

现代材料计算与设计教程

吴兴惠 项金钟 编著

Publishing House of Electronics Industry

北京 • BEIJING

内 容 简 介

材料计算与设计作为材料科学的重要组成部分,已发展成为一个新的学科分支。本书系统地阐述了材料计算与设计的基本理论、基本方法和相关应用。主要内容包括计算机在材料计算与设计中的应用以及进行计算机模拟的基本原理、物理模型和基本方法;陶瓷材料设计的基本思路和方法;半导体材料设计的基本理论与实践;材料强度与断裂的模拟;新材料设计与新物性研究开发的思路与展望。本书内容丰富,基本原理、物理概念清晰,突出基本方法,注重理论与实践相结合,给出了一些具体材料的设计。同时,书中附有相关计算机模拟程序,以便读者在理解和掌握的基础上,加强实践、活学活用。

本书可作为高等院校材料学、材料物理与化学、材料工程、应用物理、凝聚态物理及理论物理等有关专业本科高年级学生及研究生的教学用书,也可供相关专业教师和科研人员参考。

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

现代材料计算与设计教程/吴兴惠,项金钟编著. —北京:电子工业出版社, 2002. 6

ISBN 7-5053-7659-4

I. 现… II. ①吴… ②项… III. ①材料—计算—高等学校—教材 ②材料—设计—高等学校—教材
IV. TB30

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 036907 号

责任编辑:龚兰方 邓小瑜

印 刷:

出版发行:电子工业出版社 <http://www.phei.com.cn>

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×1 092 1/16 印张:22.5 字数:573 千字

版 次:2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月第 1 次印刷

印 数:3 000 册 定价:32.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。联系电话:(010)68279077

前 言

材料计算与设计(Materials Computation and Design),是指以计算机为手段,通过理论与计算对材料的固有性质、结构与组分、使用性能以及合成与加工进行综合研究的一门新学科方向,其目的在于使人们能主动地对材料进行结构与功能的优化与控制,以便按需要制备新材料。简而言之,所谓材料计算与设计就是通过理论计算与设计指导“订做”具有特定性能的新材料。材料的“按需订做”一直是人们的理想追求。

“材料计算与设计”的思想产生于 20 世纪 50 年代,其形成为一门独立的新兴学科则是 20 世纪 80 年代以后的事。近年来,现代科学(量子力学、统计物理、固体物理、量子化学、计算科学、图形学等)理论和方法的飞速发展,以及计算机能力的空前提高为材料计算与设计提供了理论基础和有力手段。材料计算与设计的发展将使材料科学从半经验地定性描述逐渐进入定量预测控制的更为科学的阶段。材料计算与设计已成为现代材料科学中最活跃的一个重要分支。目前,关于材料计算与设计在国际上还没有统一的通用术语,美国习惯称其为材料的“计算机分析与模型化”(Computer-based Analysis and Modeling),欧洲习惯称它为“计算材料科学”(Computational Materials Science),日本则习惯称为“材料设计”(Materials Design),等等。虽然在用语上有所差别,但基本含义是相同的。

高技术新材料是现代知识经济的重要组成部分,其发展日新月异,这为材料的计算与设计提供了发展机遇和广阔空间。材料计算与设计的特点一是有“前瞻性”;二是能在更广泛的范围内进行创新探索,即具有“创新性”;三是可减少或替代实验工作。例如,在诺贝尔奖获得者江崎玲于奈(Leo Esaki)等人提出设计半导体超晶格新概念之后,量子阱结构的半导体激光器及其他光电子器件已取得惊人进展;又如,198 年美国科学家通过计算指出 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 有可能是最硬的材料之一。在此基础上,1989 年通过第一性原理总能量计算预言 C_3N_4 是稳定的,且有和金刚石相匹敌的模量。随后科学家们对之进行合成和表征,1992 年有三个小组分别独立地在实验上给予了证实,从而为人类探索并获得物性更高的极限材料开辟了新的途径。这些都是其“前瞻性”和“创新性”特点的具体体现。

随着材料科学研究工作的广泛开展和不断深入,有关“材料计算与设计”的科技文献迅速增多。但这些文献大都出现在学术期刊或会议文集之中,还缺少既包括基本原理也包括最新研究成果的系统性、综合性书籍,使从事现代材料计算与设计的科技工作者,特别是那些初涉该领域的人们,包括在校本科生、研究生面对大量文献而茫然不知所措。面向 21 世纪,新材料在国民经济建设中的地位愈来愈重要,我国很多高等院校自 1980 年以来,陆续成立了“材料科学与工程学院”,或材料科学方面的系和专业,开设了“材料计算与设计”、“计算材料学”、“材料设计”等名称各异但内容相近的本科生、研究生课程,而目前我国在这方面出版的教材及参考书还不多,给教学工作和学生学习带来了诸多不便。正是基于上述现状和背景,我们经过两年多的努力,在充分吸收国内外理论与实践两方面研究成果的基础上,共同编撰了《现代材料计算与设计教程》一书(其撰写量两人约各占一

半)。本书共由 10 章组成。其中,前 6 章阐述了计算机在材料计算与设计中的应用以及进行计算机模拟的基本原理、物理模型和基本方法;第 7 章介绍了陶瓷材料设计的基本思想和方法;第 8 章阐述了半导体材料设计的基本理论与实践;第 9 章论述了材料强度与断裂现象的模拟;第 10 章分析综述了新材料设计与新物性计算预测的思路与展望。本书除介绍基本原理、理论、基本方法及其应用实例外,还介绍了各有关方面的最新研究成果和进展,以便读者进一步了解和把握该研究领域的发展现状和趋势。本书既可作为研究生、本科生的学习用书,也可供相关专业的科技人员参考。由于作者水平有限,书中缺点及错误在所难免,诚望广大读者不吝批评指正。

在本书编撰过程中,方静华、胡永茂、李茂琼、吴仁兰等近十位研究生及访问学者参与了资料收集、图表绘制、文字录入等工作,在此对他们表示衷心感谢。

吴兴惠、项金钟

目 录

第 1 章 计算机与材料设计	(1)
1.1 计算机与数值计算方法的进展	(1)
1.2 材料计算与设计在新材料研究开发中的作用	(3)
1.3 计算机与分子、原子设计	(4)
1.4 材料设计与虚拟技术	(5)
第 2 章 材料计算的物理基础	(8)
2.1 氢分子的结合能	(8)
2.2 物质的能带结构	(12)
2.3 四面体法与态密度	(16)
2.4 密度泛函概要	(18)
2.4.1 局域密度近似(LDA)	(18)
2.4.2 局域自旋密度近似(LSDA)	(19)
2.4.3 局域密度近似方法的局限与改进	(21)
2.5 凝胶模型与金属的功函数	(22)
2.6 原子嵌入法(EAM)	(25)
2.7 能带计算初步	(27)
附录 A	(30)
附录 B	(31)
第 3 章 计算机模拟基础	(52)
3.1 计算机模拟的意义	(52)
3.2 分子动力学方法的基本思想	(52)
3.2.1 经典分子动力学方法	(53)
3.2.2 恒温方法	(54)
3.2.3 恒压方法	(55)
3.2.4 Parrinello-Rahman 方法	(56)
3.2.5 Car-Parrinello 方法	(57)
3.3 表面原子结构	(60)
3.4 固体的原子扩散	(61)
3.5 晶体生长模拟	(63)
3.6 Hellmann-Feyhman 力的计算	(64)
附录	(66)
第 4 章 蒙特卡罗方法	(71)
4.1 引言	(71)
4.2 蒙特卡罗方法基础	(73)

4.2.1	随机过程	(73)
4.2.2	马尔科夫(Markov)过程	(75)
4.2.3	各态历经(Ergodic)问题	(78)
4.3	蒙特卡罗模拟算法	(82)
4.3.1	随机数的产生	(82)
4.3.2	随机变量的简单抽样	(86)
4.3.3	重要抽样法	(89)
4.3.4	弛豫过程的计算	(91)
4.4	应用举例	(92)
4.4.1	经典粒子系统	(92)
4.4.2	逾渗问题	(94)
4.4.3	高分子体系	(96)
4.4.4	经典自旋系	(99)
4.4.5	量子蒙特卡罗方法	(106)
4.4.6	核的形成	(110)
4.4.7	晶体生长	(113)
4.4.8	分形体系(Fractal System)	(116)
第5章	经典分子动力学方法	(122)
5.1	引言	(122)
5.2	分子动力学方法计算初步	(123)
5.2.1	分子动力学方法主要技术概要	(126)
5.2.2	质点系的基本方程(NTP 系综)	(127)
5.2.3	质点系的基本方程(μ VT 系综)	(131)
5.2.4	约束系的基本方程(NEV 系综)	(132)
5.2.5	边界条件问题	(134)
5.2.6	力的计算方法	(137)
5.2.7	数值积分方法介绍	(144)
5.2.8	模拟结果的分析方法	(147)
5.3	物质的势函数	(154)
5.3.1	势函数的分类	(155)
5.3.2	对势	(156)
5.3.3	对势函数中各参数的确定方法	(158)
5.3.4	对泛函势	(162)
5.3.5	团簇势	(165)
5.3.6	团簇泛函势	(167)
5.3.7	分子间模型势	(170)
第6章	第一性原理分子动力学方法	(173)
6.1	引言	(173)
6.2	多电子体系的电子态	(174)
6.2.1	全同多粒子体系量子力学	(174)
6.2.2	Hartree-Fock 近似	(176)

6.2.3	密度泛函理论	(177)
6.2.4	能带计算	(183)
6.3	多原子体系动力学	(190)
6.3.1	Car-Parrinello 方法	(190)
6.3.2	展开基系的选择	(193)
6.4	应用举例	(194)
第7章	陶瓷材料设计	(201)
7.1	陶瓷材料中有关设计的概念及方法论	(201)
7.1.1	何谓材料设计	(201)
7.1.2	材料设计的方法论	(203)
7.1.3	特性设计及其方法问题	(204)
7.1.4	考虑陶瓷结构的情况	(205)
7.1.5	组分是主要特性的情况	(206)
7.2	玻璃的材料设计	(206)
7.2.1	玻璃材料设计的数值算法	(207)
7.2.2	玻璃的各种功能设计	(213)
7.3	陶瓷材料的特性设计	(224)
7.3.1	陶瓷材料设计的基本框架	(224)
7.3.2	平衡晶相的预测	(226)
7.3.3	复合氧化物陶瓷的物性预测	(230)
7.3.4	复合组织和复合原则简论	(232)
7.4	陶瓷材料合成方法的设计	(234)
7.4.1	取向性烧结体的合成法设计	(234)
7.4.2	陶瓷微粒的外形设计	(235)
7.4.3	利用薄膜技术进行微结构的设计	(237)
7.5	小结	(237)
第8章	半导体材料设计	(238)
8.1	引言	(238)
8.2	电子能带结构和半导体物性	(239)
8.2.1	晶体结构	(239)
8.2.2	电子能带结构	(240)
8.2.3	电子能带结构和物性	(243)
8.3	电子能带结构的修正	(245)
8.3.1	混晶化法	(246)
8.3.2	异质结结构	(249)
8.3.3	超晶格	(253)
8.3.4	应力及形变效应	(256)
8.4	器件与材料设计	(258)
8.4.1	电子器件	(259)
8.4.2	光器件	(262)

8.5	小结	(265)
第9章	材料强度与断裂的模拟	(267)
9.1	材料强度的模拟	(267)
9.1.1	位错芯结构	(267)
9.1.2	粒界结构和强度	(269)
9.2	弹性各向异性和断裂强度	(271)
9.3	晶体结构与机械性质	(272)
9.4	新物质机械性质的预测	(274)
9.5	断裂的模拟计算	(274)
9.5.1	晶格格林函数法(Lattice Green Function Method,简称为 LGF 法)	(274)
9.5.2	裂纹的结构	(275)
9.5.3	裂纹扩展的元过程	(276)
9.5.4	位错发射	(277)
附录		(281)
第10章	物性预测与新材料设计	(292)
10.1	合金的晶格常数和生成能	(292)
10.1.1	纯金属体系	(292)
10.1.2	二元合金系	(294)
10.2	关于半导体和离子晶体的结构预测	(295)
10.2.1	半经验的电子论方法	(295)
10.2.2	马德隆(Madelung)能量的计算	(298)
10.3	多层膜及人工超晶格	(301)
10.4	碳原子团簇和新物质	(304)
10.5	高压下形成的新物质(同质异形 SiO_2)	(306)
10.6	表面新物质层	(309)
10.7	平衡状态的计算与预测	(311)
10.8	Connolly-Williams 方法(CWM)	(313)
10.9	集团变分法(CVM)的程序说明	(315)
附录		(316)
主要参考文献		(349)

第 1 章 计算机与材料设计

1.1 计算机与数值计算方法的进展

世界上最早的计算机 ENIAC 是(1943 年提出设计思想)于 1946 年在美国宾夕法尼亚(Pennsylvania)大学开发成功的,其后计算机的发展是惊人的。今天计算机已普及到一般家庭,计算机工作者迎来了超级计算机的时代。我国计算机的研制始于 1958 年,在 1958 年至 1959 年先后研制成小型和大型电子管计算机。20 世纪 60 年代中期制成第一批晶体管计算机,之后到 20 世纪 60 年代后期,我国开始研制集成电路计算机,到 20 世纪 70 年代,运算速度在每秒百万次以上的大型集成电路计算机相继研制成功;20 世纪 80 年代以后重点研制微型计算机,并推广应用。目前已开发出每秒 10 亿次的银河系列巨型机,我国在计算机软硬件研究开发方面与发达国家的差别在逐步缩小。

计算机的发展根据其所使用的电路元器件可分为以下几个阶段:

1946~1957 年 真空管(ENIAC 等),第一代计算机;

1958~1963 年 晶体管的广泛使用,第二代计算机;

1964~1970 年 集成电路(IC 应用于 IBM300 上),第三代计算机;

1971~2000 年 大规模(LSI)和超大规模集成电路,第四代计算机。

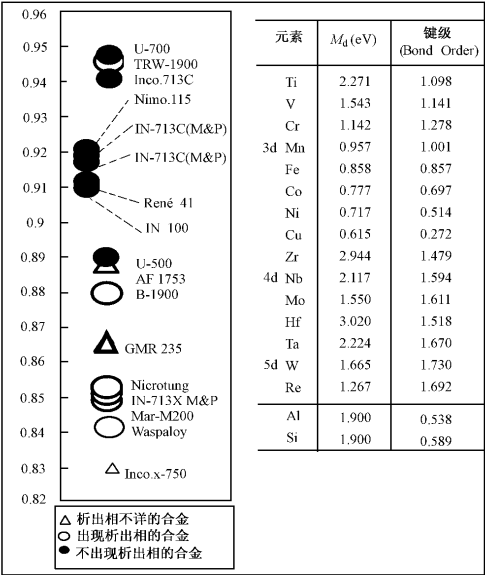
众所周知,发展初期的计算机只不过是用来解决数值计算的工具,例如用于军事目的进行大量而复杂的一系列弹道参数计算。根据美籍匈牙利数学家冯·诺依曼(Von Neumann, John)等人发明的程序内藏方式,仅由更换软件,就可使一台计算机能同时进行科学计算、银行业务管理等多项工作,从而激发了人们对计算机开发和应用潜力的巨大兴趣和广泛关注。最近,各国科学家们在机器人、计算机视觉、音像识别与处理、语言自动互译等众多领域正在努力工作,以期使计算机拥有接近人的智能特性。

随着材料物性理论和数值计算方法的进展,借助高性能的计算机,使得仅由输入原子序数而进行各种物性计算成为可能。这些物性计算的特点就是以密度泛函理论为基础和不含可调节的参数,并利用其进行高可靠性的计算。近年来,在物性研究中取得的重要进展之一,就是 R. Car 和 P. Parrinello 在 20 世纪 80 年代中期提出的第一性原理分子动力学方法(简称 CP 方法)。根据 CP 方法,可以进行固体表面的原子结构、吸附层原子排列、液态金属的结构以及冰的压力感应相变等的计算。除分子动力学方法之外,其他计算方法在应用与研究方面也取得了很大进展。例如,利用改进晶格格林函数法的算法(LGF),可进行复杂晶格缺陷的结构和能量的计算。因为在 LGF 方法中,原子的位移可采用解析的表达式,所以 LGF 与分子动力学方法相比具有两个优点:一是可正确地求出距位错和杂质原子等缺陷远的原子的位移;二是不存在所考察原子排列落入准稳定状态的困难。现在,LGF 方法被用于反应元过程和位错释放应力系数等方面的计算。此外,

作为最近的发展趋势,在各种计算方法中,正在积极地使用蒙特卡罗方法(Monte Carlo, 简称为 MC)、量子蒙特卡罗(QMC)方法、集团变分法(CVM)、路径概率法(Path Probability Method, 简称 PPM)等。蒙特卡罗方法是一种基于概率统计原理的随机模拟方法,具有缩短计算时间的优点。集团变分法是作为有相互作用的多粒子体系的统计力学而发展起来的,与第一性原理总能计算法相结合,可以给出关于排列的熵(Entropy)的计算,这在状态图计算中是非常有用的。

计算机和数值计算方法的迅猛发展,不仅对基础性研究领域的进展产生了巨大影响,而且对新材料的设计与合成也产生了积极推动作用。在原来的材料研究中,首先进行相关的实验研究,而后通过理论计算与实验结果比较,如果理论与实验相符,理论就被接受,否则就说理论是错误的,这种研究是经验式的,带有一定的盲目性。这样一来,可能会出现错误实验否定伟大理论的情况。最近已开始理论指导实践的计算与模拟工作,亦即离开实验,纯粹利用计算机进行材料设计与研究工作。例如,在合金设计和合金开发领域,采用集团化法电子论的新型合金设计方法。所谓合金设计就是利用电子计算机,统一计算合金的电子能带结构,利用这些结果用新的见解去理解合金,从而在此基础上设计合金。表 1.1 列出了基于电子论(d 轨道的能级 M_d 值)关于 Ni 基合金析出新相(σ 相)的预测情况,其特点是比原来根据电子空穴数 N_v 进行的预测有了较大的改善。最近在实际合金的 σ 相和 μ 相等的析出相预测中,使用了根据计算机计算得到的键级(Bond Order) B_o 和 d 轨道能级 M_d 值等相关的合金参数。

表1.1 根据 M_d 值计算预测 Ni 基合金析出新相的生成



同时,在一些场合仅依赖实验手段是无法解决的,例如对无规(Random)粒界结构的决定只有采用计算机模拟。目前,正在尝试从特殊的扭转粒界出发,根据晶格弛豫模拟近于无规粒界结构的大规模计算。以 C_{60} (富勒烯球) 分子为代表的新物质设计和在实验上超过检测极限的微量杂质对材料物性影响等方面的研究,已成为材料科学领域进行计算机模拟、计算与设计的重要课题。

1.2 材料计算与设计在新材料研究开发中的作用

最近,材料研究的主流正在从原来以结构材料为主体转向以功能材料为中心的新材料研究。一般对新材料的研究开发需要投入大量的资金和时间。以美国宇航局(NASA)为例,在其国家规定的研究开发期限中所需要的研究期限平均为 3 年,开发期限平均为 4 年,合计时间为 7 年,投产收益率不超过 33%。因此,为了促进新材料的开发,有必要灵活高效地发挥计算机的作用。若利用计算机进行模拟实验,对计算机调整输入参数就可实现改变实验条件和物质组分的目的,所以若采用可靠性高的计算机,则可大幅度节约研究开发费用和时间。

利用计算机进行材料模拟计算与设计,现在已被用于新型陶瓷等新材料的研究开发。在这类研究中,为了减少“错误实验”的运行次数和降低操作的复杂程度,则有必要尽快确立材料物性的设计方法。为了加快诸如光磁记录玻璃、非线性光学玻璃等材料的开发进程,进一步了解掺杂稀土、过渡金属离子周围的原子结构和晶格振动状态等材料内部的微观信息是非常必要的。例如,最近已开始将这些微观信息综合起来,尝试进行磷化玻璃组分选择的研究工作。此外,超急冷玻璃随时间而生成微粒子的情况,除利用电子显微镜(TEM)观察以外,也可利用模拟实验进行研究。作为利用分子动力学(MD)方法计算的例子,图 1-1 所示为关于 MgO 结晶、熔融和玻璃态的模拟情况。

图 1-1 MgO 结晶、熔融及玻璃态的分子动力学方法模拟

为了促进新材料的开发研究,建立有关材料的数据库(Data Base)并进行有效利用是非常重要的。我国一些大学和研究所未开展了这方面的工作。为了有效地进行新物质、新材料的开发,图 1-2 给出了一个计算机辅助的物质与材料设计系统概念图。在物质与材料设计系统(MDS)中包括以下三个主要环节:①采用固体电子论和分子动力学的方法,预测新物质新材料的电子态、晶体结构、物性等,并以此为基础推出半经验定律;②建立数据库,并利用数据库导出半经验定律;③利用扩展系统,预测具有特殊功能的物质组成、原子空间排布等。

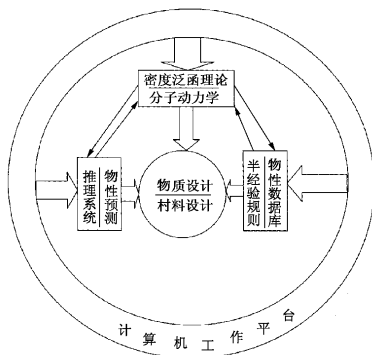


图 1-2 物质与材料设计系统(MDS)概念图

就此系统而言,其特征是①,②和③三个关键环节有机地组合。可以预期,今后材料科学的研究将是“实验——数据库的更新——计算机模拟——实验合成新材料”的无限循环。

1.3 计算机与分子、原子设计

计算机用于分子设计比其用于物质与材料设计领域还要早一些。分子设计技术包括医药、农药方面的药物设计、聚合物分子结构设计以及陶瓷等无机化合物分子结构设计等多个方面。分子设计的目的是要明确分子具有的立体性结构、电子特性与分子功能的关系,从而设计制造出人们所希望的拥有各种使用特性的分子。为了使分子设计不过分依赖于经验和个体能力的差异,在理论计算当中,有效灵活地运用计算机技术已成为必不可少的手段。这样的趋势在最近的蛋白质工程领域已得到了充分地体现。对于立体结构不清楚的天然酵母菌,利用计算机进行结构模拟与功能预测已成为现实,并已开始尝试根据功能改变而决定结构的理论计算与模拟。图 1-3 所示为利用计算机设计的、具有新功能的巨大酵母蛋白酶的立体结构图。此外,在分子生物学领域,必须解读遗传信息传递结构和机理,这些研究也同样要借助计算机模拟和计算。目前,利用超级计算机在世界范围内广泛开展的人类基因组计划已取得可喜的成果。

图 1-3 计算机模拟推定的新型酵母菌立体结构

其次,扫描隧道显微镜(STM)的发明也是一件重要的事情。由于利用 STM 直接操纵原子和分子,现在已可以进行纳米尺度的物质表面探索和研究。作为直接观察从一个原子大小的埃($\text{\AA} = 0.1\text{nm}$,以下不再另行注明)量级到数纳米尺寸的物质表面的一种有力手段,继 STM 之后相继发明了原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜以及离子间结合力显微镜。利用 STM 技术,人们已从原有的微米级表面加工发展到现在所谓的单原子操作(有时称为超微细物质操作)。但是,通常情况下,利用超微细物质操作的表面,其原子水平的控制在今天也还是非常困难的事情。像在尖刃工具的微细加工方面,刃尖上原子水平显现的现象和特征,其机制很复杂,对其原因几乎还不能解释,而利用计算机进行模拟和解析是可能的。目前已开展微细和超微细加工方面的计算与模拟研究。

1.4 材料设计与虚拟技术

下面讨论最近备受关注的虚拟现实技术在材料设计中的应用。所谓虚拟现实(Virtual Reality,简称为 VR)技术是“将计算机中作出的假想世界让人感受为实际存在的技术”。它是一种先进的人-计算机接口技术,也就是利用计算机生成一种高度逼真的、模拟人在现实环境中进行视、听、动等行为的虚拟环境,通过多种传感设备使人(用户)“投入”到该环境中,实现人与环境间的自然交互,使人在虚拟世界的感受与在真实世界的感觉一样。它主要应用于机器人、软件开发、模拟(Simulation)外科、驾驶训练、艺术仿真等领域,其应用范围还在不断扩展。VR 技术已受到社会各界的广泛关注。据科学家们预测,在 21 世纪,虚拟现实将作为新兴产业而获得飞速发展。

VR 技术与计算材料科学进行有机地结合已开始应用于材料的物性和结构预测、加工与器件模拟等方面的研究工作,并取得了有意义的初步成果。原来的材料计算科学中所进行的计算,其模拟结果大都是用大量数值数据或二维、三维 CG 图(计算机图形学)来表示。但是,若采用 VR 技术则可对结果进行更丰富多彩的解析和表达,这对材料计算与设计来说将是一件非常诱人而重要的事情。

表 1.2 给出了关于 VR 技术针对材料的机械与力学性质诸方面可资应用的展望。若采用 VR 技术,可根据动、声、图像感受这些力学性质。例如,着眼于某特定原子,当使此原子在三维空间任意一方向运动时,由于这种运动是相应的作用力作用于该原子的结果,从而操作者会感受到(相反的)力的存在。作为处理这种力学性质的研究例子,有美国北卡罗林纳(North Carolina)大学的所谓“GROPE III”分子结合系统以及 IBM 公司 Watson 研究所的“分子结构解析系统”。Watson 所的研究人员设计了一个分子伸缩感应平台,可将 AFM 的结果直接作为指尖的触压而被感受到。图 1-4 所示的是作为 VR 技术应用于分子

表 1.2 VR 应用于材料力学性质研究的展望

力学性质的种类	具 体 问 题
静压	在非晶、液体、粉体中定域(局域)的静压,颗粒变小的情况
结合能	微粒团簇和原子团簇的结合能、吸附能等
弹性模量	局域弹性模量变化,纳米晶、人工晶格的超模数效应(Super Modulus),以及超屈服效应(Super Compliance)等
力	异质界面的结合力、结合强度、晶粒界面的原子间结合力、分子力;由于杂质偏析引起的粒界脆化、药物设计中的溴化甲苯基戊酸二乙氨在乙脂(副交感神经阻滞药)的分子结合,MFM 及 AMFM(原子-分子力)模拟
应力、应变	裂缝前端的应力场、薄膜的内部应力、热应力、磁致伸缩异相界面、相变过程
材料强度(塑性形变、断裂)	屈服应力、硬度、弯曲强度、延展性、脆性、位错运动、微机械强度模拟、极限环境强度
摩擦	摩擦力、润滑、表面粗糙度、磨损损、凝固(粘合)
振动	热振动、表面弹性波、热传导

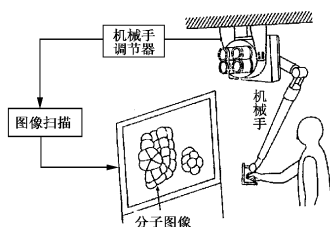


图 1-4 VR 技术应用于分子设计

设计的一个例子。在抗癌药物中,为了弄清药结合分子的设计情况,在计算机图解中连结着清晰的感觉显示系统,从而在分子设计中显示出自然交互(人机对话)的场景。此外,有了上述理念之后,应用 VR 技术,将有助于深入理解液体中原子分子的运动、原子的蒸发过程、辐照损伤中原子的状况、流体中涡流的形成等动力学问题;同时,对于异质界面问题的研究,仅知道原子的电子结构和原子排布情况是不够的,还要弄清楚结合强度、应力分

布以及原子结合力等问题,而 VR 技术与材料科学相结合则为解决界面问题提供了一个有效途径。

综上所述,利用计算机进行新物质、新材料设计已渐渐为人们所认识和采用。但若考察材料研究与开发的整个领域,这种认识和应用还是不充分的,甚至赶不上计算机在房地产业、建筑业等领域的实用化程度。然而,应该指出的是,在面向 21 世纪的材料设计、开发当中,为提高新材料开发的有效性和最大限度地减少因盲目或错误实验造成的浪费,灵活高效地运用计算机和 VR 技术必将成为材料计算与设计的一种必然趋势。

第 2 章 材料计算的物理基础

材料计算与设计(Materials Computation and Design)是指以计算机为手段,通过物理模型与理论计算对材料的固有性质、结构与组分、使用性能、以及合成与加工进行综合研究,其目的在于自主地对材料进行组分、结构、功能的优化与控制,以便按需要制备新材料。简而言之,所谓材料计算与设计就是通过理论计算与设计“订做”具有特定性能的新材料。材料的“按需订做”一直是人们的理想追求。

“材料计算与设计”的思想产生于 20 世纪 50 年代,其形成一个独立的新兴学科则是 20 世纪 80 年代。近年来,现代科学(量子力学、统计物理、固体物理、量子化学、计算科学、图形学等)理论和方法的飞速发展以及计算机能力的空前提高,为材料计算与设计提供了理论基础和有力手段。材料计算与设计建立的理论及方法对各种材料有普遍的适用性和指导性,它的发展将使材料科学从半经验地定性描述逐渐进入定量预测控制的更为科学的阶段。材料计算与设计已成为现代材料科学中的一个重要分支。

本章拟对在材料计算与设计经常使用的理论、方法和模型作简要介绍。

2.1 氢分子的结合能

多原子分子的问题是很复杂的,即使是最简单的双原子分子——氢分子,它的定态能级和波函数也只能用近似的方法求得。

氢分子是物质结构中最简单的分子。在此,以氢分子为例,讨论计算其结合键长和结合能(亦称之为键能)的一些基本方法。在分子相关参数的计算中,通常采用所谓玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似,亦称为绝热近似。其要点是在计算关于构成氢分子的两个正离子(原子核)和两个电子的动能时,忽略由两个原子核运动产生的贡献,由于原子核的质量比电子的质量大得多,核的运动比起电子的运动要慢得多,所以在讨论电子能级时,这种近似一般是恰当的。这样,假定氢分子中的原子核 a 和 b 固定不动,在略去电子自旋和轨道相互作用以及自旋之间的相互作用后,氢分子的势能 V (如图 2-1 所示)是由 6 项库仑相互作用组成,从而描述氢分子的作用势和体系的波动方程可写为

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla_1^2\Psi - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla_2^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (2.1(a))$$

$$V = -\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (2.1(b))$$

式中, r_{1a} 表示核 a 和第一个电子之间的距离, r_{12} 表示两电子之间的距离, R_{ab} 表示两原子核之间的距离,等等; Ψ 是整个体系的波函数, E 表示分子的总能量,式(2.1(a))左边第一项和第二项分别代第一个和第二个电子的动能。在通常的能带计算中,多采用原子单位。在此单位系中长度的单位为 $a_0 = 0.529 \cdot$ (见本章附录 A, 即玻尔半径), 能量单位为 1 个

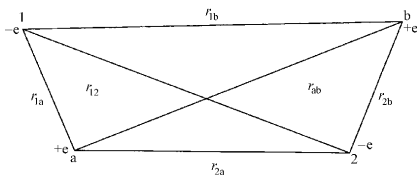


图 2-1 讨论氢分子作用势时所用的坐标

哈特里=27.21eV。若采用此单位系,动能算符变为 $-1/2 \nabla_i^2$ ($i=1,2$),库仑项可简单的表示为 $1/r_{ij}$ 。

讨论氢分子的结合能最早是由海特勒(Heitler)和伦敦(London)提出的,故被称为海特勒-伦敦(HL)方法。HL法的要点在于,选择适当的近似波函数 Ψ ,然后由公式 $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ 计算能量。将两氢原子间的相互作用看作微扰,用两个氢原子的基态波函数在满足对称要求下构成近似波函数 Ψ 。若设孤立的氢原子的波函数用 $a(i)$ 和 $b(i)$ 给出,且 $i=1,2$,而 $a(i)$ 和 $b(i)$ 分别表示第 i 号电子属于原子核a和原子核b,那么氢分子的波函数可以写成

$$\Psi_{\text{HL}} = [2(1+S^2)]^{-1/2} \{a(1)b(2) + a(2)b(1)\} \quad (2.2)$$

因上述式(2.2)关于波函数 $a(i)$ 和 $b(i)$ 成对称形式,所以自旋部分的波函数取反对称的形式 $(1/\sqrt{2})\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$ (即考虑自旋单重项)。这里,两个氢原子的基态波函数 $a(i), b(i)$ 采用原子单位系,并给出如下形式

$$\left. \begin{aligned} a(i) &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot \exp(-\alpha r_{ai}) \\ b(i) &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \cdot \exp(-\alpha r_{bi}) \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

若将式(2.2)和式(2.3)代入定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi_{\text{HL}} = E_{\text{HL}}\Psi_{\text{HL}}$,计算出能量本征值 $E_{\text{HL}} = \langle \Psi_{\text{HL}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HL}} \rangle$,则 E_{HL} 是动能 E_k 和势能 E_p 之和,并分别由下式给出

$$E_k = \frac{\alpha^2(1-2KS-S^2)}{(1+S^2)} \quad (2.4)$$

$$E_p = \frac{\alpha(-2+2J+4KS+J'+K')}{(1+S^2)} + \frac{1}{R_{ab}} \quad (2.5)$$

式中, S, J, K, J', K' 分别表示相应的重积分、交换积分、库仑积分等,在计算程序中分别用VS, VJ, VK, VJD和VKD表示。

此外,上述问题也可以采用分子轨道法(Molecular Orbital Theory,简称为MO法)来处理。分子轨道法认为,原子形成分子后,电子不再属于原子轨道,而是在一定的分子轨道中运动,其情况宛如原子中的电子在原子轨道中运动,价电子不再认为是定域在个别原子之内,而是在整个分子中运动,可以按照原子中电子分布的原则来处理分子中电子的分布。分子轨道法的要点可归纳如下: