

《密度泛函理论》习题解答

作 者 cndaqiang

联系方式 chendq@aliyun.com

博 客 <https://cndaqiang.github.io>

2018 年 12 月

目录

目录.....	1
摘要.....	3
习题解答.....	4
2.1 Pt 的晶格结构	4
2.2 Hf HCP.....	7
2.3 ScAl 简单立方结构.....	8
2.4 ScAl (NaCl 结构)	9
3.1 K 点, ENCUT 收敛合适判断	10
3.2 二分法, 牛顿法.....	13
3.3 牛顿法需要好的初始值.....	13
3.4 多维牛顿法计算终止标准.....	13
3.5 H ₂ O HCN 分子结构优化	14
3.6 ISIF=3 优化原胞体积形状 Hf.....	15
3.7 Pd(FCC) Cu(FCC) Cu: Pd=1:1(BCC)	15
4.1 Fcc 的 100 110 111 面弛豫	16
4.2 Fcc Pt 的表面能	17
4.3 Pt 和 Cu 110 表面(2x1)重构	17
4.4 O 在 Pt(111)表面的吸附能.....	17
4.5 OH.....	18
4.6 H 和 OH 解离吸附在 Pt(111)表面	18
5.0 振动.....	19
5.1 N ₂ 振动频率.....	19
5.2 NH ₃ 振动频率.....	19
5.3 H Cu(111) Fcc Hcp 振动	19
5.4 Hcp H 最紧邻的 3 个 Cu 可以振动	20
6.0 本章过渡态使用 VTST-VASP ^[15] 计算	21

6.1 Ag 在 Cu(111)三重对称位置扩散.....	21
6.2 Si 空位扩散	21
6.3 H 在 Pd 八面体和四面体间的跳动	22
6.4 Pd(100) 表面 吸附 Pd 原子跳动与置换过程	23
6.5 HCN 转换为 CNH 的过程.....	24
7 相图.....	26
7.1 LiH 关于 H ₂ 温度和压强的相图	26
7.2 LiH 中的 H 空位浓度与压强关系	27
7.3 证明.....	28
7.4 Cu(100)吸附 H 原子相图	30
7.5 体相 Cu 八面体位置上 H 原子浓度*	30
8 电子结构和磁特性.....	32
8.1 Ag 的 DOS 和总能与 K 点密度关系	32
8.2 使用 DFT 预测 Ag ₂ O 的导电特性	33
8.3 自旋有序, 磁序非 0.....	33
8.4 Co MnBi MnF ₂ 磁特性对其晶格常数与能量的影响*	33
8.5 N ₂ O ₂ CO 自旋对其磁性的影响	34
8.6 周期表中的铁磁性金属.....	34
9 从头算分子动力学*.....	35
9.1 Si 空位跳动 NVE 系综*	35
9.2 Pt ₁₃ 团簇的 NVT 系综 MD 模拟*.....	37
参考.....	39

摘要

本习题解答针对 DAVID S. SHOLL 的 Density functional theory: a practical introduction^[1]一书。理论依据为密度泛函(DFT)理论, 电子的交换关联使用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 形式的交换关联泛函描述, 使用投影缀加平面波(PAW)的方式描述电子与核的相互作用, 计算程序为 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)^[2-6]。

如无特殊说明 K 空间使用 Monkhorst-Pack 方法确定 K 点。计算精度前四章一律采用: 电子自洽 10^{-6} eV, 离子自洽 10^{-5} eV。4、5、7、8、9 章计算精度: 电子自洽 10^{-5} eV, 离子自洽 10^{-4} eV。第 6 章 NEB 计算部分, 电子自洽 10^{-5} eV, 离子自洽使用力判断精度-0.02。4-9 章截断能均取 500eV。所有单分子模型, 置于 $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ 的晶格中进行计算, 所有的 slab 模型, 均为 4 层, 固定最底下两层原子, 真空层均大于 15 \AA 。

第 3 章二分法和牛顿法的比较使用 MATLAB 编程。

输入文件、源码、脚本获取: <https://github.com/cndaqiang/DFT-EXERCISES>

所有计算分别在课题组的两台集群和一台个人双路服务器上完成。由于服务器的作业排队、个人服务器噪声耗电、作业量较多、时间较短等诸多因素, 没能对每个题目所有参数进行详细的测试, 例如从 4.3 题之后, 所有的表面结构均使用 4 层 slab 模型, 固定底下两层原子, 对我认为的计算方法或结果需要进一步测试的题目使用*号标出, 基于同样的原因公式符号和数据的处理和分析也做的不够完善。

习题解答

2.1 Pt 的晶格结构

使用 MATLAB 拟合

$$E_{\text{tot}} = E_0 + 9 \cdot V_0 B_0 / 16 \cdot (((a_0/x)^2 - 1)^3 \cdot B_0 + ((a_0/x)^2 - 1)^2 \cdot (6 - 4 \cdot (a_0/x)^2))$$

注：拟合时需设置如下限制，否则拟合的结果不符合物理规律

$$V_0 B_0 > 0$$

$$a_{\min} < a_0 < a_{\max} \text{ (计算结果决定上下限)}$$

Pt-cubic

参数：

$$\text{ENCUT} = 300 \text{ eV} \quad \text{KPOINTS } 12 \times 12 \times 12$$

计算拟合结果：

$$B_0 = 5.217 \quad (5.083, 5.352)$$

$$E_0 = -5.609 \quad (-5.613, -5.605)$$

$$V_0 B_0 = 21.06 \quad (20.67, 21.45)$$

$$a_0 = 2.635 \quad (2.634, 2.636)$$

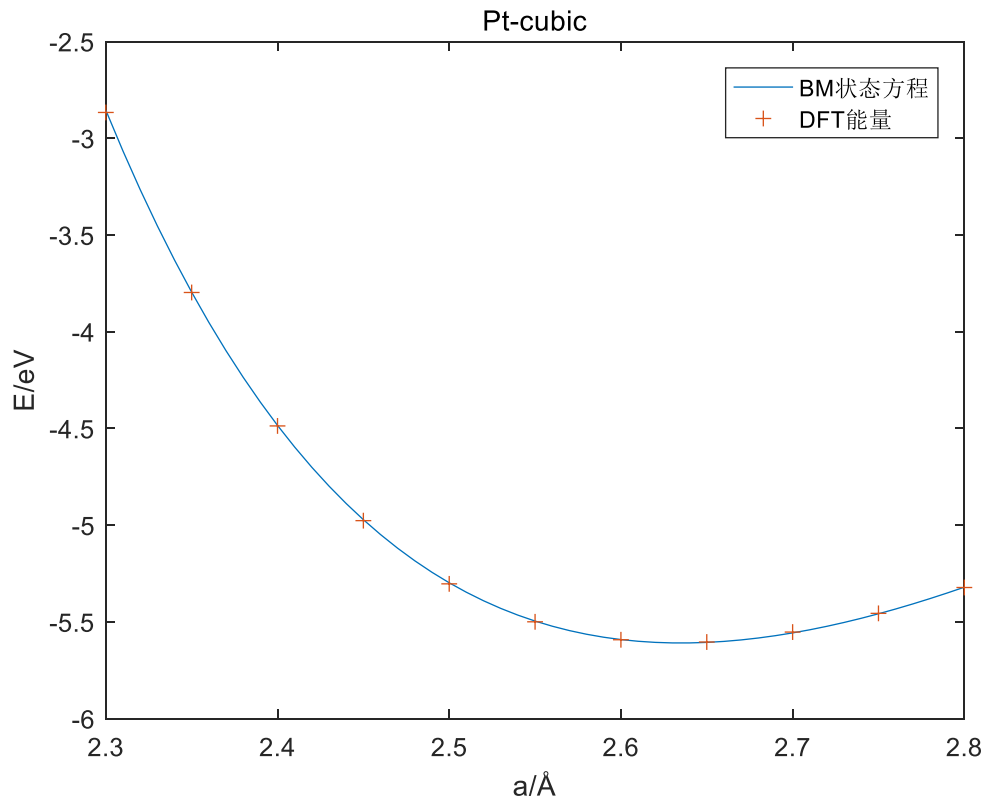


图 2.1 Pt 简单立方结构晶格常数与能量关系

Pt-Fcc

参数:

ENCUT=300eV KPOINTS 12x12x12

计算拟合结果:

B00 = 5.476 (5.444, 5.507)

E0 = -6.046 (-6.046, -6.045)

V0B0 = 24.02 (23.98, 24.06)

a0 = 3.986 (3.986, 3.986)

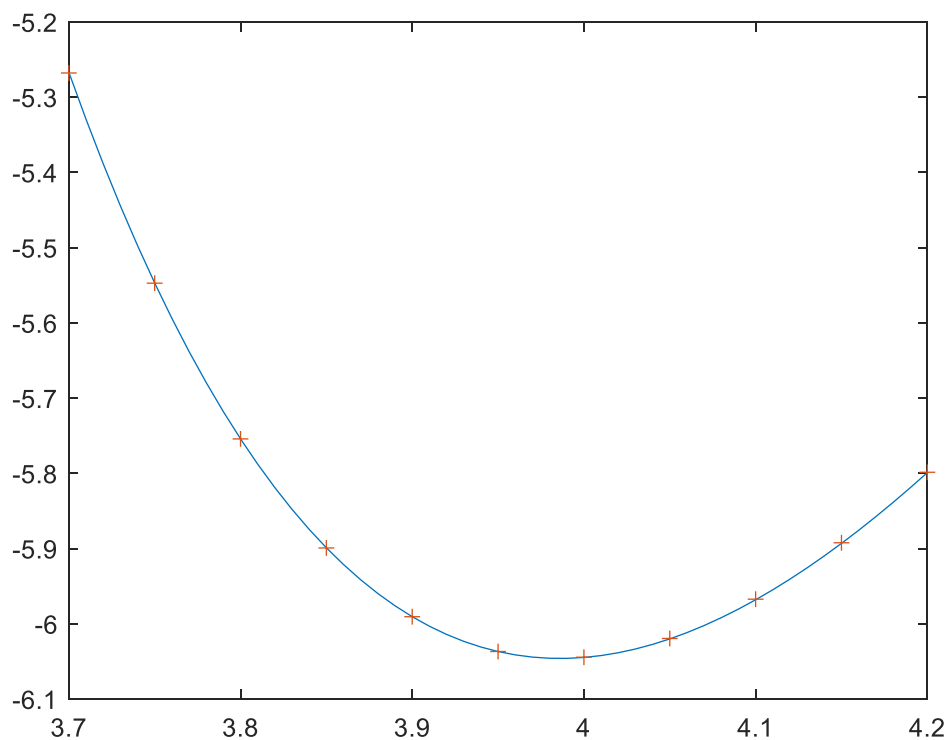


图 2.2 Fcc 结构 Pt 晶格常数与能量关系

Pt-HCP

ENCUT=300eV KPOINTS 12x12x8

注: 需要先测试一下 a, c 的位置, a 太小时, 出现能量太大的情况

$c/a=1.70$ 和 1.74 出现拟合最小值

E0 = -6.008

a0 = 2.767

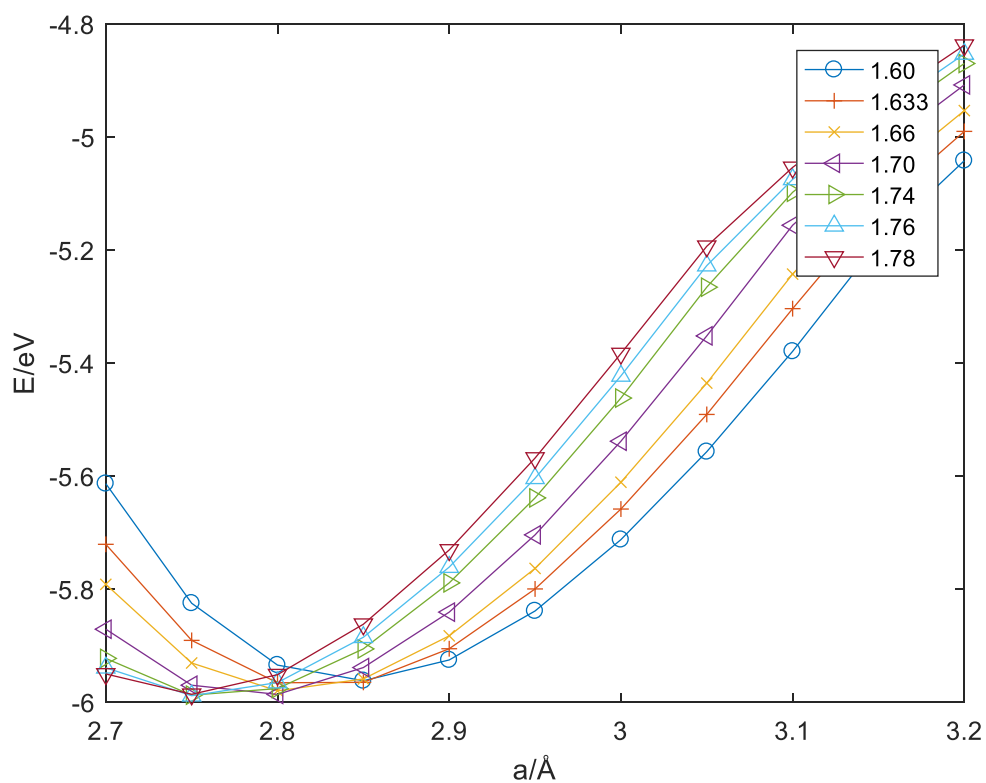


图 2.3 HCP 结构晶格常数与能量关系

比较

比较 Pt-Fcc 能量最低, -6.046eV , 晶格常数 3.986Å , 比 HCP 结构低 -0.038eV
 实验 Fcc 结构, 晶格常数 3.92Å ^[7], 与实验结果接近

因为计算时, 有很多近似, 没有设置太多的精度和细节, Fcc 与 HCP 计算的
 能量差较小

2.2 Hf HCP

参数:

ENCUT=300eV KPOINTS 12x12x8

拟合计算结果:

B00 = 3.815 (3.609, 4.022)

E0 = -9.878 (-9.88, -9.876)

V0B0 = 15.47 (15.3, 15.63)

a0 = 3.195 (3.194, 3.197)

实验值 3.196 Å^[8], 与拟合值接近

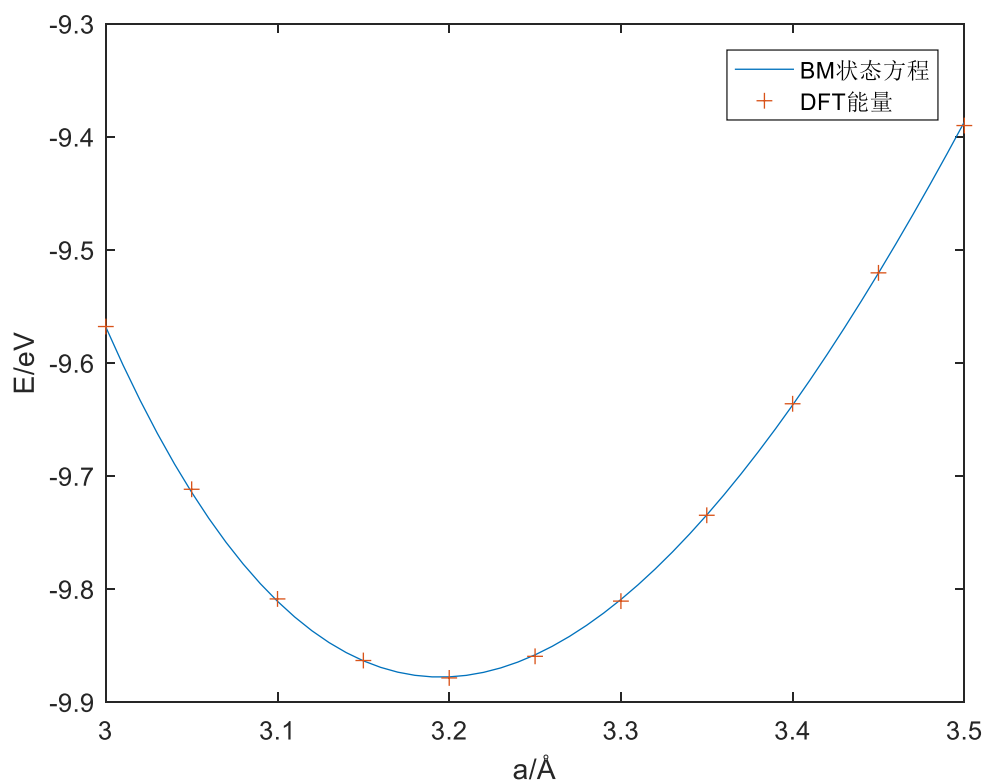


图 2.4 Hf 晶格常数与能量的关系

2.3 ScAl 简单立方结构

参数:

ENCUT=500eV KPOINTS 12x12x12

计算拟合结果:

B00 = 3.948 (3.922, 3.974)

E0 = -10.79 (-10.79, -10.79)

V0B0 = 19.23 (19.15, 19.31)

a0 = 3.372 (3.372, 3.373)

暂无实验数据库权限, 根据 Persson, Kristin^[9]的计算结果晶格常数为 3.378 Å。
结果接近

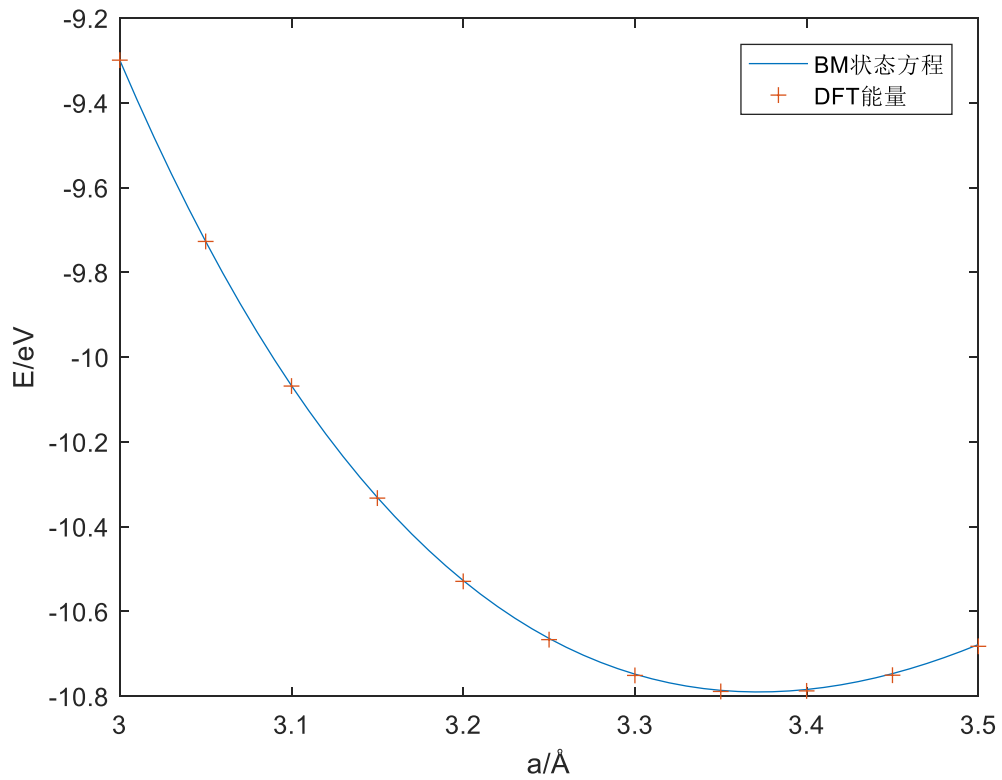


图 2.5 ScAl 简单立方结构晶格常数与能量的关系

2.4 ScAl (NaCl 结构)

参数:

ENCUT=500eV KPOINTS 12x12x12, POSCAR 中分别有 4 个 Sc,

Al 原子

拟合计算结果:

B00 = 3.868 (3.814, 3.922)

E0 = -38.64 (-38.64, -38.64)

V0B0 = 63.55 (63.44, 63.67)

a0 = 5.646 (5.645, 5.646)

平均一个 Sc 一个 Al 能量 -9.66eV 高于 2.3 中简单立方的 -10.79eV, 所以不易形成此结构

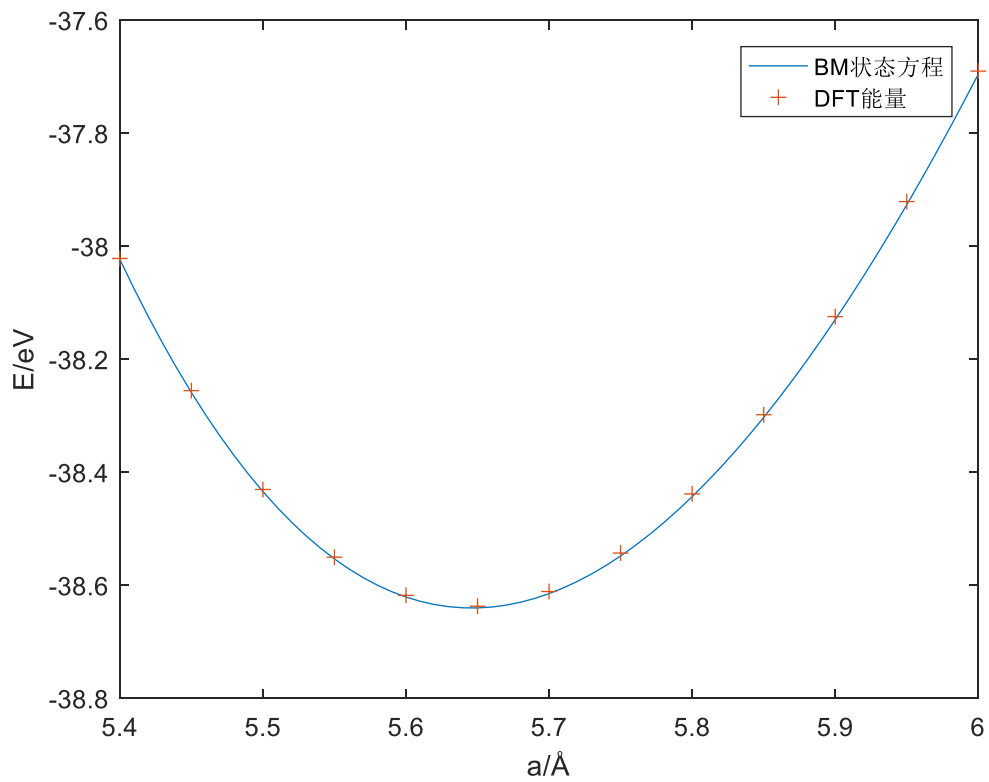


图 2.6 ScAl (NaCl 结构) 晶格常数与能量的关系

3.1 K 点, ENCUT 收敛合适判断

立方 Pt

如图, KPOINTS 取 12x12x12 与增加 K 点, 能量差值 $<0.02\text{eV}$
ENCUT 取 300eV, 与增加 ECNCUT, 能量差值 $<0.01\text{eV}$

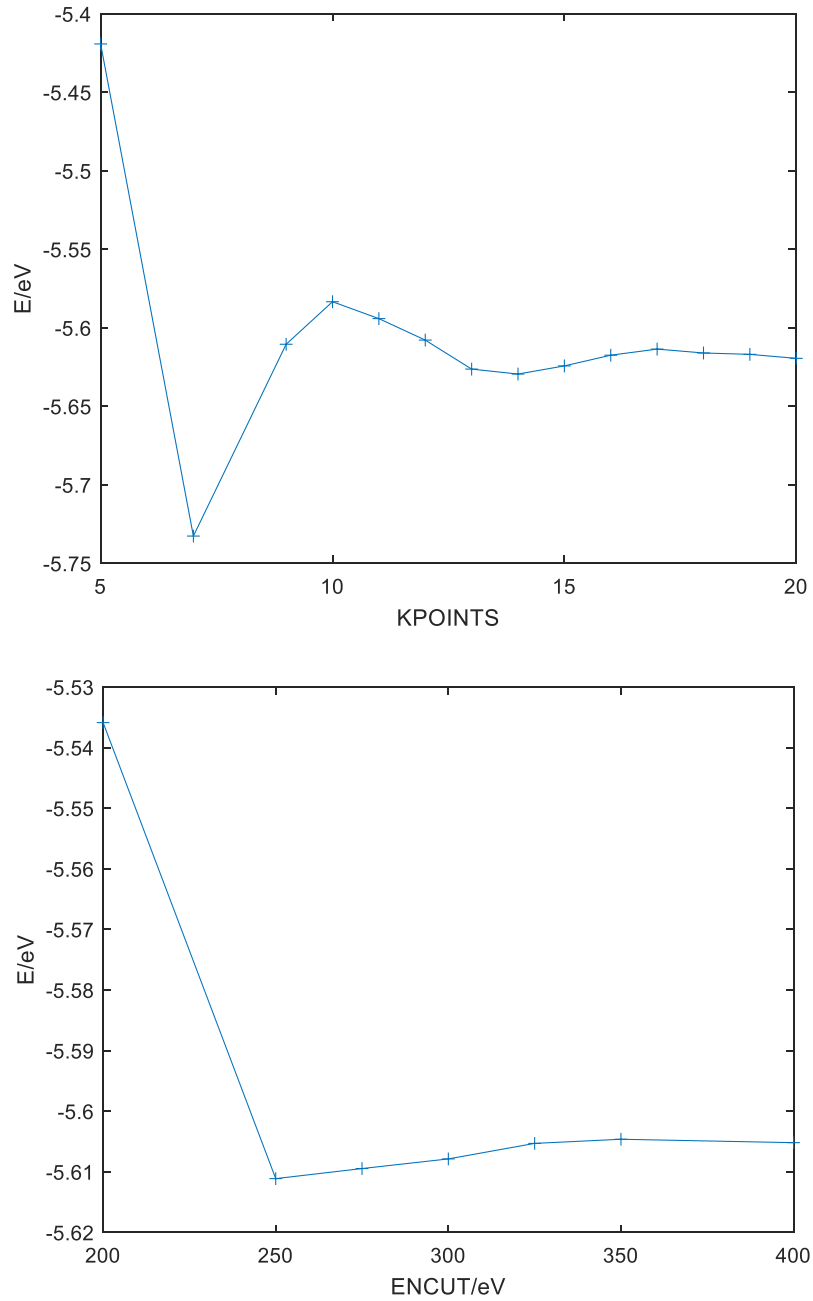


图 3.1 K 点密度和截断能对立方结构 Pt 能量收敛的影响

Fcc Pt

如图，KPOINTS 取 12x12x12 与增加 K 点，能量差值 $<0.01\text{eV}$
ENCUT 取 300eV，与增加 ECNCUT，能量差值 $<0.01\text{eV}$

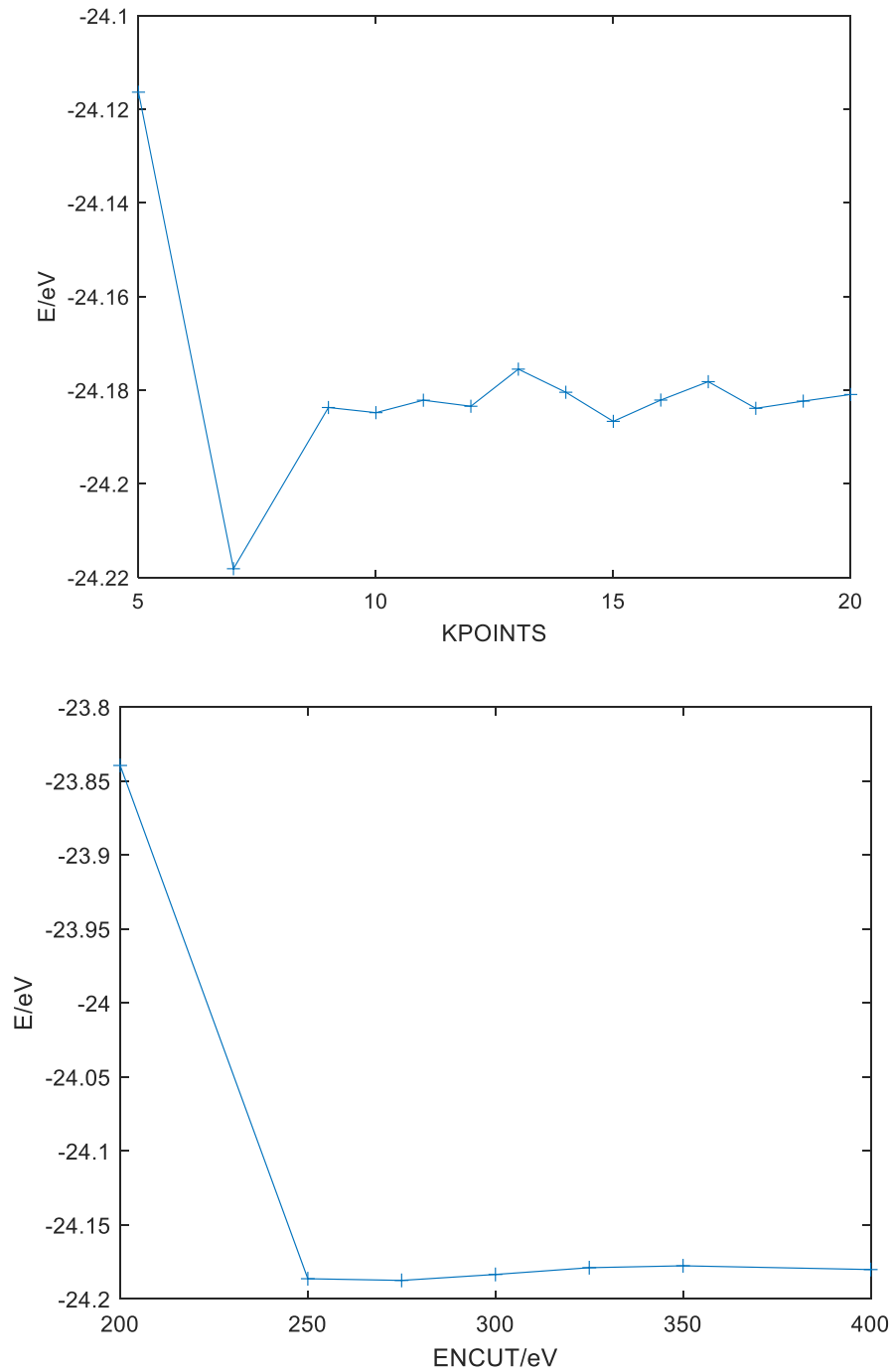


图 3.2 K 点密度和截断能对 Fcc 结构 Pt 能量收敛的影响

ScAl

如图，KPOINTS 取 12x12x12 与增加 K 点，能量差值 $<0.01\text{eV}$
ENCUT 取 300eV，与增加 ECNCUT，能量差值 $<0.001\text{eV}$

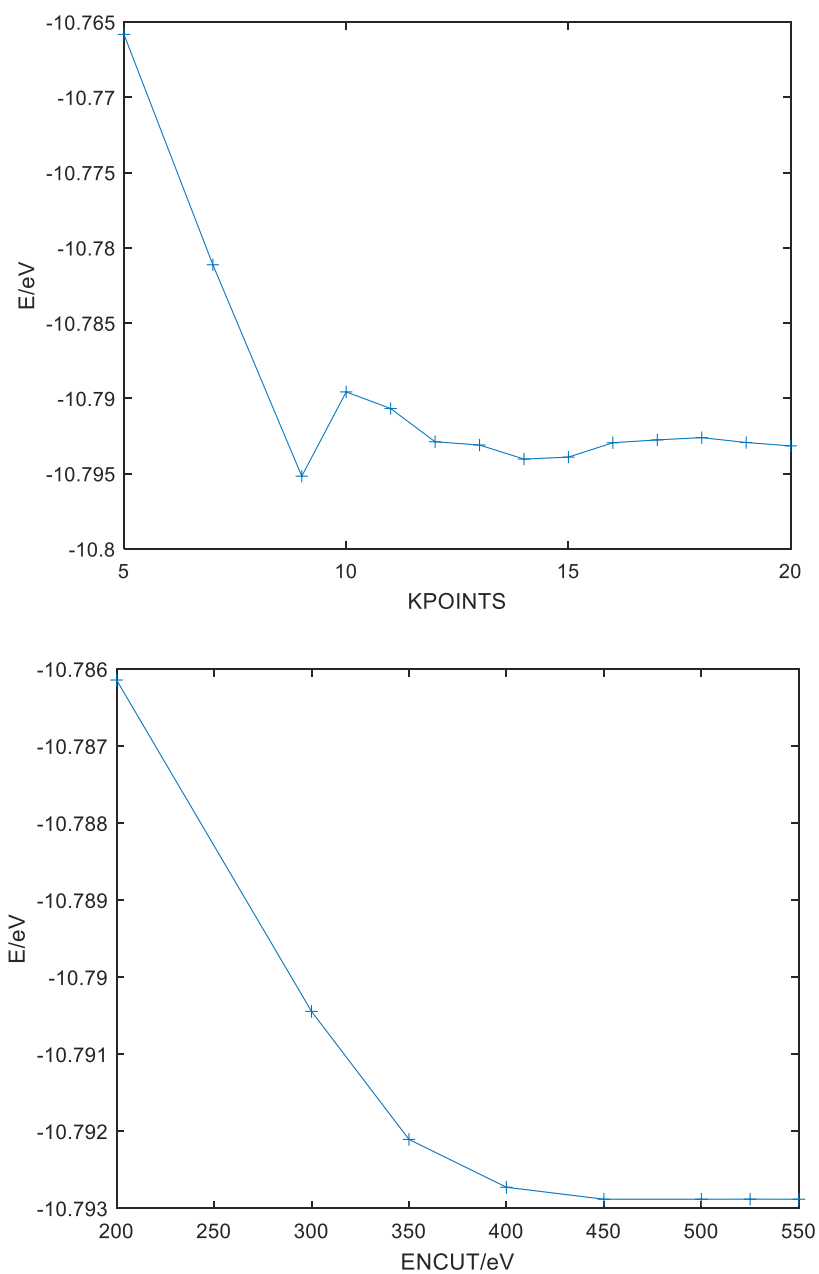


图 3.3 K 点密度和截断能对 ScAl 能量收敛的影响

3.2 二分法，牛顿法

使用两种方法找到相同初始值

先用牛顿法 2 初始，找到 2.35，再在 2-3(2.35 在里面)使用二分法迭代

```
>> niudunfa3_2
初始值 2.000000,容差值 0.000100
共迭代 3 次，解为 2.356153,函数值-0.067020,导数-0.000006
>> erfenfa3_2
a=2.000000,b=3.000000,容差值 0.000100
共迭代 14 次，解为 2.356140,函数值-0.067020,导数-0.000015
```

使用不同初始值找牛顿法两个极小值

```
>> niudunfa3_2
初始值 6.000000,容差值 0.000100
共迭代 5 次，解为 5.497783,函数值 0.002896,导数 0.000000
>> niudunfa3_2
初始值 2.000000,容差值 0.000100
共迭代 3 次，解为 2.356153,函数值-0.067020,导数-0.000006
```

3.3 牛顿法需要好的初始值

```
>> niudunfa3_3
初始值 0.100000,容差值 0.000100
共迭代 2 次，解为 0.000000,导数 0.000000
>> niudunfa3_3
初始值 1.000000,容差值 0.000100
共迭代 4 次，解为 0.000000,导数 0.000000
>> niudunfa3_3
初始值 10.000000,容差值 0.000100
共迭代 10 次，解为 NaN,导数 NaN
```

方法很快，但是，每次变化量包含 $g(x)/g'(x)$ ，如果 $g'(x)$ 为 0，则会出现发散的情况

3.4 多维牛顿法计算终止标准

两次迭代的函数值差小于一定值

- 1) 两次 x 的差值小于一定值，即在 3.2 3.3 编程时使用的标准
- 2) 导数与 0 差小于一定值
- 3) 两次迭代的 x 值对应的函数值相差小于一定值

3.5 H₂O HCN 分子结构优化

ENCUT=500eV

K 点 1x1x1

H₂O

晶格参数: 20 Å x20 Å x20 Å

原子位置: O (10 0 0)

H1(9 0 0)

H2(11 y 0) y=0.0 0.3 0.6 0.8

结果如表 3.1

表 3.1 不同初始构型的 H₂O 计算结果

H2 坐标	键角	键长 (Å)	能量 (eV)
0	180°	0.94224	-13.031107
0.3	104.436°	0.97162	-14.272886
0.6	104.737°	0.97143	-14.272931
0.8	104.737°	0.97134	-14.272936

可以看到, H-O-H 共线, 由于受力的原因, 不会优化出角度, 仍保持 180° 的键角, 但能量高于其他不共线计算约 0.7eV, 因此, 不是稳定的结构。

初始构型在 H-O-H 不共线时, 最终优化的 H-O 键长约 0.971 Å, 键角 104.43°, 与实验值 0.9584 Å, 104.45°^[10]接近。

HCN 初始结构同 H₂O

初始结构太糙, 先低精度的结构优化(POTIM=0.2)后, 再进行高精度优化

优化得到线性结构(合适键长), 在修改 N 的 y 坐标, 注意 vasp 默认输出分数坐标, 注意替换时数量 (此处把 CONTCAR 转为笛卡尔坐标的后保存为 POSCAR, 以 0.0 0.3 0.6 0.8 Å 替换, 先前在分数坐标下, 替换为 0.3 0.6 0.8 电子步优化达到最大次数不收敛, 是结构不合理造成)

晶格参数: 20 Å x20 Å x20 Å

原子位置: C(10.037983894 0 0)

N(11.197109222 y 0) y=0.0 0.3 0.6 0.8

H(8.964907646 0 0)

结果如表 3.2

表 3.2 不同初始构型的 HCN 计算结果

N 坐标	键角	C-H	C-N	能量
0	180	1.073°	1.159	-19.748947
0.3	178.450	1.077°	1.158	-19.748084
0.6	177.425	1.070°	1.156	-19.746504
0.8	179.734	1.074°	1.159	-19.748892

与实验 C-H 0.165 Å C-N 115.6 Å 键角 180°^[11]接近, 一部分误差来自未继续提高电子和离子步优化的精度, 结果已经很接近了。

3.6 ISIF=3 优化原胞体积形状 Hf

晶格常数

$a=3.19877 \text{ \AA}$

$c/a=5.04441/3.19877=1.57698$

实验值 $3.196 \text{ \AA}^{[8]}$, $c/a=1.58$

接近

3.7 Pd(FCC) Cu(FCC) Cu:Pd=1:1(BCC)

Pd Cu 使用一个原子的原胞

ENCUT=500eV K 点 $16 \times 16 \times 16$

先使用 EDIFF=1E-4 EDIFFG=1E-3 糙优化结构，再 EDIFF=1E-5 EDIFFG=1E-4 精确优化

表 3.3 Pd(FCC) Cu(FCC) Cu:Pd=1:1(BCC) 计算能量结果

物质	能量 (eV)
Cu (Fcc)	-3.728134/Cu
Pd (Fcc)	-5.216710/Pd
Cu:Pd=1:1 (Bcc)	-9.201374/CuPd

能量差(Cu+Pd-CuPd)=0.25653eV

表明低温下 CuPd(Bcc)结构比 Cu(Fcc)和 Pd(Gcc)更稳定

4.1 Fcc 的 100 110 111 面弛豫

仅考虑表面弛豫时，表面内原子相比晶格内保持结构不变，根据二维布拉菲格子点阵的对称性，可以构造表面只含有一个原子的单胞。如图中阴影部分取法。

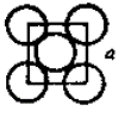



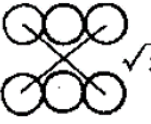
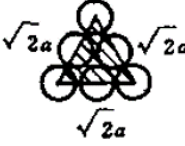
面心立方晶格中原子排列密度					
晶向指数	晶向原子排列示意图	晶向原子密度 (原子数/长度)	晶面指数	晶面原子排列示意图	晶面原子密度 (原子数/面积)
$\langle 100 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$	{100}		$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{a^2} = \frac{2}{a^2}$
$\langle 110 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{2}a} = \frac{1.4}{a}$	{110}		$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2}a^2} = \frac{1.4}{a^2}$
$\langle 111 \rangle$		$\frac{2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3}a} = \frac{0.58}{a}$	{111}		$\frac{3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{2.3}{a^2}$

图 4.1 Fcc 结构的表面单胞形状

4.2 Fcc Pt 的表面能

在忽略表面重构的情况下，使用每层一个原子进行计算。

由 2.1 Pt 的晶格结构计算结果可得，Pt 为 Fcc 结构，在 2.1Pt 的基础（晶格常数为 3.986 Å）上，使用 2.1 的数据作为 POSCAR，对 Pt 晶胞进行结构优化，优化结果用于构造表面，所有真空层大于 15 Å，固定最底下两层原子。

计算结果如表 4.1。

此处使用 $E = [(E1 - E2) + 1/2(E2 - N \cdot E0)]/A$

E1: 弛豫后的 slab 能量

E2: slab 的单点能

N: slab 中原子数

E0: bulk 中单个原子能量

A: slab 层面积

表 4.1 DFT 计算所得 Pt (100) (110) (111) 的表面能和板块厚度

板块模型	Pt (100)	Pt (110)	Pt (111)
5 层	0.113	0.114	0.093
6 层	0.113	0.117	0.093
7 层	0.115	0.115	0.092
8 层	0.113	0.116	0.093
所有能量单位 eV			

4.3 Pt 和 Cu 110 表面(2x1)重构

模型：使用每层两个原子，8 层的 slab 模型，固定底下两层原子，最上面一层为重构，重构的只有一个原子，非重构的两个原子

表 4.2 DFT 计算所得 Pt (110) Cu (110) 表面重构与未重构的的表面能

结构	Pt (110)	Cu (110)
2x1 重构	0.2196488	0.2047390
未重构	0.2316914	0.1912850
所有能量单位 eV		

如上表可看出，重构后的 Pt(110)表面能比未重构的低，更稳定，而铜未重构的表面能更低。

因为晶胞中含有的原子数不一样多，因此不能比较晶胞的能量，而比较表面能。

4.4 O 在 Pt(111)表面的吸附能

模型：4 层 slab，固定底下两层

计算结果如表 4.3，可以发现，O 在 fcc 的位上最稳定，bridge 位上的 O 原子，计算后，会滑向最近的 hollow(fcc hcp)位，使得计算的吸附能与 fcc 很接近，

与文献得计算结果一致^[12]，说明 **bridge** 为不定位。

由表还可得，随着覆盖率的增加，吸附能增加。

表 4.3 DFT 计算所得 O 在 Pt(111) 表面的吸附能重构与未重构的的表面能

吸附结构	0.25	0.33
top	-4.57398	-4.55375
bridge	-6.14117	-5.92329
fcc	-6.14288	-5.93885
hcp	-5.73249	-5.53821
所有能量单位 eV		

4.5 OH

模型：4 层 slab 固定底下两层；OH 覆盖率 0.33ML

计算结果：因为四种结构的仅是 OH 的位置不同，可以根据总能量大小判断，如表 4.4，OH 在 top 和 bridge 上呈现一定吸附角度时最稳定，与文献的计算结果一致^[12]。

表 4.4 OH 在 Pt(111) 表面的总能量与 OH 和表面法线形成的角度

吸附结构	系统能量/eV	OH 与表面法线的角度/°
top	-78.8066	116.179
bridge	-78.8557	114.545
fcc	-78.5446	178.642
hcp	-78.2768	178.498
所有能量单位 eV		

4.6 H 和 OH 解离吸附在 Pt(111)表面

模型：如图 4.1, 4 层 Pt 原子，每层 4 个原子，固定底下两层，OH 和 H 分别吸附在图中两个 Fcc 的位置

体系总能：-105.488eV

Pt(111)洁净表面和 H₂O 分子能量和为-105.951eV

解离吸附能为：0.463eV

H 和 OH 解离吸附在 Pt(111)表面为吸热反应

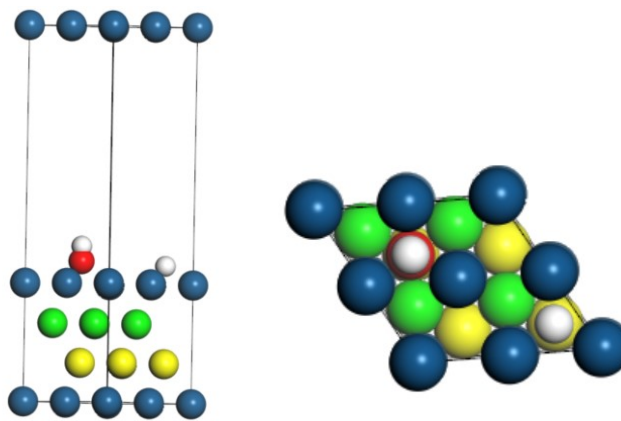


图 4.1 H 原子 OH 基团共同吸附在 Pt(111) 表面初始构型

5.0 振动

先结构弛豫，在计算振动频率，原子位移 0.02 Å

5.1 N₂ 振动频率

表 5.1 N₂ 振动频率

正态振型	频率/cm ⁻¹	原子	本征矢量			振动类型
			x/ Å	y/ Å	z/ Å	
1	2406.948	N	-0.71	0.00	0.00	N-N 拉伸
		N	0.71	0.00	0.00	
2	36.65709	N	0.00	0.00	-0.75	旋转
		N	0.00	0.00	0.66	
3	36.53111	N	0.00	-0.75	0.00	旋转
		N	0.00	0.66	0.00	
4	0.109318i	N	0.71	0.00	0.00	平移
		N	0.71	0.00	0.00	
5	2.162295i	N	0.00	0.00	-0.66	平移
		N	0.00	0.00	-0.75	
6	2.35543i	N	0.00	0.66	0.00	平移
		N	0.00	0.75	0.00	

5.2 NH₃ 振动频率

主要有 6 项，其他项近似为 0

3533.517936 cm⁻¹

3533.500498 cm⁻¹

3407.122732 cm⁻¹

1620.126773 cm⁻¹

1620.119638 cm⁻¹

991.342359 cm⁻¹

与 Guess 计算值^[13]和 NIST 数据库^[14]接近。

5.3 H Cu(111) Fcc Hcp 振动

模型：4 层 slab，每层 8 个 Cu 原子

Fcc

经典能量

-227.50428984 eV

振动频率(cm⁻¹ 单位与 meV 单位)

1032.668529 cm⁻¹ 128.034626 meV

842.875397 cm⁻¹ 104.503268 meV

839.954902 cm⁻¹ 104.141173 meV

Hcp

经典能量

-227.50203084 eV

振动频率(cm-1 单位与 meV 单位)

1043.580832 cm-1 129.387579 meV

837.062089 cm-1 103.782509 meV

834.959300 cm-1 103.521797 meV

能量差

经典能量差 -0.002259 eV

零点能差 -0.00641 meV

依然是 Fcc 能量低

5.4 Hcp H 最紧邻的 3 个 Cu 可以振动

振动频率(cm-1 单位与 meV 单位)

1039.532344 cm-1 128.885631 meV

845.268819 cm-1 104.800015 meV

842.415826 cm-1 104.446288 meV

189.077026 cm-1 23.442572 meV

162.802955 cm-1 20.185001 meV

162.688922 cm-1 20.170863 meV

134.956617 cm-1 16.732494 meV

134.787822 cm-1 16.711566 meV

132.833535 cm-1 16.469265 meV

128.468426 cm-1 15.928061 meV

119.314669 cm-1 14.793139 meV

118.721366 cm-1 14.719579 meV

前三个振动为 H 主导的正态振型，H 沿着法线振动模式减弱，在与 slab 层平行的平面内振动加强。

6.0 本章过渡态使用 VTST-VASP^[15]计算

6.1 Ag 在 Cu(111)三重对称位置扩散

模型：4 层 slab，固定底下两层，每层 9 个 Cu 原子，Ag 从 Fcc 位置扩散到 Hcp 位置

计算过渡态能量，如图 6.1 可以发现图像 5 接近过渡态，同时计算的切向力，在图像 5 附近切向力由负变正，且图像 5 所受切向力为 0.0182 接近 0，对应过渡态

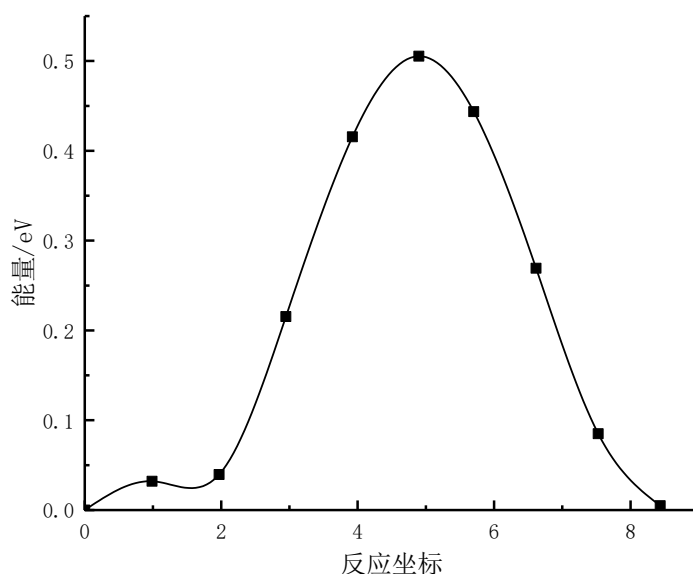


图 6.1 Ag 在 Cu(111) 表面扩散能量曲线

在图像 5 与 Fcc 位置能量差 0.505259eV，与 Hcp 能量差 0.500375eV

取前置因子 $\nu=10^{13}\text{s}^{-1}$ ，取 $T=300\text{K}$ ， $k_B T=0.02585\text{eV}$ 带入书中公式(6.9)计算反应速率

Fcc: 32461.29 s^{-1}

Hcp: 39212.06 s^{-1}

6.2 Si 空位扩散

模型体相 8 个 Si 原子得晶胞建立 $2\times 2\times 2$ 的超胞，空位从分数坐标(0.125 0.125 0.125)运动到(0 0 0)

计算过渡态能量，如图 6.2 可以发现图像 3 接近过渡态，同时计算切向力，在图像 3 附近切向力由负变正，且图像 5 所受切向力为 -0.00001 接近 0，对应过渡态

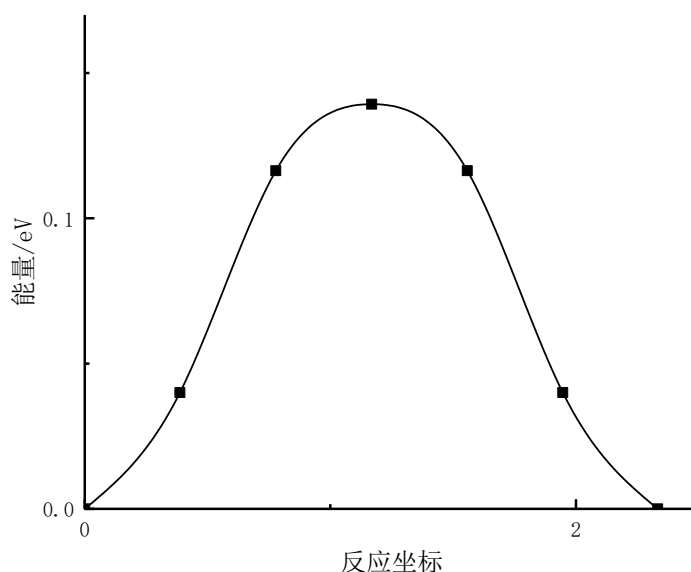


图 6.2 Si 体相中电中性空位的迁移能量曲线

在图像 3 与初始位置能量差 0.13928eV

取前置因子 $\nu=10^{13}\text{s}^{-1}$ ，取 $T=300\text{K}$ ， $k_{\text{B}}T=0.02585\text{eV}$ 带入公式(6.9)计算反应速率为 $4.57 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$

6.3 H 在 Pd 八面体和四面体间的跳动

模型：H 在体相 Pd 中八面体和四面体间跳动，Pd 为 Fcc 晶胞，含 4 个原子
计算过渡态能量，如图 6.3 可以发现图像 3 接近过渡态，同时计算切向力，
在图像 3 附近切向力由负变正，且图像 3 所受切向力为 -0.0176 接近 0

计算图像 0 的振动频率

5.968034 THz

5.618641 THz

5.610681 THz

在图像 03 附件寻找能量局域最大值，并计算过渡态频率

36.042215 THz

36.021808 THz

12.585830i THz

有且仅有一个虚频，频率、能量、切向力的计算共同表面，在图像 3 附近优化的到的即为过渡态

DFT 计算能量差:0.109eV，经零点能校正后 0.222eV,计算 $T=9.872\text{K}$ 时，量子隧穿不可以忽略。

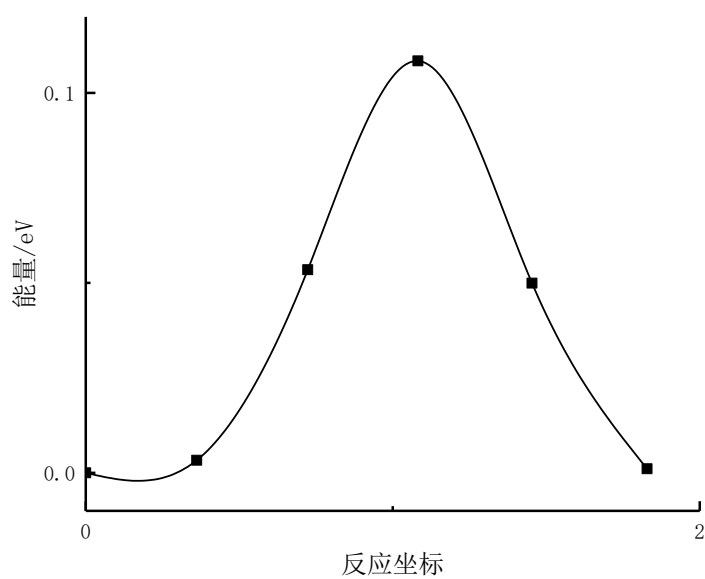


图 6.3 H 在体相 Pd 中的扩散能量曲线

6.4 Pd(100) 表面 吸附 Pd 原子跳动与置换过程

模型：4 层 slab 模型，每层 8 个 Pd 原子，固定底下两层 Pt 原子

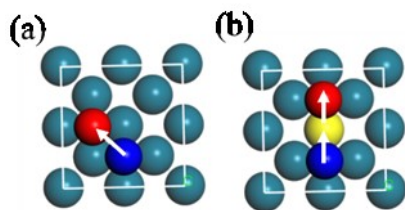


图 6.4 (a)跳动模型 (b)交换模型

计算得：

置换过程活化能 0.846164eV

直接跳动活化能 1.330373eV

预测室温下置换过程为主

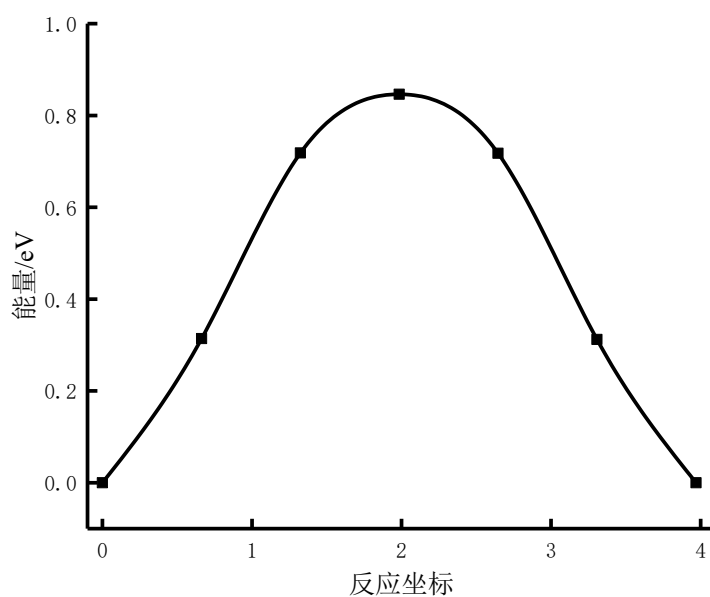


图 6.5 置换过程能量曲线

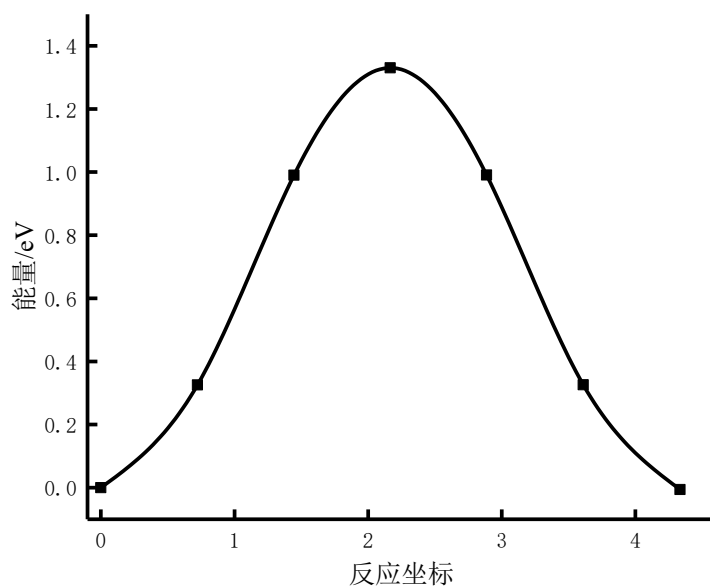


图 6.7 跳动过程能量曲线

6.5 HCN 转换为 CNH 的过程

模型：沿 x 方向线性排布的 H-C-N 原子，转换为沿 y 轴负方向排布的 H-N-C 原子

计算过渡态能量，如图 6.8 可以发现图像 3 接近过渡态，同时计算切向力，在图像 3 附近切向力由负变正，且图像 3 所受切向力为-0.094633 接近 0

活化能能为 1.995eV

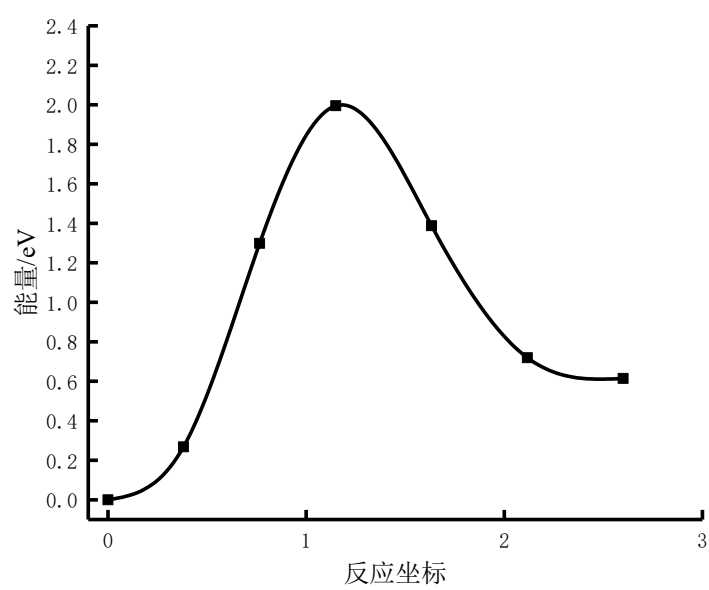


图 6.8 HCN 转变为 CNH 能量曲线

7 相图

本章热力学数据来自 NIST-JANAF Thermochemical Tables^[16]
 相关理论证明推导见 7.3 证明

7.1 LiH 关于 H₂ 温度和压强的相图

$P_0=1\text{atm}$
 $T_r=298.15\text{K}$

表 7.1 相关计算参数

物理量	能量 eV
$E(\text{LiH})$	-6.1734860425
$E(\text{Li})$	-1.893018075
$\mu(\text{H})=E(\text{LiH})-E(\text{Li})$	-4.2804679675
$\mu(\text{H}_2)=2\mu(\text{H})$	-8.560935935
$E(\text{H}_2)$	-6.80033216
$P=P_0*\exp((\mu(\text{H}_2)-E(\text{H}_2)-\mu'(T,P_0))/kT)$	使用 excel 计算

使用 NIST-JANAF Thermochemical Tables^[16]中 H₂ 的热力学性质,与课本 172 页注释②提供的公式,计算 $\mu'(\text{H}_2,T,P_0)/kT$, 绘制相图, 如图 7.1。

与 Tongzhou Zhao^[17]使用 CASTEP 软件计算结果相比较,我们计算的 LiH, Li, H₂ 的单点能有较大差异,但是计算的平衡时 H₂ 的化学势相近(本文 1.76eV, Tongzhou Zhao 1.66eV), 因此绘制的相图也一致。

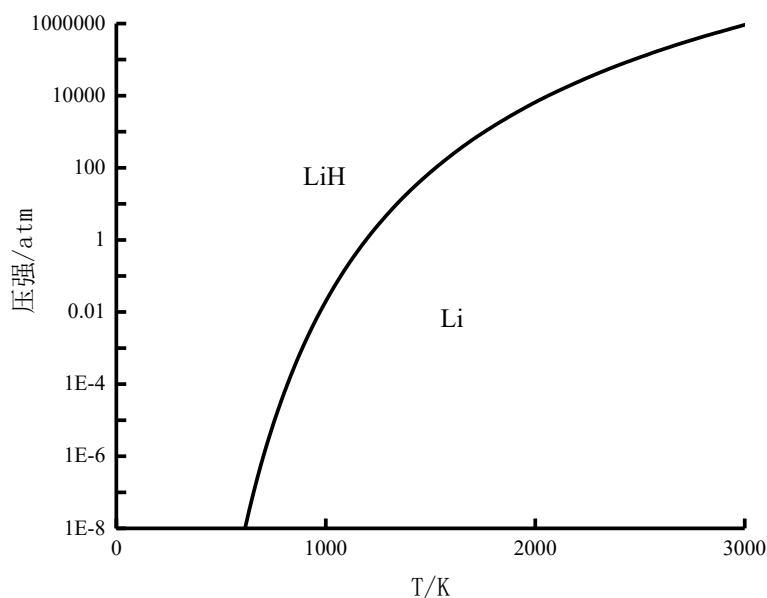


图 7.1 LiH/Li 相图

7.2 LiH 中的 H 空位浓度与压强关系

$$P_0=1\text{atm}$$

$$T_r=298.15\text{K}$$

表 7.2 相关计算参数

物理量	能量 eV
$E(32\text{LiH-H})$	-192.46622507
$E(\text{LiH})$	-6.1734860425
$E_{\text{vac}}=E(32\text{LiH-H})-E(31\text{LiH})$	-1.0881576825
$E(\text{H}_2)$	-6.80033216
$c=\exp(-1(E_{\text{vac}}-E(\text{LiH})+\mu(\text{H}, T, P_1))/kT)$	使用 excel 计算

使用 NIST-JANAF Thermochemical Tables^[16]中 H_2 的热力学性质,与课本 172 页注释②提供的公式,计算 $\mu=1/2(E(\text{H}_2)+\mu'(\text{H}_2,T,P_0))/kT+kT\ln(P/P_0)$, 缺陷浓度与温度的关系如图 7.2

室温 298.15K

压强 1atm 时, 浓度 1.55×10^{-26}

压强 10^{-9}atm 时, 浓度 4.91×10^{-22}

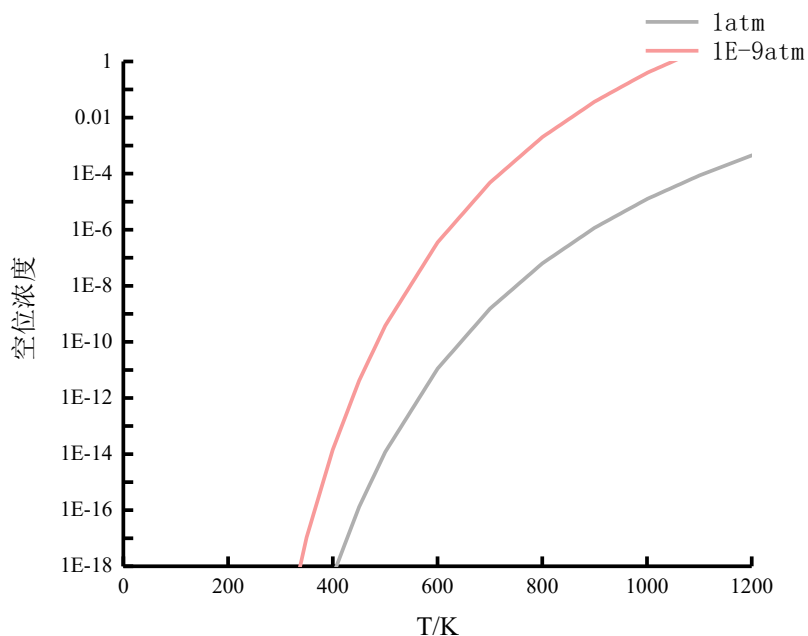


图 7.2 LiH 中 H 空位

7.3 证明

$$\Omega(T, \mu_0) = E - TS_{\text{configure}} - \mu_0 N_0 - \mu_m N_m$$

其中 $E \approx N[(1-c)E_{\text{crystal}} + cE_{\text{vac}}]$, N 为分子数

$$\begin{aligned} S_{\text{configure}} &\approx -k_B N [(1-c)\ln(1-c) + c\ln c] \\ &= -k_B N [(1-c)\ln(1-c) + c\ln c] \end{aligned}$$

$$N_0 = N(1-c)$$

μ_m, N_m , ~~不再结构~~ 只受同分金属原子性质, 不随 c 变化.

$$\text{由 } \frac{\partial \Omega}{\partial c} = 0$$

$$\text{得 } -E_{\text{crystal}} + E_{\text{vac}} + k_B T [-\ln(1-c) - 1 + \ln c + 1] + \mu_0 = 0$$

$$\ln(1-c) \approx \ln 1 = 0$$

$$\Rightarrow c = \exp[-\beta(E_{\text{vac}} - E_{\text{crystal}} + \mu_0)]$$

同时, 我还对分子式为 $M_m P_p$ 的结构, 存在 P 原子缺陷进行了推导, 可将其简化为 $M_{m/p} P_1$, 便可得到相同的结论

当分子式为 $M_m P_p$ 时

$$\rightarrow M_{\frac{m}{p}} P$$

$$E_{\text{crystal}} = 1 \text{ 个 } M_{\frac{m}{p}} P \text{ 的能量} = \frac{\text{大体系能量}}{P \text{ 原子总数}}$$

$$E_{\text{vac}} = 1 \text{ 个 } M_{\frac{m}{p}} P_1 \text{ 的能量} = (\text{大体系} - 1) - (N-1)E_{\text{crystal}}$$

其他推导一样.

$$c = \exp[-\beta \underbrace{E_{\text{vac}}}_{\text{定义为 } M_{\frac{m}{p}} P \text{ 分子}} - \underbrace{E_{\text{crystal}}}_{\text{P 原子}} + \mu_p]$$

类金属氧化物模型温度压强相图绘制过程

金属氧化物相图.

固定金属原子数量

$$\Omega_i(T, \mu_0) = E_i - \mu_0 N_{oi}, \quad \mu_0 = \frac{1}{2} \mu_{O_2}$$

① 氧化物-金属

$$\mu_{O_2} = E_{O_2}^{total} + \tilde{\mu}_{O_2}(T, P^0) + kT \ln(P/P^0)$$

$$\Omega_m = \Omega_i$$

$$\Rightarrow \mu_0 = \frac{E_i - E_m}{N_{oi}} \text{ 定值}$$

$$\Rightarrow P = P_0 \cdot \exp\left[\frac{-\mu_{O_2} - E}{kT}\right]$$

$$\Rightarrow P = P_0 \cdot \exp\left[\frac{\mu_{O_2} - E_{O_2}^{total} - \tilde{\mu}_{O_2}(T, P^0)}{kT}\right]$$

$$= P_0 \cdot \exp\left[\frac{2\mu_0 - E_{O_2}^{total} - \tilde{\mu}_{O_2}(T, P^0)}{kT}\right]$$

查表计算 T:

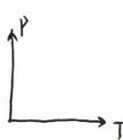
 $\tilde{\mu}_{O_2}$:

·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·

 $\Rightarrow P$:

·	·	·	·	·	·
---	---	---	---	---	---

画



NIST 查表

$$\tilde{\mu}_{O_2}(T, P^0)$$

$$= [H^0(T) - H^0(T_r)]$$

$$-TS(T) - [H^0(\omega) - H^0(T_r)]$$

② 氧化物-氧化物

$$\Rightarrow E_i - \mu_0 N_{oi} = E_j - \mu_0 N_{oj}$$

$$\Rightarrow \mu_0 = \frac{E_i - E_j}{N_{oi} - N_{oj}} \text{ 定值}$$

T \rightarrow $\tilde{\mu}_0$, 计算 P 取值使用DFT 计算 结构 i 的能量 E_i , 氧气分子 $E_{O_2}^{total}$

7.4 Cu(100)吸附 H 原子相图

模型：4 层 slab 模型，仅考虑了 H 原子位于 Cu 原子四重对称孔位处
间隙的 slab 模型与 1/4 吸附情况一样，添加一个氢原子位于顶层 Cu 原子正下方

计算方法同 7.1，结果如图 7.4

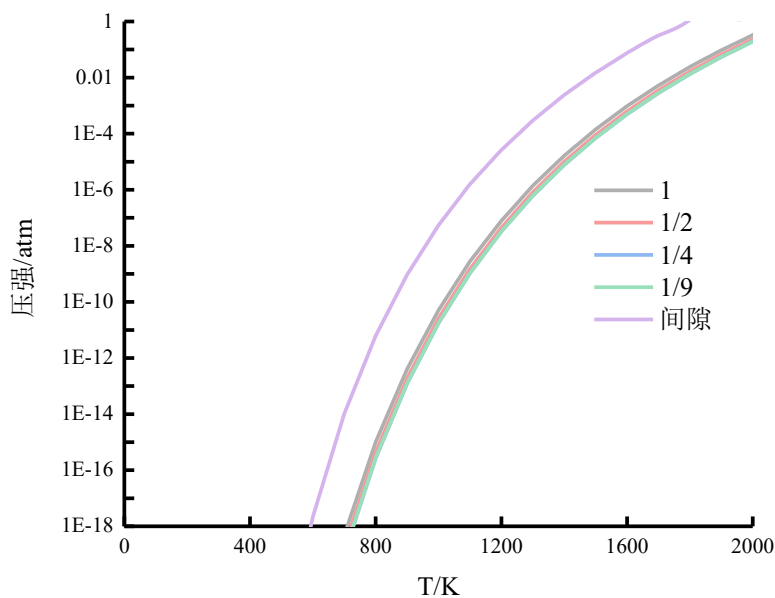


图 7.4 H 在 Cu(100) 表面不同吸附情况相图

7.5 体相 Cu 八面体位置上 H 原子浓度*

模型：32 个 Cu 原子和八面体位置上一个 H 原子，共 33 个原子

理论：一个 Cu 的 Fcc 结构晶胞中，有 4 个 Cu 原子，4 个八面体位置，可以认为该结构为 CuX，X 代表八面体位置，当 X 被 H 原子替代，可以等价于八面体位置填充浓度，对应 7.1.1 节中的 O 空位浓度，此处消失的是“八面体位置”，八面体的化学势可以用 $-\mu(H)$ 来代替。公式与 7.3 推导相同

$$c = \exp(-1(E_{\text{vac}} - E(\text{Cu}) - \mu(H, T, P_1)) / kT)$$

数据：

表 7.3 相关计算参数

物理量	能量 eV
$E(32\text{Cu} + \text{H})$	-116.59013200
$E(\text{Cu})$	-3.7285670425
$E_{\text{vac}} = E(32\text{Cu} + \text{H}) - 31 * E(\text{Cu})$	-1.004553682
$E(\text{H}_2)$	-6.80033216
$c = \exp(-1(E_{\text{vac}} - E(\text{Cu}) - \mu(H, T, P_1)) / kT)$	使用 excel 计算

使用 NIST-JANAF Thermochemical Tables^[16]中 H₂ 的热力学性质，与课本 172 页注释②提供的公式，计算 $\mu = 1/2(E(\text{H}_2) + \mu'(\text{H}_2, T, P_0)) / kT + kT \ln(P/P_0)$ ，缺陷浓度与温度的关系如图 7.5

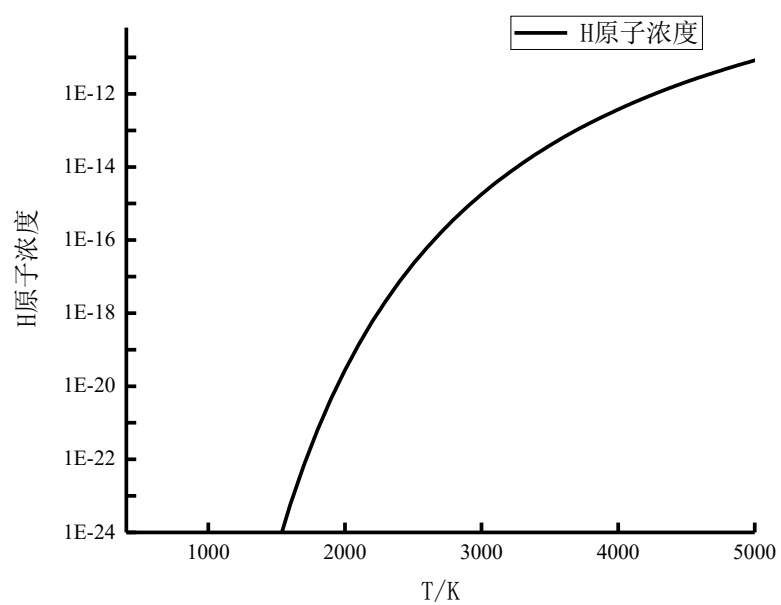


图 7.5 氢气压强为 1atm 时，Cu 晶体中八面体位置 H 原子浓度随温度的变化

8 电子结构和磁特性

8.1 Ag 的 DOS 和总能与 K 点密度关系

先对 Ag 元胞进行结构优化, 优化后, 使用不同的 K 点密度($N \times N \times N$, N 以 1 为步长从 1 取到 16)进行自洽计算, 计算总能和 DOS。

K 点密度和能量收敛如图 8.1, 如图 K 点密度取 $5 \times 5 \times 5$ 时, 系统能量与 $16 \times 16 \times 16$ 相差 0.07eV 接近收敛了, 取 $10 \times 10 \times 10$ 时, 系统能量与 $16 \times 16 \times 16$ 相差 0.01eV

而 DOS 的计算如图 8.2, K 点密度取 $5 \times 5 \times 5$ 时, 计算费米面附近没有态密度, 存在 gap, 随着 N 继续增大, DOS 才逐渐收敛, 即使这样, $12 \times 12 \times 12$ 与 $16 \times 16 \times 16$ 在费米面以上 55eV 附近, 仍有差别。

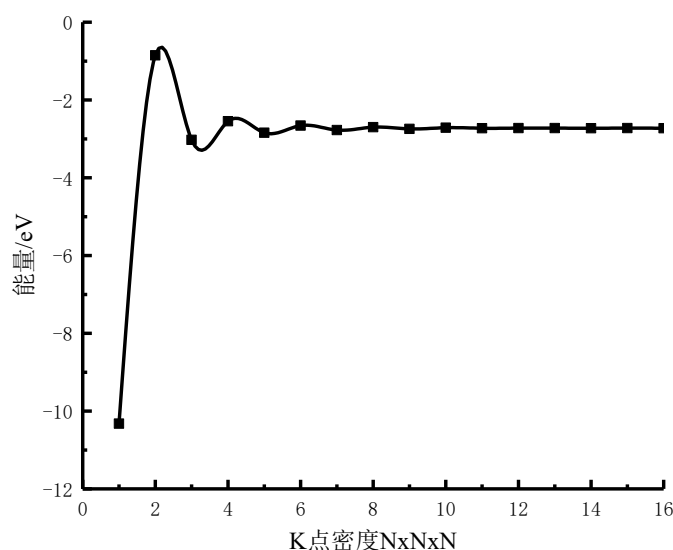


图 8.1 Ag 体系能量和 K 点密度的计算

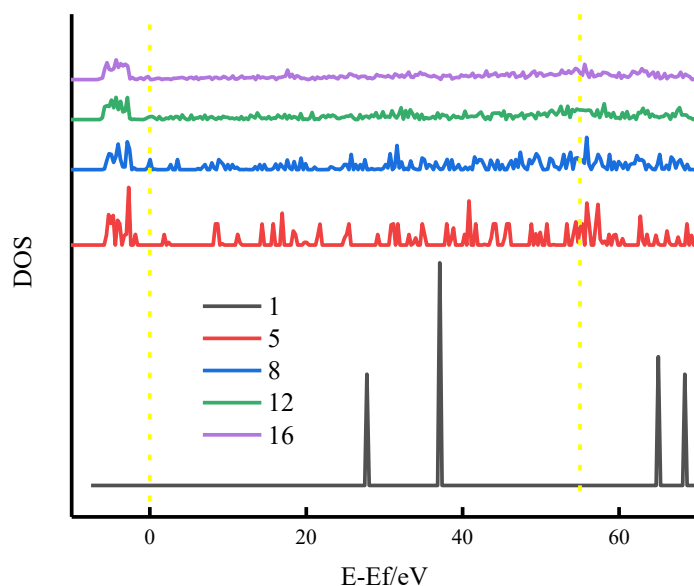


图 8.2 不同 K 点密度 Ag 的 DOS 图

8.2 使用 DFT 预测 Ag_2O 的导电特性

自洽计算部分

模型：4 个 Ag 原子，2 个 O 原子的晶胞

参数：K 空间使用 blochl 修正的四面体方法，K 点密度 $16 \times 16 \times 16$ ，截断能 500eV

计算的 DOS 如图 8.3，与书中 8.1 节的计算一致，计算所得 Ag_2O 的 gap 为 0eV，无法描述其半导体性质。

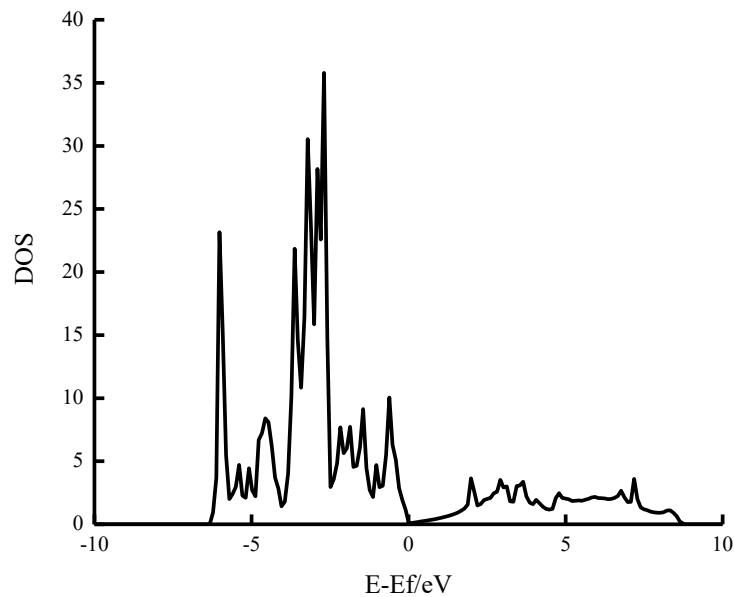


图 8.3 使用 DFT 计算 Ag_2O 的 DOS

8.3 自旋有序，磁序非 0

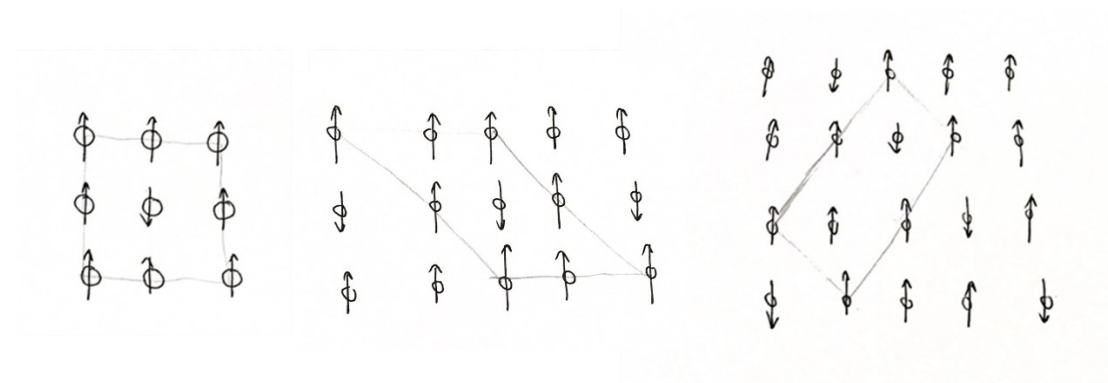


图 8.4 三种自旋有序 磁序非 0 结构

8.4 Co MnBi MnF_2 磁特性对其晶格常数与能量的影响*

模型：每个模型晶胞仅包含 2 个原子(Co,Mn)，进行非磁性，FM 和 AFM 计

算

说明：AFM 计算时，仅设置了单胞中两个 Co 或 Mn 原子自旋相反，其他原子自旋为 0 进行初始计算，未计算更多的模型。

计算结果：如表 8.1，虽然此处 AFM 的模型过于单一，计算所得的每种物质能量最低的磁性状态相同与 Jeff Rable^[18]使用更大晶胞的结果一致。

表 8.1 Co MnBi MnF₂ 不考虑磁性，FM，AFM 情况下能量与晶格参数

	能量/eV			晶格常数/ Å		
	无磁性	FM	AFM	无磁性	FM	AFM
Co	-13.5400	-13.9735	-13.5775	2.4528	2.4905	2.4546
MnBi	-23.6220	-24.6264	-24.3399	4.3657	4.3057	4.3082
MnF ₂	-34.4449	-39.0603	-39.1733	4.5896	4.9374	4.9145

8.5 N₂ O₂ CO 自旋对其磁性的影响

将单个分子置于 20 Å x20 Å x20 Å 的晶格中，对是否考虑自旋分别进行 DFT 计算，结果如表 8.2

由表 8.2:

N₂ Co: 考虑自旋后，键长差小于 1E-5 Å,

O₂: 考虑自旋后，键长会缩短 0.001 Å

同时比较了引入自旋后系统能量的变化

N₂ CO: 系统的能量差小于 1E-4eV

O₂: 考虑自旋能量会降低-1.043eV

这是因为 N₂ CO 电子排布为限制性闭壳层，O₂ 为非限制性开壳层，三重态，具有磁矩，需要考虑自旋

表 8.2 自旋对 DFT 计算 N₂ O₂ CO 分子键长的影响

分子	不考虑自旋键长/ Å	考虑自旋键长/ Å
N-N	1.109622	1.109627
C-O	1.141891	1.141896
O-O	1.235177	1.234164

8.6 周期表中的铁磁性金属

由 Magnetic Type of the elements^[19]，可以找到

表 8.3 周期表中的铁磁性金属和居里温度

铁磁性金属	Fe	Co	Ni	Gd (钆, 镧系元素)
居里温度/K	1043	1394	631	292

9 从头算分子动力学*

本章的习题，对我的计算方法和结果的正确性不是很有把握

9.1 Si 空位跳动 NVE 系综*

此题目李健的翻译版^[20]与英文原版的题目不同，

李健的题目为：“在第 6 章的一个练习中，估算了体相 Si 中电中性空穴跳动时的活化能。对于该体系，使用同一个超晶胞进行从头算 MD 模拟，只在 Γ 点上对倒易空间取样。首先，确定需要使用多大范围的时间步长，才能使用能量恒定的 MD 方法，生成体系总能（电子能量加动能）严格守恒的轨迹。观察在模拟过程中空穴是否跳动，以及该结果与你（根据前面对该过程所估算的活化能）所想象的是否一致。”

DAVID S. SHOLL 的题目为 “In one of the exercises in Chapter 6, you estimated the activation energy for hopping of a charge-neutral vacancy in bulk Si. Use the same supercell to perform ab initio MD for this system, sampling reciprocal space only at the Γ point. First, determine what range of MD time steps can be used to generate trajectories that accurately conserve the system's total energy (electronic plus kinetic) using constant energy MD. Then, perform a constant temperature MD simulation at 1000 K. Observe whether the vacancy hops during your simulation and consider whether the outcome is consistent with your expectations based on your earlier estimate of the activation energy for this process.”

根据李健的题目，是使用 NVE 系综观察空穴是否跳动，而在 DAVID S. SHOLL 题目中是使用 NVT 系综在 1000K 情况下，观察空穴是否跳动。在使用 NVE 系综时，在步长 1fs、5fs、10fs 情况下分别模拟超过 60ps 空位仍在原位置做微小震动，因此，我认为李健的题目翻译有问题，采用 DAVID S. SHOLL 的题目在 1000K 下进行 NVT 模拟计算。

NVE 模拟

参数：NVE 系综，间隔 10fs，电子自洽收敛能量 10^{-4}eV ，总步数 70000 步

结果：系统的能量和步数的关系取前 1000 步绘图如图 9.1，能量始终在 -332.336eV 附近，直到模拟结束能最大为 -332.330eV，变化小于 0.01eV。

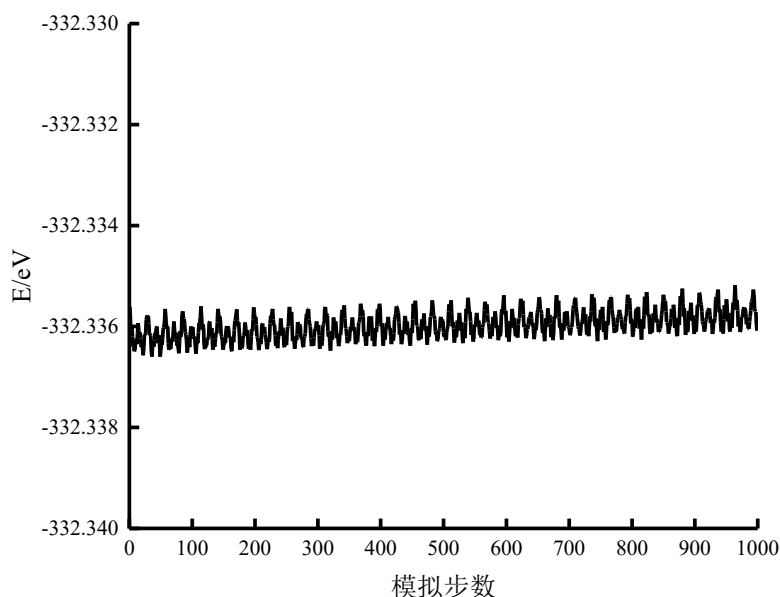


图 9.1 Si 空位的 NVE 模拟

NVT 模拟

采用 NVT 系综，温度设置为 1000K 时，震动频率取 10^{12} - 10^{13} ，反应速率 $v=1.986 \times 10^{11}$ - 1.986×10^{12} ，平均时间约 0.5-5ps，一次震动约 0.1-1ps，步长应小于 10fs，此处用 5fs，总步数 1000。

模型：在 64 个硅晶胞中，删除位于晶格坐标(0,0,0)处的硅原子

空穴跳动判据：因为 Si 与 Si 之间的最短距离为 2.35 Å，定义当在坐标(0,0,0)半径 $r=1.17$ ($1/2 \times 2.35$)Å 以内有原子时，就认为 Si 空位发生了转移

经过筛选在 350 步-378 步符合条件，在 366 步达到最小 0.53 Å，366 步对应 1.83ps，符合预估范围。其中占据空位的 Si 原子用红色标出，从 C 方向俯视，如图 9.2，(a)为初始结构，(b)为 366 步时对应的结构，占据空位的 Si 原子是距离空位最近的 Si 原子之一

筛选方法：用正则表达式在 XDATCAR 文件中搜索坐标在 $(0 \pm r, 0 \pm r, 0 \pm r)$ 与 $(1 \pm r, 1 \pm r, 1 \pm r)$ (周期性结构等价)内的原子，配合肉眼筛选，导入 excel 计算距离。

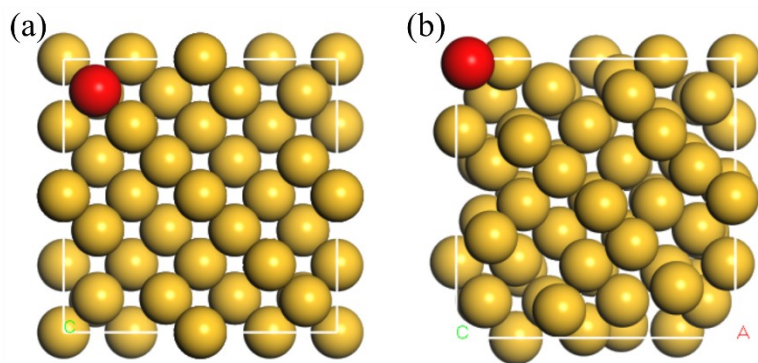


图 9.2 (a)初始 Si 结构 (b)366 步对应结构

9.2 Pt13 团簇的 NVT 系综 MD 模拟*

模型：Pt13 团簇位于 $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ 晶格中，K 点只取 Γ 点

说明：做此题时遇到了一些问题，Wang L L^[21]的文章中没有给出对称结构的原子坐标，题目要求计算文章中的具体对称结构，在搜索无果后，我也“随手”建立了两个和书中图 9.5 类似的两个对称结构，结构优化后如图 9.3

“随手”建立的对称结构比较糙，结构优化分为两步：先使用粗糙的参数进行优化，再进行精度更高的结构优化。

结果：结构(a)能量-56.42eV，结构(b)能量-56.74eV

结构(b)能量更低，使用从头算 MD 方法，在 2000K 下，使用 20f 时间步长，以结构(b)作为初始结构，截断能 200eV，模拟 132 步，绘制该纳米团簇每个时间步长对应的电子能量，如图 9.4。

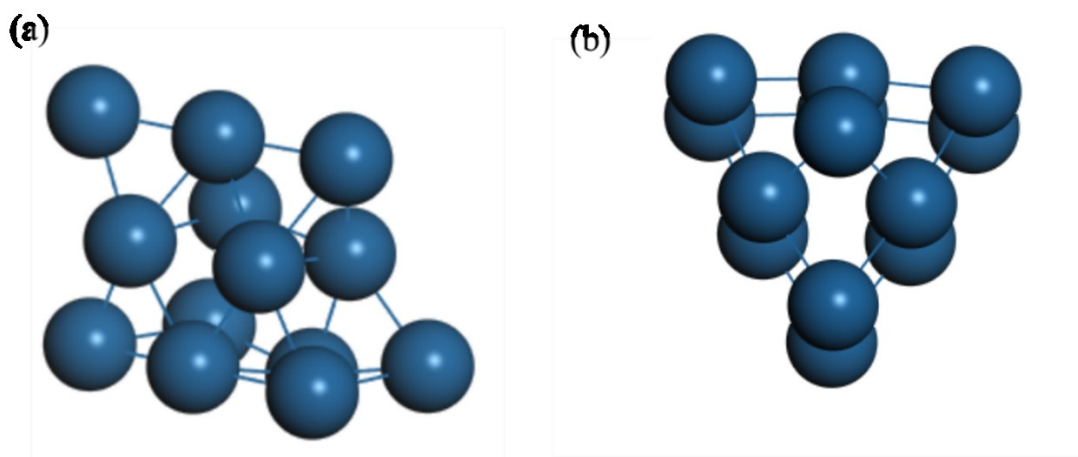


图 9.3 Pt13 两种对称结构

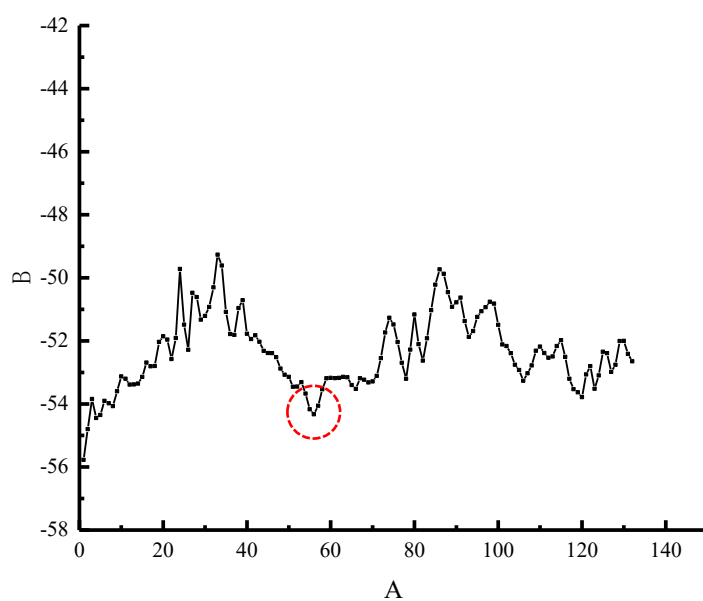


图 9.4 Pt13 的 MD 模拟

由图 9.4, 在对 56 步完成的构型作为初始结构进行结构优化, 得到一个非对称结构的能量极小值, 如图 9.5, 其能量为 -56.84eV , 比对称结构(b)低 0.10eV

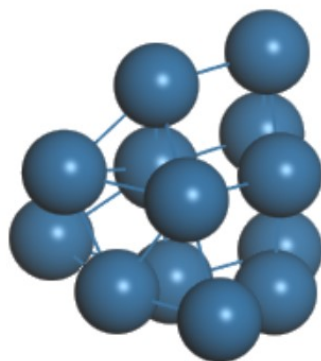


图 9.5 Pt13 的非对称极小值结构

参考

- [1]Sholl David,Steckel Janice A. Density functional theory: a practical introduction[M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [2]Kresse G.G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996)[J].Comput. Mater. Sci.,1996,6:15.
- [3]Kresse Georg,Hafner Jürgen.Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J].Physical Review B,1993,47(1):558.
- [4]Perdew John P.JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)[J].Phys. Rev. Lett.,1996,77:3865.
- [5]Kresse G.G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999)[J].Phys. Rev. B,1999,59:1758.
- [6]Blöchl PE.PE Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994)[J].Phys. Rev. B,1994,50:17953.
- [7]Waseda Y,Hirata K,Ohtani M.High-temperature thermal expansion of platinum, tantalum, molybdenum, and tungsten measured by X-ray diffraction[J].High Temperatures-High Pressures,1975,7(2):221-226.
- [8]Russell RB.On the Zr - Hf System[J].Journal of Applied Physics,1953,24(2):232-233.
- [9]Materials Data on ScAl (SG:221) by Materials Project. <https://doi.org/10.17188/1206472>.
- [10]维基百科-水. <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%B4>.
- [11]小木虫-求 HCN 的键长和键角. <http://muchong.com/html/201511/9685106.html>.
- [12]许文杰. CO, O, OH 在 Pt 基合金表面的吸附与 B₂(12)N₂(12)储氢行为的密度泛函理论研究[D]. 北京化工大学, 2012.
- [13]赵文伟.应用群论方法处理 NH₃ 分子的振动模式[J].临沂师范学院学报,2009,31(06):56-60.
- [14]<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Units=SI&Mask=800#opennewwindow>.
- [15]Transition State Tools for VASP. <http://theory.cm.utexas.edu/vasp/>.
- [16]NIST-JANAF Thermochemical Tables. <https://janaf.nist.gov/>.
- [17]AB Initio Phase diagram for LiH and Li. <http://sites.psu.edu/dftap/2018/04/27/ab-initio-phase-diagram-for-lih-and-li-2/>.
- [18]Energies and Lattice Constants of Ferromagnetic and Antiferromagnetic States in Co, MnF₂, and MnB. <http://sites.psu.edu/dftap/2018/04/25/energies-and-lattice-constants-of-ferromagnetic-and-antiferromagnetic-states-in-co-mnf2-and-mnbi/>.
- [19]Magnetic Type of the elements. <http://periodictable.com/Properties/A/MagneticType.html>.
- [20]Sholl Davids,Steckel Janicea;李健 周永 译. 密度泛函理论[M].国防工业出版社, 2014.
- [21]Wang L. L.,Johnson D. D.Density functional study of structural trends for late-transition-metal 13-atom clusters[J].Physical Review B,2007,75(23):235405.