

# 单空位体系多尺度模拟<sup>\*</sup>

郑立宝<sup>1)†</sup> 王崇愚<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> 清华大学物理系, 北京 100084)

<sup>2)</sup> 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2005 年 4 月 18 日收到)

基于多尺度协同算法, 实行了统一动力学模拟方案, 研究了单空位体系的位移分布与位移振荡行为、能量随时间起伏以及差分电荷密度与外部环境的影响. 计算结果发现位移分布及其相关行为反映了单空位体系的量子力学效应; 同时, 体系总能、差分电荷密度计算则给出了外部环境的影响, 反映了经典效应与量子效应的耦合.

关键词: 多尺度杂化算法, 统一动力学, 电子态, 原子位移

PACC: 6185, 6120J, 7115M

## 1. 引 言

二十年来, 随着计算机技术的发展, 计算物理在材料设计领域得到了广泛应用, 密度泛函理论 (DFT)<sup>[1, 2]</sup> 和分子动力学<sup>[3]</sup> 应用日益广泛: 采用密度泛函理论可以只需要知道几个基本参数就可以获得物质的电子结构、能级、光学性质等<sup>[4-8]</sup>; 分子动力学方法可以获得许多在实验中无法获得的微观细节, 这种优点使得它在物理、化学、材料科学等领域显得非常有吸引力<sup>[9, 10]</sup>. 同时, 由于实验技术及纳米科学的发展, 人们已经能够制作出纳米尺度的器件, 如量子点、纳米微粒、薄膜、纳米管等. 对大尺度体系计算机模拟碰到了较大的困难, 第一原理方法一般还难以处理超过  $10^3$  个原子的体系问题<sup>[11, 12]</sup>; 而分子动力学方法又无法反映出体系的量子力学特性. 为了解决处理大尺度体系所碰到的困难, 已发展了多种多尺度算法<sup>[13-26]</sup> (包括线性标度算法<sup>[26]</sup>). 有关纳米尺度量子力学与经典力学相关机理的探索也是发展多尺度算法的科学背景之一.

多尺度算法跨越学科内涵丰富, 主要有统计物理中的多网格蒙特卡罗 (multigrid Monte-Carlo) 方法; 离散化分解法 (discretization)、重整化 (renormalization) 多尺度网格方法; 小波法 (wavelet); 均匀化方案; 以及多尺度耦合杂化方法 (multiscale

coupling)<sup>[13-16]</sup>. 多尺度耦合方案近年来发展广泛, 基于尺度间耦合强度, 可将杂化方案分为序列模式 (sequential) 和协同模式 (concurrent)<sup>[17]</sup>. 序列模式为将在小尺度上得到的基本参量逐层次传递于更大尺度上来描述宏观现象的模型. Clementi 等人发表了该模式开创性工作<sup>[18]</sup>; 用量子力学方法计算水分子 ( $H_2O$ )<sub>n</sub> 的电子结构, 基于参数化建立了用于分子动力学模拟的经验势, 进而根据流体力学的基本性质得到水的黏滞性, 在此基础上预测了 Buzzard 海湾的潮汐周期. 基于耦合强度特征, 与序列模式相并行, 协同模式将体系按尺度性质分区, 在不同区域建立不同的模型, 各区域之间通过边界条件相关联<sup>[17]</sup>. 近年来, 在凝聚态体系发展的逐层次<sup>[14, 17, 21]</sup> (MD/FE 双层次耦合) 耦合方法以及跨层次协同耦合算法<sup>[15, 19, 20, 22]</sup> (TB/MD/FE 多层次耦合), 就理论处理的整体性和数值计算的有效性而言, 反映了多尺度计算的重要进展. 1998 年, Rudd 等人<sup>[14]</sup> 建立了粗粒化 (coarse grain) 方法用来无缝耦合分子动力学区域和有限元网格, 通过将分子动力学格点粗化建立有限元节点运动方程. Rudd 等人还进行了多尺度协同算法的尝试<sup>[15]</sup>, 实行了分子动力学和有限元方法的耦合, 在两个区域之间建立一虚拟的边界, 模拟硅中裂纹的动态传播. 同一时期, Abraham 等发展了一种新的协同算法<sup>[22]</sup>, 将整个系统按跨尺度考虑分成有限元、分子动力学、量子力学三个区域, 分别建立各区

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划项目 (课题编号: TG2000067102) 和国家自然科学基金 (批准号: 90306016) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhenglibao@tsinghua.org.cn

域的哈密顿量,用统一动力学方法进行模拟.在 Abraham 等人的基础上, Vroyadjis<sup>[23]</sup>在界面区域引入权重,根据权重的不同对界面区两侧的方法加以耦合.

本文基于 Abraham 等人的协同算法,发展了基于第一原理(FP)和分子动力学(MD)的多尺度耦合算法.采用 FP/MD 耦合方法研究了体材料中空位演化过程.在靠近空位的区域采用第一原理方法计算体系的电子结构以及原子的受力状态,并基于整个体系统一动力学运作模拟空位体系结构演化过程.

## 2. 计算方法及模型

本文中所用多尺度杂化算法耦合了第一原理方法和经典的分子动力学.电子结构计算采用第一原理分子动力学方法<sup>[27]</sup>(相应软件为 Vasp<sup>[28]</sup>).该软件以密度泛函理论<sup>[1,2]</sup>为基础,采用超软赝势<sup>[29]</sup>及平面波基,求解 Kohn-Sham 方程,得到本征能量及本征波函数.该方法可以计算 Hellmann-Feynman 力<sup>[30]</sup>及电荷密度分布,同时还可以执行含温分子动力学模

拟,对应于每一个分子动力学步骤,都需求解该时刻下的 Kohn-Sham 方程,由自由能对原子位置求导得到原子上的作用力,然后根据 Verlet 算法<sup>[31]</sup>对牛顿运动方程进行积分得到新的原子位置.本文采用广义梯度近似(generalized gradient approximation)进行静态电子结构计算.杂化算法中分子动力学计算采用 XMD 软件,该软件可以引入嵌入原子势<sup>[32,33]</sup>、经验多体势<sup>[34,35]</sup>、Tersoff 势<sup>[36,37]</sup>和 Stillinger-Weber 势<sup>[38]</sup>等多种形式势.基于晶格结构,可以进行静态计算(能量、力等)和动力学模拟(引入外场、结构演化信息等).

本文模型为含有单空位的  $\alpha$  铁体系,三维尺寸为  $x \times y \times z = 40a_0 \times 40a_0 \times 40a_0$ ,其中  $a_0$  为  $\alpha$  铁的晶格常数.单空位置于体系中心,体系总原子数为 132920,参见图 1.考虑多尺度耦合将体系分成 3 个区域,分别为量子力学区、交叠区和分子动力学区域,各包含 39,56 和 132824 个原子,模型划分如图 2 所示.在量子力学区和交叠区组成的区域中,实行第一原理电子结构计算,而在外层环境区域,则用分子动力学(XMD)计算,采用 Farkas 势<sup>[39]</sup>.

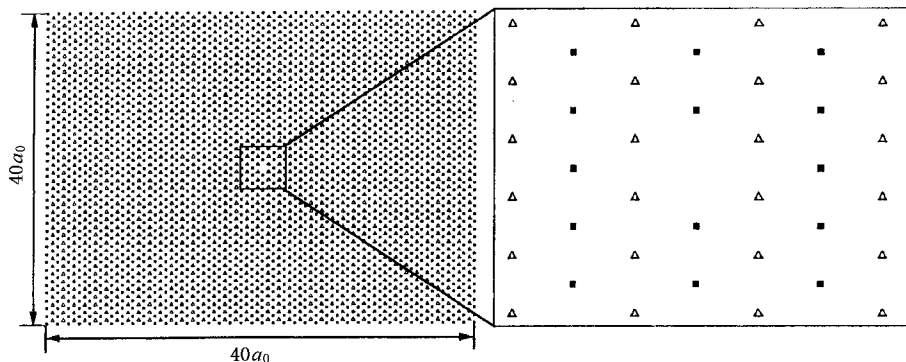


图 1 过空位中心的初始空位模型(XY 平面,三角形和方块分别代表沿 z 方向相邻的两层原子)

## 3. 统一动力学模拟

本文计算采用统一动力学方案,该模型涉及到模型区域的分解.如图 2 所示,将体系划分为量子力学(QM)、分子动力学(MD)和交叠区(HS)三个区域.在我们具体的研究中,研究对象为含有一个单空位的铁晶体,将包含空位的部分作为第一原理量子力学区域,向外延伸为交叠区(体现跨尺度中量子力学与经典力学耦合),外层环境为分子动力学区域.

定义体系的哈密顿量为<sup>[22]</sup>

$$H_{\text{Tot}} = H_{\text{MD}}(\{r, i\} \in \text{MD}) + H_{\text{QM}}(\{r, i\} \in \text{QM})$$

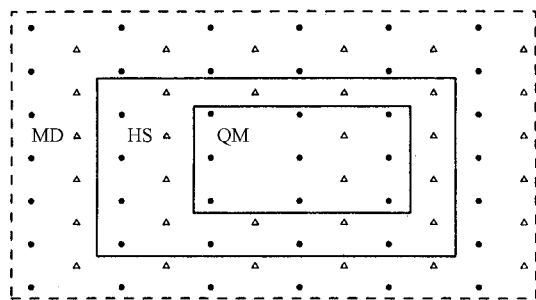


图 2 模型区域划分(QM 为量子力学区域,HS 为交叠区域,MD 为分子动力学区域;三角形表示包含空位的那层原子,圆圈表示相邻层原子)

$$+ H_{\text{MD/QM}}(\{r, \dot{r}\}) \in \text{MD/QM}. \quad (1)$$

基于体系能量可得到每个原子上的作用力,根据跨尺度分区实行统一动力学运作,计算流程如图3所示.

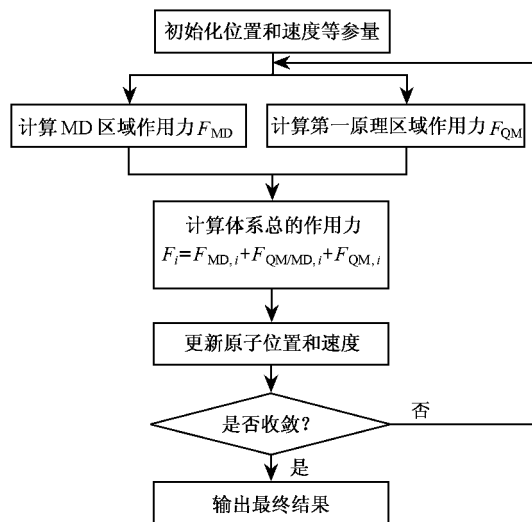


图3 程序流程图

在用经典分子动力学(XMD)计算  $F_i^{\text{MD}}$  时,将整个模型体系进行准动态计算得到每个原子上的作用力,在用第一原理分子动力学( $V_{\text{asp}}$ )计算中心及交叠区域时,考虑了交叠区与分子动力学区域边界效应.各分区原子作用力表示如下:

$$F_i = \begin{cases} F_i^{\text{MD}} & (i \in \text{MD}), \\ \omega_i^{\text{MD}} F_i^{\text{MD}} + \omega_i^{\text{QM}} F_i^{\text{QM}} & (i \in \text{HS}), \\ F_i^{\text{QM}} & (i \in \text{QM}). \end{cases} \quad (2)$$

本文取  $\omega_i^{\text{MD}} = \omega_i^{\text{QM}} = \frac{1}{2}$ .之后根据 Verlet 算法对牛顿方程积分得到新的原子位置.由于主要关心量子

力学区域和交叠区,因此在相邻两次统一动力学模拟中,若交叠区和中心区域内各格点受力小于  $10^{-1}$  eV/nm 则视为系统达到平衡状态.

## 4. 计算结果及分析

基于第一原理计算及广义梯度近似(GGA)<sup>[40]</sup>得到铁平衡时晶格常数为 0.286nm,而 EAM 势模拟给定的晶格常数为 0.287nm,这表明分别用量子力学与牛顿力学计算并未导致晶格错配问题,证实了杂化算法在动力学意义上与牛顿力学方法的等效性.模拟中采用晶格常数为  $a_0 = 0.286\text{nm}$ .

本文第一原理分子动力学计算给出体系基态性质,时间步长为 5 fs.在集群机上模拟中发现,电子结构计算耗时达 99%,因此在第一原理计算过程中,我们采用了并行化方法,使得计算速度大大加快,并且也能够处理比单节点时更大的体系.

### 4.1. 位移分布计算

图4显示了经过 750fs 后的位移分布,图4(a)为通过协同算法得到的结果,图4(b)为用经验分子动力学模拟得到的结果.位移分布计算发现空位环境,特别的在距离空位中心小于四个晶格常数的区域,原子受力状态不同,引起两者位移分布相异.图4(a)显示以空位为中心的近邻区,原子位移向外扩展而加强,并且在外延中出现减弱的位移连续性分布.比较图4(a)和(b),可以认为这反映了相对于经验势分子动力学计算,空位对其周围原子受力状态具有量子力学效应,原子位移及其分布变化将导致空位周边晶格的微观扭曲,且因而将影响电荷密度分布.

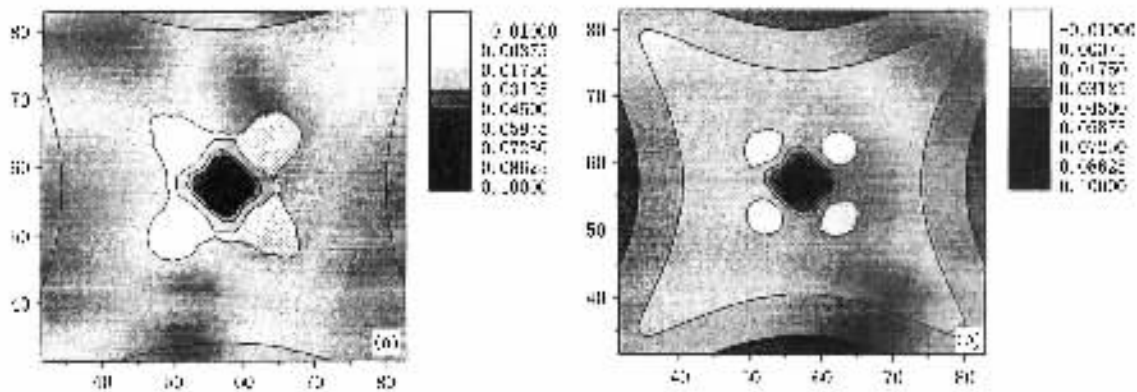


图4 经过 750fs 后的位移分布图 (a)为跨尺度方法模拟结果 (b)为经验分子动力学模拟结果

## 4.2. 位移振荡行为

为了研究位移传播情况,给出穿过空位中心,沿  $X$  轴方向各原子的振荡图像,由于体系完全对称,只画出在  $\{(x, y, z) | 6.0\text{nm} \leq x \leq 7.5\text{nm}, y = z = 5.72\text{nm}\}$  范围内各原子位移的变化,如图 5 所示.按照  $x$  从小到大的顺序将 6 个原子编号为  $A, B, C, D, E, F$ .距离空位最近的原子  $A$  经过  $750\text{fs}$  之后已经趋于平衡,偏离初始位置距离约为  $0.0063\text{nm}$ .定

义相邻的两个位移峰对应的的时间差为一个周期  $T$ ,相邻的波峰减去波谷除以 2 为该周期内的振幅.原子  $B$  ( $x = 6.28\text{nm}$ ) 的位移振幅先逐渐增大,之后又逐渐减小,与原子  $A$  相比,其振动节奏滞后  $120\text{fs}$  左右,这表明原子位移的振荡逐渐向外传播.模拟显示由中心区向外扩展中的位移振荡图像,既反映了空位与周边原子距离减小因素的影响,也内含了第一原理与经典力学叠加区内的量子力学效应.

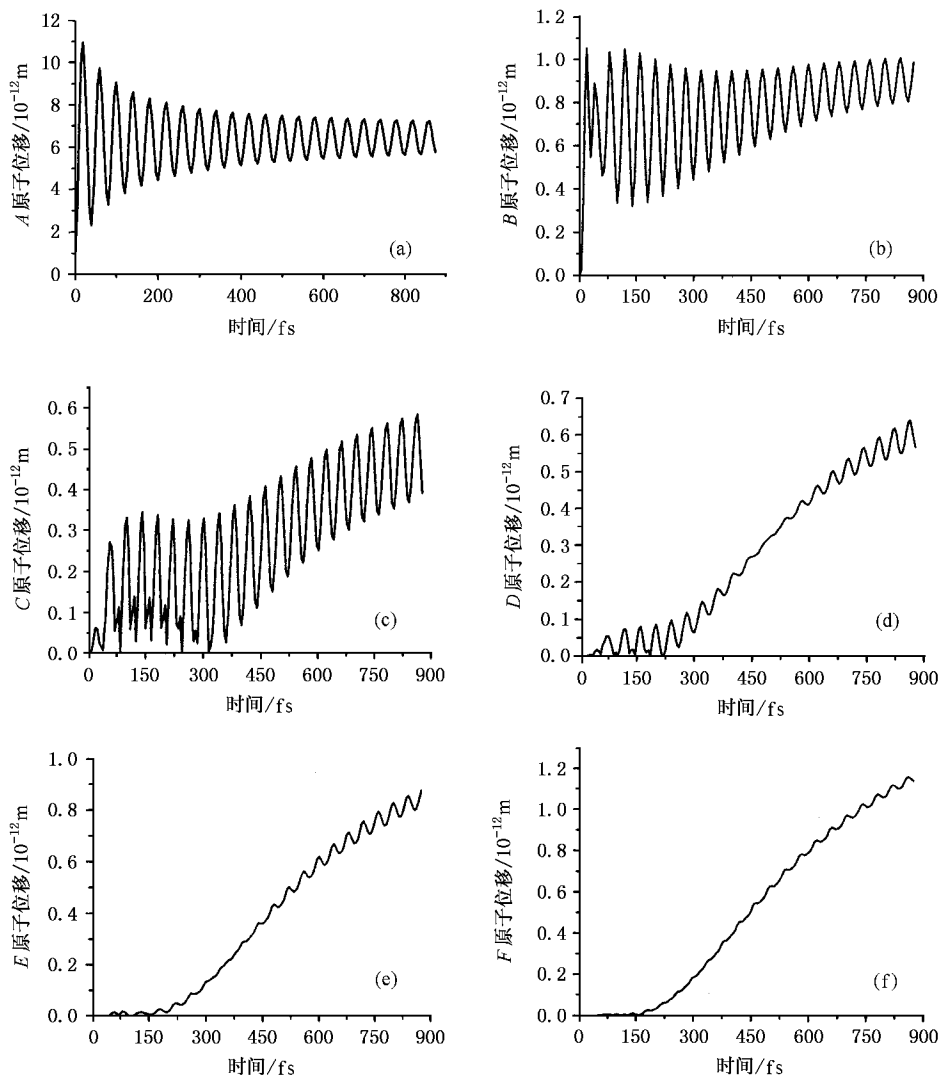


图 5  $\{(x, y, z) | 6.0\text{nm} \leq x \leq 7.5\text{nm}, y = z = 5.72\text{nm}\}$  范围内各原子的振荡情况 ( $A-F$  分别为从距空位最近到沿  $x$  方向逐渐远离空位中心的各个原子) (a)  $A$  原子位移振荡图像; (b)  $B$  原子位移振荡图像; (c)  $C$  原子位移振荡图像; (d)  $D$  原子位移振荡图像; (e)  $E$  原子位移振荡图像; (f)  $F$  原子位移振荡图像

## 4.3. 能量起伏与外部环境

为了研究外部分子动力学区域对空位周围原子的影响,我们计算了在多尺度框架下交叠区和量子

力学区域的总能随时间的变化;不受外部分子动力学区域影响时,交叠区和量子力学区域随时间的变化,结果示于图 6.在多尺度框架下,总能随时间缓慢减小,最后逐渐趋于平衡;当不考虑外部环境的影响

响,只用第一原理方法(Vasp)计算交叠区和量子力学区域时,则系统的总能量迅速减小,说明在不受外部环境的影响时系统较快趋于相对稳态,这反映了空位的外部环境对体系能量状态的影响。

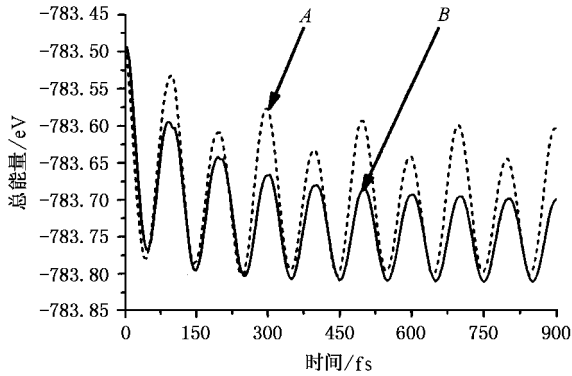


图6 中心及交叠区总能量变化情况(A为对整个体系应用杂化算法计算得到的中心及交叠区总能量;B为对中心及交叠区仅用第一原理方法得到的总能量变化情况)

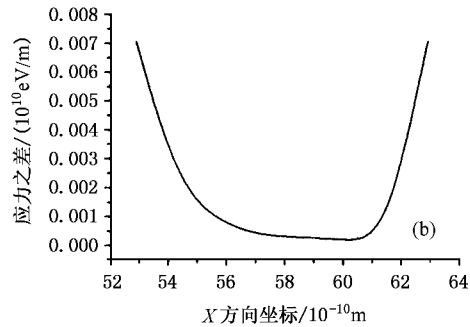
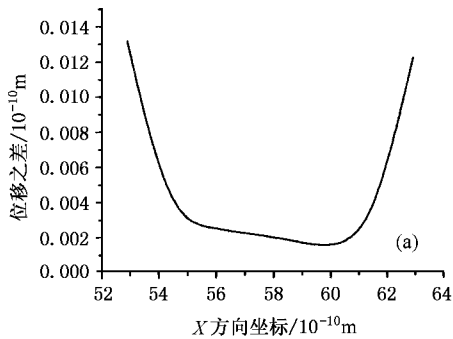


图7 中心及交叠区处于孤立状态与处于外部环境中的位移差值示于图(a),原子受力差值示于图(b),图(a)和图(b)对应于各格点取值为  $y = z = 6.0\text{nm}$  的直线段

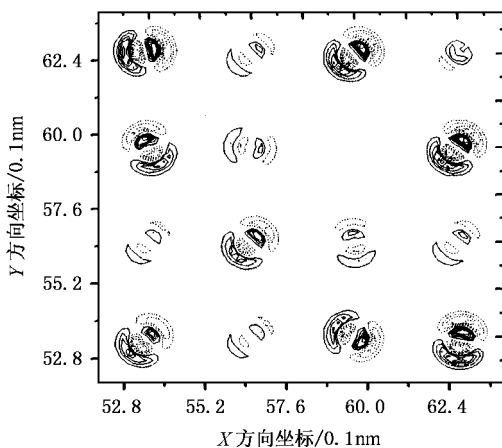


图8 中心及交叠区处于孤立状态与处于环境影响中时两种情况的差分电荷密度,所取截面在空位中心上方一个晶格常数处,实线表示差分电荷密度大于零,虚线表示差分电荷密度小于零

#### 4.4. 电荷密度分布

当由交叠区和芯区组成的原子体系处于孤立状态时或处于外部环境下,两者达到的平衡状态不同,即形成了不同的原子组态.对应的位移与应力差值计算结果示于图7.

基于位移及应力差值计算,我们给出了相应于晶格“微观扭曲”的电荷密度.定义差分电荷密度为同一点的两种情况下的电荷密度之差,即  $\rho_d = \rho_m - \rho_i$ ,其中  $\rho_m$  为用杂化算法得到的电荷密度,  $\rho_i$  为体系处于孤立状态时用第一原理量子力学方法得到的电荷密度.受数值计算中数据输出的限制,选取  $Z = 6.0\text{nm}$  的  $XY$  平面(沿  $Z$  方向在空位中心上方距离一个晶格常数的  $XY$  平面),芯区和交叠区的差分电荷密度分布如图8所示.虽然图中的差分电荷密度分布难以直接反映相对于空位中心的分布特征,但它可直接反映晶格“微观扭曲”导致的电荷密度受经典力学效应(来自外部环境)的影响.

## 5. 结 论

基于多尺度协同算法,本文实现了统一动力学模拟方案,研究了单空位体系位移分布及振荡行为、能量随时间起伏以及差分电荷密度与外部环境.计算结果发现:1)相对于经验势分子动力学论计算,空位对其周围原子受力状态具有量子力学效应,原子位移及其分布变化将导致空位周边晶格的微观扭曲,且因而影响电荷密度分布;2)由中心区向外扩展中位移振荡图像既反映了空位与周边原子距离减小因素的影响,也内含了第一原理与经典力学叠加区内的量子力学效应;3)孤立体系(不受外部环境的影响)

比处于外部环境影响下的体系可较快趋于相对稳态,这反映了外部环境对体系能量的影响。4)晶格的“微观扭曲”导致电荷密度受经典力学效应(来自外部环境)的影响。

本文是我们关于多尺度模型计算的初步尝试,

对深层次问题的研究仍在进一步探索中。

作者之一得到了严家安博士、陈征征博士等的热心帮助,在此衷心感谢。

- [ 1 ] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [ 2 ] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [ 3 ] Wen Y H, Zhu R Z *et al* 2003 *Adv. In Mech.* **33** 65 (in Chinese)  
[ 文玉华、朱如曾等 2003 力学进展 **33** 65 ]
- [ 4 ] Ye X L, Yang X Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 (in Chinese)[ 叶小玲、杨啸宇等 1999 物理学报 **48** 1923 ]
- [ 5 ] Jiang Z Y, Xu X H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese)[ 姜振益、许小红等 2002 物理学报 **51** 1586 ]
- [ 6 ] Shen Y W and Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese)[ 沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 645 ]
- [ 7 ] Lin Z S, Wang Z Z *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 (in Chinese)[ 林哲帅、王志中等 2001 物理学报 **50** 1145 ]
- [ 8 ] Zhang M X, Wu K C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1762 (in Chinese)[ 张明昕、吴克琛等 2005 物理学报 **54** 1762 ]
- [ 9 ] Zhang X R, Shen Z G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 163 (in Chinese)[ 张现仁、沈志刚等 2003 物理学报 **52** 163 ]
- [ 10 ] Xu H S, Li Y M *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 382
- [ 11 ] Payne M C, Teter M P *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [ 12 ] Shimojo F, Campbell T J *et al* 2000 *Future Generation Comp. Sys.* **17** 279
- [ 13 ] ed by Timothy J B, Tony C *et al* 2002 *Multiscale and Multiresolution Methods* (Berlin Springer)
- [ 14 ] Rudd R E and Broughton J Q 1998 *Phys. Rev. B* **58** R5893
- [ 15 ] Rudd R E and Broughton J Q 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **217** 251
- [ 16 ] Wang C Y 2004 *Complex Systems And Complexity Science* **1** 9 (in Chinese)[ 王崇愚 2004 复杂系统与复杂性科学 **1** 9 ]
- [ 17 ] Deymier P A and Vasseur J O 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134106
- [ 18 ] Clementi E 1988 *Philos. Trans. R. Soc. London A* **326** 445
- [ 19 ] Abraham F F, Broughton J Q *et al* 1998 *Europhys. Lett.* **44** 783
- [ 20 ] Broughton J Q 1998 *Phys. Rev. B.* **60** 2391
- [ 21 ] Tadmor E B, Qetiz M, Phillips R 1996 *Philos. Mag. A* **73** 1529
- [ 22 ] Abraham F F, Broughton J Q, Bernstein N *et al* 1998 *Comp. Phys.* **12** 538
- [ 23 ] Voyiadjis G Z 2001 *Phys. Rev. Letts.* **87** 086104
- [ 24 ] Cao L Q 2004 *Mathematical Models & Methods in Applied Sciences* **14** 417
- [ 25 ] Cao L Q 2004 *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* (in press)
- [ 26 ] Yang W T 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1438
- [ 27 ] Car R, Parrinello M 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471
- [ 28 ] Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [ 29 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** R7892
- [ 30 ] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340
- [ 31 ] Levesque D and Verlet L 1993 *J. Stat. Phys.* **72** 519
- [ 32 ] Daw S W and Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [ 33 ] Foiles S M, Bakes M I and Daw S W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [ 34 ] Finnis M W and Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [ 35 ] Finnis M W and Sinclair J E 1986 *Phil. Mag. A* **53** 161
- [ 36 ] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [ 37 ] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [ 38 ] Stillinger F H and Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [ 39 ] Shastry V and Farkas D 1996 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **409** 75
- [ 40 ] Perdew J P and Wang Y 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 508

# Multiscale modeling of single vacancy state<sup>\*</sup>

Zheng Li-Bao<sup>1)†</sup> Wang Chong-Yu<sup>1)②</sup>

<sup>1)</sup>*( Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )*

<sup>2)</sup>*( International Center for Materials Physics , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China )*

( Received 18 April 2005 )

## Abstract

Based on multiscale concurrent algorithm , we have implemented a unified dynamics scheme and investigated displacement distribution , oscillation behavior , energy fluctuation , charge density difference and the effect of environment of single vacancy system. The displacement distribution and the related behavior reflect the quantum effect of single vacancy. At the same time , the calculations of the total energy and charge density difference revealed the effect of environment and indicated the coupling between the classical and quantum effects.

**Keywords :** multiscale hybrid algorithm , unified dynamics , electron state , atomic displacement

**PACC :** 6185 , 6120J , 7115M

---

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. TG2000067102 ) , and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 90306016 ) .

<sup>†</sup> E-mail : zhenglibao@tsinghua.org.cn