方法;第3章给出单壁BC₃纳米管的结构、对称性和晶格振动模的对称性分类;第4~5章介绍无机双螺旋纳米线的晶格振动谱,揭示其结构与性质间的独特规律;第6章给出新近合成的Mg₂C电子能带结构和晶格振动谱;第7~8章研究非线性光学晶体K₃B₆O₁₀Cl的晶格振动谱,并给出其二阶非线性光学张量随压强的变化关系;第9章使用紧束缚方法计算石墨烯电子能带结构,它与石墨烯拉曼光谱中的双共振模型密切相关。

本书可供相关功能材料领域的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业的本科生和研究生的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

新型功能材料晶格振动谱的理论研究 / 王翬, 李同伟著. —北京: 电子工业出版社, 2017.9

ISBN 978-7-121-32033-0

I. ①新… II. ①王… ②李… III. ①功能材料—晶体结构—振动谱—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第144272号

策划编辑: 王晓庆

责任编辑: 王晓庆

印 刷: 北京京华虎彩印刷有限公司

装 订: 北京京华虎彩印刷有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1 092 1/16 印张: 7 字数: 179千字

版 次: 2017年9月第1版

印 次: 2017年9月第1次印刷

定 价: 59.00元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010)88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: wangxq@phei.com.cn。

前 言

晶格振动谱在新型功能材料研究中有着举足轻重的作用。其中,红外光谱和拉曼光谱在晶体的力学、热学、磁学、光学等性质的研究领域具有无可比拟的优势。以石墨烯为例,石墨烯的稳定性、高热导率、高机械强度、负热膨胀系数、电子-声子耦合等诸多优良和新奇的性质都与晶格振动谱密切相关。基于此,本书系统介绍了几种新型功能材料的红外光谱和拉曼光谱特性。首先介绍了相关材料的研究背景及理论方法。后面的章节主要介绍了作者近年来的研究结果,给出了单壁 BC_3 纳米管的结构、对称性和晶格振动模的对称性分类;介绍了无机双螺旋纳米线的晶格振动谱,揭示了其结构与性质间的独特规律;研究了新近合成的 Mg_2C 电子能带结构和晶格振动谱;以及研究了非线性光学晶体 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ 的晶格振动谱,并给出了其二阶非线性光学张量随压强的变化关系;最后利用紧束缚方法计算了石墨烯的电子能带结构,它与石墨烯拉曼光谱中的双共振模型密切相关。

本书是河南科技大学物理工程学院王翬和李同伟老师在近年来对新型功能材料晶格振动谱的研究基础上撰写而成的,具体分工为:王翬(第1、3、4、5、7、8章),李同伟(第2、6、9章)。

本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学的大力支持。本书的出版得到了国家自然科学基金(U1404111, 11504089)、河南省高等学校重点科研项目(16A140008)、河南省高校青年骨干教师培养计划、河南科技大学青年学术带头人培养工程、河南科技大学博士科研启动基金的资助。在此表示深深的感谢。

本书在撰写过程中参考的相关文献已在每章后列出,如有疏漏,敬请海涵,在此,对相关学者表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,敬请专家学者和读者批评指正。

王 翬 李同伟

2017年9月

于河南科技大学图书馆

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 二维层状材料的研究进展	1
1.1.1 石墨烯的晶格振动谱	1
1.1.2 其他二维层状材料	2
1.1.3 应变调制二维层状材料	3
1.2 晶格振动谱在其他材料中的应用	4
1.2.1 双螺旋结构的研究进展	4
1.2.2 镁-碳化合物的研究进展	4
1.2.3 类钙钛矿 $K_3B_6O_{10}Cl$ 结构的晶格振动谱	4
参考文献	5
第 2 章 理论基础	9
2.1 能带理论中的近似方法	9
2.1.1 绝热近似	9
2.1.2 单电子近似与密度泛函理论	11
2.1.3 交换关联泛函的简化	12
2.1.4 周期性势场近似及布洛赫定理	14
2.2 势与波函数的处理	14
2.2.1 平面波方法	15
2.2.2 原子轨道线性组合法	16
2.2.3 赝势方法	17
2.3 Kohn-Sham 方程的自洽求解	19
参考文献	20
第 3 章 单壁 BC_3 纳米管声子谱研究	23
3.1 概述	23
3.1.1 BC_3 纳米管的发现及结构	23
3.1.2 单壁 BC_3 纳米管的晶格对称性分析	26
3.2 计算方法和模型	27
3.2.1 计算方法	27

3.2.2 模型	28
3.3 BC ₃ 纳米管的声子谱	34
3.3.1 拉曼活性模的振动模式	34
3.3.2 振动频率与管径的关系	35
3.3.3 振动频率与手性角的关系	37
3.3.4 BC ₃ 纳米管的声子色散曲线	43
参考文献	45
第 4 章 双螺旋结构 LiP 的晶格振动模式	49
4.1 概述	49
4.2 计算模型和方法	49
4.3 结构及振动模式	49
4.3.1 几何结构	49
4.3.2 振动模式	50
参考文献	55
第 5 章 无机双螺旋 XY (X=Li, Na, K, Rb, Cs; Y=P, As, Sb) 晶格振动性质的 第一性原理研究	57
5.1 概述	57
5.2 计算模型和方法	57
5.3 结构及振动模式	58
5.3.1 结构	58
5.3.2 晶格振动性质	59
参考文献	65
第 6 章 Mg ₂ C 电子能带结构和振动特性的第一性原理研究	67
6.1 概述	67
6.2 计算模型和方法	67
6.3 能带结构及晶格振动谱	67
6.3.1 晶体结构和电子能带结构	67
6.3.2 Mg ₂ C 的红外和拉曼活性振动模	69
6.3.3 介电张量和 LO-TO 劈裂	72
参考文献	74
第 7 章 K ₃ B ₆ O ₁₀ Cl 拉曼光谱的第一性原理研究	77
7.1 概述	77

7.2	计算模型和方法	77
7.3	晶体结构及晶格振动模式	78
7.3.1	$K_3B_6O_{10}Cl$ 晶体结构	78
7.3.2	$K_3B_6O_{10}Cl$ 的晶格振动频率	78
7.3.3	B_6O_{10} 的振动模式	80
7.3.4	$K_3B_6O_{10}Cl$ 的晶格振动模	82
7.3.5	LO-TO 劈裂、方向色散和拉曼光谱	84
	参考文献	86
第 8 章	$K_3B_6O_{10}Cl$ 二次谐波系数随压强的演化	89
8.1	概述	89
8.2	计算模型和方法	89
8.3	结构及二次谐波性质	89
8.3.1	结构	89
8.3.2	二次谐波随压强的演化	90
	参考文献	93
第 9 章	单层石墨和多层石墨的电子能带结构	95
9.1	概述	95
9.2	单层石墨的电子能带结构	95
9.3	多层石墨的电子能带结构	98
	参考文献	101

第 1 章 绪 论

1.1 二维层状材料的研究进展

1.1.1 石墨烯的晶格振动谱

进入 21 世纪后,以硅基半导体集成技术为代表的主流微电子技术正在面临严峻挑战。微电子器件尺寸不断缩小,并已接近其物理极限,急需科学理论和技术方面的突破。探索新材料,并对其进行有效调控是集成电路发展的主流方向之一。对新材料、新性质的探索将有望发展出更加高效的功能器件,为信息存储、传输、处理及微弱信号检测、传感等领域的持续发展奠定基础,为信息与集成电路技术的发展寻找突破口。

正是在这样的背景下,新型二维层状材料应运而生,并以其奇特的性质迅速吸引众多科研机构和研究人员的关注,成为新材料中的佼佼者^[1]。石墨烯,这个一度被认为无法稳定存在的结构,便是最具代表性的二维层状晶体。自 2004 年单层石墨烯被成功分离以来^[2],其优美而深刻的物理性质随即吸引了世界上众多的实验室参与到其研究之中^[3]。

晶格振动谱在石墨烯的发展中扮演着极其重要的角色^[4]。石墨烯的稳定性^[5]、高热导率^[6]、高机械强度^[5]、负热膨胀系数^[7]、电子-声子耦合^[8]等诸多优良和新奇的性质都与晶格振动谱密切相关。在诸多实验手段中,拉曼和红外光谱技术是研究晶格振动谱及其相关性质最简单易行、最成功的方法之一^[9~14]。单层和多层石墨烯的拉曼光谱从低频到高频可分为多个区域: 40cm^{-1} 附近的层间剪切模^[15,16,17], 170cm^{-1} 附近的层间呼吸模^[15, 18], 1350cm^{-1} 附近的 D 带, 1582cm^{-1} 附近的 G 峰^[15], 1620cm^{-1} 附近的 D'带, $1650\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 之间的合频和倍频信号^[4], 2700cm^{-1} 附近的 2D 带^[19]。这些特征峰的峰位、峰型、强度、半高宽和退偏比等信息与石墨烯的层数、堆垛方式、电子或空穴的掺杂浓度、电子-声子耦合强度、环境温度、应变、衬底等性质有非常强烈的依赖关系^[4, 16]。因此,拉曼光谱已成为石墨烯研究中最强有力的表征方法之一。

1.1.2 其他二维层状材料

伴随着石墨烯的研究热潮, 其他二维层状晶体的研究也在蓬勃发展, 并已取得了长足的进步^[1, 20]。图 1-1 所示为 60 余种二维层状晶体的原子结构、电子结构及稳定性^[1]。图 1-1(a) 为 IV 族或 III-V 族元素组成的二维层状化合物。其中部分晶体表现为“平面结构”, 如 SiC、GaN 等; 另一些晶体则形成非共面的“翘曲结构”, 其侧视图为锯齿形, 如 Si (硅烯)、Ge (锗烯) 等。图 1-1(b) 所示为 MX_2 二维晶体 (M 代表 3d、4d 和 5d 过渡金属元素, X 代表氧族元素), 氧族元素位于层状结构外侧, 过渡金属元素则位于内侧。因种类繁多、功能各异, 二维层状晶体已经引起了众多科研人员的浓厚兴趣, 并取得了令人瞩目的研究成果^[21]。

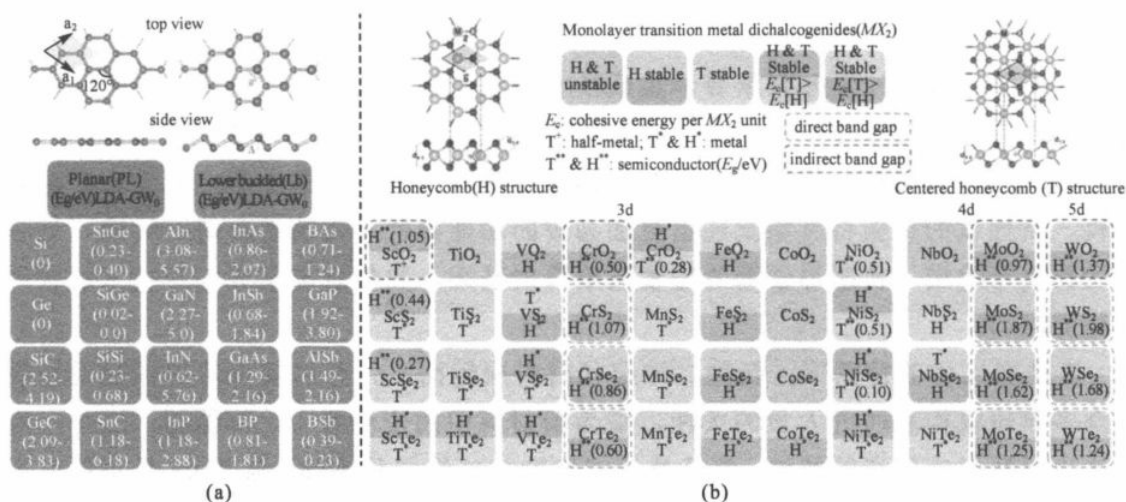


图 1-1 60 余种二维层状晶体的原子结构、电子结构及稳定性^[1]

与石墨烯类似, 硅烯和锗烯分别是由硅和锗组成的单元素二维层状晶体^[22]。利用外延生长等实验手段, 已经成功地在 Ag、Ir 和 ZrB₂ 表面获得了硅的层状有序结构^[23, 24, 25]。硅烯和锗烯中相邻两原子并不在同一平面上, 形成了翘曲结构。因其晶体不具有水平镜面对称操作, 从而形成了独特的 sp^2 和 sp^3 轨道混合^[26]。虽然硅烯和锗烯中存在翘曲, 但是其电子能带依然具有狄拉克锥结构, 其费米面附近的电子有效质量为零, 电子的费米速度与石墨烯非常接近^[22, 27]。这意味着硅烯和锗烯中可能存在轨道、自旋、拓扑等多种自由度, 石墨烯表现出的新奇物理现象有可能在硅烯和锗烯中复现^[23, 28]。因此, 无论是在基础研究中, 还是在工业应用中, 硅烯和锗烯都具有异常重要的研究价值。

二维层状结构中不仅有石墨烯、硅烯、锗烯这样的半金属, 还有 ZnO、GaN、SiC 等半导体材料^[29, 30, 31]。纤锌矿结构的 ZnO 是典型的宽带隙半导体, 具有较大的激子束缚能。当 ZnO 从三维纤锌矿结构向二维结构转变时, 会出现特殊的结构相变。理论上, 首先预言 ZnO 从“体结构”向“单层结构”过渡时, 存在“临界层数”^[32]:

小于临界层数时, ZnO 转变为“平面六角结构”, 如图 1-2 所示。在随后的实验中, 确实在 Ag 的 (111) 面上得到了具有二维平面结构的 ZnO 薄膜^[33]。这一结构相变不仅仅存在于 ZnO 中, 在 SiC、GaN、InN、AlN、BeO 等众多晶体中都存在类似的现象, 这为二维层状半导体研究开辟了全新的研究思路, 为探索半导体材料在低维体系下的奇特行为创造了新的可能。

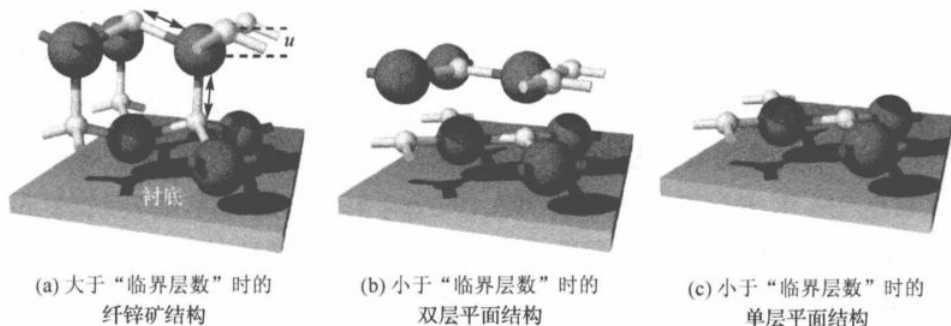


图 1-2 ZnO、GaN、SiC 等材料在大于“临界层数”和小于“临界层数”时的表现

1.1.3 应变调制二维层状材料

由于其特殊的几何结构, 二维层状材料的性质极易受到应变的影响。实验结果已经显示, 弯曲和扭曲应变可以有效地调节石墨烯的电子能带结构, 从而改变其带隙^[34, 35]。对石墨烯施加不同种类和大小的应变, 可以得到功能各异的电子器件, 甚至可以构造“全石墨烯电路”^[36]。与石墨烯不同, 单层硅烯和锗烯中的原子并不处在同一个平面内, 因此其电子能带结构较为复杂。第一性原理计算结果表明, 外延应变可以改变硅烯和锗烯费米面附近电子的占据情况, 从而将其从“半金属”变为“金属”^[37, 38]。应变除了能够调节材料的电学性质外, 也能调节其原子结构。第一性原理计算表明, ZnO、GaN 和 SiC 等二维层状材料从“纤锌矿结构”向“平面六角结构”转变时的“临界层数”也与应变有密切的关系: 通过施加外延张应变, 可以不同程度地提高其临界层数, 从而获得更多层的平面六角结构^[30]。因此, 应变可以调制材料的性质, 获得理想的功能, 给二维层状结构的研究提供了全新的自由度, 具有非常重要的研究价值。

二维层状材料已向人们展示出一系列新奇、优异且独特的性质, 引出了诸多重要的基础问题, 它已经成为目前的研究热点之一。其应用范围正不断扩大, 已经渗透到微电子、材料、化学甚至能源等更加广阔的领域。因此, 加大对该领域研究的支持和投入, 无论是对国家战略需求, 奠定近期乃至将来的高科技产业发展的坚实基础, 还是为未来高科技产业的开拓、竞争做好准备, 都具有十分重要的战略意义。

1.2 晶格振动谱在其他材料中的应用

1.2.1 双螺旋结构的研究进展

双螺旋结构的发现及其在生物学方面的影响促使生物学发生了一场革命。双螺旋具有特殊的几何结构,而这一结构与 DNA 的生长、复制、转移等功能具有密切的联系。双螺旋结构与生物分子功能之间的联系,至今依然是科学界的研究热点。生物大分子中存在大量的双螺旋结构,但是自然界中的无机双螺旋结构却是十分罕见的。 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是最早被发现的无机双螺旋结构^[39]。随后,又在碳纳米线和硅纳米线中发现了双螺旋结构。由于以上结构的单胞中原子数较多,使得人们无法从第一性原理的角度对其性质进行研究。最近,无机双螺旋结构在 LiP 结构中被发现^[40, 41],其单胞内只有 8 个原子,这给第一性原理计算双螺旋结构的性质提供了极大的便利。并且化合物 XY (X=Li, Na, K, Rb, Cs; Y=P, As, Sb) 中也会出现双螺旋结构。对 LiP 双螺旋结构的研究必将加深人们对双螺旋结构的了解,为分子器件的开发开辟全新的方向。

1.2.2 镁-碳化物的研究进展

碳化物是当今材料研究的热点领域^[42, 43]。二元碳化物在近期得到了较大的关注^[44, 45]。镁-碳化合物是其中的研究热点^[46~49]。 MgC_2 是一种具有四方结构的二元化合物^[42, 44, 45]。其在垂直于 c 轴方向排布的 C-C 键键长为 $1.215\text{\AA}$ 。 $\alpha\text{-Mg}_2\text{C}_3$ 是另一种镁-碳化合物,并且可以被用做储氢材料^[50]。最近 $\beta\text{-Mg}_2\text{C}_3$ 也被成功合成出来^[51]。 Mg_2C 在 15GPa 的压强下被合成出来,并且在常温常压下保持稳定^[48, 49]。它包含罕见的 C^{4-} 阴离子,具有反萤石结构,其晶格常数 $a_0 = 5.4480\text{\AA}$ ^[48]。与 MgC_2 和 Mg_2C_3 不同,在 Mg_2C 中没有 C-C 共价键。理论预测 Mg_2C 具有较小的带隙和较大的硬度^[46, 47],是一种非常有价值的高温高压材料。

1.2.3 类钙钛矿 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ 结构的晶格振动谱

硼化物和钙钛矿结构在非线性光学中已经得到了广泛的应用^[52~55]。通过在钙钛矿结构中加入碱金属阳离子、卤化物阴离子和硼离子,吴红萍等人成功合成了类钙钛矿结构的非线性光学晶体 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ ^[56, 57]。这种光学晶体具有较大的二阶非线性光学效应。随着外加压强的变化,其非线性光学系数既可以表现为类似 BaB_2O_4 的特征,也可以表现为类似 LiNbO_3 的特征^[58]。跟 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ^[59, 60] 和 CsB_3O_5 ^[61] 等众多的硼化物非线性光学晶体一样, $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ 从深紫外区到中红外区都是透明的^[56]。这些独特的优点使 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ 成为了理想的非线性光学晶体。

虽然实验上已经测定了 $K_3B_6O_{10}Cl$ 粉末样品的红外光谱,但是对于其晶格振动谱的许多细节,我们却知之甚少。红外和拉曼光谱具有快速、易得、非接触性等优点,已经广泛应用于非线性光学晶体的研究当中。振动光谱技术可以解释硼化物玻璃的局域结构^[62, 63],揭示偏硼酸盐链状单元的形成过程^[64, 65],探测非桥接氧离子的分布^[66, 67]。为了深入了解 $K_3B_6O_{10}Cl$ 的性质,本书将对其晶格振动谱进行研究,同时对其二阶非线性光学张量随压强的变化关系进行讨论。

参 考 文 献

- [1] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen. Chem. Rev. 113 (2013) 3766.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov. Science 306 (2004) 666.
- [3] A.C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 109.
- [4] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用. 化学学报. 3 (2013) 301.
- [5] F. Liu, P. Ming, J. Li. Phys. Rev. B 76 (2007) 064120.
- [6] A. Sgouros, M.M. Sigalas, G. Kalosakas, K. Papagelis, N.I. Papanicolaou. J. Appl. Phys. 112 (2012) 094307.
- [7] N. Mounet, N. Marzari. Phys. Rev. B 71 (2005) 205214.
- [8] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri. Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 176802.
- [9] J.F. Rodriguez-Nieva, E.B. Barros, R. Saito, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B 90 (2014) 235410.
- [10] C.H. Lui, E. Cappelluti, Z. Li, T.F. Heinz. Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 185504.
- [11] R. Beams, L.G. Cançado, S.-H. Oh, A. Jorio, L. Novotny. Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 186101.
- [12] S. Rémi, B.B. Goldberg, A.K. Swan. Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 056803.
- [13] E.H. Hasdeo, A.R.T. Nugraha, M.S. Dresselhaus, R. Saito. Phys. Rev. B 90 (2014) 245140.
- [14] E.B. Barros, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B 90 (2014) 035443.
- [15] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, G. Lan. J. Raman Spectrosc. 40 (2009) 1791.
- [16] P.H. Tan, *et al.*. Nat. Mater. 11 (2012) 294.
- [17] P.-H. Tan, J.-B. Wu, W.-P. Han, W.-J. Zhao, X. Zhang, H. Wang, Y.-F. Wang. Phys. Rev. B 89 (2014) 235404.
- [18] C.H. Lui, T. F. Heinz. Phys. Rev. B 87 (2013) 121404.
- [19] H. Wang, J. You, L. Wang, M. Feng, Y. Wang. J. Raman Spectrosc. 41 (2010) 125.
- [20] H. Zhuang, A. Singh, R. Hennig. Phys. Rev. B 87 (2013) 165415.
- [21] J.N. Coleman, *et al.*. Science 331 (2011) 568.
- [22] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci. Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 236804.

- [23] E. Scalise, *et al.* Appl. Surf. Sci. 291 (2014) 113.
- [24] L. Chen, H. Li, B. Feng, Z. Ding, J. Qiu, P. Cheng, K. Wu, S. Meng. Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 085504.
- [25] 陈岚, 吴克辉. 硅烯: 一种新型的二维狄拉克电子材料. 物理. 42 (2013) 604.
- [26] M. Neek-Amal, A. Sadeghi, G.R. Berdiyrov, F.M. Peeters. Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 261904.
- [27] L. Chen, B. Feng, K. Wu. Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 081602.
- [28] J.-A. Yan, R. Stein, D.M. Schaefer, X.-Q. Wang, M.Y. Chou. Phys. Rev. B 88 (2013) 121403.
- [29] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. Senger, S. Ciraci. Phys. Rev. B 80 (2009) 155453.
- [30] D. Wu, M.G. Lagally, F. Liu. Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 236101.
- [31] I. Demiroglu, S.T. Bromley. Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 245501.
- [32] C. Freeman, F. Claeyssens, N. Allan, J. Harding. Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 066102.
- [33] C. Tusche, H. Meyerheim, J. Kirschner. Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 026102.
- [34] K. Kim, *et al.* Phys. Rev. B 83 (2011) 245433.
- [35] D.B. Zhang, T. Dumitrică. Small 7 (2011) 1023.
- [36] V.M. Pereira, A.C. Neto. Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 046801.
- [37] G. Liu, M.S. Wu, C.Y. Ouyang, B. Xu. Europhys. Lett. 99 (2012) 17010.
- [38] T.P. Kaloni, U. Schwingenschlögl. Chem. Phys. Lett. 583 (2013) 137.
- [39] V. Soghomonian, Q. Chen, R.C. Haushalter, J. Zubieta, C.J. O'Connor. Science 259 (1993) 1596.
- [40] A.S. Ivanov, A.J. Morris, K.V. Bozhenko, C.J. Pickard, A.I. Boldyrev. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 51 (2012) 8330.
- [41] A.K. Jissy, A. Datta. J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1018.
- [42] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V.L. Karen. J. Alloy. Compd. 282 (1999) 72.
- [43] H. Fjellvaag, P. Karen. Inorg. Chem. 31 (1992) 3260.
- [44] P. Srepusharawoot, A. Blomqvist, C.M. Araújo, R.H. Scheicher, R. Ahuja. Phys. Rev. B 82 (2010) 125439.
- [45] B. Xiao, J. Feng, J.C. Chen, L. Yu. Chem. Phys. Lett. 448 (2007) 35.
- [46] F. Kalarasse, B. Bennecer. J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1775.
- [47] S. Laref, A. Laref. Comput. Mater. Sci. 44 (2008) 664.
- [48] O.O. Kurakevych, T.A. Strobel, D.Y. Kim, G.D. Cody. Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013) 8930.
- [49] O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, T.A. Strobel, D.Y. Kim, W.A. Crichton, J. Guignard. J. Phys. Chem. C 118 (2014) 8128.
- [50] A. Kubota, H. Miyaoka, M. Tsubota, K. Shimoda, T. Ichikawa, Y. Kojima. Carbon 56 (2013) 50.

-
- [51] T.A. Strobel, O.O. Kurakevych, D.Y. Kim, Y. Le Godec, W. Crichton, J. Guignard, N. Guignot, G.D. Cody, A.R. Oganov. *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7020.
- [52] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers. *Solid State Commun.* 114 (2000) 21.
- [53] Z.S. Lin, J. Lin, Z.Z. Wang, Y.C. Wu, N. Ye, C.T. Chen, R.K. Li. *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) R369.
- [54] I. Shoji, T. Kondo, R. Ito. *Opt. Quant. Electron.* 34 (2002) 797.
- [55] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, J. W. Pierce. *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1995) 2102.
- [56] H. Wu, *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7786.
- [57] H. Wu, S. Pan, H. Yu, D. Jia, A. Chang, H. Li, F. Zhang, X. Huang. *Crystengcomm* 14 799 (2012).
- [58] H. Wang, L. Kong, X. Zhao, Z. Lv, T. Li, W.W. Ju, J. You, Y. Bai. *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 101902.
- [59] P.P. Fedorov, A.E. Kokh, N.G. Kononova. *Russ. Chem. Rev.* 71 (2002) 651.
- [60] R. Degl'Innocenti, A. Guarino, G. Poberaj, P. Günter. *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 041103.
- [61] Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2614.
- [62] B.N. Meera, J. Ramakrishna. *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 1.
- [63] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels. *J. Non-Cryst. Solids* 18 (1975) 307.
- [64] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos. *J. Mol. Struct.* 247 (1991) 1.
- [65] B.N. Meera, A.K. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna. *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 224.
- [66] C. Julien, M. Massot, W. Balkanski, A. Krol, W. Nazarewicz. *Mater. Sci. Eng. B* 3 (1989) 307.
- [67] A.H. Verhoef, H.W. den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids* 182 (1995) 221.

第2章 理论基础

由于数值预测方法在材料科学与工程领域所取得的进步,近年来已发展起来一个新兴的、令人激动的跨学科分支,这就是通常所说的“计算材料学”。它是综合材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学及机械工程等学科而发展起来的。计算材料学也改变了物理学研究的格局,在当今物理学领域中,计算物理与理论物理、实验物理一起,构成了物理学研究的三大支柱。在计算物理中,第一性原理计算是非常重要的组成部分。它是从电子结构出发,根据原子核和电子相互作用的原理及其基本运动规律,运用量子力学原理,从具体要求出发,经过一些近似处理后,利用自洽场法求解薛定谔方程,解得电子本征波函数和本征能量,进而通过计算本征能量得到系统的各种性质。在进行计算时,我们只需要告诉程序使用的原子和它们的位置,没有其他实验的、经验的或半经验的参量,所以这种计算方法在化学中一般称为从头计算 (Ab Initio Calculation),而在物理中一般称为第一性原理计算 (First-principles Calculation)。本章将阐述第一性原理计算的理论基础。

2.1 能带理论中的近似方法

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。在 20 世纪 20 年代末、30 年代初期,量子力学运动规律确立以后,它是在量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的,最初的成就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性特点。此外,能带理论说明了固体导体与非导体的区别,说明了晶体中电子的平均自由程为什么会远大于原子间距;同时,能带理论为分析半导体提供了理论基础,有力地推动了半导体技术的发展。随着高速计算机的发展,能带理论的研究从定性的普遍性规律,发展到对具体材料复杂能带结构的计算,成为计算物理最有力的工具。从 1950 年到 2012 年,有超过 10 届的诺贝尔物理学奖和能带理论有直接的关系,从这个角度讲,没有其他任何一个衍生理论能与之媲美。可以说,能带理论是 20 世纪最重要的理论之一。能带理论是一个近似的理论。固体中存在大量的电子与原子核,对于这样一个多粒子系统,必须采用一些近似和简化,比如绝热近似、单电子近似和周期性势场近似^[1]。

2.1.1 绝热近似

在固体中,多相互作用粒子系统的 Hamilton 量可表示为

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2-1)$$

式中, r_i 、 p_i 、 m 、 $-e$ 分别代表电子的坐标、动量、质量和电荷; R_α 、 P_α 、 M_α 、 $Z_\alpha e$ 代表原子核的相应量。为简便计算, 这里暂且忽略了电子的自旋。原则上, 凝聚态的所有物理性质都包含在式 (2-1) 中。但是, 要从与之相应的薛定谔方程中得出所有的信息是不可能的。既然直接求解是行不通的, 人们提出了一些近似和模型来简化这个问题。我们考虑一个具有 N 个全同粒子的固体的简单模型, 其中一定数量的近核电子可认为被紧紧束缚在核的周围, 这些束缚电子是定域的, 因此对固体性质的影响较小。然而, 外层轨道的电子可以是离域的。实际上, 当原子结合在一起形成固体时, 这些价电子的组态变化很大, 而近核电子却比较稳定, 因此固体的很多性质主要由价电子决定。可以把原子核和它的束缚电子看做一个整体, 称为离子芯, 固体可看成是由价电子和离子芯组合而成的。如果我们进一步假设在全同粒子系统中平均每个离子周围只有一个价电子, 则系统的 Hamilton 量可以写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i\alpha} v(r_i, R_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v(R_\alpha, R_\beta) \quad (2-2)$$

式中, $v(r_i, R_\alpha)$ 是屏蔽 Coulomb 势, 而 $v(R_\alpha, R_\beta)$ 是短程势。

对于固体中的电子系统, 总体的电子波函数取决于做热振动的离子的瞬时相对位置。电子运动得很快, 而原子核只在它们的平衡位置附近振动; 电子能绝热于核的运动, 而原子核只能缓慢地跟上电子分布的变化。因此, 将整个问题分成两部分考虑: 考虑电子运动时, 原子核处于它们的瞬时位置上, 而考虑核的运动时, 则不考虑电子在空间的具体分布。这个近似称为绝热近似或玻恩-奥本海默近似。在绝热近似下, 若忽略式 (2-2) 中电子和离子的耦合, 我们只要分别研究两个独立的子系统即可。一个子系统是离子间相互作用的系统, 可写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v(R_\alpha, R_\beta) + \sum_\alpha v_e(R_\alpha) \quad (2-3)$$

式中, $v_e(R_\alpha)$ 是电子对离子的平均作用。另一个子系统是电子间相互作用系统, 其中包括一个静态势场

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i v(r_i) \quad (2-4)$$

式中, $v(r_i)$ 是所有离子对第 i 个电子所产生的平均势场。对一个周期结构或均匀结构来讲, 可以认为对所有的电子, $v(r_i)$ 都具有相同的形式。虽然电子和离子振动可