

中文摘要

单层 PbI_2 缺陷及结构的第一性原理研究

作者：王瀚

指导教师：李达 教授

专业：凝聚态物理

钙钛矿材料由于其优异的光电转化能力，受到了科学界的高度认可。目前，单结太阳能电池经认证的功率转换效率（PCE）已达到 25.5%，但这还没有达到钙钛矿太阳能电池的极限。从其发展至今，科学家们已经发现了多种多样的钙钛矿组成，而杂化钙钛矿 MAPbI_3 就是其中的一员，被认为是最有潜力提高效率的钙钛矿材料之一。然而由于 MAPbI_3 结构复杂，在室温下不稳定，易分解为 MAI 和 PbI_2 ，使得其很难实现在钙钛矿太阳能电池器件中的应用。近年来，众多科研人员对如何提高其转换效率和结构稳定性这一关键科学问题，进行了一系列的研究，但是结果并不十分令人满意。

PbI_2 在光电子学方面有很高的应用价值，尤其是作为制备杂化钙钛矿的重要前驱体而广受关注。 PbI_2 广泛存在于杂化钙钛矿之中，在一定的条件下杂化钙钛矿与 PbI_2 之间能够相互转化。 PbI_2 与 MAPbI_3 在性质上具有一定的重叠，并且已有实验证明杂化钙钛矿的部分光电转换能力是混合在其中的 PbI_2 所贡献的。现在已经有越来越多的研究者将单纯研究如何提高杂化钙钛矿的性能和稳定性转换到研究前驱物 PbI_2 对杂化钙钛矿的性能和稳定性的影响上。

我们知道在材料中不可避免的存在缺陷，其对材料的稳定性有着极为重要的影响。对于杂化钙钛矿的本征缺陷如今已经得到了广泛的研究，可是作为与杂化钙钛矿长期共存且能够与之相互转化的 PbI_2 ，其缺陷结构却少有人关注。除此之外，带隙对于光电材料有着至关重要影响， PbI_2 是一种宽带隙半导体，而 MAPbI_3 是常规带隙半导体，在两者长期共存的情况下， PbI_2 定会导致杂化钙钛矿材料整体的带隙增加，这将不利于杂化钙钛矿性能的提升。所以在本文中，我们采用基

于密度泛函理论的第一性原理计算方法从两方面对 PbI_2 展开研究。一方面从缺陷角度入手，我们引入化学势对 PbI_2 的本征缺陷进行中性和带电缺陷形成能的计算和电子结构计算；另一方面我们对 PbI_2 进行结构设计，试图发现带隙更加接近 MAPbI_3 的新 PbI_2 结构，通过能量、声子谱和分子动力学多维度对新结构的稳定性进行验证，使用过渡态的计算方法寻找新结构的反应路径，利用多种不同的泛函计算 PbI_2 结构的电子性质。通过我们的研究，获得了如下成果：

1、根据 1T 和 1H 相 PbI_2 的结构特点分别设计了大量的缺陷结构，并得到了多种能够稳定存在的缺陷类型。并根据预估的 I/Pb 化学势计算了相应的中性态和带电态的形成能。在中性态时， V_I 的形成能相对较低，这与实验观察一致。而在带电状态下， V_{Pb} 对电导率的贡献更大，且与化学势大小无关。同时我们还找到了这些缺陷形成的化学势条件。通过这些计算结果可以指导实验调节变量，从根源上降低体系中的缺陷浓度，从而提高杂化钙钛矿的稳定性。

2、发现了两种新型的 PbI_2 结构，证明了两种新结构具有较高的存在可能性和良好的稳定性。通过过渡态计算我们发现两种新型 PbI_2 结构均可以由 PbI_2 的已知相转换得到，更重要的是这两种新型 PbI_2 结构的带隙较现有的 PbI_2 结构明显降低，更加接近 MAPbI_3 的带隙。若将新型 PbI_2 结构应用于杂化钙钛矿的制备，将大幅度减小因 PbI_2 带隙过宽而对杂化钙钛矿性能造成的不良影响，从而提高杂化钙钛矿的光电转换能力。

关键词：

PbI_2 ，第一性原理，缺陷，形成能，结构设计

Abstract

First-principles study on defects and structure of single layer PbI_2

Author: Han Wang

Supervisor: Prof. Da Li

Major: Condensed Matter Physics

Perovskite materials have been highly recognized by the scientific community because of their excellent photoelectric conversion efficiency. Currently, the certified power conversion efficiency (PCE) of single-junction solar cells has reached 25.5%, but this is far from the limit of perovskite solar cells. Consequently, scientists have discovered a variety of perovskite based on different composition, including MAPbI_3 , which is also considered to be a candidate with the greatest potential to improve efficiency. However, the complex structure of MAPbI_3 results in unstable at room temperature and is easily decomposed into MAI and PbI_2 , which is deleterious and difficult to stabilize the device of perovskite solar cells. In recent years, abundant researchers have been conducted to study how to improve the conversion efficiency and structural stability, but the results are hard to meet expectations.

PbI_2 has extensive application value in optoelectronics, especially as a vital precursor for the preparation of hybrid perovskite. PbI_2 exists widely in hybrid perovskite, and they can transform into each other under certain conditions. PbI_2 and MAPbI_3 possess some common properties, which had been proved that the existence of part PbI_2 can enhance the optoelectrical efficiency. Now, more and more researchers have transferred the simple study from how to improve the performance and stability of hybrid perovskite to study the influence of precursor PbI_2 on the performance and stability of hybrid perovskite. Noting that defects have a very crucial influence on the

stability of materials, the existence of defects in materials is inevitable yet. The intrinsic defects of hybrid perovskite have been widely studied, but PbI_2 coexisting with hybrid perovskite for a long time and can transform with it, has received little attention. The band gap has a critical impact on photoelectric materials. PbI_2 refers as a semiconductor with a wide-band gap while MAPbI_3 is a conventional semiconductor. When they coexist for a long time, PbI_2 will inevitably lead to an increase in the overall band gap of the hybrid perovskite material, which is not conducive to the improvement of the performance of hybrid perovskite. Therefore, in this paper, we use the first-principles calculation method based on density functional theory to study PbI_2 from two aspects. On the one hand, we introduce chemical potential to calculate the formation energy and energy band of neutral and charged defects of PbI_2 in view of the perspective of defects; On the other hand, we design the structure of PbI_2 to find a new PbI_2 structure with a band gap close to MAPbI_3 . Throughout our research, we have obtained the following results:

1. According to the structural characteristics of 1T and 1H phase PbI_2 , a large number of defect structures were designed, and a variety of defect types that could exist stably were obtained. Likely defect structures in both 1T and 1H phases were predicted and the corresponding formation energies at the neutral and charged states based on the pre-estimated chemical potential of I/Pb were both calculated. At the neutral states, the formation energy of V_I relatively low, which is consistent with the experimental observation. While at the charged states, V_{Pb} seems to be dominated regardless of the chemical potential and contribute more to the conductivity. Meanwhile, we also find out the chemical potential conditions for the formation of these defects. These results can be used to guide the experimental adjustment variables and reduce the defect concentration in the system from the root, so as to improve the stability of the hybrid perovskite.

2. Two new PbI_2 structures are designed and proved to be very stable. In the

transition-state theory calculation, we found that two new PbI_2 structures can be developed from the known PbI_2 structures, more importantly, the band gaps of the two new PbI_2 structures are significantly lower than those of the existing PbI_2 structures, which are close to the band gaps of MAPbI_3 . If the new PbI_2 structure is applied to the preparation of hybrid perovskite, the adverse effect of PbI_2 band gap on the performance of hybrid perovskite will be greatly reduced. Hence, the photoelectric conversion ability of hybrid perovskite might be improved.

Key Words:

PbI_2 , First-principle, Defect, Formation energy, Structure design

目 录

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 计算材料科学	1
1.2 二维材料概述	2
1.3 PbI ₂ 材料的研究进展	4
1.4 本文的选题及意义	5
第二章 基本理论方法	7
2.1 第一性原理	7
2.2 近似理论	7
2.2.1 Born-Oppenheimer 近似	7
2.2.2 Hartree 近似	9
2.2.3 Hartre-Fock 近似	9
2.3 密度泛函理论	10

2.3.1 Hohenberg-Kohn 定理	10
2.3.2 Kohn-Sham 方程	11
2.3.3 交换关联泛函	12
2.3.4 杂化密度泛函	13
2.4 过渡态理论	13
2.5 赝势方法	14
2.6 计算软件介绍	15
第三章 PbI_2 的缺陷研究	17
3.1 计算细节和方法	17
3.2 结果及讨论	18
3.2.1 PbI_2 结构介绍	18
3.2.2 PbI_2 的缺陷结构	18
3.2.3 化学势的确定	20
3.2.4 中性缺陷的形成能	20
3.2.5 带电缺陷的形成能	21

3.3 小结.....	24
第四章 PbI_2 的结构预测	25
4.1 计算方法	25
4.2 结果与讨论	25
4.2.1 PbI_2 的结构设计	25
4.2.2 稳定性分析	26
4.2.3 过渡态计算	28
4.2.4 电子结构分析	29
4.3 小结.....	30
第五章 总结与展望	31
参考文献	32
致谢.....	39
作者简历	40

第一章 绪论

1.1 计算材料科学

新材料的发现、获取和应用已经变得日趋关键。为了获取更多新型材料，就需要对材料科学进行深入地研究。随着新材料的不断发现，研究人员对材料结构、性质的认知越发深刻。经过对众多的研究工作总结发现，对材料而言其微观结构与化学组分同样对材料性能具有不容忽视的重要影响。目前，科学研究已经进入了分子、原子甚至电子的微观领域进行精细研究的新阶段。传统的材料科学以实验为基础，材料科学的发展很大程度上受实验条件的影响。近些年来，伴随着科学技术的不断进步，材料科学也获得了巨大的发展，材料学的研究范畴不断增加，它促使科学家不断研究更加精细化的材料，从微米到纳米，甚至到电子级别，不断深入的研究促使材料学更加深入的发展，更加接近材料本质。在某些程度上，实验技术的发展不能完全跟上材料研究的进程，其次，现在材料的设计进入了新的维度，高精度的实验及测试技术成本相对较高，只用实验手段合成新材料已经无法跟上当今科学的进步。

随着科学技术的发展，对器件集成度的要求也越来越高，将体积小性能强的材料应用于器件之中占据越来越重要的地位，这类新材料的研发对于材料领域发展已经十分重要。传统的推导解析和不断实验反复试错的方法已经跟不上科技进步的脚步。在计算机技术高度发达的今天，以计算机技术为基础的理论计算与模拟实验，计算材料科学（Computational Materials Science）成为了材料科学研究领域的新潮流，更成为了一门新的学科。它是关于材料组成、结构、性质等多方面进行计算机模拟与设计的学科，是利用计算机在材料科学研究中的“模拟实验”。它涉及数学、物理、化学、生物、材料学和计算机技术等多门学科，是以材料科学和计算机科学为主，多领域交叉的新兴学科（如图 1.1 所示），它颠覆了单纯依靠实验或单纯依靠理论的传统研究方式，打开了理论和实验之间互通的桥梁。计算材料科学的出现，无疑使原有的材料研究得到很大程度的进步。它不仅使理论研究者从解析推导的束缚中解脱出来，而且节省了研究人员的宝贵时间，又提高

了计算的精准度，从而使实验研究方法得到根本的改革，使其建立在更加客观的基础上，更有利于从实验现象中揭示客观规律，证实客观规律，真正的做到了用理论指导实验，将实验数据反馈于理论。



图 1.1 计算材料科学的研究领域

计算材料科学的崛起是与计算机科学与技术的高速发展紧密关联的。从前，一些材料计算是使用大型计算机都难以实现的，如材料的量子力学计算等，现在即使微型计算机也能够快速完成。由此可见，将来计算材料科学定会随着科学技术的进步迅速发展。另外，随着材料计算手段的不断完善和提高，不仅材料计算理论学家可以对材料进行计算模拟与设计，更多的材料研究人员也将其作为重要研究工具。现在，计算模型与算法越发成熟，计算软件百花齐放，材料计算的广泛应用已经成为现实。因此，掌握计算材料科学的方法必将成为现代材料科研人员的基本技能之一。

1.2 二维材料概述

因为社会发展对生成力进步的要求，科学技术始终保持着高速发展的态势。特别是现代化信息技术对信息储备需求的激增，量子力学效应的纳米电子学、光电子学以及量子通信开始被广泛研究。作为信息技术核心的半导体材料也得到了快速发展。然而，由于现代产业对电子器件集成度的要求日渐提高，对半导体材料的尺寸和性能的要求也变得更为苛刻，寻找新材料以代替晶体管变得非常有必要，由此，低维材料在材料学领域受到广泛青睐。由于低维材料晶体结构的特异

性，故而使许多低维材料展现出非常奇特的物理特征，低维材料中电子的移动方向会受到限制，其中在一个方向受到限制的材料称作二维材料^[1]。

自 2004 年曼切斯特大学 (University of Manchester) 的两位科学家安德烈·盖姆 (Andre Geim) 和康斯坦丁·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov) 成功分离得到仅由一层碳原子构成的薄片，也就是石墨烯^[2]，二维材料 (二维原子晶体材料) 便由此得来。石墨烯具有高强度的力学特性、高载流子迁移率的电子效应、高吸收率的光学特性及出众的热传导性能等^[3, 4]。石墨烯在研究和应用领域展现出的独特潜力，让其备受科研人员的追捧，也被盖姆本人称作“淘金热 (Gold Rush)”。

二维材料是由单层或少层原子、分子层组成的，层内通过较强的共价键或离子键进行连接，而层间则由作用力较弱的范德瓦耳斯力相结合^[5]。这种独特的晶体结构为二维材料带来了许多奇特的性能。例如，其将电子的运动限制在二维平面上，使其在平面方向上导电性十分优异^[6]。目前，主流的二维材料包括石墨烯、过渡金属硫族化合物、黑磷、拓扑绝缘体等。



图 1.2 二维材料的应用

二维材料具有广阔的研究平台，在纳米级和原子级的应用范畴内不断扩展 (如图 1.2 所示)。目前，半导体材料中的高载流子迁移率是保证器件高开关速度和低功耗的关键，二维材料因其在电子和光电子器件方面优异的性能和潜力引起了广泛的关注，其应用涵盖了多个领域，如新能源、仿生材料和光伏发电等。从产业进程看，未来 20 年内，我国将实现二维材料从实验室向产业化应用的转

变，并有望支撑传统产业的升级换代^[7]。

1.3 PbI₂ 材料的研究进展

自石墨烯出现以来，越来越多的二维材料陆续被研究人员所发现，二维材料因其在力学、电子、光学等方面的奇异特性而崭露头角^[5,8,9]，并在纳米器件、能量存储、光伏发电和催化等领域具有广阔的应用前景^[8,10,11]，引起了科学家们的广泛关注。由于不同材料之间的组分和结构不同，且这些材料多数具备带隙可调的特性，大多属于 1.0–2.0 eV 的范围区间，属于红色和近红外区域。少有蓝色、绿色，甚至紫外光区的响应，而这却是全彩色显示器和相机在光电子学最需要的区域。

PbI₂ 是一种典型的层状半导体材料，其体相结构的直接带隙为 2.38 eV^[12,13]。PbI₂ 一直被用作高能光子探测器材料，如伽马射线探测^[14]、x 射线图像探测^[15]和光伏发电等^[16]。近年来，因其为制备有机-无机卤化物钙钛矿太阳能电池的重要前驱体而广受关注^[17-19]。然而，由于 PbI₂ 的堆积顺序不同，形成了大量的多型结构^[20-22]。当垂直于层平面的周期性受到限制时，PbI₂ 的相仅局限于 1H 和 1T 两种类型^[23,24]，这与单层过渡金属二硫族化合物的情况相同。层状 PbI₂ 的禁带宽度约为 2.5 eV^[25,26]，约比体相 PbI₂ 大 0.1 eV，禁带宽度可以在 1–3 eV 之间调节^[27]，被认为是用于光电应用、光电探测器、光子探测、光催化、LED 和太阳能电池的优秀候选材料^[14-19,28-31]。

大尺度、高结晶度的层状 PbI₂ 可以通过物理气相沉积 (PVD)^[32]、化学气相沉积 (CVD)^[33]、化学气相输运 (CVT)^[34]、凝胶法 (GEL)^[35] 和液相合成^[16] 等方法进行制备。在合成、存放和使用的过程中，由于其他化学污染物或相对高温的诱导，PbI₂ 中不可避免地会形成掺杂、空位等缺陷^[24,36-38]。通常，由于 1T 相比 1H 相 (0.2 eV/单位) 具有能量优势，所以在早期的研究中以 1T 相的研究为主，在实验上 1T 相经常用来合成和观察^[23]。最近 Jamie H. Warner 等人通过液态剥离设计了 PbI₂ 在石墨烯上的外延排列，并成功制备了 1H 相单层 PbI₂^[24]。在剥离后的样品中，观察到几种空位及其复合缺陷。由于缺陷往往会对其机械、电子、

磁学、光学等性能产生较大的影响，因此需要对其形成机理进行系统研究，而对于 PbI_2 缺陷形成相关的理论研究，目前还未曾有。

PbI_2 在早期受到很多学者的关注和研究，发现了 PbI_2 具有非常多的多型结构^[20-22]，由于这些结构的层数、排列方式和空间群等不尽相同，所以，这些结构的带隙及性能均有所不同。 MoS_2 等其他二维材料同样具有相似的多型结构，但 MoS_2 除被人熟知的 1H 和 1T 相之外^[39]，还具有多种相结构，如：T'、T''和 H' 相等^[40, 41]。那么 PbI_2 是否也同样具备其他相的存在？还尚未得到研究。

1.4 本文的选题及意义

PbI_2 是杂化钙钛矿的重要前驱体，在一定条件下可以与杂化钙钛矿相互转化，并广泛存在于杂化钙钛矿中，其存在对钙钛矿太阳能电池的性能具有非常重要的影响^[42]。

众所周知二维材料因为温度等外界因素很容易在材料本身产生缺陷，缺陷对材料性能有着很大的影响， PbI_2 也不例外。由于 PbI_2 大量存在于钙钛矿中，其中不乏存在各种缺陷结构对钙钛矿材料整体产生影响，但现在主要的关注点聚焦在杂化钙钛矿本身的缺陷身上，忽视了 PbI_2 缺陷结构对钙钛矿性能的影响。为了提升钙钛矿太阳能电池的性能，需要尽量降低 PbI_2 在钙钛矿材料中的缺陷浓度，所以，我们通过对 PbI_2 本征缺陷进行研究，试图找到 PbI_2 的各种缺陷的形成能、产生的条件及不同缺陷的能级深浅，以便于通过降低 PbI_2 在钙钛矿材料中的缺陷浓度，提升材料性能。

我们知道，带隙宽度对光电材料有着至关重要的作用，一直以来调节带隙都是提升钙钛矿太阳能电池的重要手段，由于 PbI_2 大量存在于杂化钙钛矿中，且两种材料的带隙之间存在一定程度的交叠，但 PbI_2 带隙较杂化钙钛矿更宽，可能对杂化钙钛矿电池的性能存在着不良影响。所以，我们从已知的 PbI_2 结构出发，对 PbI_2 结构进行改造和结构搜索，设计出新型的，带隙更窄的 PbI_2 结构，使其更加接近杂化钙钛矿的带隙，从而提升钙钛矿太阳能电池的整体性能。

本文的论述思路主要分为以下几个部分：

第一章，阐述了本工作的背景、所研究的内容和选题的科学内涵。

第二章，简介了理论计算所需的基本原理、计算方法及计算软件。

第三章，对 PbI_2 缺陷结构应用第一性原理的计算方法进行了一系列详细的研究，找到不同缺陷类型在不同 PbI_2 相结构中的形成条件和何种缺陷对材料性能具有较大影响，并能够指导实验中如何避免产生此类缺陷，降低缺陷浓度以提高材料性能。

第四章，从已知的 PbI_2 结构出发，根据前人的研究经验和结构预测软件设计新的 PbI_2 结构，找到带隙宽度相比已知结构更低，对钙钛矿太阳能电池的性能更加有利的新结构。并采用第一性原理的计算方法对结构进行相关计算，证明新结构存在的可能性。

第五章，总结与展望。

第二章 基本理论方法

2.1 第一性原理

量子力学的出现，在科学史上引起了强烈的轰动，它是研究物质世界微观粒子运动规律的物理学分支，量子理论的出现从根本上颠覆了人们对物质组成的认识，并在多学科和多领域上得到广泛应用。基于量子理论的第一性原理（First-Principles）是目前在探究材料性质方面应用最为广泛的研究方法。

一般来说第一性原理可以从两个方面进行理解：1、广义的第一性原理计算指的是一切基于量子力学原理的计算，也就是密度泛函理论（DFT）计算；2、狭义的第一性原理计算指的是从头算（ab initio）理论。它可以不依赖于经验参数，只通过简单的设定即可进行量子计算。但这样的计算速度很慢，并且，通常情况下我们所研究的材料结构中原子数较多，这将严重影响到计算的效率。但是，当指定经验参数后计算效率便得以大幅提高，这样既能够保证达到相应计算精度，同时又减少了计算资源的浪费。由于实际体系的复杂性和计算理论的理想化，在实际的计算中，多粒子体系的相互作用非常复杂，这时就需要使用到近似理论来进行简化处理。

2.2 近似理论

2.2.1 Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer（玻恩-奥本海默）近似又称之为绝热近似，是由于原子核与电子在质量和运动速度上的较大差异，而将原子核与电子的运动分别考虑，以多电子系统模拟多粒子系统的简化方法^[43]。

首先，将原子核的位置固定，求解描述电子运动的方程组。多粒子体系薛定谔方程表示为：

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \cdots \cdots \cdots (2.1)$$

其中， H 表示整个系统的哈密顿量， $\vec{r}$ 和 $\vec{R}$ 分别代表电子和原子核的坐标。

在不考虑外加电场的情况下，可以将薛定谔方程写成更加完整的形式：

$$E\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_i^N \sum_{j<i} U(r_i, r_j) \right] \Psi \cdots \cdots \cdots (2.2)$$

m 为电子质量。括号中分别为电子的动能，电子与原子核之间的作用能和电子间的作用能。

求解薛定谔方程可以得到体系的波函数，从而求得体系中其他的物理量。然而对于由大量的分子或原子组成的系统，其计算量之庞大，即便使用超级计算机也无法完成，这就需要我们z问题简化成易于计算的单粒子体系。就存在于多粒子系统中的电子与原子核对比而言，在质量上电子十分微小，但是在速度上却是原子核非常缓慢。因此，在考虑绝热近似后，我们多粒子体系将波函数的解写成：

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \cdots \cdots \cdots (2.3)$$

其中， $\varphi(\vec{r}, \vec{R})$ 为电子波函数， $\chi(\vec{R})$ 为原子核波函数。电子系统的薛定谔方程为：

$$H_{BO}(\vec{r}, \vec{R})\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{BO}(\vec{R})\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \cdots \cdots \cdots (2.4)$$

$$H_{BO}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{il} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \cdots \cdots \cdots (2.5)$$

$H_{BO}(\vec{r}, \vec{R})$ 为波恩-奥本海默哈密顿量。

核系统的薛定谔方程为：

$$\left[-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + E_{BO}(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = E_{Tot}(\vec{R}) \chi(\vec{R}) \cdots \cdots \cdots (2.6)$$

$E_{BO}(\vec{R})$ 为波恩-奥本海默势能面。如此一来，便在理论上实现了从多粒子到

多电子体系的简化。

2.2.2 Hartree 近似

虽然绝热近似将多粒子薛定谔方程进行了简化,但是观察发现电子系统存在使方程无法达到精确求解的相互作用项。于是科学家 Hartree 提出了一种新的理论模型,用一个平均势场代替一个粒子周围其他粒子的作用,让模型中的每一个粒子都处于一个等效的有效势场中。假设作用在电子运动上的势场只有核库仑场和所有电子(其自身除外)组成的平均势场,且不与电子的瞬时位置相关联^[44]。若在体系中含有 N 个电子, N 个单电子波函数的乘积即可表示为总波函数:

$$\varphi = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\phi(\vec{r}_3) \dots \phi(\vec{r}_i) \dots \phi(\vec{r}_N) \dots \dots \dots (2.7)$$

单电子的薛定谔方程在 Hartree 近似下表示为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-I}(\vec{r}_i) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 \sum_{i \neq i'} |\phi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (2.8)$$

$V_{e-I}(\vec{r}_i)$ 表示核库仑场对单电子的作用, $\phi_i(\vec{r})$ 表示所有电子(除自身外)组成的平均势场。

2.2.3 Hartree-Fock 近似

在 Hartree 近似中,体系为全同费米子的问题明显被忽略了,导致计算结果在实际应用中偏差较大。对此, Fock 和 Slater 提出将行列式应用其中的解决方案,表示如下:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (2.9)$$

在此行列式中,使用 Fock 近似理论将闭壳层孤立原子考虑在内,自旋向上

和向下状态保持同样数量。然后，将 Hartree-Fock 单电子薛定谔方程通过变分法即可得到：

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_{e-I}(\vec{r}_i) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') - \bar{\rho}^{HF}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon \varphi(\vec{r}) \cdots \cdots (2.10)$$

交换电荷密度表示为 $\bar{\rho}^{HF}(\vec{r}, \vec{r}')$ 。多电子问题便通过 Hartree-Fock 近似转换成单电子问题，实现了进一步求解。但是在近似中没有考虑电子间的关联作用，仅涉及了交换作用^[44]。这就导致 Hartree-Fock 近似得出的能量与实际能量存在误差。

2.3 密度泛函理论

由于上述的近似理论在一定程度上会存在局限性，在后期的研究中逐步形成了密度泛函理论（Density functional theory, DFT）。密度泛函理论是通过使用近似方法来研究多粒子体系电子结构的理论方法^[45, 46]。它将复杂的电子间相互作用表示为无相互作用的形式，然后对所有误差集中分析。使计算方法变得精度更高、效率更高，让求解复杂的量子力学问题得到简化。

2.3.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理是 P. Hohenberg 和 W. Kohn 两位科学家基于前人的近似模型所提出的^[47, 48]，该定理为密度泛函理论的核心。Hohenberg-Kohn 定理主要包含两个方面：1、电子体系通过求解薛定谔方程获得的能量 $E[\rho(\vec{r})]$ 是粒子密度 $\rho(\vec{r})$ 的唯一泛函^[47, 48]；2、在体系的粒子数目守恒的条件下，体系能量 $E[\rho(\vec{r})]$ 关于粒子密度 $\rho(\vec{r})$ 的最小值即为该体系的基态能量^[47, 48]。通过 Hohenberg-Kohn 定理可以获得能量泛函的具体表达式：

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdots (2.11)$$

等式右侧依次表示为系统的外作用势能、电子总动能、库仑相互作用和交换关联相互作用。

2.3.2 Kohn-Sham 方程

上述表达式中的电子动能项无法确定。为解决体系基态粒子密度和体系电子动能计算的问题，Kohn 和 Sham 提出的理论同样是将存在相互作用的多粒子体系转换为单电子近似。Kohn-Sham 方程用无相互作用的动能和势能代替真实的动能和势能，然后将误差划入一项之中^[47, 48]。

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdots \cdots (2.12)$$

通过计算得到电子密度或动能表达式：

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \cdots \cdots (2.13)$$

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) (-\nabla^2) \varphi_i(\vec{r}) \cdots \cdots (2.14)$$

自作用是物理上不存在的，

Kohn 与沈吕九提出应用变分原理获得方程：

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + V_{coul}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \cdots (2.15)$$

该式成为 Kohn-Sham 方程，Kohn-Sham 方程的需要利用自洽场方法依次迭代求解，求解过程如图 2.1 所示。

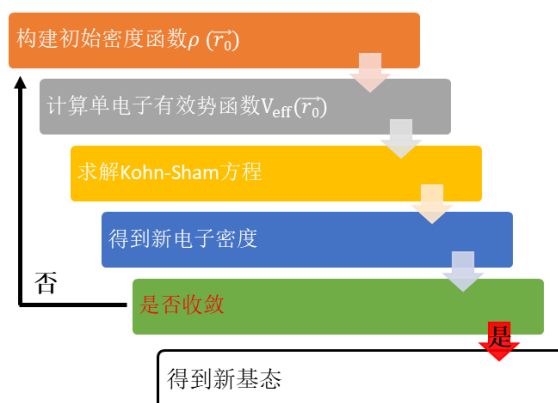


图 2.1 Kohn-Sham 方程求解流程图

2.3.3 交换关联泛函

多粒子基态通过单电子 Kohn-Sham 方程被转换为简单的基态密度分布，动能的具体表达式也被给出，使用单电子问题代替了所有的多粒子问题。由于电子体系的交换关联项没有精确的表达式，Kohn-Sham 方程在实际应用中依然存在困难。因此，找寻适合体系实际的交换关联函数成为了解决问题的重心。

局域密度近似：

局域密度近似（Local Density Approximation, LDA）^[49]是 Kohn 和 Sham 为解决上述问题而提出的。局域密度近似理论表明交换关联泛函能量的强度由电荷密度的大小决定，电荷密度越大强度越高。

若体系中电子密度相对均匀，则可以表示为如下形式：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \cdots \cdots \cdots (2.16)$$

其中 ε_{xc} 是每个粒子的交换关联能量密度，可以拆分为交换项和关联项：

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \cdots \cdots \cdots (2.17)$$

而对应的局域交换关联势则表示为：

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{d\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} + \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdots \cdots \cdots (2.18)$$

局域密度近似在材料计算中是常用方法，其对电子密度均匀体系的计算结果可靠，对一般的固体结构基态性质的计算能高度吻合实验结果。但它同样具有忽略对电子密度梯度作用考虑的缺点，致使其在电子密度不稳定的系统中无法适用。另外，也不能对范德华力进行准确的描述，导致计算体系的内聚能与解离能偏高。并且对半导体的晶格常数和带隙等性质有所低估。

广义梯度近似：

体系中真实的电子密度不能像自由电子气一样达到均匀分布，为了解决这个问题，提出了广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）^[50]。通

过在广义梯度近似中添加电子密度的梯度展开因子 $\nabla\rho(\vec{r})$ ，使计算贴近实际。其表达式如下：

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \dots\dots\dots (2.19)$$

广义梯度近似计算结果的准确性高于局域密度近似。因此，广义梯度近似在研究中被更为频繁的使用。并且，基于它衍生出了更多的泛函，其中最为常用的为 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[50]。

2.3.4 杂化密度泛函

为了解决 LDA 和 GGA 中未能解决的误差问题，科学家进一步提出了杂化密度泛函方法 (Hybrid Density Functional) ^[51]，通过在交换关联泛函中加入 Hartree-Fock 交换势，使其成为计算结果更为准确的泛函。它的表示为：

$$E_{xc}^{hyd} = \partial E_x^{HF} + (1 - \partial) E_x^{GGA} + E_c^{GGA} = \partial(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \dots\dots\dots (2.20)$$

目前，PBE 泛函为主要使用的杂化密度泛函：

$$E_{xc}^{PBE} = \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{PBE}) + E_{xc}^{PBE} \dots\dots\dots (2.21)$$

Heyd、Scuseria 和 Ernzerhof (HSE) 杂化泛函也较为常用：

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} \left(E_x^{HF,SR} - E_x^{PBE,SR} \right) + E_{xc}^{PBE} \dots\dots\dots (2.22)$$

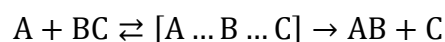
杂化密度泛函具有高精度的优势，对结构的带隙有明显的校正作用，可由于其庞大的计算量，导致在大体系的研究中并不适用。

2.4 过渡态理论

过渡态理论又称反应绝对速率理论 (absolute-rate theory)，是根据对量子力学对反应过程中能量变化的研究，假定从反应物到生成物之间形成了势能较高的活化络合物，活化络合物所处的状态叫过渡态，所以其也被叫做活化络合物理论

(transition-state theory) [52, 53]。

过渡态理论认为：只通过简单碰撞并不能使反应物分子直接形成产物，而是要经过一个必要的过渡状态，在这个过程中会形成高能量活化络合物，并且需要一定的活化能以达到这个过渡状态，随后从过渡状态转化为生成物。例如，对于反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ ，在实际反应过程中应为：



若 A 与 BC 混合发生反应，A 与 B 之间接近并产生一定的作用力，同时 B 与 C 之间的键能减弱，生成不稳定的 $[A \cdots B \cdots C]$ ，称之为过渡态。

如图 2.2 所示，在能量较低的稳定态反应物 A+BC 和生成物 AB+C 之间需要存在一条能量相对最低的反应路径，在这个路径上有一个能量最高的势能点，称之为鞍点，鞍点处的状态即为过渡态。

过渡态通常只有极短的寿命，仅存在于某一瞬时。通过对过渡态的计算，可以最快的解释反应物发生化学变化的过程和产生生成物所需的势垒。

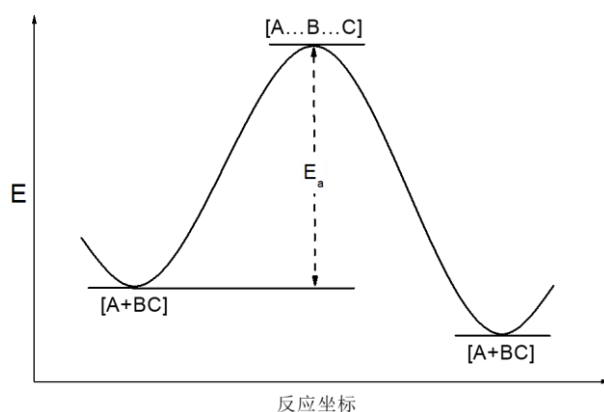


图 2.2 反应中的过渡态示意图

2.5 赝势方法

赝势方法即价电子从头计算法，是在第一性原理计算中使用的一种简化的近似方法，也称为模型势法。对于固体材料，在离子实势场的作用下，越接近原子

核的区域其电子波函数振荡越剧烈。若将势场视为微扰来处理，平面波展开收敛会变得十分缓慢，导致在真正计算中时间长、效率低。因此将所研究系统的哈密顿算符仅使用在价电子部分，用合适的模型势函数（赝势，pseudo potential）表示原子内层的所有电子以及原子核在外层形成价电子的作用。为了达到快速收敛，计算出价电子轨道波函数和能级等值的目的。与此同时，将价电子波函数与内层电子波函数分离，引入表示投影算符的势，用变分法及进行自洽迭代对价电子进行处理。实际上，赝势法是利用已知实验参数进行拟合，计算时赝势的形式也并非在具体明确的，而能带结构则是使用得到的结果去反向推导得出的。比较常用的就是第一性原理的从头算赝势中的投影缀加平面波赝势（projector augmented wave, PAW）^[54]。

2.6 计算软件介绍

随着计算材料科学的飞速发展和对计算需求的增长，基于密度泛函理论模拟计算的软件和工具得到长足发展，本文中用到软件和工具简介如下：

Linux 是一款开源类 Unix 操作系统，因其架构可靠、性能稳定常常被用作服务器使用。该系统是支持多任务、多线程、多 CPU 和多用户的操作系统，具备优秀的兼容性，它完全兼容 POSIX1.0 标准并能跨平台使用。另外，Linux 具有可裁剪的特性，可通过需求对系统裁剪以达到系统最小化，性能最大化。

VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)是一款基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算模拟的软件包^[55, 56]。对材料的各种电子性质的计算它均能实现，并且其具备学习成本低、用户手册完备、操作简单、可扩展性强的特点。还可根据使用者的不同需求选择方法、设定精度等达到快速收敛，提高效率。

CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization) 是一种完全基于粒子群优化算法的高效晶体结构预测程序^[57-59]。其具备自主寻找体系基态及亚稳态结构的功能，只需设定材料的化学组分和外界条件（压力等）就可以开展材料的结构搜索，最终对功能应用材料（如超导材料，超硬材料，二维材料和团簇等）进行有效的设计与研究。

VESTA (visualization for Electronic and Structural Analysis) 是一款功能强大且可以实现晶体模型的可视化的专业化学软件^[60]。电子密度的分布,磁芯密度的分布等均可以通过此软件得到。软件还可以读取和输出其他软件的各种格式。

Origin 是可以用来处理表格形式的数据的函数绘图软件。是支持在 Windows 下运行的一个科学绘图、数据分析软件。其具备统计、信号处理、曲线拟合以及峰值分析等数据分析功能。并支持多种格式数据的导入和多样的图形输出格式。

除此之外还有 Phonopy 晶格动力学计算软件^[61]和 VASPKIT 预处理及后处理工具^[62]等。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/908010003026006102>