



工业中的多尺度力学方法

第一性原理方法简介及应用

洪家旺

北京理工大学宇航学院力学系

hongjw@bit.edu.cn, www.jiawanghong.org

上机实践助教：吕鹏

联系方式：penglvalb@outlook.com



内容简介

- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ 材料晶体结构基础知识
- ◆ DFT中的材料力学性质基本理论
- ◆ 密度泛函理论应用实例
- ◆ 上机实践操作

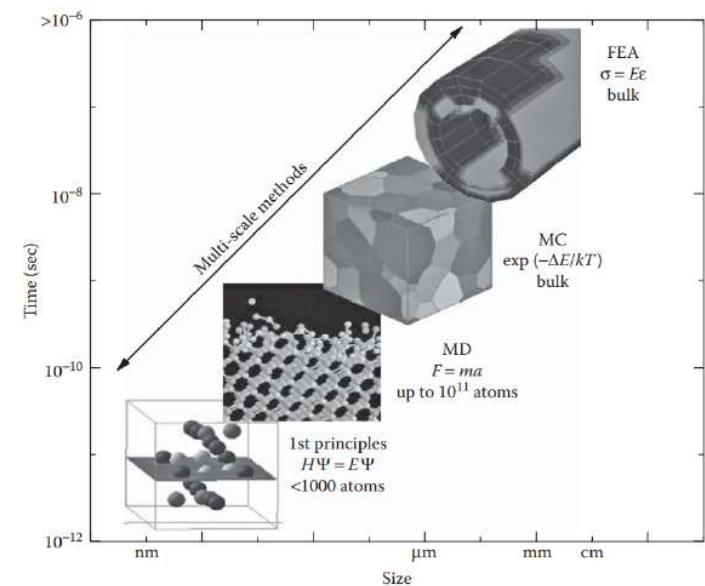
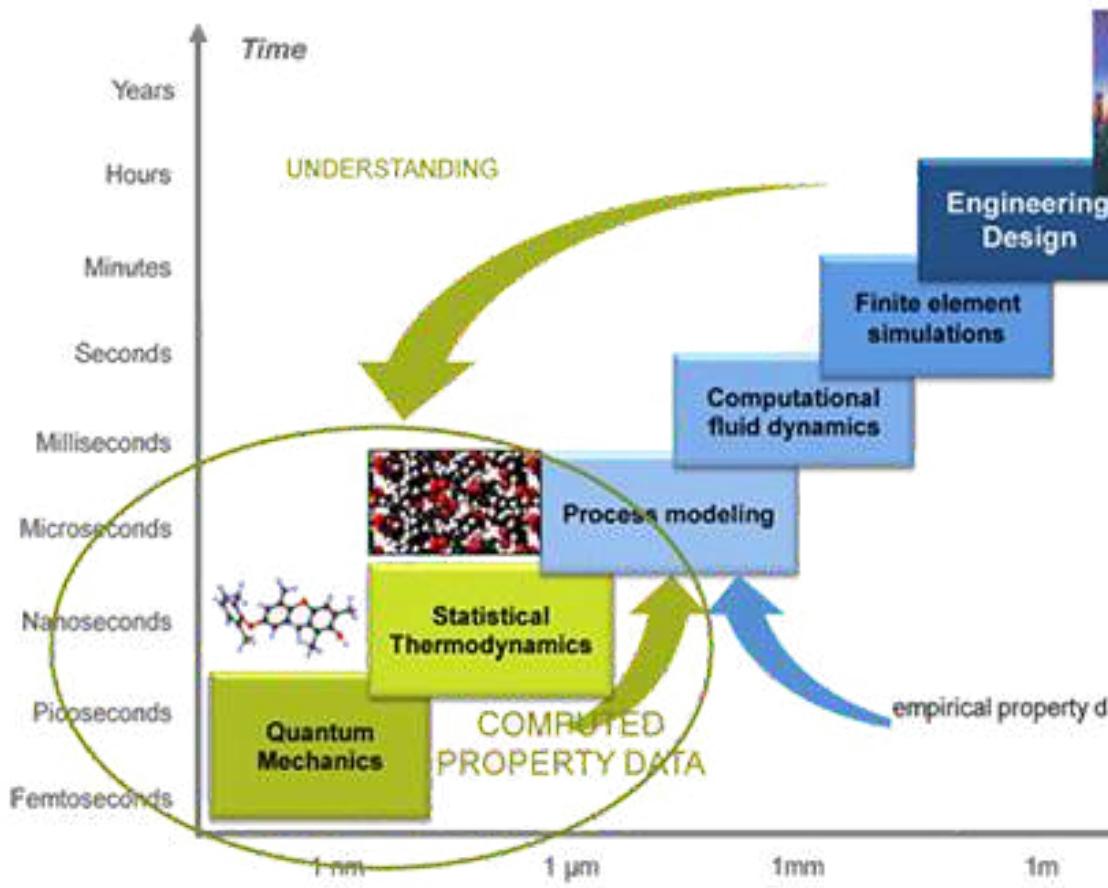


内容简介

- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ 材料晶体结构基础知识
- ◆ DFT中的材料力学性质基本理论
- ◆ 密度泛函理论应用实例
- ◆ 上机实践操作



工业中的多尺度计算方法





第一性原理（亚里士多德公元前384-322年）

传统思维：归纳法，经验参数，通过大量实验得到规律性的数据。



经验主义

- 自己的经验；
- 别人的经验；
- 竞争对手的动向；
- 公认的概念，规律，习俗等；

点状思维

- 道听途说；
- 别人的案例；
- 好点子；

第一性原理：演绎法，通过演绎推理对事物判断。在不参照经验或其它的情况下，从物质/世界的最本源出发思考事物/系统



埃隆马斯克与第一性原理



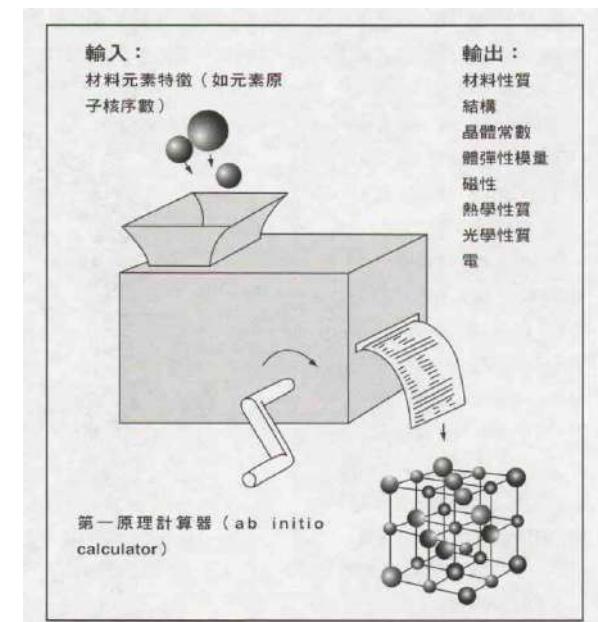
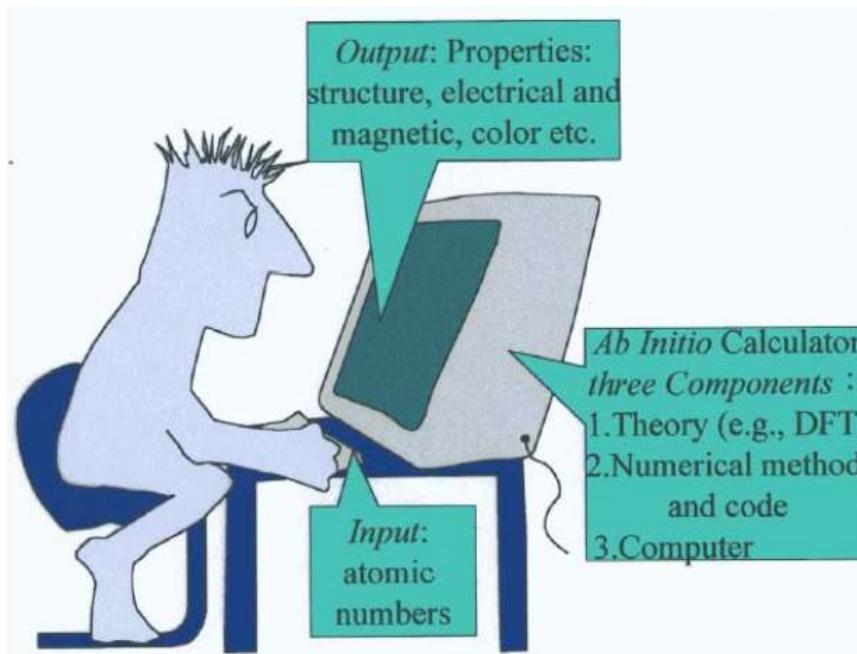
- 我们在生活中总是倾向于比较，别人已经做了或者正在做这件事情，我们就也去做。这样的结果是只能产生细小的迭代发展。
- “第一性原理”的思考方式是用物理学的角度看待世界的方法，也就是说一层层剥开事物的表象，看到里面的本质，然后再从本质一层层往上走。

“我相信有一种很好的思考架构，就是第一性原理，我们能够真正地去思考一些基础的真理，并且从中去论证，而不是类推。我们绝大多数时候都是类推地思考问题，也就是模仿别人做的事情并加以微幅更改。但当你想要做一些新的东西时，必须要运用第一性原理来思考。” ——马斯克



第一性原理计算方法

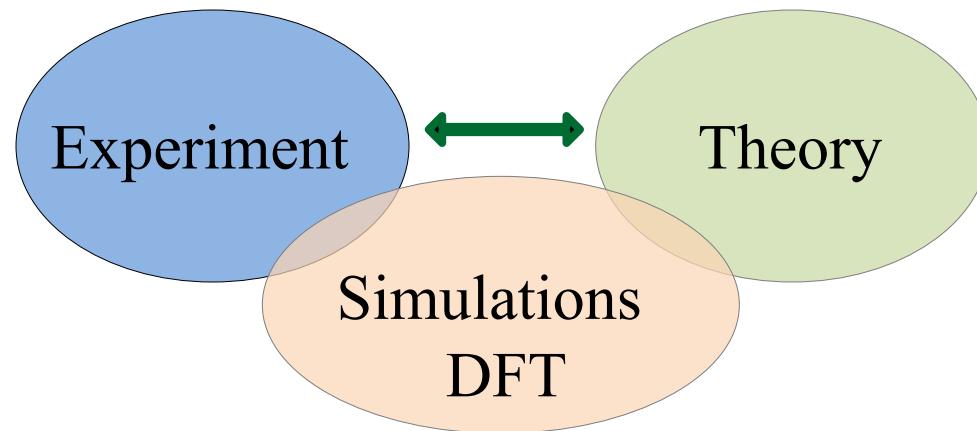
- 基于量子力学原理的计算，根据材料的原子中的原子核和电子的相互作用原理去计算结构、能量，以及力、电、磁、热、声、光、化学等各种性质。
- 从头算 (ab initio) ，它是指不使用经验参数，只用电子质量，光速，质子中子质量等少数实验数据去做量子计算。





第一性原理计算方法的优势

- 计算模拟，成为继实验科学、理论科学后，科技创新的第三种科学方法。



—加深认识

- 材料原子层次上的性质，比如电子结构等
- 解释催化等反应机理等，比如过渡态研究

—实用价值

- 指导实验研究--可以减少实验试错次数和降低成本
- 能够预测实验条件无法实现的相关材料的结构和性质(超高温、高压)

—低成本



诺贝尔化学奖

1998年



Photo from the Nobel Foundation archive.

Walter Kohn

Prize share: 1/2

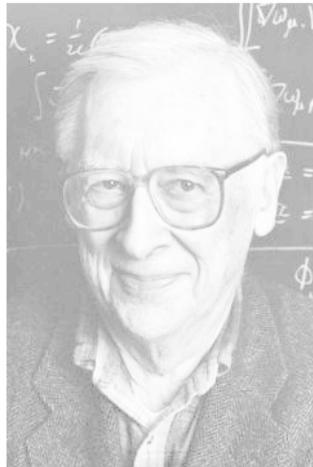


Photo from the Nobel Foundation archive.

John A. Pople

Prize share: 1/2

2013年



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Martin Karplus

Prize share: 1/3



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Michael Levitt

Prize share: 1/3



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Arieh Warshel

Prize share: 1/3

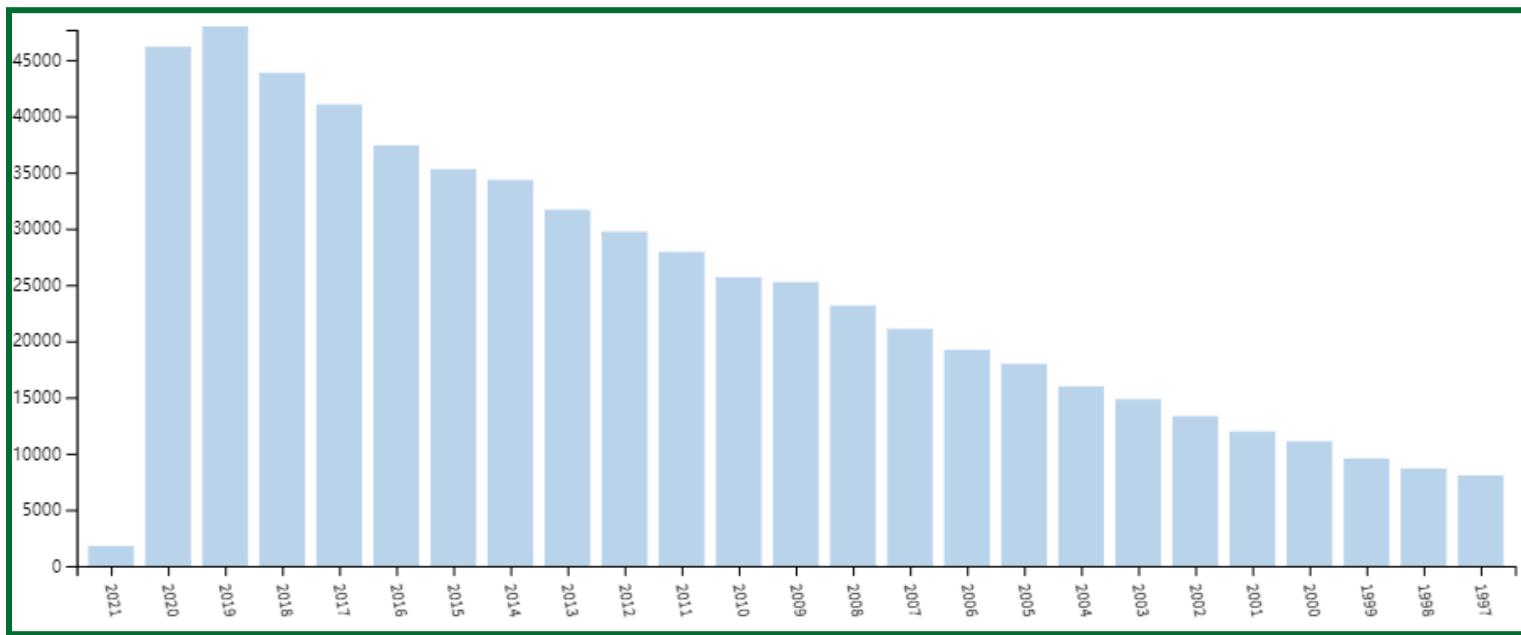
- 获奖理由：发展了密度泛函理论(DFT)和量子化学计算方法；
- 基于对量子力学中薛定谔方程中的波函数作不同的描述。

- 获奖理由：用于开发复杂化学系统的多尺度模型；
- **计算机对于化学家来说就像试管一样重要。** 计算模拟，成为继实验科学、理论科学后，进行科技创新的第三种科学方法。



基于DFT方法的文章发表数量

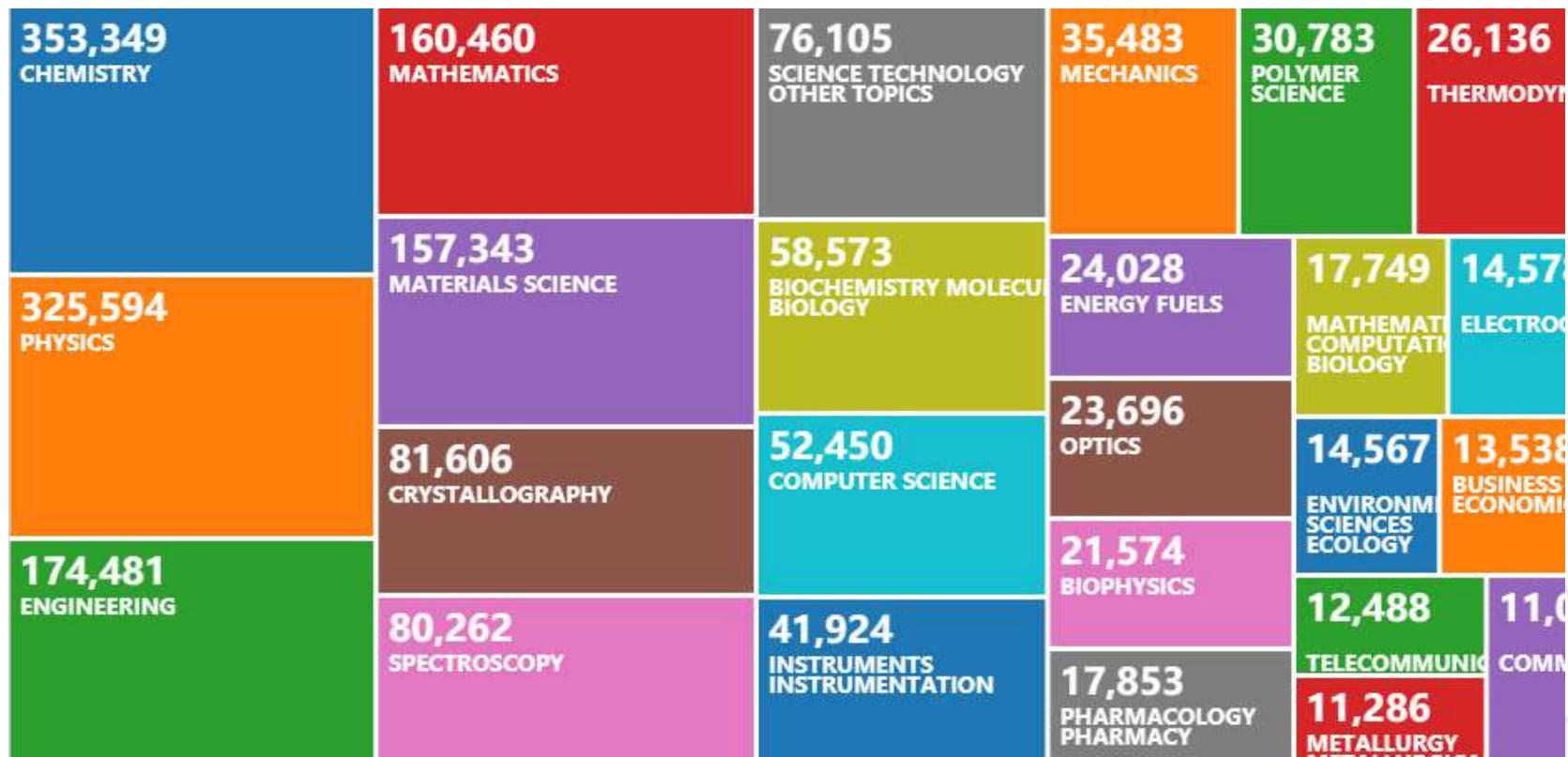
- 根据Web of Science (截止2020年) , 有关 “Density Functional Theory” 或 “First-principles” 的出版物数量





DFT 方法在各学科中的应用

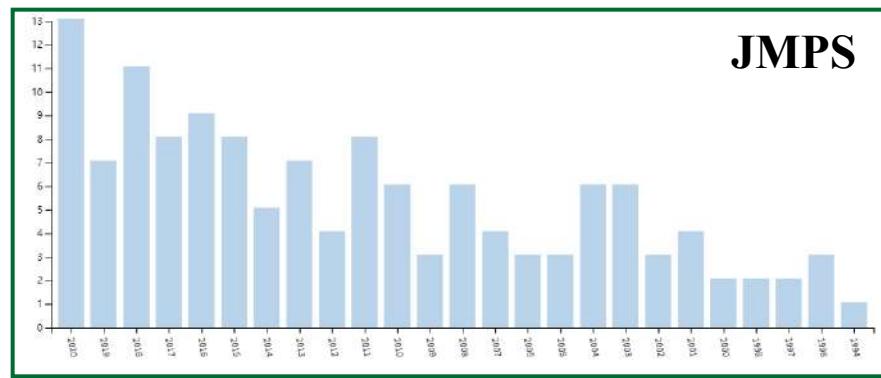
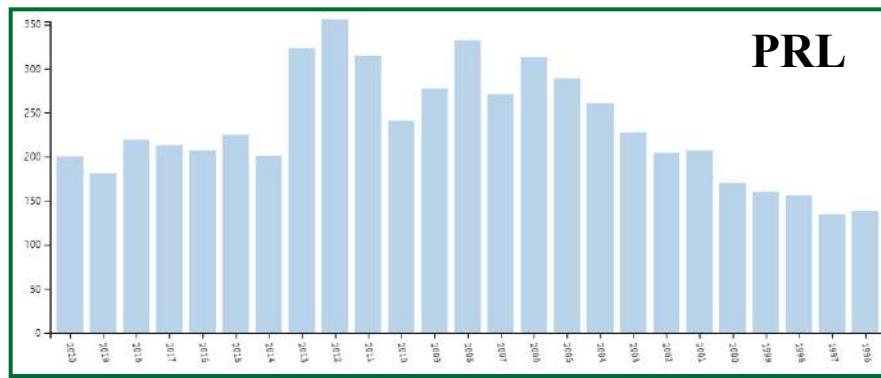
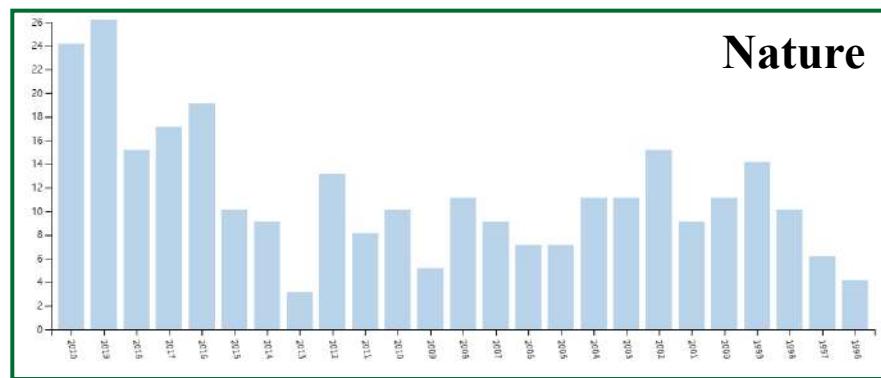
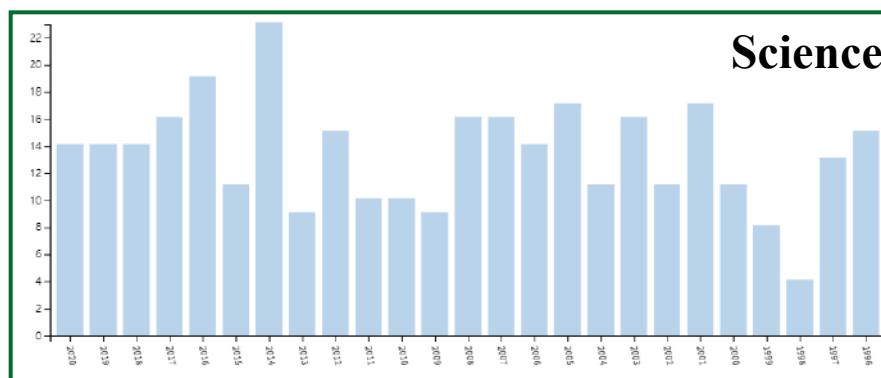
- 根据Web of Science（截止2020年），有关“Density Functional Theory”或“First-principles”的出版物在各学科领域的数量





基于DFT方法的部分期刊文章发表数量

- 根据Web of Science（截止现今），有关“Density Functional Theory”或“First-principles”的出版物在部分期刊文章发表数量

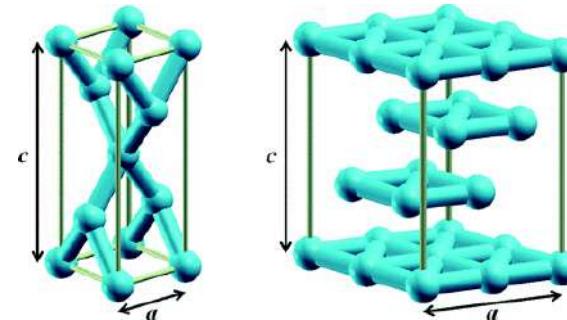




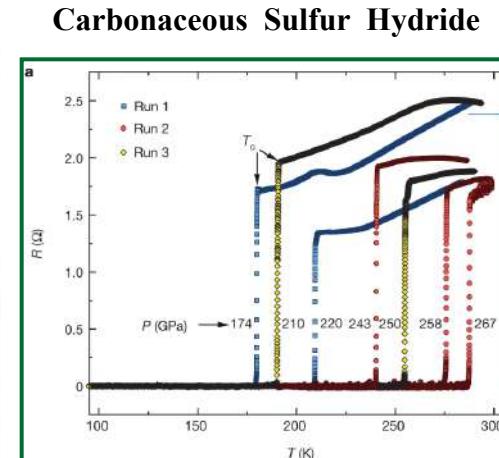
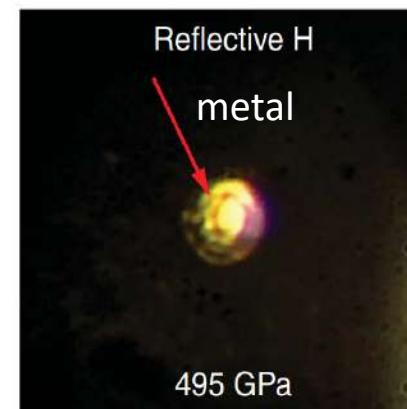
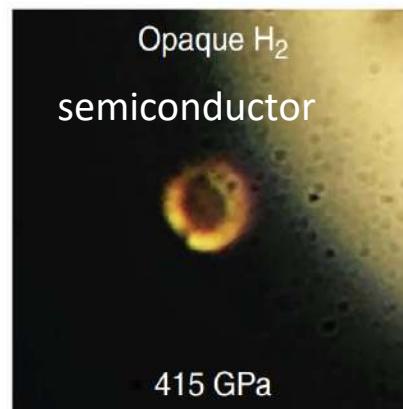
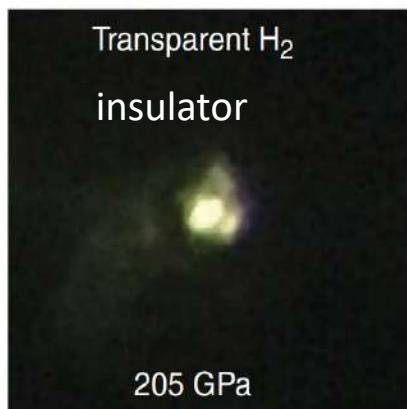
金属氢的预测与实现

第一性原理预测金属氢

1968 PRL、1989 Nature、2011 PRB



相关实验：2017 Science 哈佛大学、2019 Advanced Science 中科院固体所



288K (约15摄氏度)
终极目标：室温超导



超高热导率材料的DFT预测与实验证实

L.Lindsay et al., *PRL*.111, 025901 (2013).

measured. In 2013, a stunning prediction was made that κ_{BAs} might be 10 times as high and approach κ_{Diamond} (2). Testing such predictions (2, 3) required BAs crystals of unprecedented quality, which launched a flurry of experimental efforts. Reports by Kang *et al.* (4) on page 575, Tian *et al.* (5) on page 582, and Li *et al.* (6) on page 579 of this issue describe the synthesis of small yet superb crystals of BAs and the measurement of κ_{BAs} values of $\sim 1100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. These results verify the essence of the predictions (2, 3) and earn BAs long-overdue recognition as an ultrahigh- κ material.

RESEARCH

THERMAL CONDUCTIVITY

High thermal conductivity in cubic boron arsenide crystals

RESEARCH

REPORT

THERMAL CONDUCTIVITY

Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide

Joon Sang Kang, Man Li, Huan Wu, Huaduy Nguyen, Yongjie Hu*

RESEARCH

THERMAL CONDUCTIVITY

Unusual high thermal conductivity in boron arsenide bulk crystals

Fei Tian^{1*}, Bai Song^{2*}, Xi Chen^{3*}, Navaneetha K. Ravichandran⁴, Yinchuan Lv⁵, Ke Chen², Sean Sullivan³, Jaehyun Kim⁶, Yuanyuan Zhou⁷, Te-Huan Liu⁸, Miguel Gonçalves⁹, Zhiwei Ding², Jingying Sun¹, Geethai Amila Gamage Udalamalata Gamage¹, Haoran Sun¹, Hamidreza Ziyaee⁶, Shuyuan Huyan¹, Liangzi Deng¹, Jiamshi Zhou^{1,9}, Aaron J. Schmidt¹, Shuo Chen¹, Ching-Wu Chu^{1,9}, Pinshane Y. Huang¹⁰, David Broido⁴, Li Shi^{3,6}, Gang Chen^{2,11}, Zhifeng Ren¹

Conventional theory predicts that ultrahigh lattice thermal conductivity can only occur in crystals composed of strongly bonded light elements, and that it is limited by anharmonic three-phonon processes. We report experimental evidence that departs from these long-held criteria. We measured a local room-temperature thermal conductivity exceeding 1000 watts per meter-kelvin and an average bulk value reaching 900 watts per meter-kelvin in bulk boron arsenide (BAs) crystals, where boron and arsenic are light and heavy elements, respectively. The high values are consistent with a proposal for phonon-band engineering and can only be explained by higher-order phonon processes. These findings yield insight into the physics of heat conduction in solids and show BAs to be the only known semiconductor with ultrahigh thermal conductivity.

is a
are
ower
oron
ermal
an
igh-
ute a

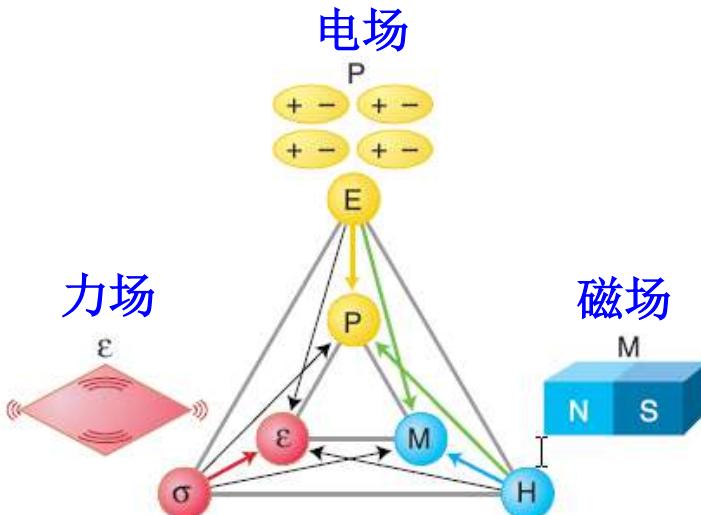
aterials
attractive
high
cts and
in. Our
ive band
der
thermal
s a
ower of



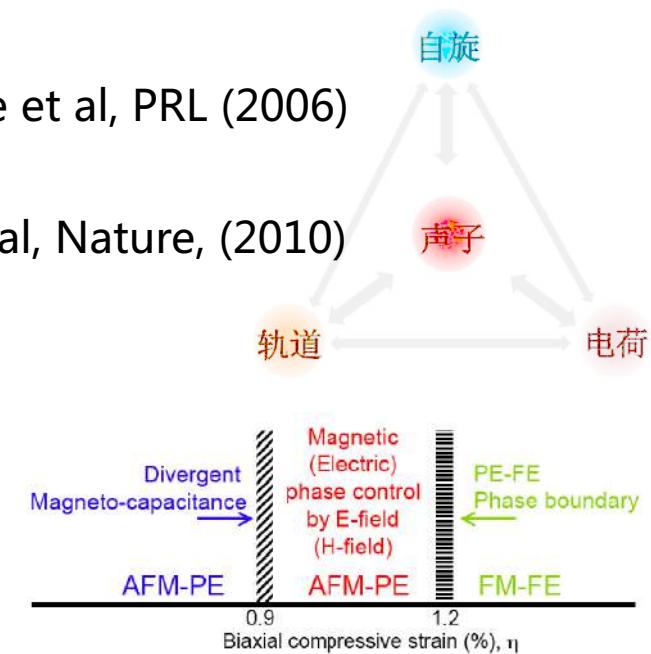
基于DFT方法的预测：发现多铁材料

多铁材料中的多种耦合效应

理论预测 : K. M. Rabe et al, PRL (2006)

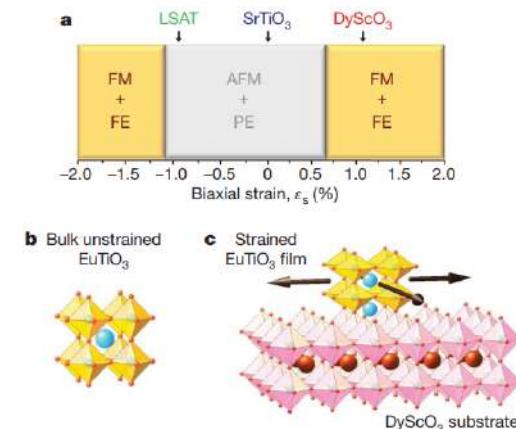


实验验证 : J.H.Lee et al, Nature, (2010)



Spaldin & Fiebig, *Science*, 2005.

- 新的信息元件 : 高速读写、低能耗的存储器 , 磁场/电场转换器





基于DFT方法预测



Some reported experimental confirmations of our first-principles predictions

experimental confirmation: "Negative-pressure-induced enhancement in a freestanding ferroelectric," Jin Wang, Ben Wylie-van Eerd, Tomas Sluka, Cosmin Sandu, Marco Cantoni, Xian-Kui Wei, Alexander Kvasov, Leo John McGilly, Pascale Gemeiner, Brahim Dkhil, Alexander Tagantsev, Joe Trodahl and Nava Setter, *Nature Materials* 14, 985–990 (2015).

<http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n10/pdf/nmat4365.pdf>

featured in

Nature Materials News and Views: "Ferroelectrics: The positives of going negative," Darrell G. Schlom & Craig J. Fennie, *Nature Materials* 14, 969–970 (2015).

<http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n10/pdf/nmat4391.pdf>

Physics Today Search and Discovery: "Freestanding solids get stretched," Johanna L. Miller, *Phys. Today* 68, 10, 15 (2015).

<http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/68/10/10.1063/PT.3.2934>

theoretical prediction: "Anomalous enhancement of tetragonality in PbTiO₃ induced by negative pressure," S. Tinte, K. M. Rabe & D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 68, 144105 (2003).

<http://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.68.144105>

experimental confirmation: "Strain-induced magnetic phase transition in SrCoO₃–δ thin films," S. J. Callori, S. Hu, J. Bertinshaw, Z. J. Yue, S. Danilkin, X. L. Wang, V. Nagarajan, F. Klose, J. Seidel, and C. Ulrich, *Phys. Rev. B* 91, 140405(R) - Published 10 April 2015.

<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.91.140405>

theoretical prediction: "Coupled magnetic-ferroelectric metal-insulator transition in epitaxially strained SrCoO₃ from first principles," Jun Hee Lee and Karin M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* 107, 067601 - Published 3 August 2011

<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.107.067601>

experimental confirmation: "Strong spin-phonon coupling in infrared and Raman spectra of SrMnO₃," S. Kamba, V. Goian, V. Skoromets, J. Hejtmanek, V. Bovtun, M. Kempa, F. Borodavka, P. Vaněk, A. A. Belik, J. H. Lee, O. Pachlerová, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* 89, 064308 - Published 25 February 2014

<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.89.064308>

theoretical prediction: "Large spin-phonon coupling and magnetically induced phonon anisotropy in SrMO₃ perovskites (M=V,Cr,Mn,Fe,Co)," Jun Hee Lee and Karin M. Rabe, *Phys. Rev. B* 84, 104440 (2011) - Published 23 September 2011

<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.104440>

experimental confirmation: "A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling," June Hyuk Lee, Lei Fang, Eftihia Vlahos, Xianglin Ke, Young Woo Jung, Lena Fitting Kourkoutis, Jong-Woo Kim, Philip J. Ryan, Tassilo Heeg, Martin Roeckerath, Veronica Goian, Margitta Bernhagen, Reinhard Uecker, P. Chris Hammel, Karin M. Rabe, Stanislav Kamba, Juergen Schubert, John W. Freeland, David A. Muller, Craig J. Fennie, Peter Schiffer, Venkatraman Gopalan, Ezekiel Johnston-Halperin & Darrell G. Schlom, *Nature* 466, 954–958 (19 August 2010)

<http://www.nature.com/nature/journal/v466/n7309/abs/nature09331.html>

theoretical prediction: "Magnetic and electric phase control in epitaxial EuTiO₃ from first principles," Craig J. Fennie and Karin M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* 97, 267602 - Published 29 December 2006

<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.97.267602>

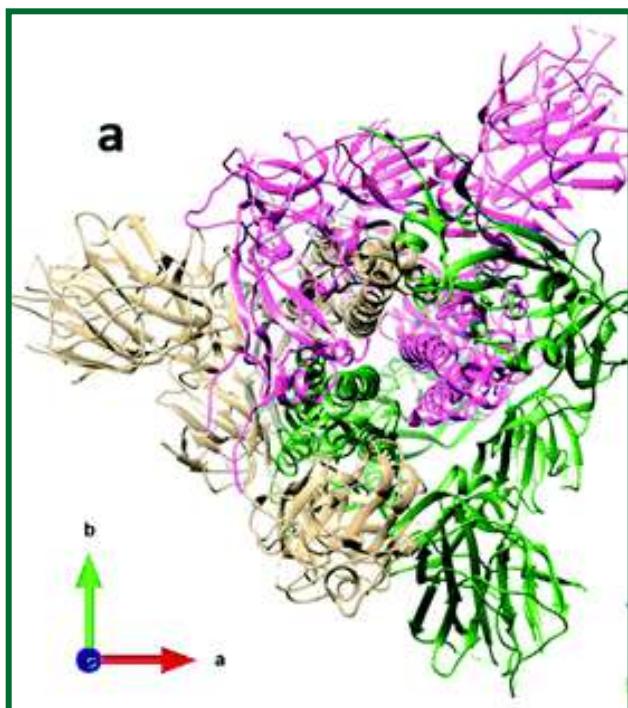


新型冠状病毒SARS-CoV-2

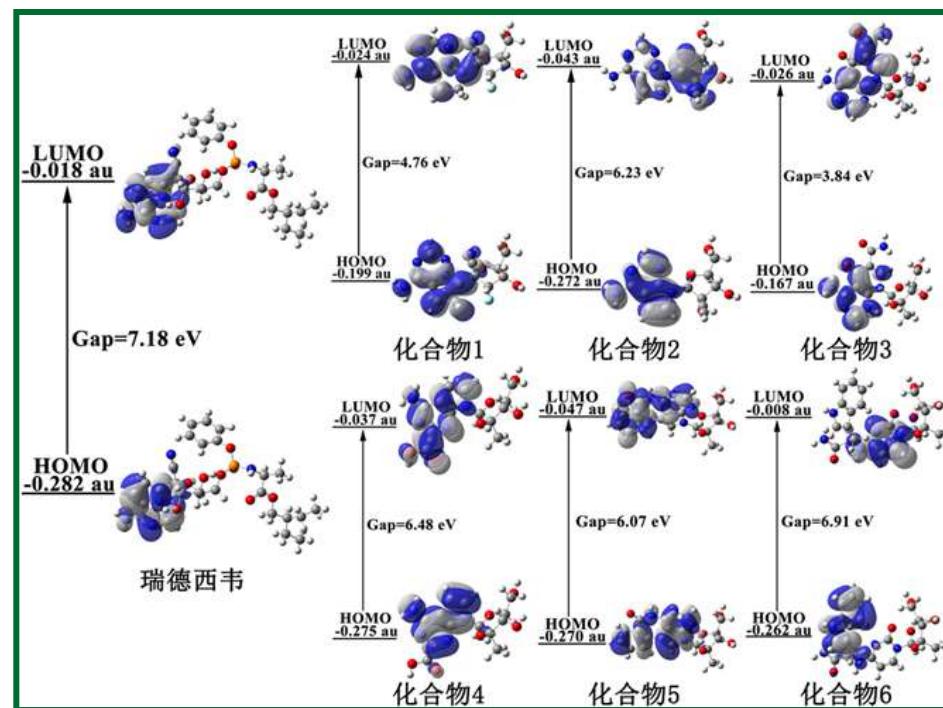


- DFT模拟水溶剂环境
- 对比SARS-CoV-2 RNA聚合酶与瑞德西韦的电荷分布、轨道形状、前线分子轨道等性质

SARS-CoV-2的S蛋白



药物：RNA聚合酶抑制剂





内容简介

- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ 材料晶体结构基础知识
- ◆ DFT中的材料力学性质基本理论
- ◆ 密度泛函理论应用实例
- ◆ 上机实践操作



物质运动的描述

(微观下粒子位置和动量——不确定性原理)

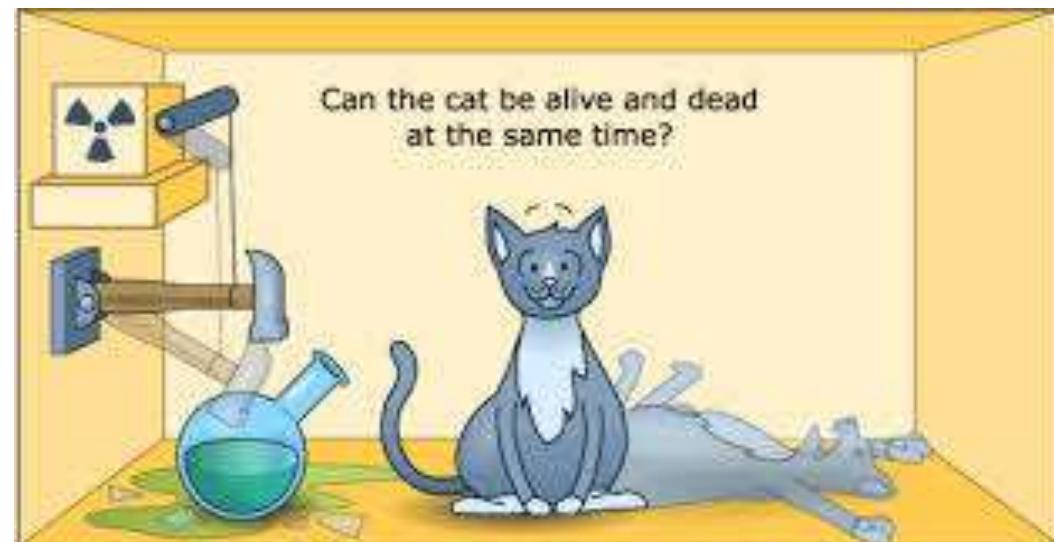
经典力学

- 描述宏观物体运动：
位置、速度、动量...
- 运动控制方程：
牛顿第二定律



量子力学

- 描述微观粒子运动：
波函数
波函数的模方代表在某处出现粒子的概率
- 运动控制方程：
薛定谔方程





多粒子系统的薛定谔方程（量子力学）

1933年诺贝尔物理学奖

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

其中 ψ 和 H 分别对应于多粒子系统的波函数和哈密顿量

$$H = H_e + H_N + H_{e-N}$$

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum'_{i,i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}$$

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum'_{j,j'} V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})$$

$$H_{e-N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)$$



E.Schrödinger

1mol 粒子数目 ~ **6*10²³**

原则上只要对上式进行求解得出波函数（玻恩的波函数的统计诠释）即可得出所有物理性质，然而由于**电子之间的相互作用的复杂性**，要严格求出多电子体系的薛定谔方程解是不可能的。（物理模型进一步近似）



多粒子系统的薛定谔方程求解的困难

1933年诺贝尔物理学奖

One of the founders of quantum physics, Dirac, expressed the problem in 1929 as follows: “The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of large parts of physics and the whole of chemistry are thus fully known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved”.



狄拉克 (Dirac)

薛定谔波动方程有 $3 \times N$ 个变量（N是粒子总数），极其复杂。

正如1929年量子物理大师狄拉克 (Dirac) 所言：处理大部分物理学和全部化学问题的基本定理已经完全知道。困难在於这些定律的应用所引出的数学方程 (Schrödinger方程) 太复杂以致於无法解决。



核与电子分离，多粒子体系简化为多电子体系

玻恩-奥本海默近似(BO近似)

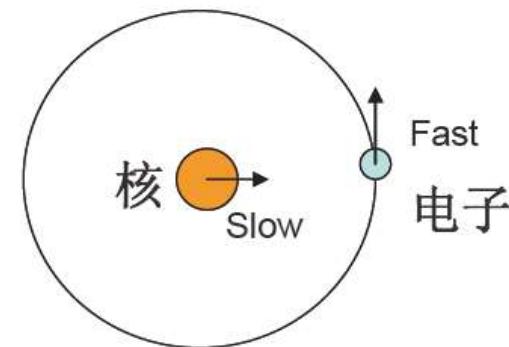
由于原子核的质量远大于电子的质量，原子核的运动速度要比电子慢很多：考虑电子运动时原子核处于他们的瞬时位置，考虑核运动时不考虑电子在空间的具体分布。



核与电子的分离，多粒子
体系简化为多电子体系



$$\Psi_{n\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{n\mu}(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$



通过绝热近似，把电子的运动与原子核的运动分开，得到多电子薛定谔方程：

$$\left[- \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \boxed{\frac{1}{2} \sum'_{i,i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}} \right] \phi = \left[\sum_i H_i + \boxed{\sum_{i,i'} H_{ii'}} \right] \phi = E \phi$$



多电子体系简化为单电子体系，求解成为可能

Hartree-Fock近似：为了对问题进行简化，把多电子系统中的相互作用视为有效场下的无关联的单电子的运动，用单电子波函数的连乘积来作为电子系统的近似解。一个具有N个电子系统的总波函数可以写成所有单电子的波函数的乘积。

$$\sum_i H_i \phi = E \phi$$

它的波函数是每个电子
波函数 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ 连乘积：



D. R. Hartree (1897-1958) V. Fock (1898-1974)

$$\phi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n)$$

$$H_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{i' (\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{i'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

Hartree单电子方程，描述了 \mathbf{r} 处电子在晶格势 $V(\mathbf{r})$ 和其他所有电子的平均势场中的运动



Hartree-Fock 方程

量子力学要求其波函数具有交换反对称性，即如果两电子交换坐标，波函数应该反号，Hartree近似没有考虑到这一点

$$\phi(\mathbf{r}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots\varphi_i(r_i)$$

在Hartree近似的不足下，Fock提出：可以采用Slater行列式的形式去解决这个问题。

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{q}_1) & \varphi_2(\mathbf{q}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{q}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{q}_2) & \varphi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & & & \\ \varphi_1(\mathbf{q}_N) & \varphi_2(\mathbf{q}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}$$

Hartree-Fock 方程：

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i'(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{i'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{i'}(\mathbf{r})$$

$$-\sum_{i'(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{i'}(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$





Hartree-Fock近似的优点

- 通过Hartree-Fock近似，将多电子相互作用问题转化为单电子有效势问题，得到的Hartree-Fock方程是一个单电子有效势方程，使求解成为了可能。
- 通过绝热近似和Hartree-Fock近似的探索历程，可知求解多粒子体系薛定谔方程的核心思路是：希望可以求解无相互作用的单电子问题。





Hartree-Fock近似的不足

- Hartree-Fock方法未考虑**关联作用**。所谓关联作用是当 r 处有一个电子时， r' 处的电子数密度将不是精确的 $\rho(r')$ ，而是会存在一定的差值，其差值的来源即为电子间的关联作用。
- Hartree-Fock方程仍是以波函数作为求解的基本变量，这将使得求解问题成为一个**3N维**的问题，Kohn教授将其称之为“指数墙”问题。此计算方法的计算量随着电子数的增加多**呈指数增加**。



W.Kohn





从波函数到电荷密度:密度泛函理论的诞生

1998年诺贝尔化学奖

➤ Hartree-Fock方法的主要缺陷

- 完全忽略电子关联作用
- 计算量偏大

➤ Density Functional Theory (DFT 1964)



W.Kohn

一种用电子密度分布 $n(r)$ 作为基本变量，研究多粒子体系基态性质的新理论

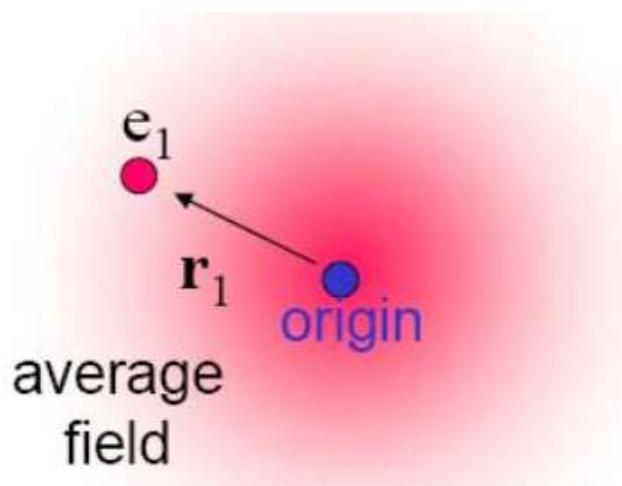
1964年Hohenberg和Kohn推证（ P. Hoheuberg and W. Kohn, Physical Review 136B, 864 (1964) ）：一个多粒子（如电子）体系性质（如体系的能量）由粒子密度的空间分布（即空间任意一点的粒子平均个数）完全决定。换句话说：无需去求解描述每个粒子运动的体系波函数，只要设法找出仅有3个变量的粒子密度的空间函数就行了。



密度泛函理论的诞生

1965年Kohn又和沈吕九证明(*W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review 140, All33*)：一个多粒子体系的粒子密度函数可以通过一个简单的单粒子波动方程获得。这个单粒子波动方程现在被称作柯恩 - 沈 (Kohn-Sham) 方程。

密度泛函理论大大简化了应用量子力学探讨材料物理、化学、力学性质所涉及的数学问题。



W.Kohn



Lu.J.Sham (沈吕九)



Hohenberg-Kohn定理-I

定理1：对于一个共同的外部势 $v(r)$ 相互作用的多粒子系统的所有基态性质都由（非简并）基态的电子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 唯一地决定。

$$E_o = E[\rho(\mathbf{r})]$$

粒子数密度是确定多粒子系统基态物理性质的基本变量。多粒子系统的所有基态物理性质，如能量、波函数以及所有算符的期待值，都由粒子数密度唯一确定。这意味着：问题的基本变量可以从**3N维的波函数**变为**三维的密度**。密度是坐标的函数，而能量是密度的函数，函数的函数，是为**泛函**。

Density Functional Theory (DFT)



Hohenberg-Kohn定理-II

定理2：如果 $\rho(\mathbf{r})$ 是体系正确的密度分布，则 $E[\rho(\mathbf{r})]$ 是最低的能量，即体系的基态能量

实际计算是利用能量变分原理，使系统能量达到最低（有一定精度要求）。此求出体系的真正电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$,进而计算体系的所有其它基态性质。如能带结构，晶格参数，体模量等等。



Hohenberg-Kohn定理

Hohenberg-Kohn定理指出，多粒子系统的所有基态性质都是密度泛函的唯一泛函。因此系统的总能量 可表达为

$$E_t[n] = T[n] + U[n] + E_{xc}[n]$$

其中 $T[n]$ 代表无相互作用的粒子的动能， $U[n]$ 代表一般的库仑能， $E_{xc}[n]$ 代表多体效应的交换 - 关联能。

假设N个电子的系统有N个单电子波函数，则电荷密度为：

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$$

动能可以写为：

$$T = \left\langle \sum_{i=1}^N \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle, \text{ 其中 } \nabla = i p / \hbar$$



密度泛函理论的核心思想及Kohn-Sham方程的导出

Kohn和Sham提出，用分离的、无相互作用的泛函来代替全体系的、有相互作用的泛函，再将所有误差都用一项称之为交换关联泛函的 $E_{xc}[\rho]$ 来表示。也就是说，用无相互作用的、但易于求解计算的动能 $T_s[\rho]$ 和势能 $U_H[\rho]$ 来替代真实的动能 $T[\rho]$ 和势能 $U[\rho]$ ，将其近似值与真实值的差都放进交换关联泛函，仅用交换关联泛函一项来包含所有的误差和未知的效应，这就是密度泛函理论的核心思想，即：

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - U_H[\rho]) + E_{unknown}[\rho]$$

也就是说，对于密度泛函理论而言，能量泛函是准确表示的，因为交换关联泛函项包含了所有的误差和未知效应。



Kohn-Sham 方程 (KS)

相互作用多电子体系的Hamilton算符：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i)$$

Hohenberg-Kohn 定理 Phys. Rev. 136, 864 (1964)

多电子系统的**基态**可通过对电子密度 $n(r)$ 的能量泛函 $E[n]$ 极小化获得

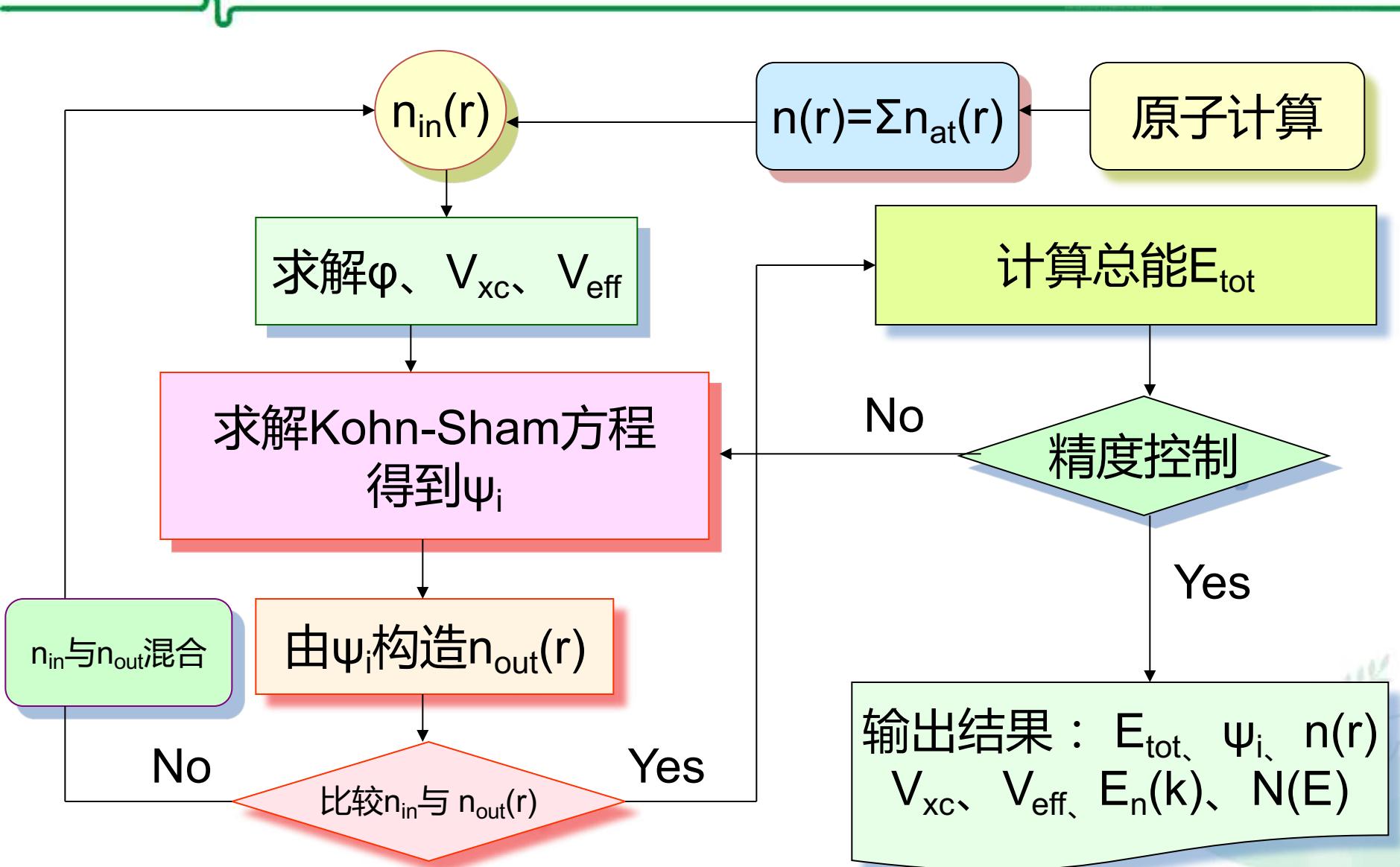
$$E(n) = T[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n]$$

↑ ↑ ↑ ↑
动能 核与外场下的势能 Hartree能—直接库仑作用 交换关联能

交换关联 (Exchange-correlation) 能代表了所有未包括在独立粒子模型中的其他相互作用部分，即包含了相互作用会用全部复杂性

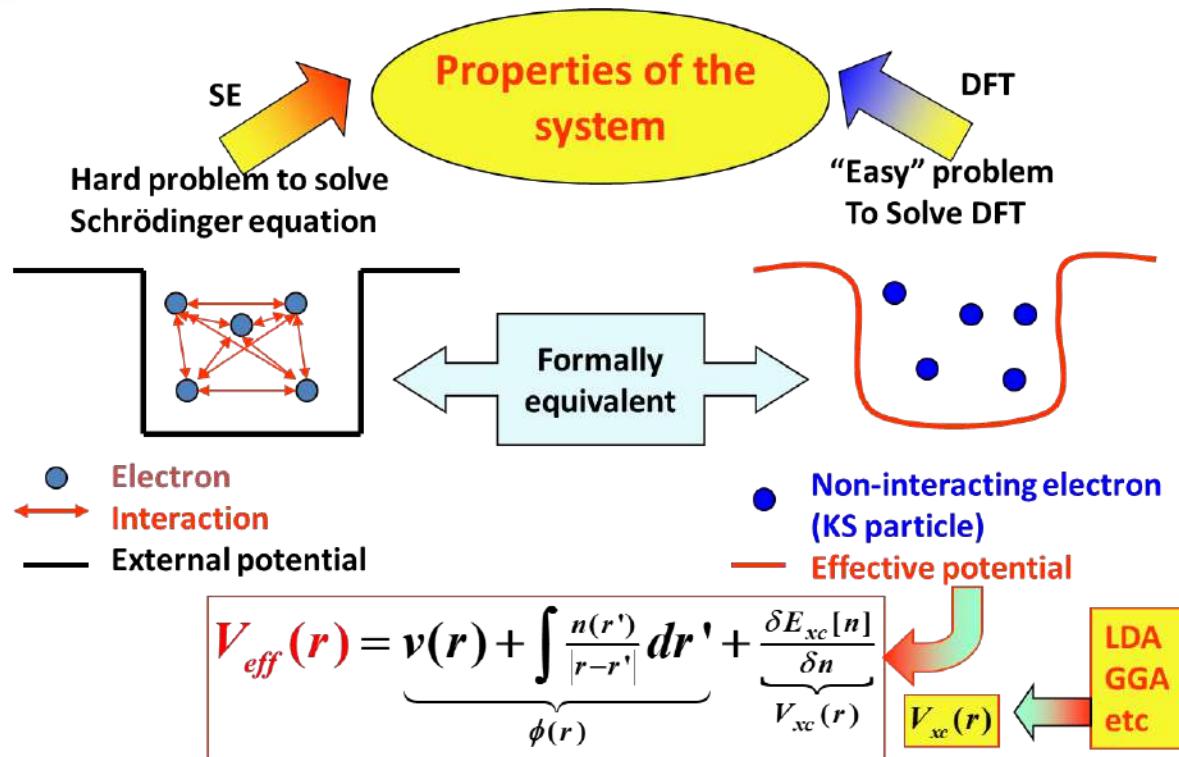


解Kohn-Sham方程的流程图





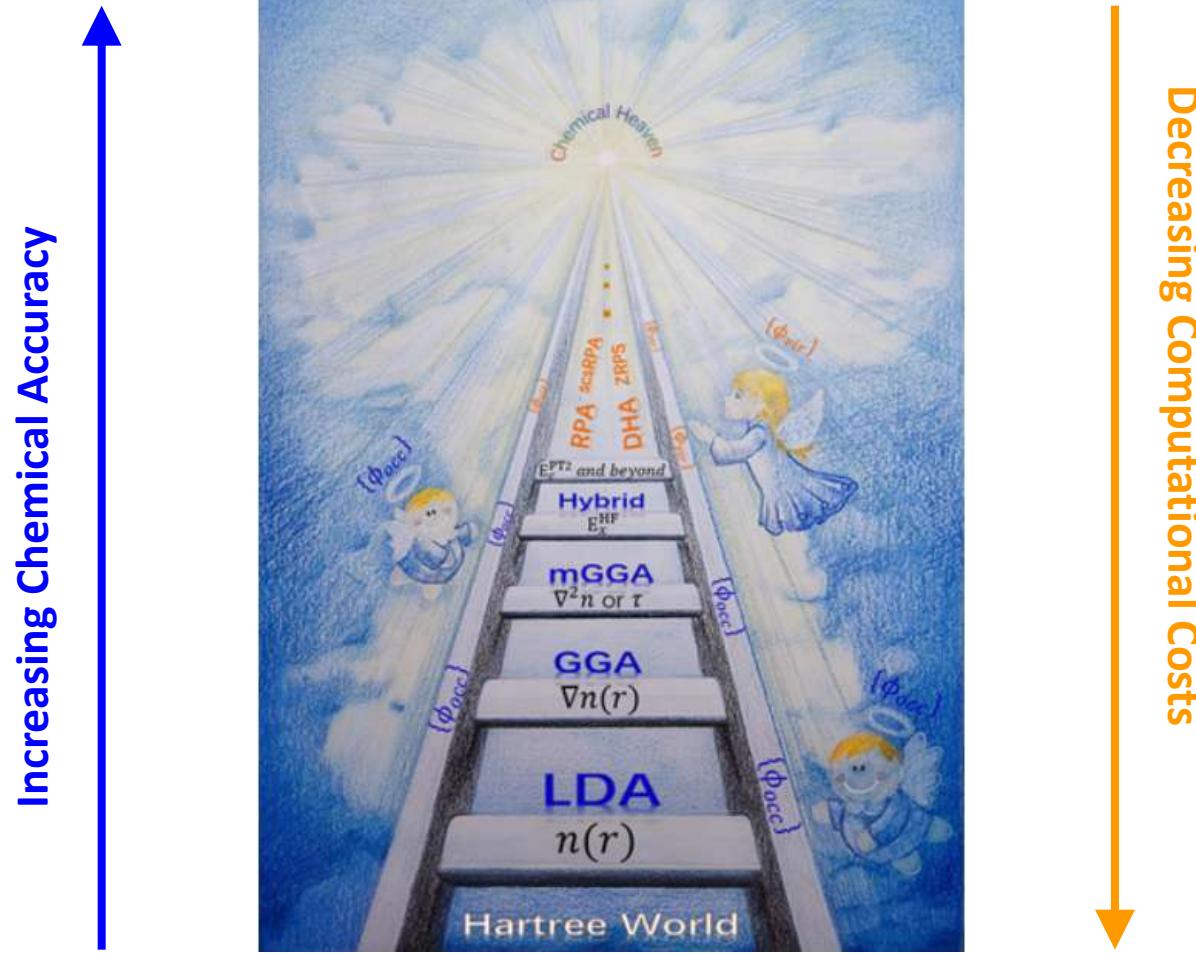
薛定谔方程 vs 密度泛函理论



量子力学体系的性质可以通过求解薛定谔方程进行计算。
但更加容易的、形式上等价的方法是求解DFT的KS方程。
但是准确的 $E_{xc}[n(r)]$ 并不知道。需要采用近似方法，如 LDA or GGA。
这就会影晌 KS 解的精度。



DFT计算精度的“天堂”





交换关联势 E_{xc}

要运用密度泛函理论来解决实际问题，还需要进一步确定交换 - 关联泛函 $E_{xc}[n(r)]$ 的近似表达式。

- LDA : Local Density Approximations , LDA , 局域密度近似将**均匀电子气**的交换关联能密度代替**非均匀电子气**的交换关联密度。
- GGA : Generalized Gradient Approximations, GGA, 广义梯度近似考虑了电子密度**非均匀性**，其中GGA-PBE应用最广。还有经过修正的rPBE、 PBEsol等。
- Meta-GGA : 此类泛函比GGA多的变量是动能密度(kinetic energy density)或是局域自旋密度的二阶导数。主要包括：TPSS、 revTPSS、 M06-L等。
- Hybrid Functional : 综合了Hartree-Fock和DFT。对于固体的电子结构及性质计算更加准确。常用的杂化密度泛函包括：B3LYP、 PBE0、 HSE06等。
- VdW-DFT : 考虑了范德华相互作用



不同泛函计算实例对比

固体晶格常数

	exp	LDA	Δ	GGA	Δ
Si	5.427	5.4	-0.50%	5.49	1.16%
Ge	5.65	5.62	-0.53%	5.74	1.59%
GaAs	5.65	5.62	-0.53%	5.73	1.42%
Al	4.03	3.98	-1.31%	4.09	1.57%
Cu	3.60	3.52	-2.35%	3.62	0.44%
Ag	4.07	4.00	-1.69%	4.17	2.47%
Ta	3.30	3.26	-1.12%	3.32	0.80%
W	3.16	3.14	-0.67%	3.18	0.67%
Pt	3.91	3.90	-0.41%	3.97	1.49%
Au	4.06	4.05	-0.13%	4.16	2.48%

与实验值晶格常数相比，LDA结果偏小，GGA偏大



不同泛函计算实例对比

固体弹性模量

	exp	LDA	Δ	GGA	Δ
Si	99	96	-3.03%	83	-16.16%
Ge	77	78	1.30%	61	-20.78%
GaAs	76	74	-2.63%	65	-14.47%
Al	77	84	9.09%	73	-5.19%
Cu	138	192	39.13%	151	9.42%
Ag	102	139	36.27%	85	-16.67%
Ta	193	224	16.06%	197	2.07%
W	310	337	8.71%	307	-0.97%
Pt	283	307	8.48%	246	-13.07%
Au	172	198	15.12%	142	-17.44%

为什么晶格常数误差1%左右，而弹性模量却达到30%？



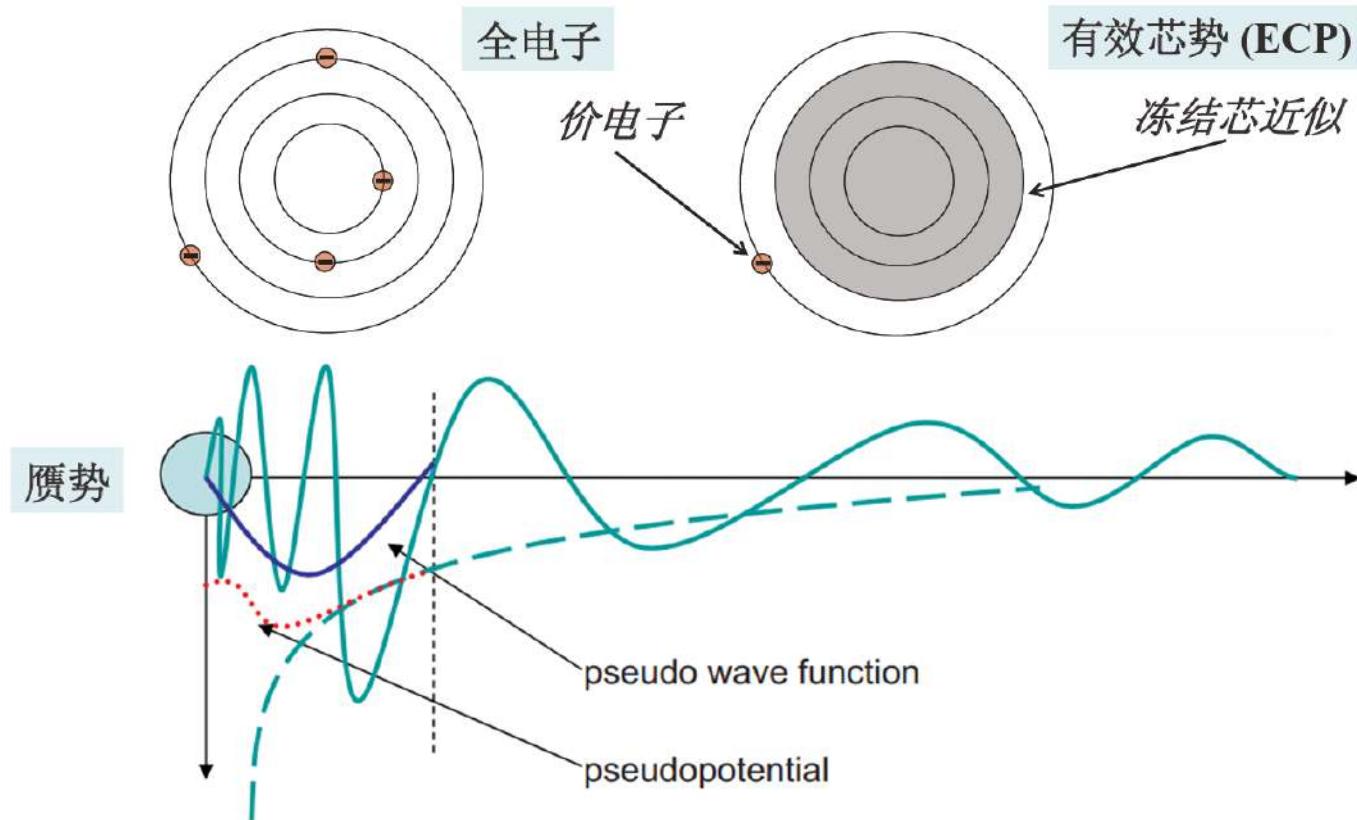
赝势 psudopotential的产生

- 在交换 - 关联能中考虑的是**电子 - 电子**之间的相互作用，但要求出系统的总能量，还必须计算出**电子 - 原子核**的库仑能。
- 运用**价电子近似法**，多电子 Schrödinger 方程将大为简化。此时可以忽略大多数的近核电子与原子核的库仑作用，而只需关心价电子和离子芯的相互作用。
- Fermi 首先在 1934 年提出用一种有效势场，即**赝势**，来近似地描述价电子所处的势场。





赝势 Psudopotential



赝势的精确性、可移植性



POTCAR介绍

在VASP最新版本中，VASP赝势库仅提供投影缀加平面波(PAW)赝势：

◆ 按交换关联函数分：

LDA和GGA-PBE

◆ 按是否处理了semi-core态：

A, A_sv, A_pv和A_d (A为元素名称；s、p、d为原子轨道)

◆ 按赝势文件中ENMAX (截断能) 的大小：

普通赝势A, 软赝势A_s和硬赝势A_h

paw_GGA/ paw_LDA/ paw_PBE/ uspp_GGA/ uspp_LDA/

Ac/	Be_sv/	Ce_s/	F/	H/	In/	Mg_pv/	Nb_sv/	O_s/	Pt/	S/	Ta_pv/	U/
Ac_s/	B_h/	C_h/	Fe/	H1.25/	In_d/	Mn/	Ne/	Os_pv/	Pu/	Sb/	Tc/	U_s/
Ag/	Bi/	Cl/	Fe_pv/	H1.5/	Ir/	Mn_pv/	N_h/	P/	Pu_s/	Sc_sv/	Tc_pv/	V/
Al/	Bi_d/	Cl_h/	F_h/	H.5/	K_pv/	Mo/	Ni/	Pa/	Rb_pv/	Se/	Te/	V_pv/
Al_h/	Br/	Co/	F_s/	H.75/	Kr/	Mo_pv/	Ni_pv/	Pa_s/	Rb_sv/	S_h/	Th/	V_sv/
Ar/	B_s/	Cr/	Ga/	He/	K_sv/	Mo_sv/	Np/	Pb/	Re/	Si/	Th_s/	W/
As/	C/	Cr_pv/	Ga_d/	Hf/	La/	N/	Np_s/	Pb_d/	Re_pv/	Si_h/	Ti/	W_pv/
Au/	Ca_pv/	C_s/	Ga_h/	Hf_pv/	La_s/	Na/	N_s/	Pd/	Rh/	Sn/	Ti_pv/	Xe/
B/	Ca_sv/	Cs_sv/	Ge/	Hg/	Li/	Na_pv/	O/	Pd_pv/	Rh_pv/	Sn_d/	Ti_sv/	Y_sv/
Ba_sv/	Cd/	Cu/	Ge_d/	H_h/	Li_sv/	Na_sv/	O_h/	P_h/	Ru/	Sr_sv/	Tl/	Zn/
Be/	Ce/	Cu_pv/	Ge_h/	I/	Mg/	Nb_pv/	Os/	Ru_pv/	Ta/	Tl_d/	Zr_sv/	



内容简介

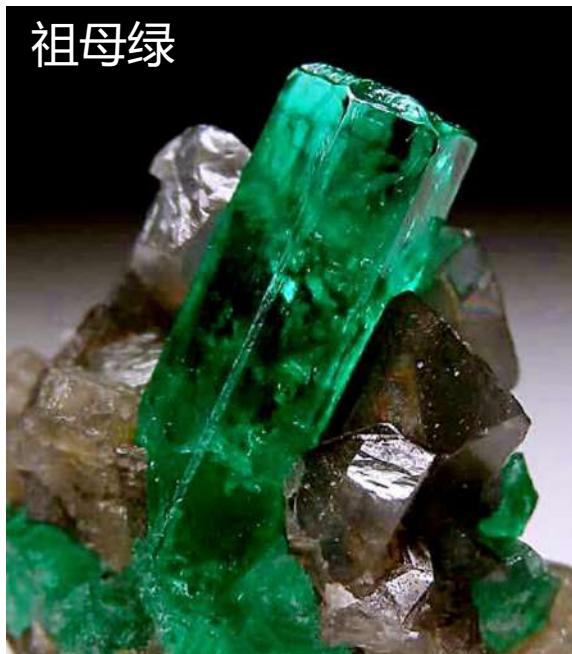
- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ **材料晶体结构基础知识**
- ◆ DFT中的材料力学性质基本理论
- ◆ 密度泛函理论应用实例
- ◆ 上机实践操作



自然界中的晶体结构



祖母绿



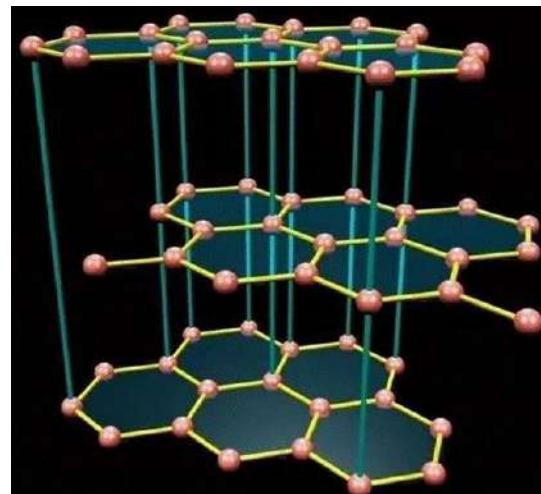
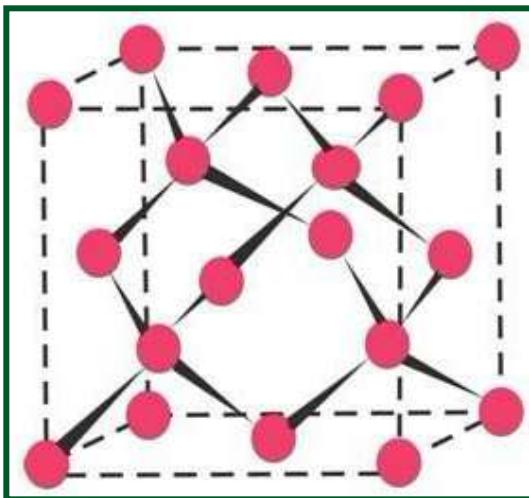
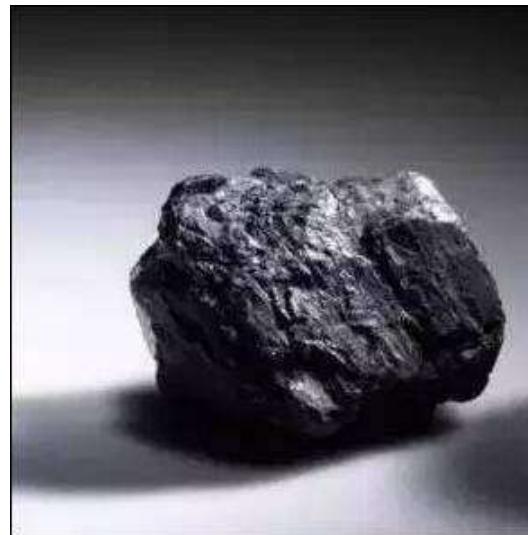
美丽的晶体

重晶石





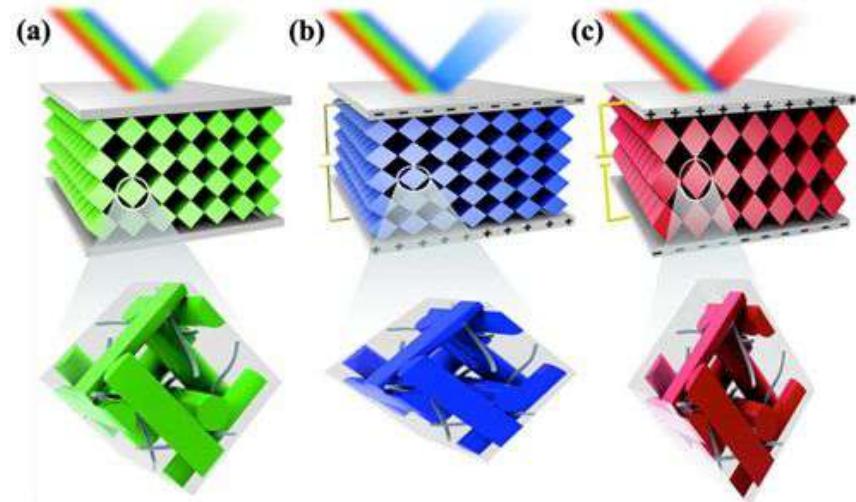
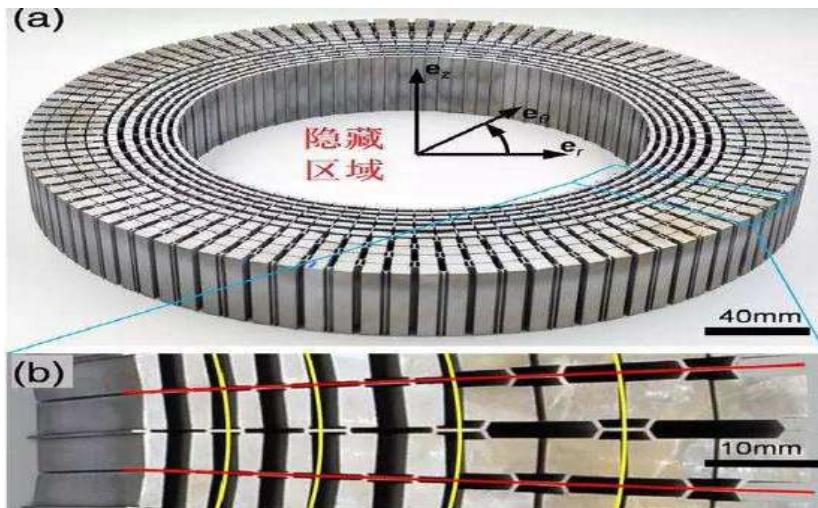
碳C的晶体结构





声子晶体，光子晶体

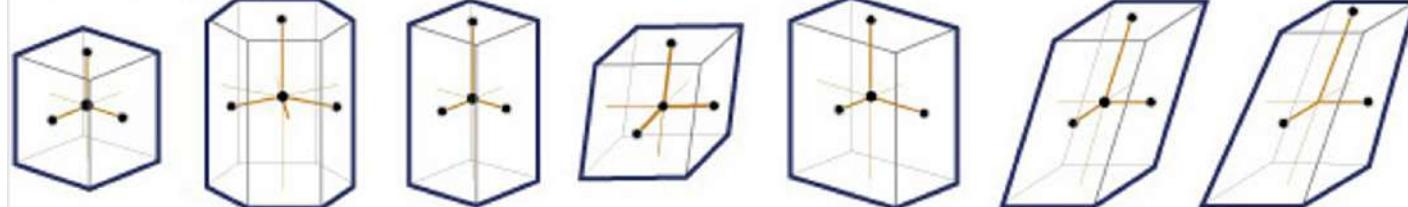
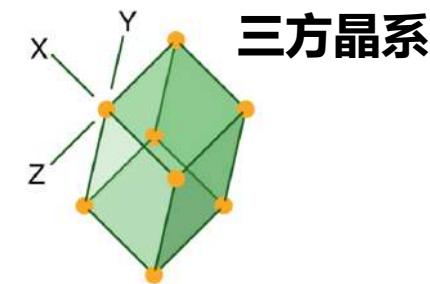
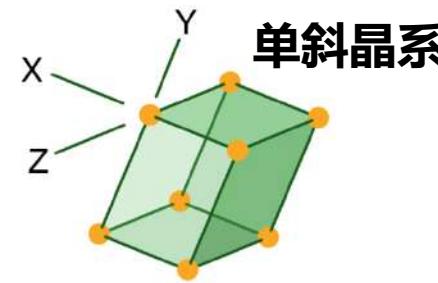
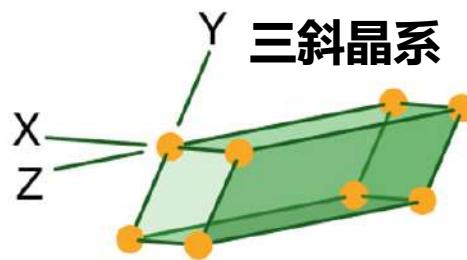
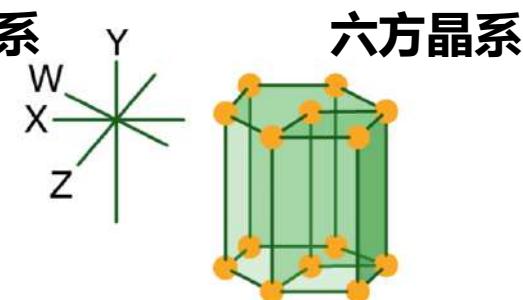
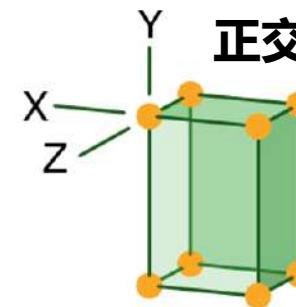
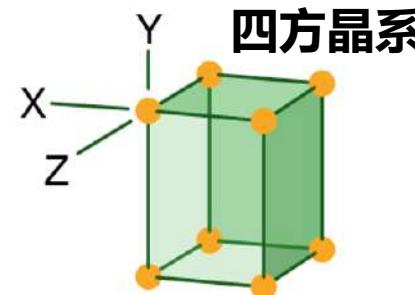
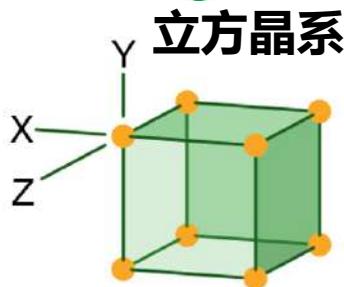
声隐身斗篷 (AM, 2015)



打破了隐身技术的认知局限

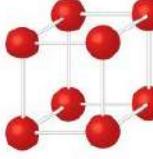
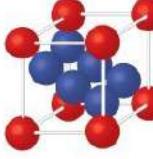
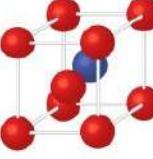
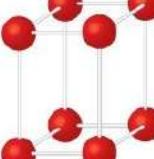
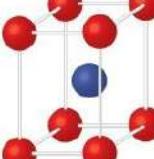
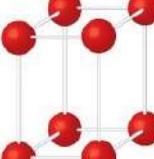
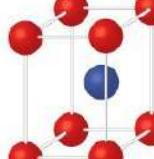
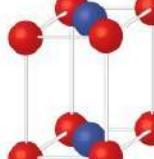
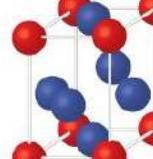


七大晶系



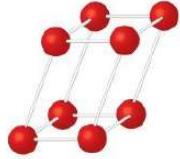
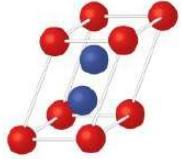
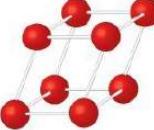
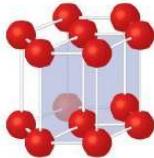
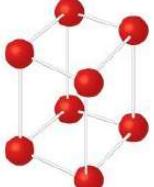


七大晶系

System/Axes/Angles	Unit Cells			
Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple cubic	 Face-centered cubic	 Body-centered cubic	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		 Simple tetragonal	 Body-centered tetragonal	
Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple orthorhombic	 Body-centered orthorhombic	 Base-centered orthorhombic	 Face-centered orthorhombic



七大晶系

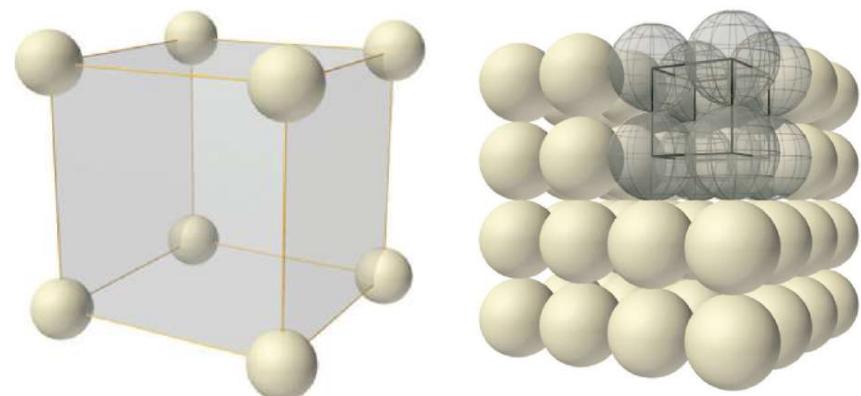
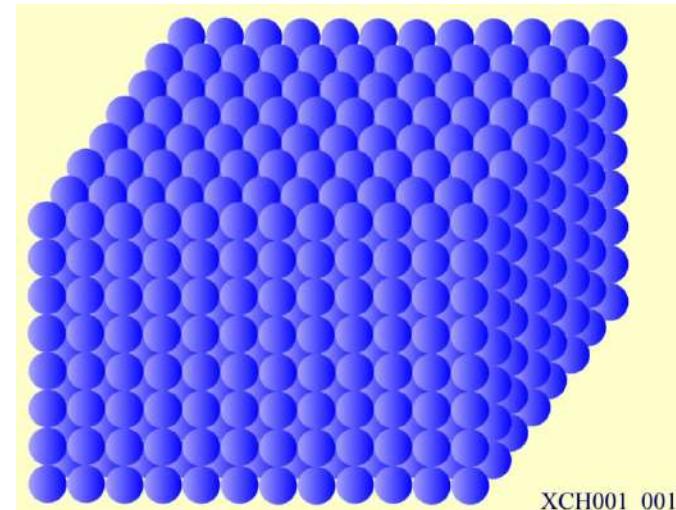
System/Axes/Angles	Unit Cells
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	 Simple monoclinic  Base-centered monoclinic
Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 Triclinic
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	 Hexagonal
Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 Rhombohedral



简单立方晶格 (simple cubic, *sc*)

3个方向周期性

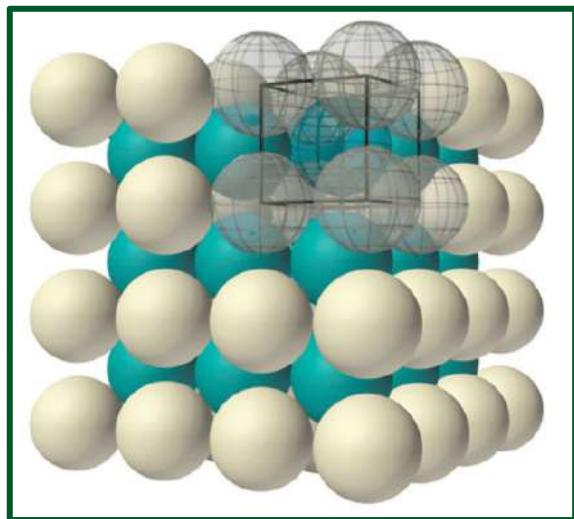
- ✓ 原子球在一个平面内呈现为正方排列
- ✓ 平面的原子层叠加起来得到简单立方格子
- ✓ 用圆点表示原子的位置得到简单立方晶格结构



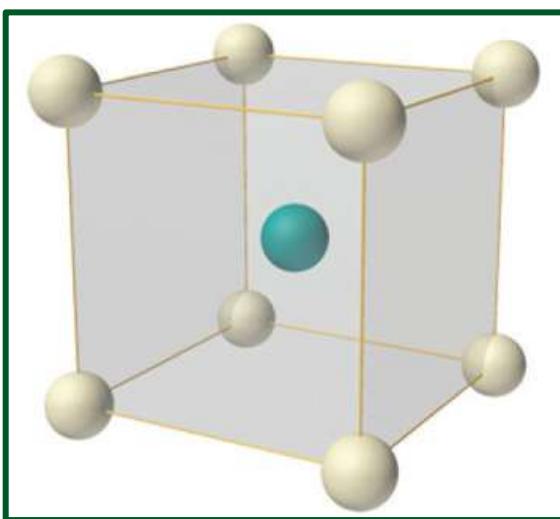
简单立方晶格的典型单元及堆积方式



体心立方晶格 (body-centered cubic, BCC)



原子球排列形式



体心立方晶格的典型单元

体心立方原子球排列方式表示为 AB AB AB

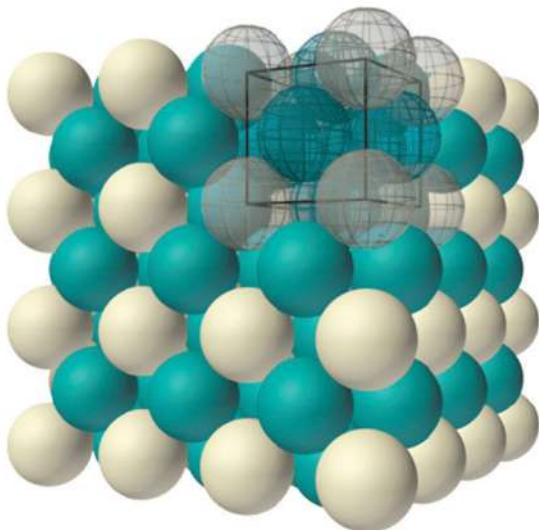
典型晶体：Li、Na、K、Rb、Cs、Fe 等



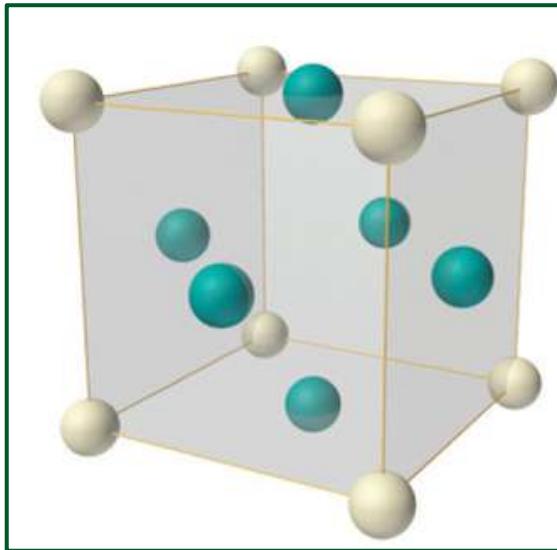


面心立方晶格 (face-centered cubic, FCC)

原子球排列为 : ABC ABC ABC



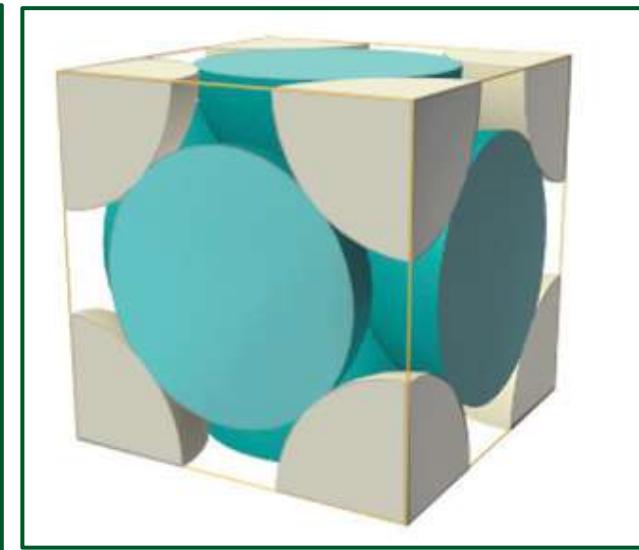
原子球排列形式



面心立方晶格的典型单元

ABC面垂直于立方体的空间对角线。

典型晶体 : Cu、Ag、Au、Ca、Sr、Al等





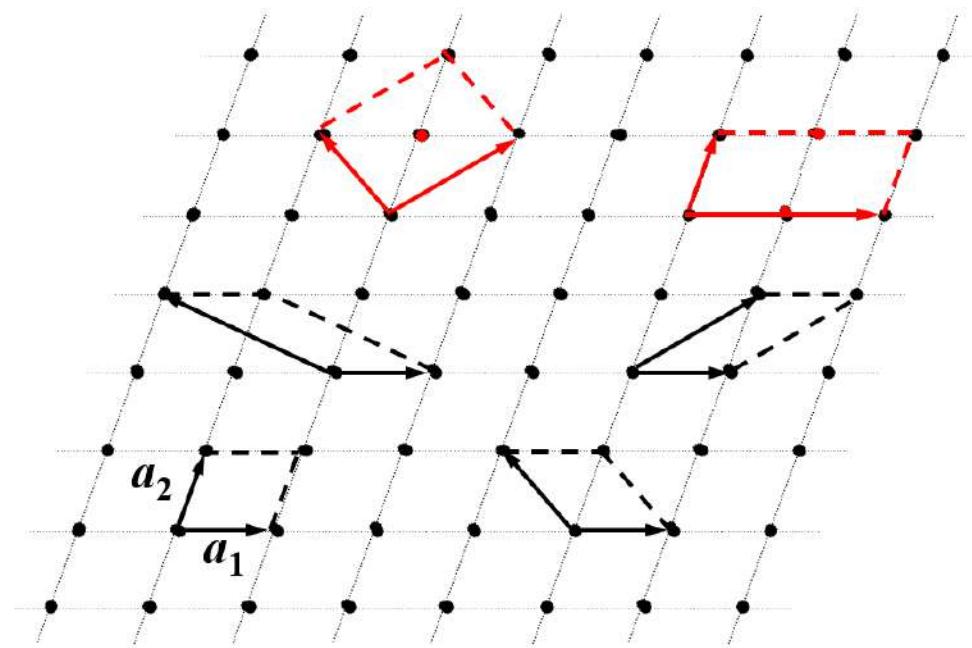
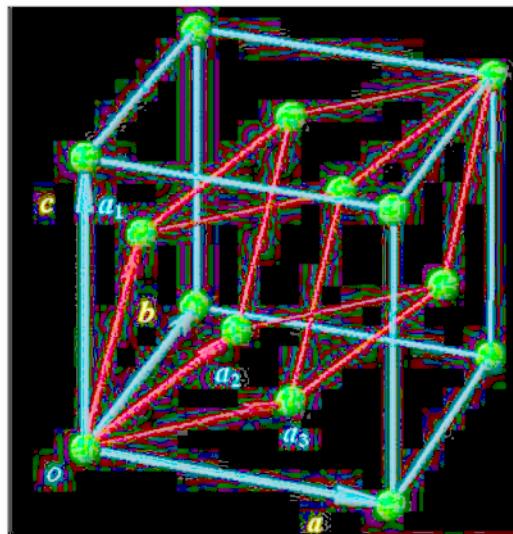
基矢和原胞——描述周期性

晶格的**原胞**：(primitive cell) 晶格中**最小的周期性单元**。

原胞的选取不唯一，但**体积相等**。

基矢：原胞的边矢量，一般用 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 表示。

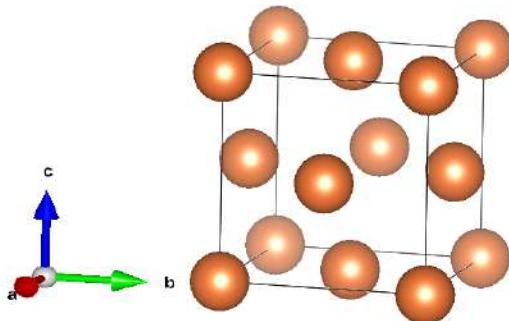
面心立方原胞与晶胞





面心立方金属

Conventional cell



Conventional lattice

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

Pd (*Fm-3m*)

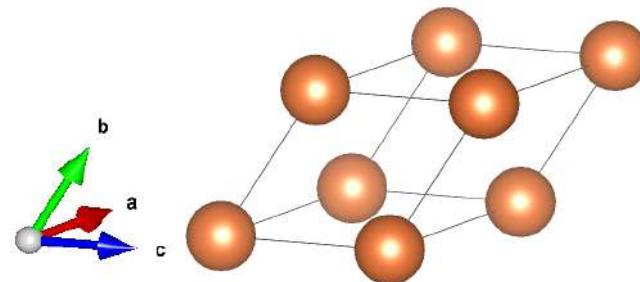
3.86

1.00 0.00 0.00

0.00 1.00 0.00

0.00 0.00 1.00

Primitive cell



Primitive lattice

$$\mathbf{a}_1 = (0, a/2, a/2)$$

$$\mathbf{a}_2 = (a/2, 0, a/2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (a/2, a/2, 0)$$

Pd (*Fm-3m*)

3.86

0.00 0.50 0.50

0.50 0.00 0.50

0.50 0.50 0.00

原子位置坐标?



布洛赫定理

对于周期性势场，即 $V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r})$

其中 \vec{R}_n 取布拉维格子的所有格矢，单电子薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$$

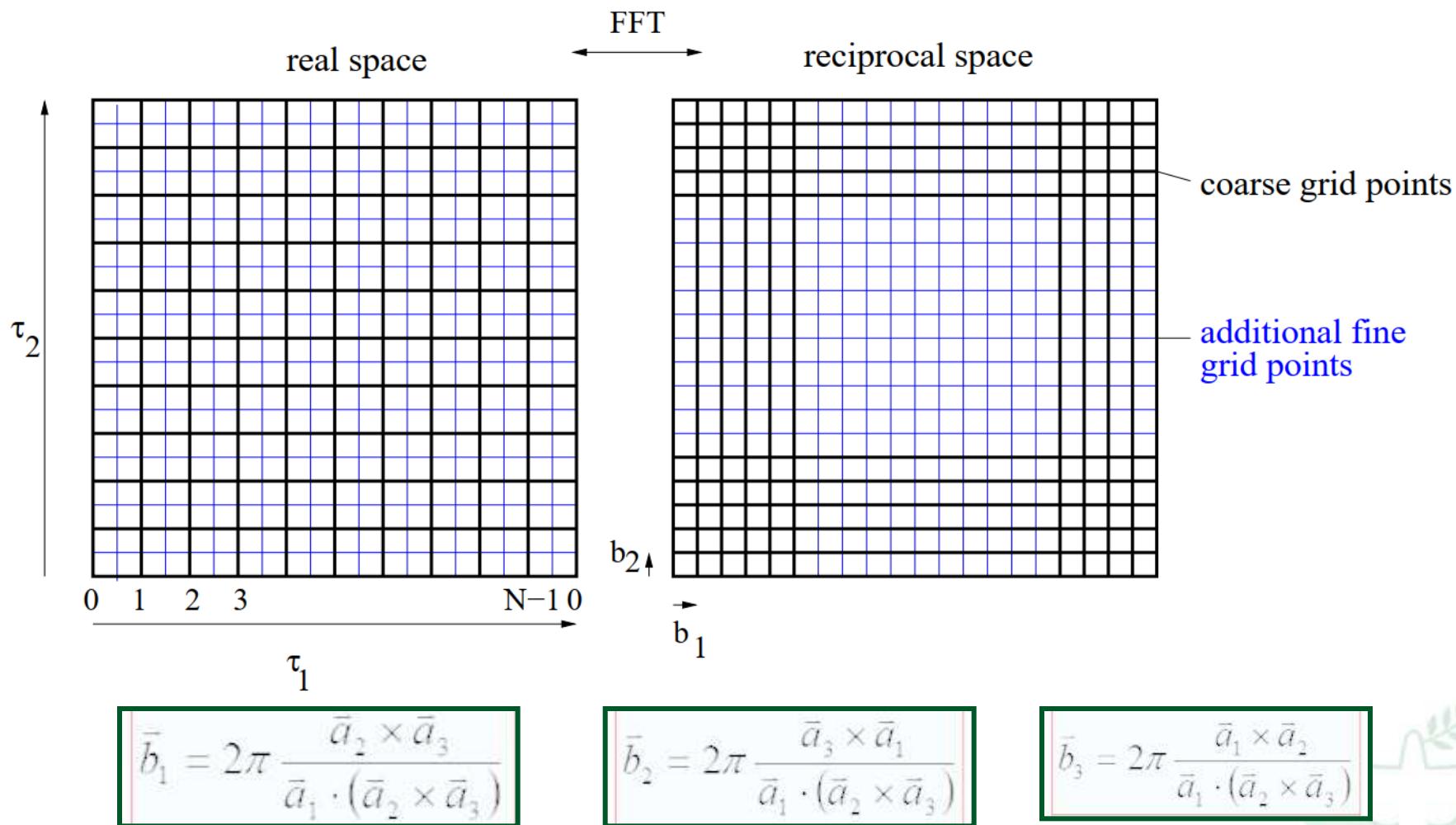
的本征函数是按布拉维格子周期性调幅的平面波，即 $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \times \vec{r}} u(\vec{r})$

且 $u(\vec{r} + \vec{R}_n) = u(\vec{r})$ ，对 \vec{R}_n 取布拉维格子的所有格矢成立。

布洛赫定理亦可表述为对上述薛定谔方程的每一本征解，存在一波矢 \vec{R}_n ，使得 $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \times \vec{R}_n} \psi(\vec{r})$ 对属于布拉维格子的所有格矢 \vec{k} 成立。



实空间 vs 倒空间



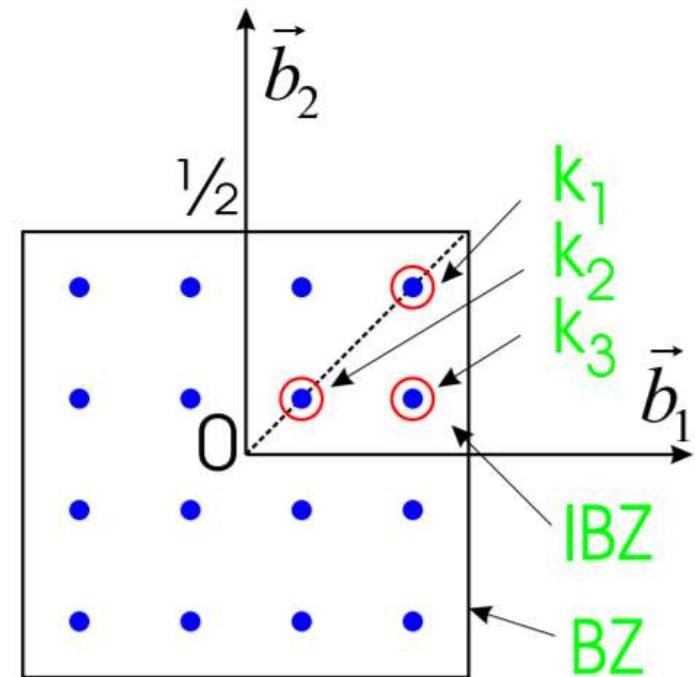
晶体的显微图像是真实晶体结构在坐标空间的映像。
晶体的衍射图像则是晶体倒易点阵的映像。



K点取样

Example:

- quadratic 2-dimensional lattice
- $q_1 = q_2 = 4 \Rightarrow 16$ k-points
- only 3 inequivalent k-points (\Rightarrow IBZ)
 - $4 \times \mathbf{k}_1 = (\frac{1}{8}, \frac{1}{8}) \Rightarrow \omega_1 = \frac{1}{4}$
 - $4 \times \mathbf{k}_2 = (\frac{3}{8}, \frac{3}{8}) \Rightarrow \omega_2 = \frac{1}{4}$
 - $8 \times \mathbf{k}_3 = (\frac{3}{8}, \frac{1}{8}) \Rightarrow \omega_3 = \frac{1}{2}$



$$\frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \Rightarrow \frac{1}{4}F(\mathbf{k}_1) + \frac{1}{4}F(\mathbf{k}_2) + \frac{1}{2}F(\mathbf{k}_3)$$

density of mesh \Leftrightarrow more Fourier-components \Rightarrow higher accuracy



KPOINTS 收敛性测试

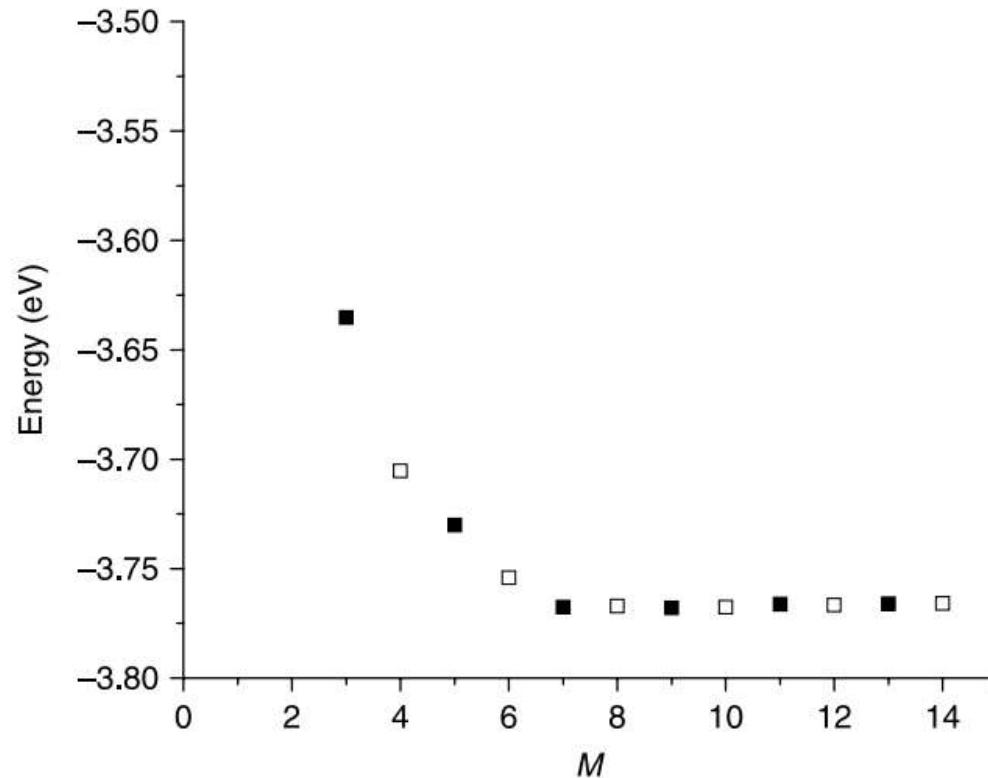


Figure 3.2 Total energies (per atom) for bulk Cu calculated as described in Table 3.2 as a function of M for calculations using $M \times M \times M$ k points. Results with even (odd) M are shown with unfilled (filled) symbols.



内容简介

- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ 材料晶体结构基础知识
- ◆ DFT中的材料力学性质计算基本理论
- ◆ 密度泛函理论应用实例
- ◆ 上机实践操作





总能 E_{tot} 表达式

$E = E(u, \varepsilon, \eta)$ as a function of arguments u_m , ε_α and η_j .

总能:

$$E = E_0 + A_m u_m + A_\alpha \mathcal{E}_\alpha + A_j \eta_j + \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \mathcal{E}_\alpha \mathcal{E}_\beta$$

$$+ \frac{1}{2} B_{jk} \eta_j \eta_k + B_{m\alpha} u_m \mathcal{E}_\alpha + B_{mj} u_m \eta_j + B_{\alpha j} \mathcal{E}_\alpha \eta_j$$

+ terms of third and higher order.





总能求力常数矩阵、介电、波恩有效电荷、弹性、压电常数

- 原子偏离平衡位置的位移 u_m
- Voigt 标记的均匀应力 η_j , $j = \{1..6\}$
- 均匀电场 ε_α , $\alpha = \{\text{x,y,z}\}$ 是笛卡尔方向

$$K_{mn} = \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \right|_{\varepsilon, \eta},$$

the frozen-ion dielectric susceptibility

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_{u, \eta},$$

and the frozen-ion elastic tensor

$$\bar{C}_{jk} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{u, \varepsilon}$$

$$Z_{ma} = - \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \varepsilon_\alpha} \right|_\eta,$$

the force-response internal-strain tensor

$$\Lambda_{mj} = - \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \eta_j} \right|_\varepsilon,$$

and the frozen-ion piezoelectric tensor

$$\bar{e}_{\alpha j} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \right|_u.$$



通过总能求弹性常数

应力下弹性能的表达式：

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j$$

V 未变形晶胞的体积 , ΔE 为在应变矢量下 $\boldsymbol{e} = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$, 能量的增量 , C 是弹性常数矩阵。在应变下 , 晶体的原胞矢量 \boldsymbol{a}_i ($i = 1 \dots 3$) 平移为新矢量

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}'_1 \\ \boldsymbol{a}'_2 \\ \boldsymbol{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{a}_2 \\ \boldsymbol{a}_3 \end{pmatrix} \cdot (\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\varepsilon})$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ 应变张量 , 它与应变矢量 \boldsymbol{e} 之间的关系:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix}$$





计算模拟中加应变的方式

通过下列等式将晶体的无应变晶格矢量 (a, b, c) 转换为应变矢量

(a', b', c') :

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \bullet (I + \varepsilon)$$

I is the identity matrix,
 ε is the strain matrix.

因此，对于正交晶系的晶体结构，通过下列等式沿 a 方向直接施加单轴应变 ε ：

$$\begin{pmatrix} a+a\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

根据下列等式，在 ab 平面上施加剪切应变 ε ：

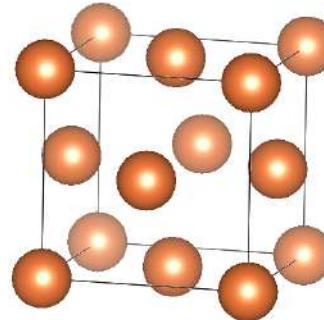
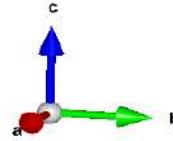
$$\begin{pmatrix} a & a\varepsilon/2 & 0 \\ b\varepsilon/2 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \bullet \begin{pmatrix} 1 & \varepsilon/2 & 0 \\ \varepsilon/2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$





面心立方金属

Conventional cell



Conventional lattice

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$$

$$\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$$

Pd (*Fm-3m*)

3.86

1.00 0.00 0.00

0.00 1.00 0.00

0.00 0.00 1.00

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon})$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix}$$





通过总能求弹性—以四方相为例

Mode 1: $\varepsilon = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2$$

Mode 2: $\varepsilon = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2$$

Mode 3: $\varepsilon = (0, 0, \delta, 0, 0, 0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2$$

Mode 4: $\varepsilon = (0, 0, 0, 0, 0, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{66} \delta^2$$

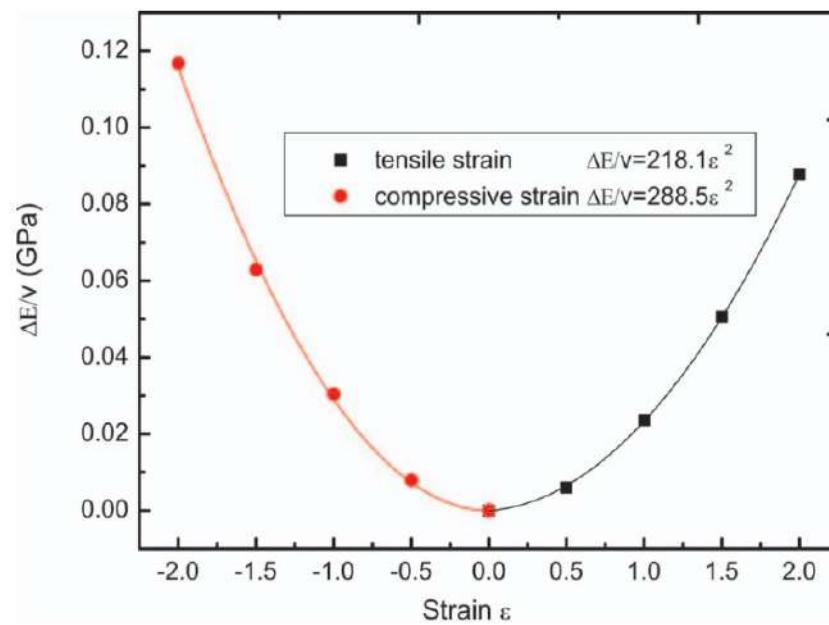
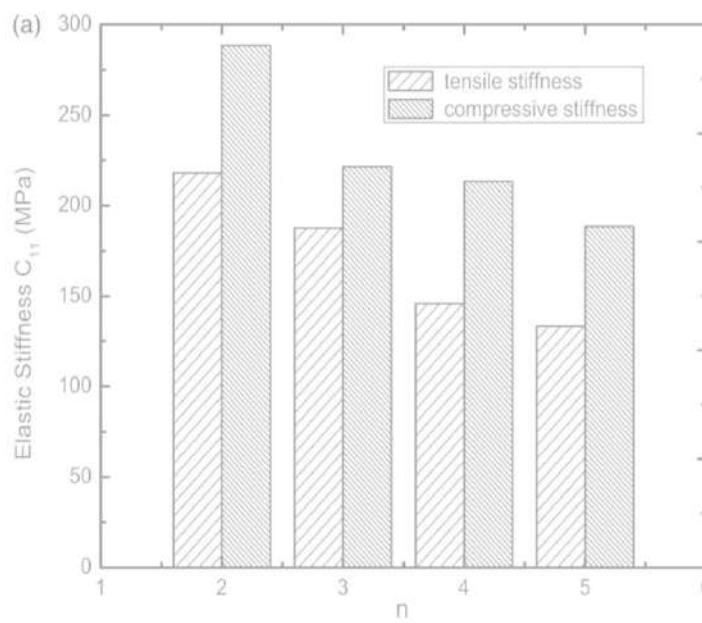




通过总能求弹性常数-以四方相BaTiO₃为例

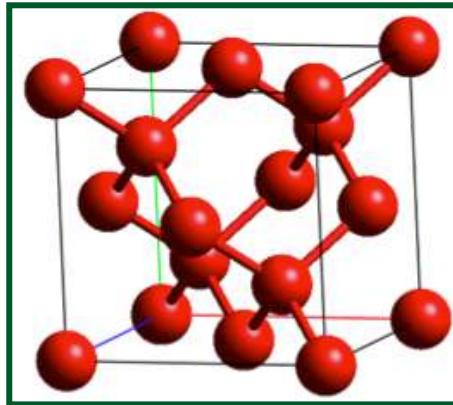
Elastic stiffnesses for BaTiO₃ bulk material

Elastic Stiffness (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{66}
This paper	194	125	154	130
Experiment ^a	211	107	160	127
<i>ab initio</i> ^b	282 ~ 352	107 ~ 135	/	/

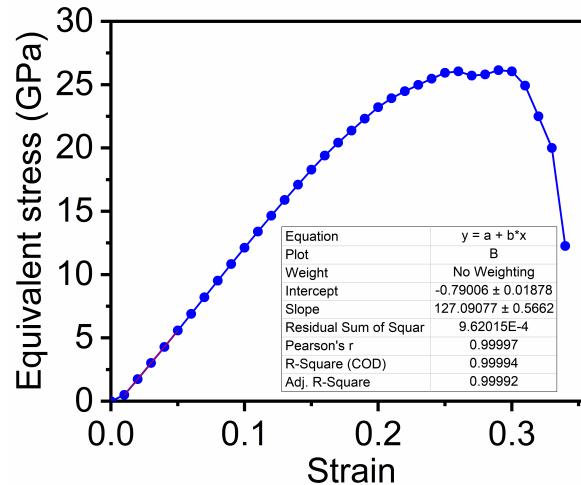




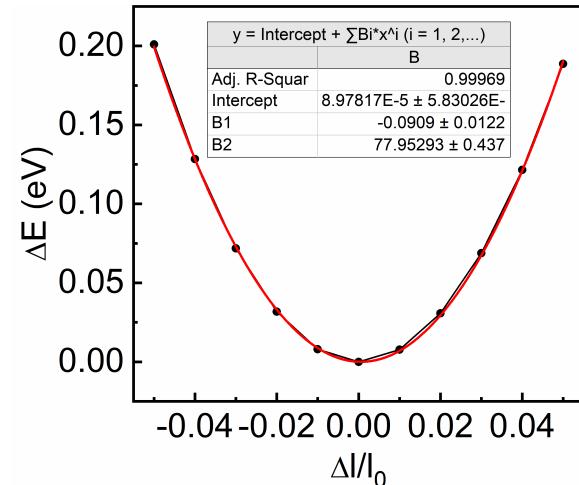
手动加应变两种方法计算弹性常数



应力-应变关系

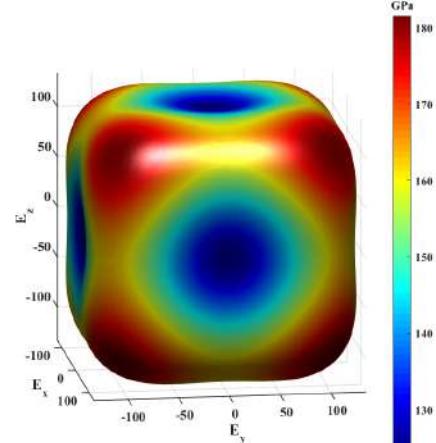


能量-应变关系



单位GPa

弹性常数	实验值	计算值	误差
C_{11}	167.4	161.7	3.4%
C_{12}	65.2	64.6	0.9%
C_{44}	79.6	76.4	4.0%





内容简介

- ◆ 背景介绍
- ◆ 密度泛函理论介绍
- ◆ 材料晶体结构基础知识
- ◆ DFT中的材料力学性质基本理论
- ◆ **密度泛函理论应用实例**
- ◆ 上机实践操作





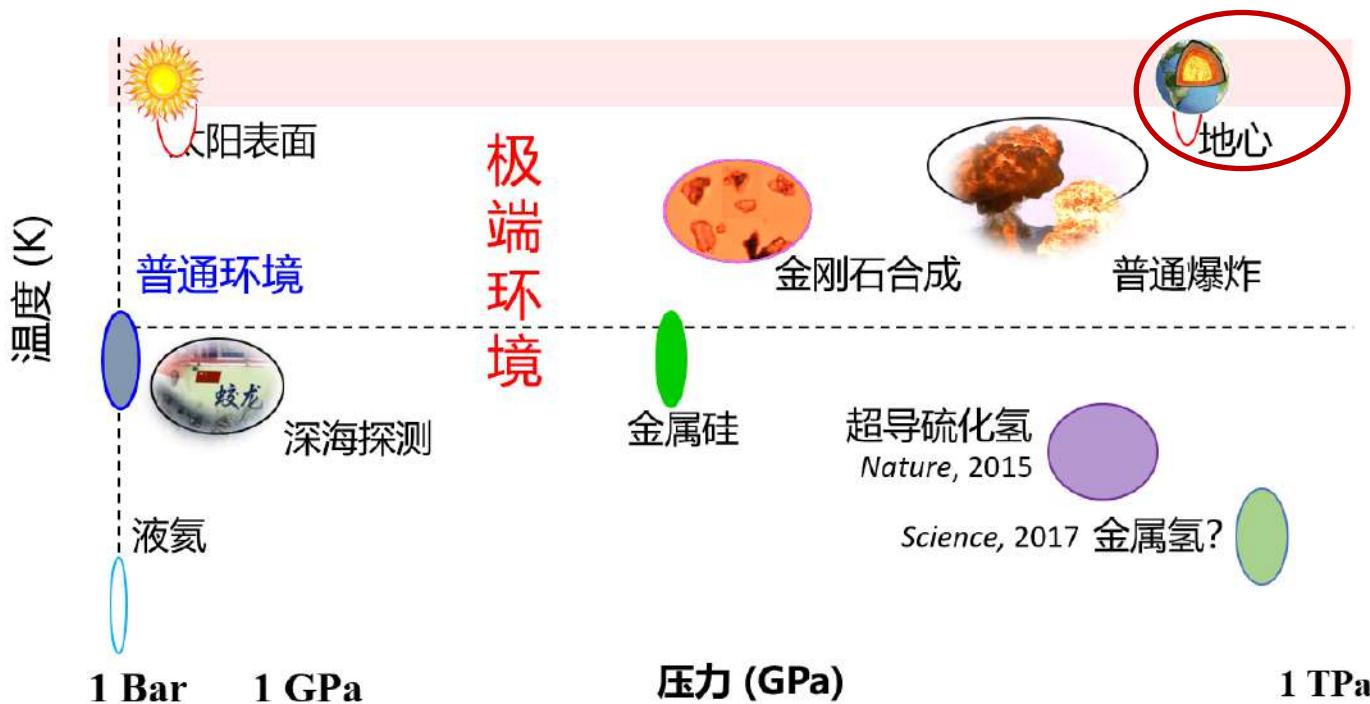
密度泛函理论应用实例

- ◆ 极端环境块体材料力学性质
- ◆ 低维材料力学性质
- ◆ DFT与其他多尺度计算方法的联系





极端环境——声速测弹性常数



立方晶体弹性常数与声速表达式：

$$v_{L[100]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

$$v_{T[100]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

$$v_{L[110]} = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$$



地核-地幔边界之谜—Post-perovskites

GEOPHYSICS

A New Paradigm for Earth's Core-Mantle Boundary

Edward J. Garnero

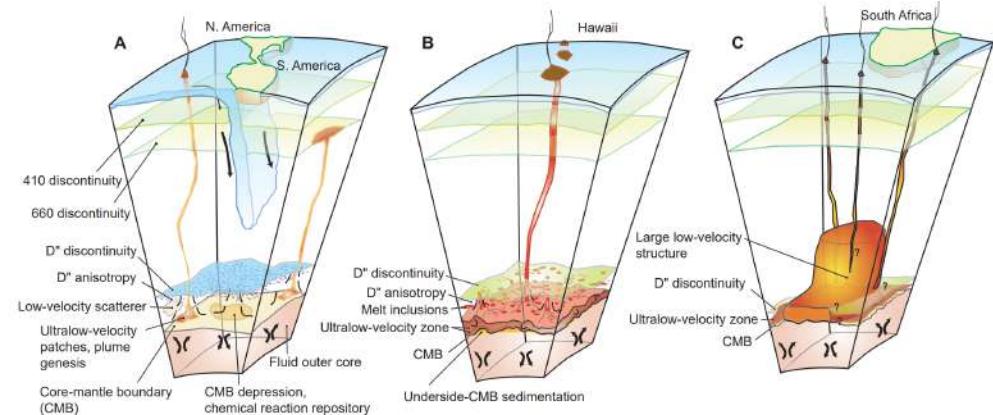
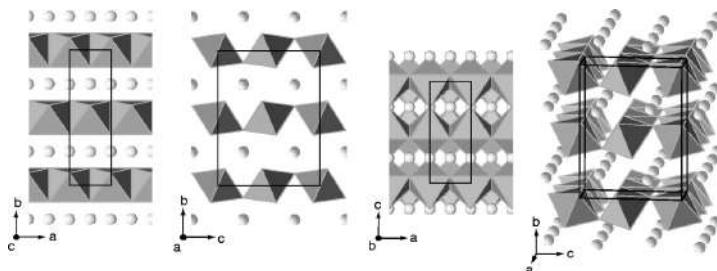


Table 3 Elastic constants of perovskite and post-perovskite at 120 GPa

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	K	G
Perovskite*	907	1,157	1,104	513	406	431	364	271	333	648.0	310.9
Post-perovskite†	1,252	929	1,233	414	325	478	277	266	408	647.2	327.5

Table 1 Structures of post-perovskite and perovskite at 120 GPa

Post-perovskite*			Perovskite†				
Mg	0	0.2532	1/4	Mg	0.5246	0.5768	1/4
Si	0	0	0	Si	1/4	0	1/4
O1	0	0.9276	1/4	O1	0.1164	0.4669	1/4
O2	0	0.6356	0.4413	O2	0.1829	0.1926	0.5575

Table 2 Vinet equations of state of perovskite and post-perovskite

Parameters	Post-perovskite		Perovskite		Exp.*
	LDA	GGA	LDA	GGA	
V_0 (Å ³)	162.86	167.64	163.35	167.42	162.3
K_p (GPa)	231.93	199.96	259.82	230.05	259.5
K_0	4.430	4.541	4.060	4.142	3.69

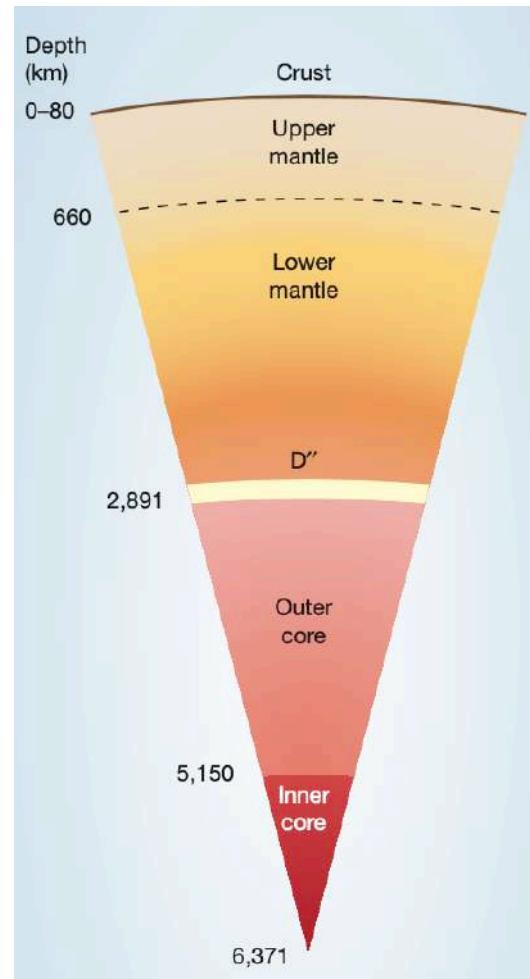
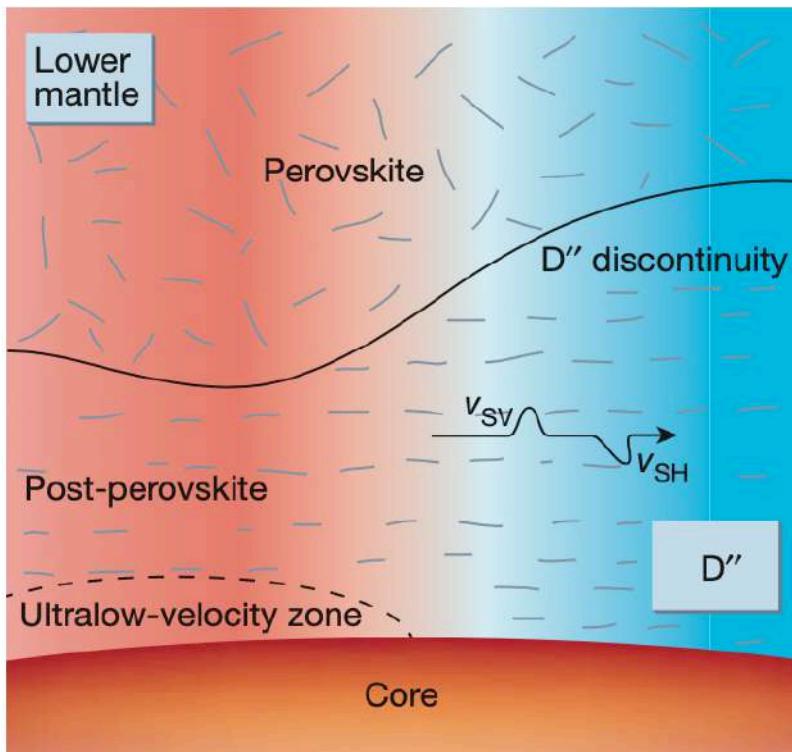


高压下的结构相变——Post-perovskites

Deeper understanding

Thomas S. Duffy

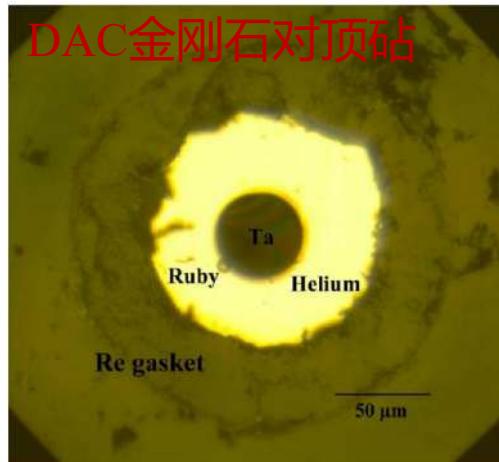
The boundary between the core and mantle is one of the most enigmatic regions of Earth's interior. Analyses of a newly discovered crystalline phase should yield a fuller understanding of this region.



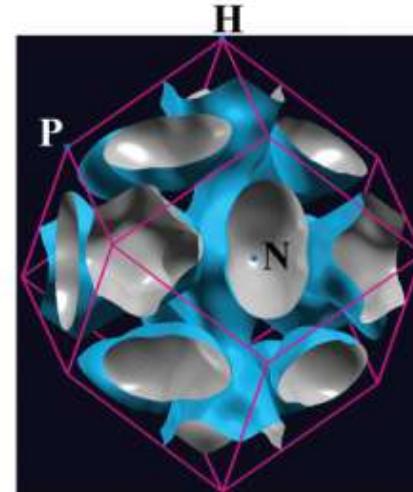
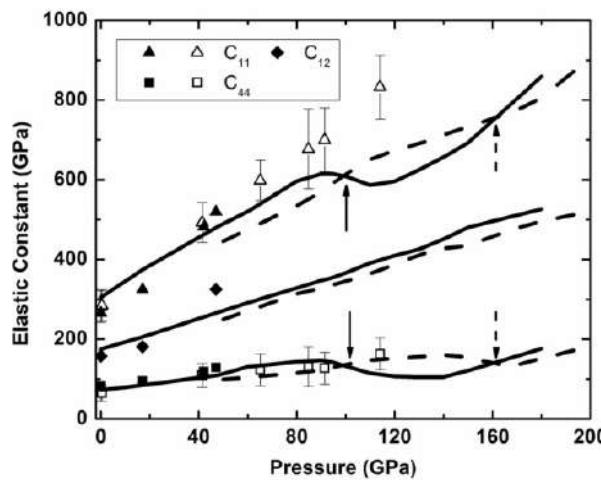


极端环境（高压钽Ta）-弹性常数

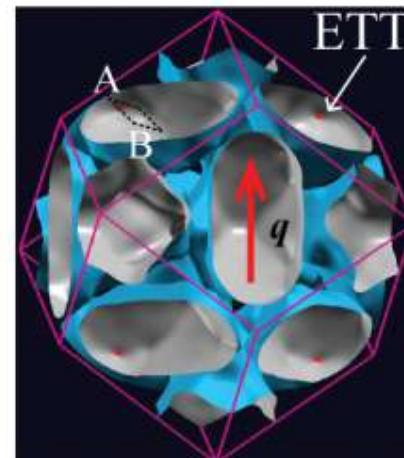
金属钽Ta在高压下的弹性常数 (C_{ij}) 软化



实线为第一性原理计算值



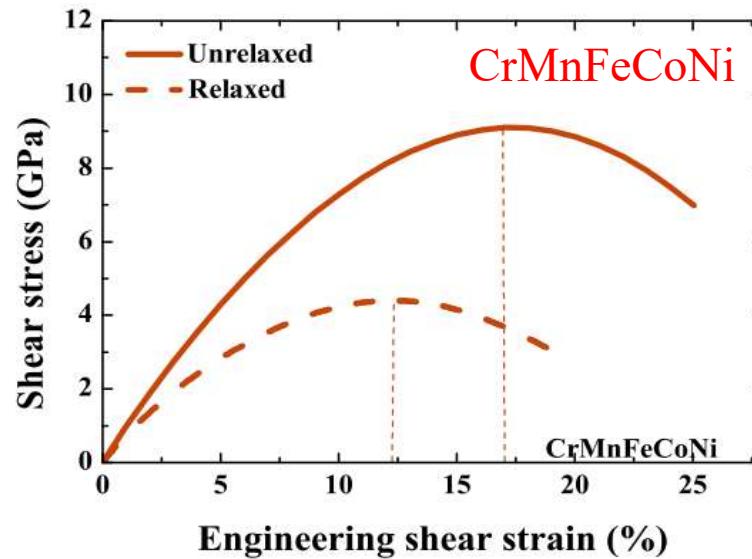
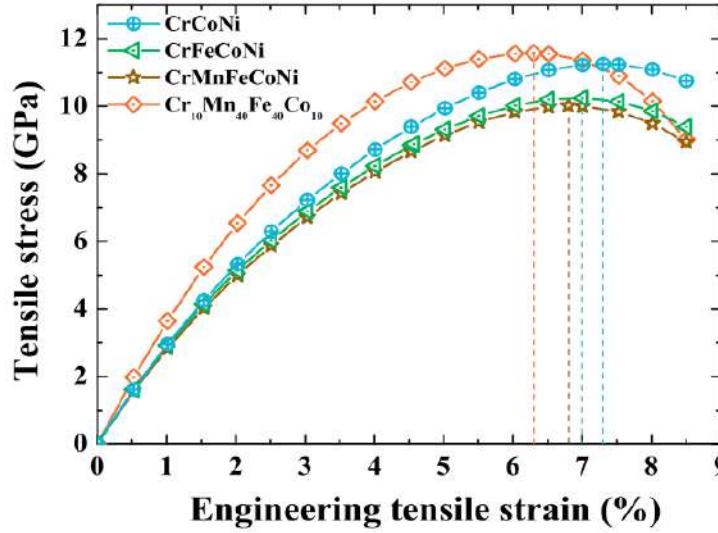
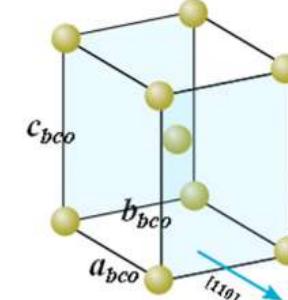
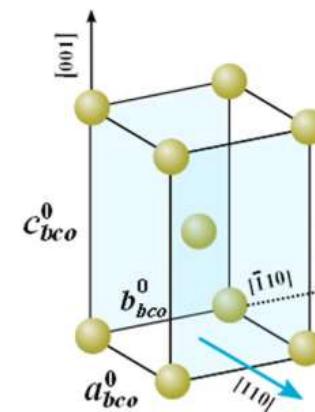
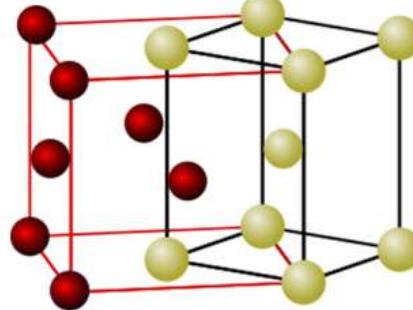
0 GPa



110 GPa



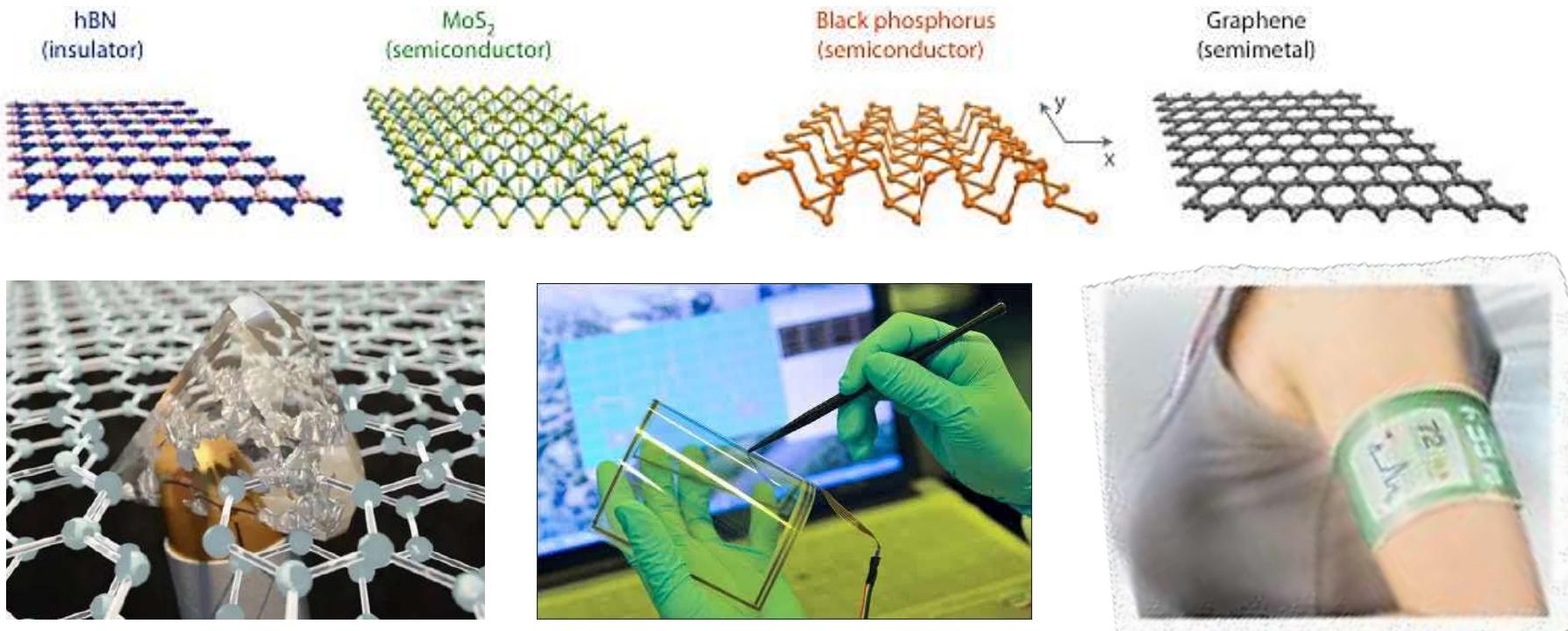
块体高熵合金-应力-应变曲线





二维层状材料力学性质研究现状

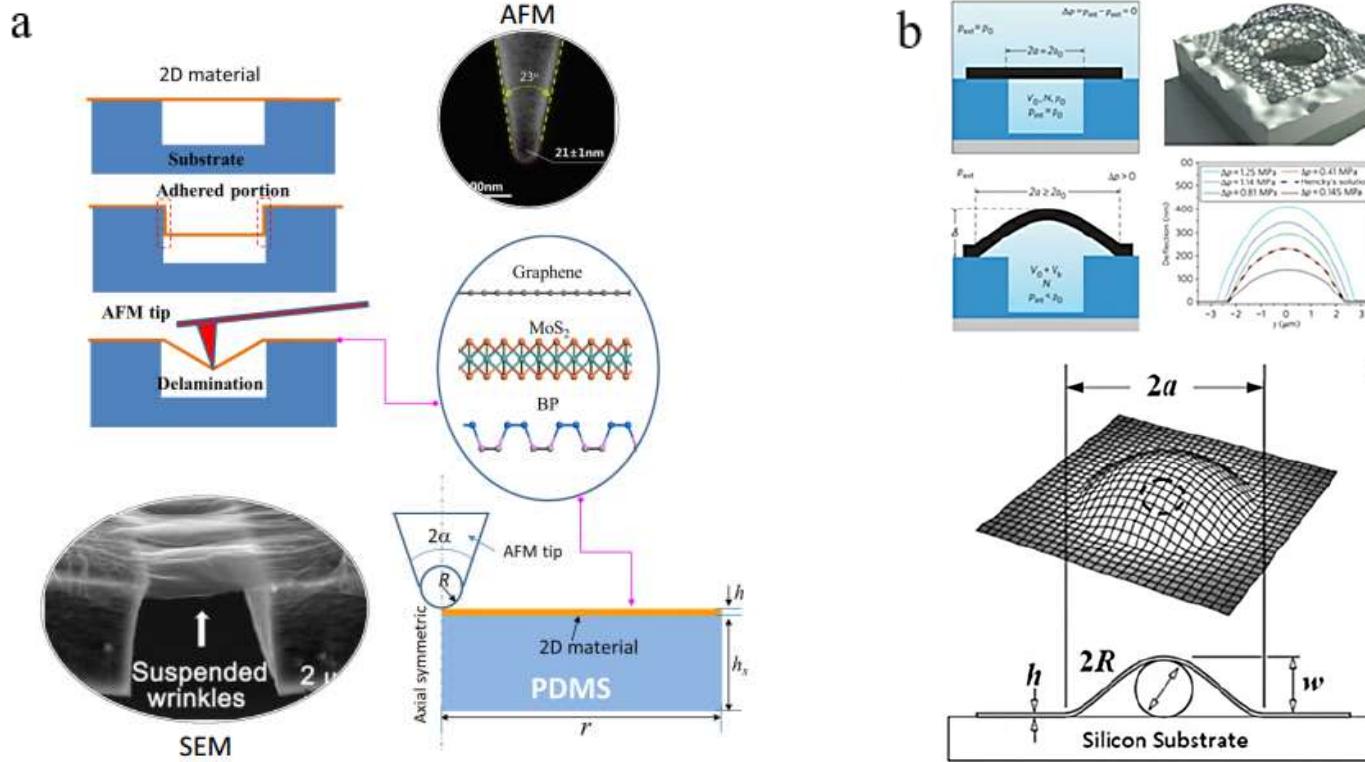
- 高模量、高强度
- 轻薄、柔韧、弯曲刚度低





二维层状材料力学性质研究现状

- **重要的实际问题**：柔韧性、结构稳定性以及在外部载荷作用下的力学响应
- **目前的研究方法**：悬空压痕法、鼓泡实验法、第一性原理计算等

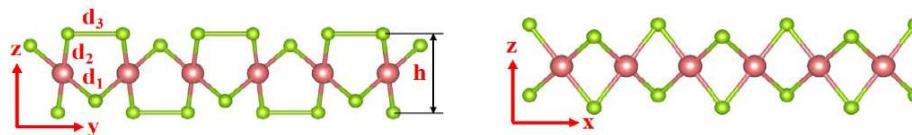




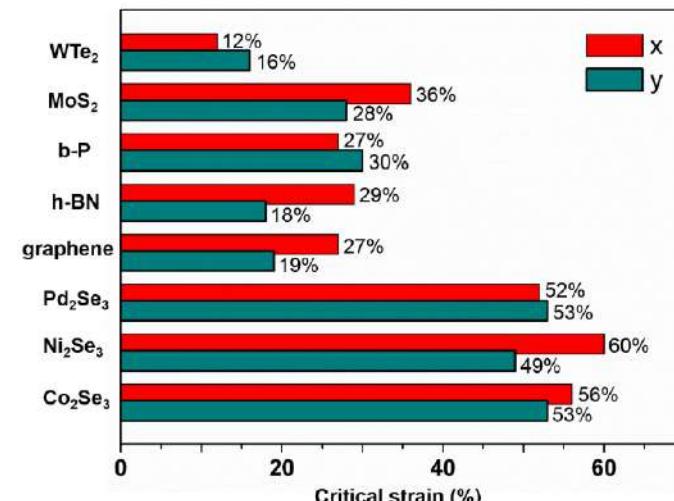
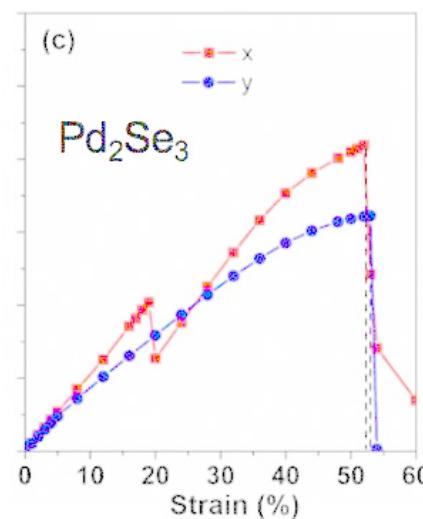
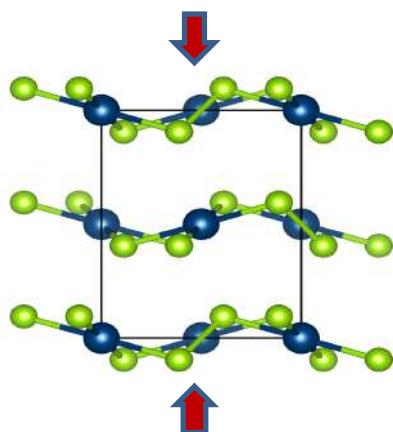
二维M₂Se₃-应力-应变曲线

➤ 新的单层结构具有优异的抗拉性能，**拉伸破坏应变**是常见二维材料的**2倍以上**。

单层 Pd₂Se₃



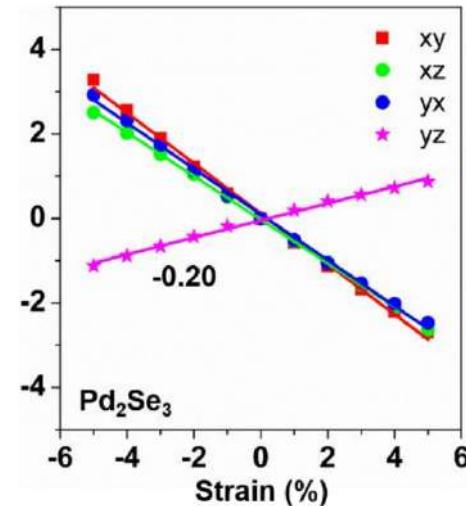
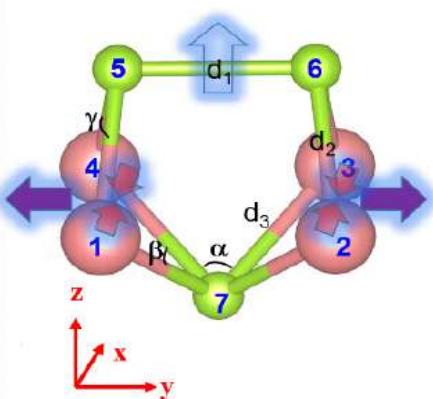
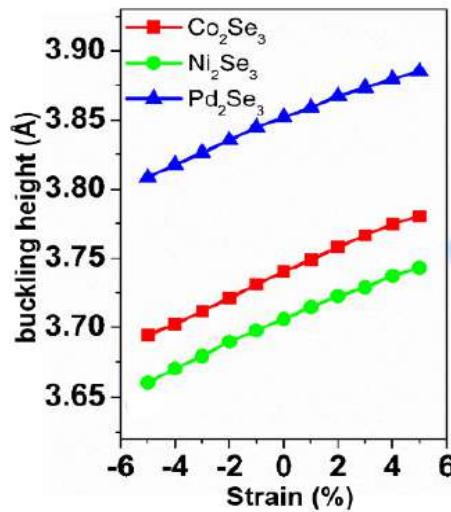
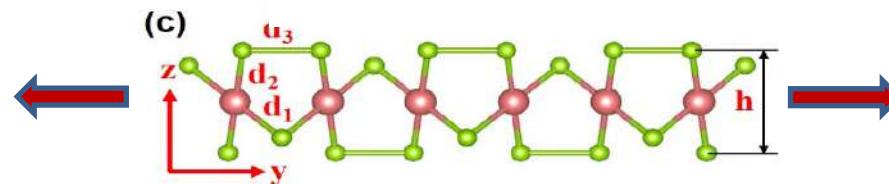
2D	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{66}
Pd ₂ Se ₃	53.7	29.1	49.2	28.2





二维材料M₂Se₃—负泊松比

- 大的面外负泊松比 (~ -0.2)
- 源自独特的铰链结构

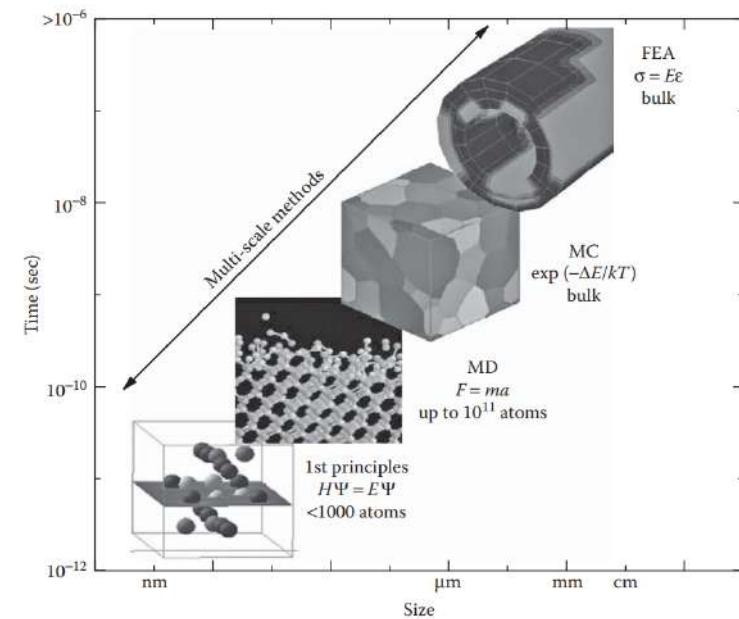
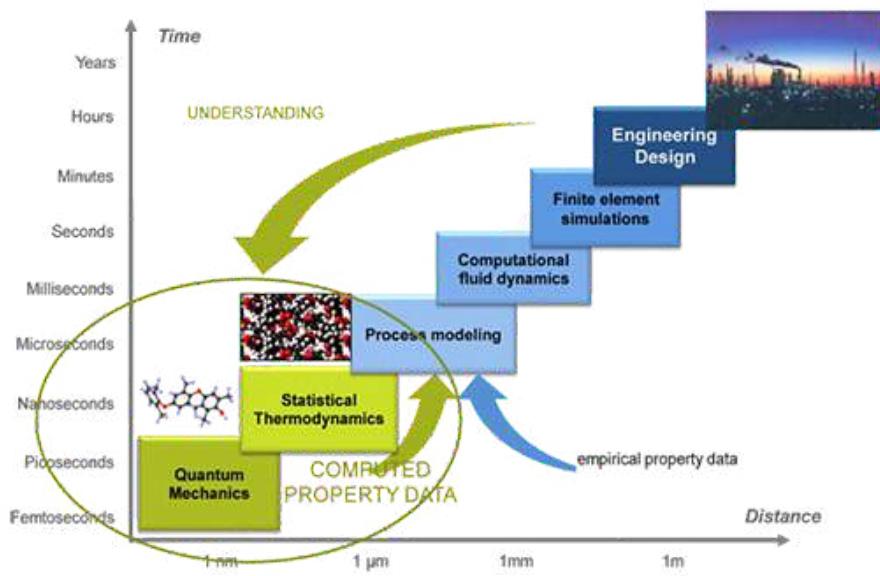




先进材料常用原子尺度设计方法

- DFT计算为其他尺度的模拟计算提供必要的材料参数和模型中的系数

材料模拟的时间和空间尺度

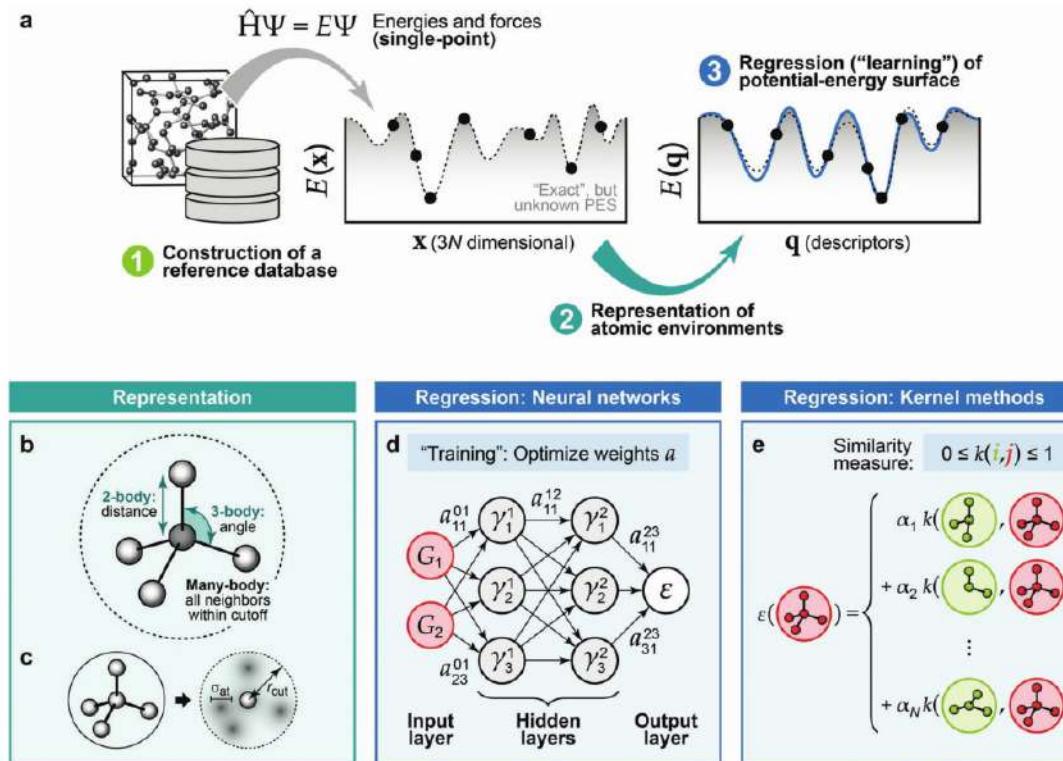


DFT与其他多尺度计算方法的联系 (MD)

➤ 基于DFT和机器学习(ML)创建原子力场策略：

- ✓ 基于DFT建立原子结构与原子间势的数据集
- ✓ 用“机器可读”的形式比如fingerprints表示原子结构信息
- ✓ 基于ML比如神经网络对数据进行训练，获得原子力场

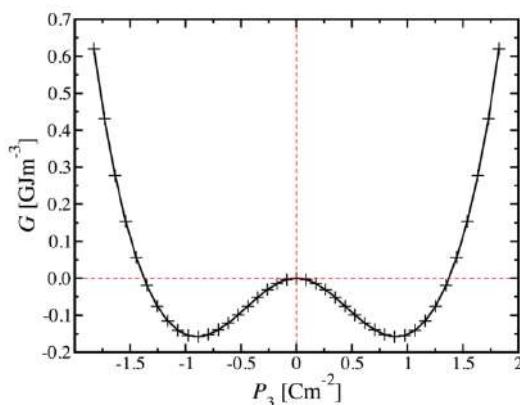
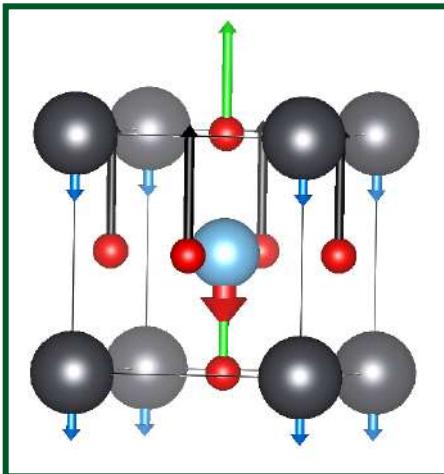
➤ 优势：达到类似的精度水平，但速度要快几个数量级





DFT—结合—相场方法

- 从DFT结果拟合得到的朗道方程的系数用于**相场方法**的进一步模拟演化



PbTiO₃的能量-极化双势阱

吉布斯自由能热力学势：

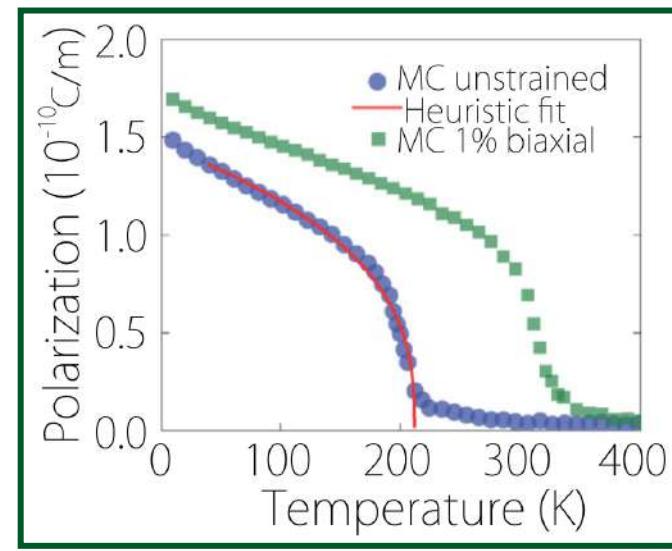
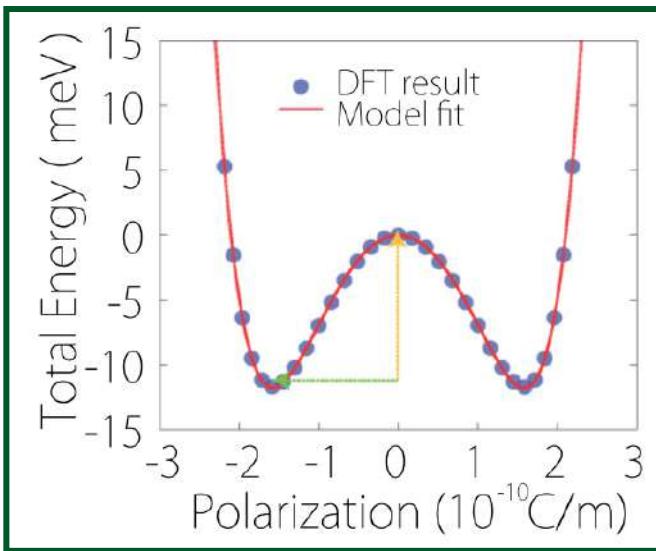
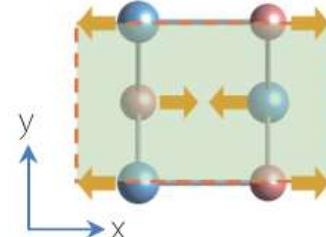
$$\begin{aligned}\Delta G = & \alpha_{ij}(T)P_iP_j + \alpha_{ijkl}P_iP_jP_kP_l \\ & + \alpha_{ijklmn}P_iP_jP_kP_lP_mP_n + \dots \\ & - Q_{ijkl}\sigma_{ij}P_kP_l - \frac{1}{2}s_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} \\ & + \zeta_{ijkl}(\nabla_iP_j \cdot \nabla_kP_l) - \mathcal{E}_iP_i,\end{aligned}$$

Coefficient	Ref. [80] (PbTiO ₃)			
s_{11} [$10^{-12} \times m^3/J$]	8.0			
s_{12} [$10^{-12} \times m^3/J$]	- 2.5			
s_{44} [$10^{-12} \times m^3/J$]	9.0			
Coefficient	MJH	$T = 0$ K	$T = 300$ K	Ref. [85]
Q_{11} [m^4/C^2]	0.0890	0.0592	0.0726	0.0650
Q_{12} [m^4/C^2]	- 0.0260	- 0.0115	- 0.0152	- 0.0120
Q_{44} [m^4/C^2]	0.0675	0.0443	0.0585	



DFT—结合—蒙特卡洛方法

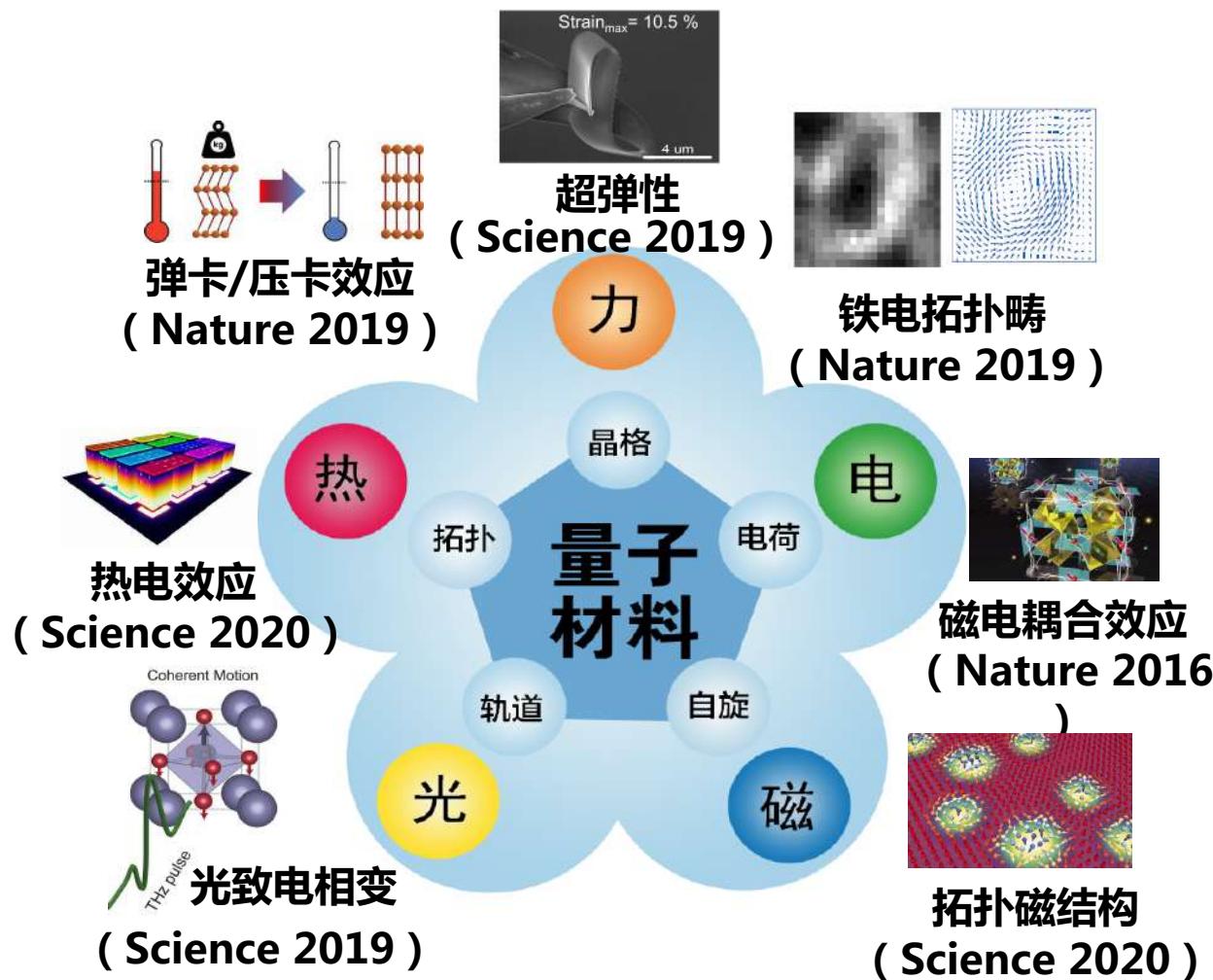
- 从第一性原理结果拟合得到的双势阱
- 拟合朗道模型系数用于蒙特卡洛方法求铁电材料的相变温度





DFT—计算材料的本征性质及外场响应

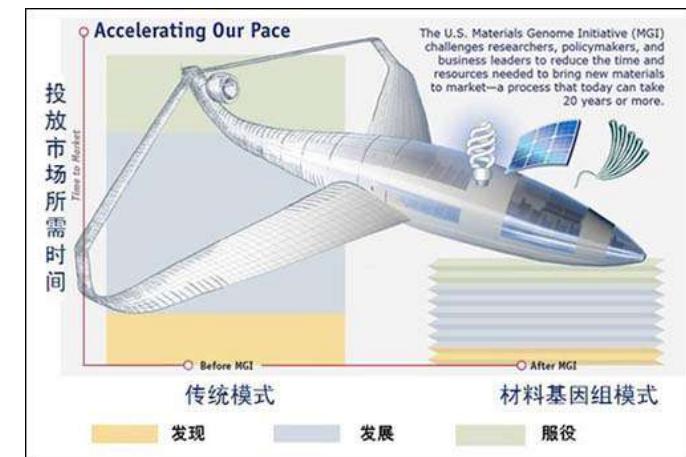
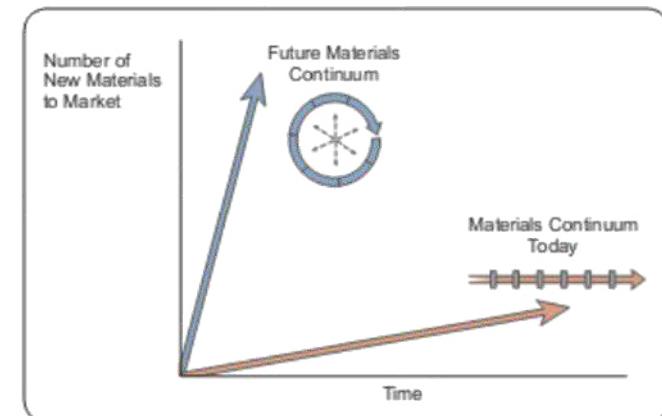
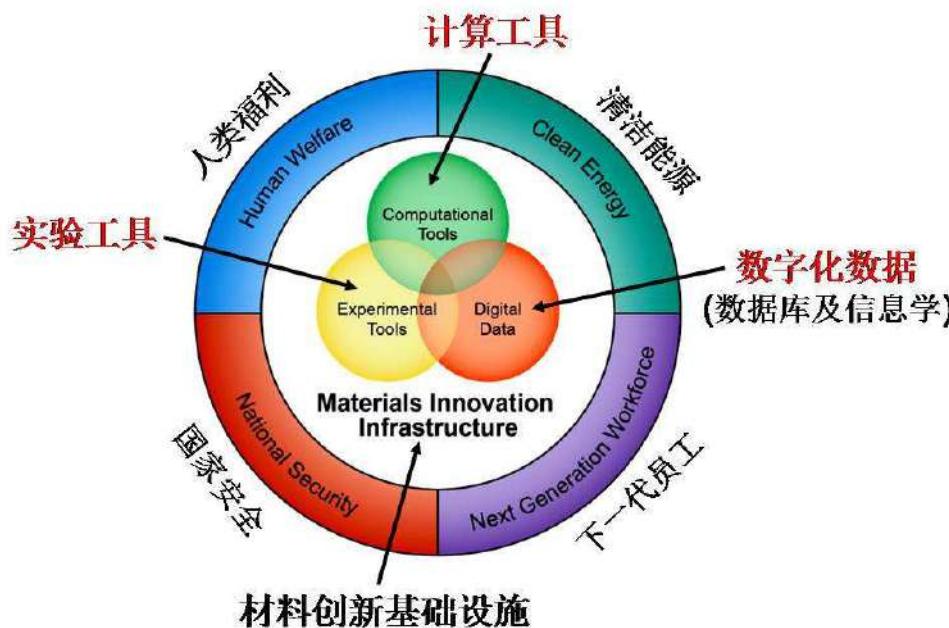
计算力学性质仅是DFT强大功能的一小部分，它还可以计算材料的电、磁、光、热性能及其耦合性能，以及在多物理外场下的响应。





材料基因工程

围绕新材料“**研发周期缩短一半、研发成本降低一半**”的战略目标,融合**高通量计算(理论)/高通量实验(制备和表征)/专用数据库**等关键技术,变革材料发展理念和模式,实现新材料研发由“**经验指导实验**”的传统模式向“**理论预测、实验验证**”的新模式转变,显著 提高新材料的研发效率





基于DFT计算的材料数据库

(1) Materials Project :

<https://www.materialsproject.org>

是一个丰富的电子结构、力学、压电等数据库网站。

(2) 磁结构数据库:

http://webbdcrystal1.ehu.es/magndata/index.php?show_db=1

(3) 声子谱数据库:

<http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

(4) 功函数数据库 :

<http://crystallium.materialsvirtuallab.org/>

(5) 剑桥大学团簇数据库

<http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html?tdsourcetag=spcqqlaiomsg>

(6) 催化数据库

<https://www.catalysis-hub.org/>





DFT 方法的局限

- 不适合大量原子系统的计算。DFT对计算机运算速度要求高，原子数目有限，可计算体系相对较小（数十个到数千个原子）。无序结构，器件性能…
- 计算的是材料的本征性质。大尺度孪晶，畴，位错，复合材料，结构性能…
- 温度场效应。ab initio molecular dynamics, 准谐近似等
- 原子和分子间的范德华力的计算。
- 电子激发态的计算。
-



工业中的多尺度力学方法



感谢各位的聆听！

讲义中的部分内容来自教科书、文献以及网络资源，
引用出处如有遗漏，表示歉意并在此一并致谢。

