

基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的高压氢自由能计算

陈基 冯页新 李新征 王恩哥

A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen

Chen Ji Feng Ye-Xin Li Xin-Zheng Wang En-Ge

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 183101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.183101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改善  $\text{Si}_3\text{N}_4$  俘获层过擦现象的第一性原理研究

First-principles study on the minimization of over-erase phenomenon in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  trapping layer

物理学报.2015, 64(13): 133102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.133102>

$\text{ZnSe}$  在外电场下的基态性质和激发特性研究

Ground state properties and excitation properties of  $\text{ZnSe}$  under different external electric fields

物理学报.2015, 64(4): 043101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043101>

密度泛函理论研究氧空位对  $\text{HfO}_2$  晶格结构和电学特性影响

Effect of oxygen vacancy on lattice and electronic properties of  $\text{HfO}_2$  by means of density function theory study

物理学报.2015, 64(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033101>

氢化铁的自旋极化效应及势能函数

Spin polarization and potential energy function of  $\text{FeH}_2$

物理学报.2014, 63(21): 213101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.213101>

电荷俘获存储器的过擦现象

Research on charge trapping memory's over erase

物理学报.2014, 63(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.203101>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# 基于路径积分分子动力学与热力学积分方法的 高压氢自由能计算\*

陈基<sup>1)</sup> 冯页新<sup>1)</sup> 李新征<sup>2)†</sup> 王恩哥<sup>1)</sup>

1)(北京大学量子中心, 北京 100871)

2)(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2015年5月15日收到; 2015年6月29日收到修改稿)

在相图研究中, 严格计算一个真实系统在特定温度、压强下的自由能是近年来该领域理论方法发展的前沿。自Mermin提出有限温度密度泛函理论后, 在电子结构层面, 弱关联系统中人们就其在对自由能贡献的描述已相对完善, 但在原子核运动的描述上, 热运动与量子运动的非简谐项却总被忽视。本文将路径积分分子动力学与热力学积分结合, 对300 GPa下氢晶体 $Cmca$ 结构中原子核热涨落与量子涨落对自由能的影响进行了分析。发现在100 K核量子涨落非简谐项的贡献约为15 meV每原子, 远大于不同结构间静态焓的差别。该研究提醒人们简谐近似在核量子效应描述中可能存在的不准确性(即使在低温下)。同时, 我们采取的方法也为人们进行自由能的准确计算提供了一个简单有效的手段。

**关键词:** 路径积分, 分子动力学, 热力学积分, 高压氢**PACS:** 31.15.A-, 62.50.-p, 71.15.Pd**DOI:** [10.7498/aps.64.183101](https://doi.org/10.7498/aps.64.183101)

## 1 引言

在相图研究中, 不同相在特定的温度、压强下相对稳定性的严格判据是其自由能之间的竞争。因此, 就材料模拟方法的发展而言, 如何在理论层面严格地计算出一个真实系统在一个特定的温度、压强下的自由能也成为近年来该领域理论方法发展的一个前沿。自20世纪60年代Mermin提出有限温度下密度泛函理论以后, 在电子结构层面, 弱关联系统中人们就其对自由能贡献的描述已相对完善<sup>[1-3]</sup>。当不同相之间的竞争牵扯到电子结构层面non-trivial的变化时, 人们会进一步结合各种第一性原理与模型哈密顿量电子结构计算方法, 对不同相的电子结构和相变行为给出较为准确的量子描述<sup>[4,5]</sup>。但就原子核运动的描述而言, 目前依赖

更多的还是经典、静态的近似。当原子核本身的热涨落以及量子涨落对系统自由能的影响不得不被考虑时, 人们会采用简谐近似的方法对这部分能量进行估计<sup>[6]</sup>。这样的描述方法带来的一个直接的后果就是原子核在有限温度下热涨落与量子涨落的非简谐项对自由能的贡献会被完全忽视。在由相对较重元素的原子组成的晶体体系中, 如果温度比较低, 这种忽视一般来说还不会对物性描述带来很大的偏差。但当这两个条件(元素相对比较重以及温度比较低)不满足时, 人们在计算这个真实体系的自由能时, 有限温度下热涨落和量子涨落的非简谐项对自由能的贡献可能在不同相之间自由能的竞争中发挥一定作用。在具体材料模拟中, 一个最常见的例子就是高温高压下一些体系熔化温度的计算以及不同固态相相对稳定性的对比, 比如地心中的铁。在这些计算中, 就需要采用热力学

\* 国家自然科学基金(批准号: 11422431, 11275008, 11274012, 91021007) 和中国博士后科学基金(批准号: 2014M550005)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [xzli@pku.edu.cn](mailto:xzli@pku.edu.cn)

积分的方法结合有限温度下分子动力学或蒙特卡罗采样<sup>[7–9]</sup>, 对5000 K以上温度区域内铁的各种凝聚态相包含热涨落非简谐项的自由能进行计算, 这样, 理论模拟的结果才会对该温度、压强区域内地心物质的结构与物性给出较为准确的描述<sup>[10,11]</sup>. 目前, 作为一种普适的算法, 这种处理方式已经在凝聚态体系内电子结构不发生non-trivial改变的情况下, 在有限温度、压强下到原子核构型不同的各相之间相对稳定性的描述中发挥着重要的作用. 但不得不说的是, 原子核的量子涨落非简谐项对这些体系自由能的贡献在绝大部分的计算中还是经常被忽略的.

作为最典型的一个例子, 即使是氢这样一个由最轻的元素构成的体系, 在具体相图研究中考虑原子核量子涨落对系统自由能贡献的计算也都几乎没有. 而实际上, 作为宇宙中最为广泛存在的一个元素, 由氢构成的凝聚态体系以及与之相关的相图研究自1935年Wigner与Huntington<sup>[12]</sup>提出金属氢的假说之后, 一直是高压物理研究中一个热点<sup>[13–19]</sup>. 依赖静态高压钻石砧技术, 人们可以获取的压强已经达到了360 GPa<sup>[20]</sup>, 但是人们对这些压强下系统具体结构的认识还很不完善. 实验上, 这个很好理解, 达到这样的压强首先已经比较困难, 同时氢原子对电子和X射线的散射截面又很小, 这就使得我们在实验上利用传统手段得到晶体结构几乎不大可能. 而理论上, 要想知道系统真实的晶体结构, 除了要对这个系统进行足够完备的结构搜寻之外<sup>[6,21]</sup>, 因为真实材料都在有限温度下存在的, 对这个系统的自由能的计算也就成为必须. 而实际上, 就这个材料有限温度下的自由能计算, 绝大部分现有工作都还停留在上面讲到的简谐近似的层面.

本文将基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学与热力学积分方法结合, 对200—300 GPa下氢晶体的Cmca结构中原子简谐运动、热涨落以及量子涨落对其自由能的影响进行了系统的计算. 该方法以简谐晶格作为参照体系, 可通过调节路径积分分子动力学模拟中用到的系统像(bead)数, 可以分别求出热涨落以及量子涨落对晶体自由能的改变. 我们发现在100 K左右, 热涨落非简谐项对系统自由能的改变几乎可以忽略, 但量子涨落的非简谐项对系统能量的贡献却始终保持在15 meV每原子左右, 并且这个具体的值

会随着压强的增加而变大. 需要注意的是, 这是一个远远大于不同晶体结构间静态能的普遍差别的能量值, 因此也意味着当计算中考虑这部分量子涨落的非简谐项对不同固态项的贡献时, 不同固态项之间自由能的相互竞争关系可能受到比较大的影响. 这项研究为人们在相似晶体中进行准确的自由能计算提供了一个方法的选择, 同时也提示我们在氢原子体系核量子效应简谐近似的描述可能不准确, 类似包含原子核运动非简谐项的计算应该更加经常地被用到.

## 2 理论方法

### 2.1 路径积分分子动力学

在原子核之间的相互作用通过第一性原理电子结构计算方法产生的基础上, 我们所采用的第一性原理路径积分分子动力学方法的一个最基本的思想就是利用量子力学的路径积分表述, 将一个量子体系有限温度下的密度矩阵通过对温度的虚时处理投影到如下所述的一个虚构的polymer上面:

$$\begin{aligned} & \rho(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_P, \beta) \\ &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{j=1}^N \left( \frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \right. \\ & \quad \times \sum_{i=1}^P \left[ \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \left( \mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j \right)^2 \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2P} (V(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) + V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \left. \right\} \\ & \quad \times d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_{P-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

在这里,  $P$ 代表的是将温度进行虚时处理时, 在这个虚的时间轴上进行路径积分时将时间差分成的段数, 简单地说就是路径积分的采样点数. 当 $P$ 取1时, 上述密度矩阵回到其经典极限; 当 $P$ 趋近于无穷时, 上述密度矩阵趋近其量子极限. 实际计算中, 由于采样点不可能取无穷多个, 我们都会对感兴趣的物理量的统计平均值就这个参数的收敛性进行测试, 以达到数值上的收敛.  $m_j$ 代表的是第 $j$ 个原子的质量.  $\beta$ 等于 $1/(k_B T)$ , 其中 $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $T$ 是温度,  $\omega_P$ 等于 $\sqrt{P}/(\beta\hbar)$ .  $\mathbf{x}_i$ 代表的是在路径的第 $i$ 个像(叫image, 也叫bead)上整个系统的原子核构型,  $\mathbf{x}_i^j$ 代表在这个构型下第 $j$ 个原子的实际位置, 而 $V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}^N)$ 代表的是这个

构型下系统原子核之间的实际相互作用势。关于这个方法的严格推导, 请参考文献[7]的第七章。

在上式中, 当取  $\mathbf{x}_P = \mathbf{x}_0$  时, 密度矩阵就演化为其对角项, 也就是这个量子体系的密度函数。再对这个密度函数在构型空间做关于  $\mathbf{x}_P$  的积分, 就进一步得到这个量子系统的配分函数:

$$\begin{aligned} Z^Q &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{j=1}^N \left( \frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \\ &\quad \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[ \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \right. \right. \\ &\quad \times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \\ &\quad \left. \left. + V(\mathbf{x}_{i-1}^1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P. \quad (2) \end{aligned}$$

由统计力学基本原理, 我们所关心的系统的所有统计性质都可以从这个配分函数得到。

## 2.2 热力学积分

我们在这项研究中关心的是特定压强下一个氢的具体晶体相在真实的原子核之间相互作用下的自由能。我们所采取的方法是热力学积分, 从一个已知自由能的参考系统往这个未知自由能的真实系统过渡。具体方法如下。

对(2)式, 如果用  $V_0$  代表已知其自由能的体系的原子核之间的相互作用, 用  $V_1$  表示要求的真实体系中原子核之间的相互作用, 那么所取的参考的量子体系与真实的量子体系的配分函数就可以分别写成

$$\begin{aligned} Z_0^Q &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{j=1}^N \left( \frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \\ &\quad \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[ \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \right. \right. \\ &\quad \times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V_0(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \\ &\quad \left. \left. + V_0(\mathbf{x}_{i-1}^1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P \quad (3) \end{aligned}$$

与

$$\begin{aligned} Z_1^Q &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{j=1}^N \left( \frac{m_j P}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \right] \\ &\quad \times \int_V \int_V \cdots \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^P \left[ \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j \omega_P^2 \right. \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times (\mathbf{x}_i^j - \mathbf{x}_{i-1}^j)^2 + \frac{1}{2P} (V_1(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \\ &\quad \left. \left. + V_1(\mathbf{x}_{i-1}^1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}^N)) \right] \right\} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_P, \quad (4) \end{aligned}$$

再利用配分函数与自由能之间的关系, 参考的已知体系(相互作用为  $V_0$ )与真实体系(相互作用为  $V_1$ )的自由能分别为

$$F_0^Q = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0^Q, \quad (5)$$

与

$$F_1^Q = -\frac{1}{\beta} \ln Z_1^Q. \quad (6)$$

这时, 在真实体系与参考体系中如果加入一系列中间态, 这个中间态里原子核之间的相互由

$$\begin{aligned} &V_\lambda(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \\ &= V_0(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) + \lambda [V_1(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \\ &\quad - V_0(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N)] \quad (7) \end{aligned}$$

描述。那么当  $\lambda = 0$  时, 系统就处于已知自由能的参考态, 相应的  $F_\lambda = F_0$ 。而当  $\lambda = 1$  时, 系统就处于未知自由能的真实态, 相应的  $F_\lambda = F_1$ 。因此, 如果把  $F_\lambda$  看作一个  $\lambda$  的函数, 则由

$$F_1^Q - F_0^Q = \int_0^1 F'_\lambda d\lambda \quad (8)$$

可知求解这个真实体系与参考体系自由能差别的关键就落在了对  $F'_\lambda$  这个  $F_\lambda$  对  $\lambda$  的导数的计算上。这样只要求我们从  $V_\lambda$  出发, 先求出其对应的中间系统的配分函数, 然后由这个配分函数出发写出  $F_\lambda$  的解析式。基于这个解析式对  $\lambda$  求导, 就可以得到

$$\begin{aligned} F'_\lambda &= \frac{1}{P} \left\langle \sum_{i=1}^P [V_1(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N) \right. \\ &\quad \left. - V_0(\mathbf{x}_i^1, \dots, \mathbf{x}_i^N)] \right\rangle_\lambda, \quad (9) \end{aligned}$$

其中, 最后的下标  $\lambda$  代表在中间态模拟中需要进行的还是路径积分采样, 只不过在这个采样中原子核之间的相互作用满足(7)式。

这也就意味着在参考体系和真实体系中插入一系列的中间态, 对每个中间态利用(9)式做一个单独的路径积分分子动力学模拟, 就可以在数值上严格地求出参考系统与真实系统之间自由能的差别了。在下面的计算中, 参考系统是简谐晶格, 对

于这样一个参考系统, 其自由能满足下式:

$$F_0 = E_0 + k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right], \quad (10)$$

这里,  $E_0$  代表对晶格进行弛豫后系统的静态总能; 而右边的第二项代表的是简谐振子在有限温度下对自由能的贡献;  $g(\omega)$  是声子的态密度. 这样, 结合(8)–(10)式, 就可以求出这个真实晶体的自由能了.

需要注意的是, (10)式给出的是简谐晶格量子的自由能, 而(8)与(9)式描述的是真实晶体与这个参考的简谐晶格的偏差. 根据  $P$  的取值, 如果  $P$  取 1, 通过这两个公式得到的是这个偏差中热涨落的贡献; 如果  $P$  取无穷大, 通过这两个公式得到的是这个偏差中热涨落与量子涨落共同的贡献; 两者的差代表的是纯量子涨落对自由能的贡献. 这样, 通过对比  $P$  取值不同得到的结果, 可以清晰地得到热涨落与量子涨落在这个实际晶体中起到的作用. 最后, 需要说明的是对于将路径积分分子动力学方法与热力学积分结合, 在我们的工作开展之前最近几年人们已经有了一些尝试, 讨论多集中在参考体系的选取以及中间态的选择上<sup>[22,23]</sup>. 这些讨论采用比较多的是力场的模型来描述原子核之间的相互作用. 这里, 我们所采取的方式依赖于第一性原理的电子结构计算, 这样可以为更为复杂的系统提供较为准确的自由能估计. 同时, 类似从简谐晶格出发, 直接在真实体系与简谐晶格中建立中间态, 并且通过在各个中间态运行路径积分分子动力学模拟对实际材料的自由能进行计算尚未见报道. 如上所述, 我们认为这样的计算能够更为清楚地区分开热涨落的非简谐项以及量子涨落的非简谐项对系统自由能的影响.

### 2.3 程序与计算细节

这里所有的计算都基于 VASP 程序<sup>[24]</sup>. 该程序本身不包含路径积分分子动力学与热力学积分, 这部分功能是由我们与伦敦大学学院 Dario Alf  教授合作添加的<sup>[25]</sup>. 在利用(10)式对参考体系的简谐晶格进行计算时, 我们采取的程序是 PHON<sup>[26]</sup>.

就计算细节而言, 电子结构计算部分基于密度泛函理论, 在描述电子间交换关联相互作用时, 采用的是广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联<sup>[27]</sup>. 其他细节包括:

1) 电子波函数的展开是基于投影缀加波函数和 500 eV 的能量阶段; 2) 200–300 GPa 下氢的相结构我们选取的是 *Cmca* 相; 3) 在该结构中, 每个原胞包含 12 个原子, 在进行路径积分分子动力学采样时, 使用了一个  $2 \times 2 \times 2$  的超胞; 4) 同时, 因为在这个压强下 PBE 交换关联给出的电子结构已经是金属, 在进行布里渊区积分时, 对超胞采取的是一个  $4 \times 4 \times 4$  这样一个较密的 Monkhorst-Pack 格点; 5) 分子动力学与路径积分分子动力学模拟的时长都大于 10 ps, 步长为 0.5 fs, 我们运行的系综是 NVT, 其中温度的取值是 100 K, 它是由 Nos  -Hoover Chain 控制的.

### 3 结果与讨论

我们先从  $P$  取不同值时  $F'_\lambda$  对  $\lambda$  的依赖关系出发开始讨论. 图 1 给出了一个统计平均在  $P$  取不同值时随  $\lambda$  的变化行为. 根据(8)式, 真实体系与参考体系的自由能差等于这个量在  $\lambda$  从 0 变化到 1 时统计量  $F'_\lambda$  对  $\lambda$  的积分. 当  $P$  取 1 时, 统计回到了经典极限. 因此, 这个积分值代表的是原子核的经典热涨落非简谐项对系统自由能的影响. 随着  $P$  的增加, 原子核量子涨落的非简谐项越来越多地被包含进来, 直至收敛.

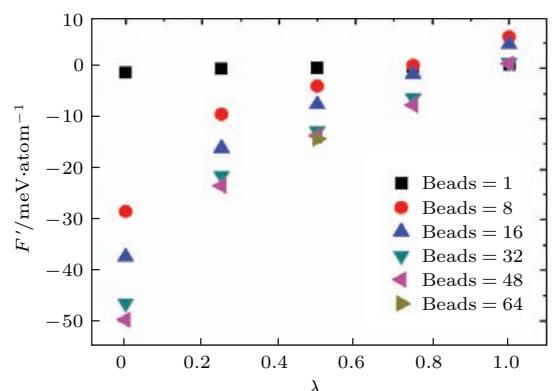


图 1  $F'_\lambda$  在不同 beads 数取值时随着  $\lambda$  的变化关系  
Fig. 1.  $F'_\lambda$  as a function of  $\lambda$  with different number of beads.

在路径积分分子动力学模拟中, 计算量随着  $P$  也即 bead 数的增长而线性增长, 因此, 对于计算中采取的最大 bead 数, 我们只对  $F'_\lambda$  在  $\lambda = 0.5$  时的取值进行了采样. 对于 bead 数在 1, 8, 16, 32, 48 时的  $F'_\lambda$ , 都在 0 与 1 之间取足了 5 个点来分别进行路径积分分子动力学的模拟. 从图 1 显示的结果可以

看出两个显著的规律: 一是在 bead 数(也就是  $P$ ) 等于 1 时,  $F'_\lambda$  的统计平均几乎都在 0 附近, 这意味着在 100 K 下, 热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献会很小; 二是随着 bead 数的增加,  $F'_\lambda$  出现一个收敛的趋势, 比如在 bead 数从 1 到 8 变化的时候,  $F'_\lambda$  在各个点的变化都很大, 但在 bead 数从 32 增加为 48 时, 这个变化就都很小了.

基于以上对  $F'_\lambda$  的计算, 现在通过(8)式来讨论  $P$  取不同值时真实体系与参考体系的自由能差  $F_1 - F_0$ , 结果在图 2 中显示. 由图 2 可以很清楚地看到 bead 数等于 1 时, 也就是系统回到经典极限的情况下, 热涨落的非简谐项对自由能的贡献很接近零. 之后, 随着 bead 数的增加, 非简谐的结果呈现出一系列的负值, 意味着相对于简谐近似, 考虑了非简谐项会降低系统的自由能. 由于  $P$  等于 1 时  $F_1 - F_0$  几乎为零, 我们也可以很清晰地知道自由能的降低几乎都来自系统量子涨落的非简谐项. 在 bead 数取 32 与 48 时, 最终结果收敛到  $\sim -16$  meV 每原子. 而这两个 bead 数取值所带来的结果, 差别在  $\sim 1$  meV 每原子左右.

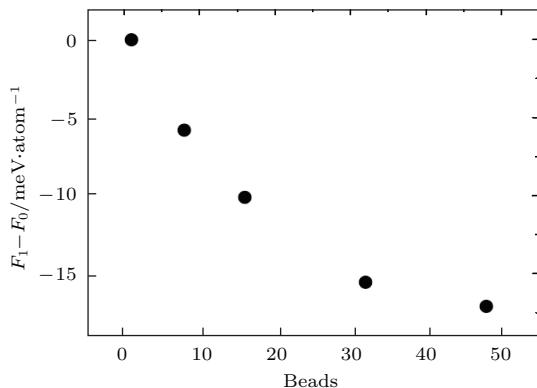


图 2 自由能差  $F_1 - F_0$  随着 beads 数的变化关系

Fig. 2. Free energy difference  $F_1 - F_0$  as a function of beads number.

在这个认识的基础上, 再利用(10)式结合 PHON 程序给出的声子谱以及结构优化完的静态能, 算出简谐晶格在有限温度下的亥姆霍兹自由能. 这就是热力学积分计算中的  $F_0$ , 基于这个值, 将上面算出的基于 32 个 bead 的路径积分分子动力学模拟给出的  $F_1 - F_0$  加到这个  $F_0$  上面去, 就得到了真实体系中的自由能. 需要说明的是, 在计算中模拟所采用的超晶胞是基于零温下静态的定压结构优化(针对静态焓)给出的参数. 也就是说  $PV$  项是静态的结果, 且该部分在亥姆霍兹自

由能中不考虑.  $F_0$  包含的只是静态的内能加上有限温度下声子简谐振动对亥姆霍兹自由能的贡献. 图 3 给出了 200—300 GPa 间, 基于静态结构优化的晶胞, 在计算中通过上述方法所得到的亥姆霍兹自由能作为晶体中每个原子所占的平均体积的函数.  $1.45 \text{ \AA}^3/\text{atom}$  对应的是 300 GPa 的情况,  $1.64 \text{ \AA}^3/\text{atom}$  对应的是 200 GPa 的情况. 简谐晶格的自由能与标记为经典非简谐计算的自由能的差别给出的是上述讨论中(8)式取  $P = 1$  的结果, 也就是热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献. 标记为量子非简谐计算的自由能与简谐晶格的自由能的差别, 给出的就是(8)式取  $P = 32$  的数值上收敛到  $\sim 1$  meV 每原子的热涨落与量子涨落非简谐项整体对系统自由能的贡献. 因此, 标记为经典非简谐与量子非简谐结果的差别, 可以告诉我们量子涨落非简谐项对系统自由能的影响.

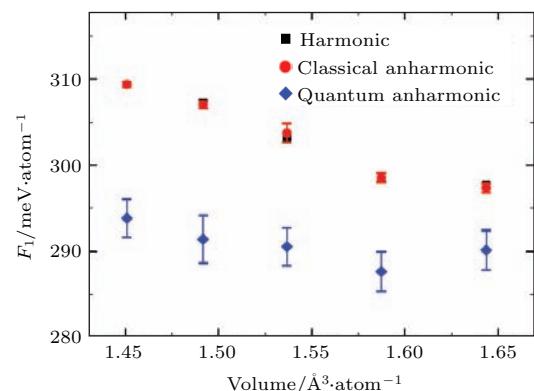


图 3 自由能随着体积的变化关系

Fig. 3. Free energy as a function of volume.

通过这个对比可以看到, 在 100 K 下, 200—300 GPa 之间热涨落的非简谐项对自由能的贡献基本都可以被忽略. 而量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献, 大概在 15 meV 每原子左右, 并且随着压强的增加, 也就是图 3 中  $x$  轴的取值从  $1.64 \text{ \AA}^3/\text{atom}$  变到  $1.45 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ , 这项贡献有整体变大的趋势. 需要注意的是, 这里量子涨落非简谐项对系统自由能贡献值的大小( $\sim 15$  meV/atom) 是远远大于这个压强范围内不同晶体结构之间静态焓的差别<sup>[6,21]</sup>, 并且这个贡献会随着压强的增加而显著增加. 因此, 对这个系统进行准确的自由能的比对时, 从数值模拟的角度, 仅仅基于静态结构优化与简谐近似所算出的自由能的对比在很大程度上是不充分的. 类似考虑了原子核热涨落与量子涨

落非简谐项对系统自由能的贡献的模拟应该被更为广泛地应用.

## 4 结 论

本文通过基于第一性原理电子结构计算的路径积分分子动力学与热力学积分方法的结合, 系统地计算了原子核本身的热涨落以及量子涨落对200—300 GPa之间晶体氢 $Cmca$ 结构的自由能的贡献. 我们以简谐晶格作为参照体系, 通过路径积分分子动力学采样, 将参考体系与真实体系连接了起来. 当温度所对应的虚时轴上路径积分采样点数(即bead数)等于1时, 热力学积分给出这个真实晶体中热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献. 当bead数收敛时, 热力学积分给出这个真实晶体中热涨落与量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献. 由此对比, 可以很清晰地区分出有限温度下系统自由能各个部分的贡献. 通过模拟, 我们得到100 K下200—300 GPa之间原子核热涨落的非简谐项对系统自由能的贡献基本可以被忽略. 而量子涨落对这个能量的贡献, 却有15 meV每原子左右, 并且这个数值会随着压强的增加而增大. 这个计算告诉我们, 对类似系统进行自由能比对时, 仅仅基于静态结构优化与简谐近似所算出的自由能的对比从数值模拟的角度在很大程度上是不充分的. 类似考虑了原子核热涨落与量子涨落非简谐项对系统自由能的贡献的模拟应该被更为广泛的应用. 本文所采用的方法从数值模拟的角度也为类似计算提供了一个较为普适的选择.

感谢伦敦大学学院Dario Alfè教授的讨论.

## 参考文献

- [1] Mermin N D 1985 *Phys. Rev. A* **137** 1441
- [2] Gillan M J 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 689

- [3] Wentzcovitch R M, Martins J L, Allen P B 1992 *Phys. Rev. B* **45** 11372
- [4] Xu G, Ming W, Yao Y, Dai X, Zhang S C, Fang Z 2008 *EPL* **82** 67002
- [5] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [6] Pickard C J, Needs R J 2007 *Nat. Phys.* **3** 473
- [7] Li X Z, Wang E G 2014 *Computer Simulations of Molecules and Condensed Matters: From Electronic Structures to Molecular Dynamics* (Beijing: Peking University Press) pp134–140
- [8] Frenkel D, Lekkerkerker H N W, Stroobants A 1988 *Nature* **332** 822
- [9] Meijer E J, Frenkel D 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2269
- [10] Alfè D, Gillan M J, Price G D 1999 *Nature* **401** 462
- [11] Alfè D, Price G D, Gillan M J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045123
- [12] Wigner E, Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764
- [13] Babaev E, Sudbo A, Ashcroft N W 2004 *Nature* **431** 666
- [14] Bonev S A, Schwegler E, Ogitsu T, Galli G 2004 *Nature* **431** 669
- [15] Deemyad S, Silvera I F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 155701
- [16] Li X Z, Walker B, Probert M I J, Pickard C J, Needs R J, Michaelides A 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 085402
- [17] Chen J, Li X Z, Zhang Q F, Probert M I J, Pickard C J, Needs R J, Michaelides A, Wang E G 2013 *Nat. Commun.* **4** 2064
- [18] Mao H K, Hemley R J 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 671
- [19] McMahon J M, Morales M A, Pierleoni C, Ceperley D M 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1607
- [20] Zha C S, Liu Z X, Hemley R J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 146402
- [21] Liu H Y, Zhu L, Cui W W, Ma Y M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 074501
- [22] Perez A, von Lilienfeld O A 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2358
- [23] Habershon S, Manolopoulos D E 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 224111
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Feng Y X, Chen J, Alfè D, Li X Z, Wang E G 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064506
- [26] Alfè D 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2622
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics**

# A fully quantum description of the free-energy in high pressure hydrogen\*

Chen Ji<sup>1)</sup> Feng Ye-Xin<sup>1)</sup> Li Xin-Zheng<sup>2)†</sup> Wang En-Ge<sup>1)</sup>

1) (International Center for Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 15 May 2015; revised manuscript received 29 June 2015)

## Abstract

Hydrogen is the lightest and most abundant element in the universe. Ever since Wigner and Huntington's prediction that pressure induced metallization might happen in solid hydrogen, understanding the hydrogen phase diagram has become one of the greatest challenges in condensed matter and high pressure physics. The light mass of hydrogen means that the nuclear quantum effects could be important in describing this phase diagram under high pressures. Numerical evaluations of their contributions to the structural, vibrational, and energetic properties, however, are difficult and up to now most of the theoretical simulations still remain classical. This is particularly true for the energetic properties. When the free-energies of different phases are compared in determining the ground state structure of the system at a given pressure and temperature, most of the theoretical simulations remain classical. When nuclear quantum effects must be taken into account, one often resorts to the harmonic approximation. In the very rare case, the anharmonic contributions from the nuclear statistical effects are considered by using a combination of the thermodynamic integration and the *ab initio* molecular dynamics methods, which helps to include the classical nuclear anharmonic effects. Quantum nuclear anharmonic effects, however, are completely untouched. Here, using a self-developed combination of the thermodynamic integration and the *at initio* path-integral molecular dynamics methods, we calculated the free-energies of the high pressure hydrogen at 100 K from 200 GPa to 300 GPa. The harmonic lattice was taken as the reference and the *Cmca* phase of the solid hydrogen was chosen. When the bead number of the path-integral ( $P$ ) equals one, our approach reaches the so-called classical limit. Upon increasing  $P$  until the results are converged, our approach reaches the limit when both classical and quantum nuclear anharmonic effects are included. Therefore, by comparing the free-energy of the harmonic lattice and the thermodynamic integration results at  $P$  equals one, we isolate the classical nuclear anharmonic effects. By comparing the thermodynamic integration results at  $P$  equals one and with those when they are converged with respect to  $P$ , we isolate the quantum nuclear anharmonic effects in a very clean manner. Our calculations show that the classical nuclear anharmonic contributions to the free-energy are negligible at this low temperature. Those contributions from the quantum nuclear anharmonic effects, however, are as large as  $\sim 15$  meV per atom. This value also increases with pressure. This study presents an algorithm to quantitatively calculate the quantum contribution of the nuclear motion to free-energy beyond the often used harmonic approximation. The large numbers we got obtained also indicate that such quantum nuclear anharmonic effects are important in describing the phase diagram of hydrogen, at/above the pressures studied.

**Keywords:** path-integral, molecular dynamics, thermodynamic integration, high-pressure hydrogen

**PACS:** 31.15.A-, 62.50.-p, 71.15.Pd

**DOI:** [10.7498/aps.64.183101](https://doi.org/10.7498/aps.64.183101)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11422431, 11275008, 11274012, 91021007), and the National Postdoc Research Foundation of China (Grant No. 2014M550005).

† Corresponding author. E-mail: [xzli@pku.edu.cn](mailto:xzli@pku.edu.cn)

$k = 0$  处的类狄拉克锥

黄学勤 陈子亭

Dirac-like cones at  $k = 0$

Huang Xue-Qin Chan Che-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 184208 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.184208

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

等离子体填充金属光子晶体慢波结构色散特性研究

Dispersion properties of plasma-filled metallic photonic crystal slow-wave structure

物理学报.2015, 64(17): 174205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.174205>

非长波极限下二维光子晶体中横电模的等效介质理论

Effective medium theory of two-dimensional photonic crystal for transverse electric mode beyond the long-wavelength limit

物理学报.2015, 64(15): 154210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154210>

量子受限效应和对称性效应对硅光子晶体禁带的影响

Effects of quantum confinement and symmetry on the silicon photonic crystal band gap

物理学报.2015, 64(6): 064208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064208>

低对称性光子晶体超宽带全角自准直传输的机理研究

Physical mechanism of super-broadband and all-angle self-collimation transmission in photonic crystal with low rotational symmetry

物理学报.2015, 64(6): 064209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064209>

单负材料组成一维光子晶体双量子阱结构的共振模

Resonant modes in photonic double quantum well structures with single-negative materials

物理学报.2015, 64(6): 064207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.064207>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# $k = 0$ 处的类狄拉克锥\*

黄学勤 陈子亭†

(香港科技大学物理系, 香港科技大学高等研究院, 香港)

(2015年5月6日收到; 2015年6月15日收到修改稿)

狄拉克锥在电子和经典波体系中分别被发现, 由于其线性能带关系, 伴随着很多独特的现象。除了一般存在于布里渊区边界处的狄拉克锥,  $\mathbf{k} = 0$  处也存在包含线性能带关系的类狄拉克锥。这个类狄拉克锥可以由单极子和偶极子的偶然简并而形成。 $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克锥可以通过两维电介质光子晶体来实现, 利用等效媒质理论, 此时的光子晶体在类狄拉克点频率可以等效为介电常数和磁导率都为零的材料。电介质双零折射率材料既可以避免阻抗的不匹配, 也可以避免体系推广到高频所引起的强烈损耗。此外,  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克锥与双零折射率的概念可以从两维体系拓展到三维体系, 而且还可以从电磁波体系推广到声波和弹性波体系。利用具有类狄拉克点的两维光子晶体, 在材料参数都偏离类狄拉克点条件的两个半无限大光子晶体所构成的界面中, 一定存在界面态。这些界面态的存在可以通过层状多重散射理论得到的表面阻抗以及体能带的几何相位来彻底解释。

**关键词:** 光子晶体, 类狄拉克锥, 零折射率, 界面态

**PACS:** 42.70.Qs, 42.25.-p

**DOI:** 10.7498/aps.64.184208

## 1 引言

狄拉克方程是描述自旋为 $1/2$ 的相对论粒子的运动方程<sup>[1]</sup>。当粒子的等效质量为零时, 方程给出能量 $E$ 与动量 $k$ 之间满足线性关系。在石墨烯中, 由于晶格的对称性与时间反演不变性, 费米能级附近的电子能带可以用等效质量为零的狄拉克方程来描述<sup>[2–15]</sup>。在两维六角布里渊区的 $K$ 和 $K'$ 点, 电子能带由两个锥形的能带构成, 这两个锥形能带被称为狄拉克锥, 它们相交于费米能级中的一点, 这个相交点被称为狄拉克点。这种线性能带关系具有一些非常奇特的传输特性, 例如: 量子霍尔效应<sup>[4–6]</sup>, Zitterbewegung<sup>[7–11]</sup> 和 Klein tunneling<sup>[12]</sup>。狄拉克锥的概念不仅仅局限于电子体系中, 在三角或六角晶格的经典波体系中, 布里渊区的 $K$ 和 $K'$ 点同样存在狄拉克锥<sup>[16–25]</sup>, 而且, 也在经典波体系中发现了类似于石墨烯中的 Zitterbewegung<sup>[20,21]</sup> 和 Klein tunneling。

超材料是由尺寸远小于波长的金属共振单元所构成, 由于其结构单元远小于波长, 因此人们可以通过等效媒质理论来获得该体系的等效参数。在介电常数和磁导率的两维相图中, 日常的自然材料, 介电常数和磁导率一般都大于零, 而在金属或磁性材料中, 可以实现介电常数小于零、磁导率大于零, 或者介电常数大于零、磁导率小于零。自然界中不存在介电常数和磁导率都小于零的材料, 而且, 对于自然材料, 一般难以调控其介电常数和磁导率的大小。然而, 利用超材料, 人们可以实现介电常数和磁导率为任意数值的材料<sup>[26–40]</sup>。超材料可以实现自然界中存在的很多有趣现象, 例如: 负折射<sup>[27–31]</sup>、超透镜<sup>[32,33]</sup>、隐身<sup>[34–36]</sup> 等<sup>[37–40]</sup>。在介电常数与磁导率的相图中, 还存在着一类很特殊的材料, 它们对应于相图中的横轴或纵轴, 也就是折射率为零的材料。在各向同性均匀的材料中, 折射率由介电常数和磁导率的乘积来决定, 因此零折射率材料既包含“单零”折射率材料(介电常

\* 香港大学教育资助委员会卓越学科领域计划(批准号: Hong Kong Research Grant Council grant AoE/P-02/12)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: phchan@ust.hk

数或磁导率为零), 也包括“双零”折射率材料(介电常数和磁导率都为零)<sup>[41–56]</sup>. 由于电磁波在零折射率材料中传播不存在相位的变化, 于是利用零折射率材料可以实现很多有趣的现象, 例如: 电磁波在任意横截面的波导中传播<sup>[41–49]</sup>, 调控电磁波传播的波前<sup>[50–52]</sup>, 以及隐身放在零折射率材料中的物体<sup>[53–56]</sup>. 然而对于单零折射率材料, 由于其只包含介电常数或磁导率为零, 故它的阻抗要么等于零要么等于无穷大, 这就使得其与背景材料的阻抗非常不匹配, 从而当电磁波入射到单零折射率材料与背景材料的界面处时, 会引起强烈的反射. 同时电磁波在单零折射率材料中的群速度为零, 这不利于电磁波的传播. 这些弊端可以通过双零折射率材料来避免, 它可以避免阻抗与背景材料的强烈不匹配, 同时电磁波在里面传播的群速度是一个常数. 通常, 人们要么利用假想的双零折射率材料来研究电磁波的传播行为, 要么利用超材料来实现双零折射率材料<sup>[47]</sup>. 但是金属共振单元在高频时的吸收非常厉害, 这就限制了它的应用.

狄拉克点与零折射率材料这两个课题看起来毫不相关, 通过研究我们揭示了这两个毫不相干课题之间的微妙联系<sup>[57–59]</sup>. 由于时间反演不变性, 电子体系和经典波体系中的狄拉克点都位于布里渊区的边界处( $K$ 或 $K'$ 点), 在布里渊区的中心处( $\mathbf{k} = 0$ ), 一般不存在线性能带关系, 然而狄拉克点又要求线性的能带关系. 这能否说明我们不能实现 $\mathbf{k} = 0$ 处的狄拉克点? 在各向同性均匀的色散材料中, 在介电常数和磁导率都为零的频率下,  $\mathbf{k} = 0$ 处存在着线性的能带关系<sup>[60]</sup>. 但是麦克斯韦方程除了支持横波模式, 还可以支持纵波模式, 当介电常数或磁导率等于零时, 该频率处还存在着一个纵波模式, 只是在各向同性均匀的材料中, 这个纵波模式没有任何色散, 很难与外界电磁波耦合, 所以常常被忽略. 然而这个纵波模式有其存在的物理意义. 假如不存在纵波模式,  $\mathbf{k} = 0$ 处的狄拉克点是一个两重简并态, 它的Berry相位为 $\pi$ , 而如果考虑纵波模式的存在, 此时的Berry相位就为0<sup>[58,61]</sup>. Berry相位是 $\pi$ 或0所对应的物理含义是完全不同的, 因此纵波模式的存在有其必然性, 我们不能因为它没有色散, 而随意忽略它.  $\mathbf{k} = 0$ 处的狄拉克点是一个三重简并态, 而传统在布里渊区边界处的狄拉克点是一个两重简并态, 它们分别对应不同的Berry相位, 因此我们称 $\mathbf{k} = 0$ 处的狄拉克点为类狄拉克点. 通过偶然简并, 我们发现 $\mathbf{k} = 0$ 处的类

狄拉克点与零折射率材料有着微妙的关系<sup>[57–59]</sup>. 在两维介质光子晶体中, 如果类狄拉克点是由单极子和偶极子所形成, 体系在类狄拉克点频率处可以等效为双零折射率材料. 而且,  $\mathbf{k} = 0$ 处类狄拉克点与零折射率材料的概念可以从电磁波推广到声波<sup>[62]</sup>和弹性波<sup>[63]</sup>. 除了单极子和偶极子的偶然简并可以实现 $\mathbf{k} = 0$ 处的类狄拉克点, 偶极子和四极子的偶然简并在 $\mathbf{k} = 0$ 处同样可以实现类狄拉克点. 此外,  $\mathbf{k} = 0$ 处的类狄拉克点可以拓展到正方晶格中的M点, 由于此时体系不能通过等效媒质来描述, 所以类狄拉克点与双零折射率材料就没有必然关系<sup>[58]</sup>.

狄拉克点/类狄拉克点是两维的概念, Sakoda教授提出利用 $O_h$ 对称性, 在简立方晶格中实现 $\mathbf{k} = 0$ 处的三维类狄拉克点<sup>[64]</sup>. 这个三维类狄拉克点是由一个单态 $A_{1g}$ 和一个三重简并态 $T_{1u}$ 的偶然简并来实现, 然而在三维电磁体系中,  $A_{1g}$ 单态难以利用实际结构来实现. 于是我们提出在三维简立方光子晶体中, 通过两个三重简并态 $T_{1u}$ 和 $T_{1g}$ 的偶然简并来实现三维类狄拉克点<sup>[59]</sup>. 这个三维类狄拉克点由电偶极子和磁偶极子所构成. 通过等效媒质理论, 我们发现此时的三维光子晶体在类狄拉克点频率处可以等效为双零折射率材料. 在两维体系中, 双零折射率的实现依赖于电磁波的极化, 而在三维体系中, 双零折射率的实现并不依赖于电磁波的极化. 在三维电磁体系中,  $A_{1g}$ 的单态难以利用实际结构来实现, 然而在三维声学体系中, 该单态很容易被实现, 因此Sakoda教授提出的三维类狄拉克点很容易在三维声学系统中实现<sup>[59]</sup>.

类狄拉克点除了在某些特定的情况下可以用等效媒质理论来描述, 它的存在也会带来其他的有趣现象. 两维光子晶体中的界面态存在与否并不是一个简单的问题, 只有在等效媒质理论成立的条件下, 我们才能得到严格的解析表达式. 一般情况下, 人们都是通过数值模拟来计算系统是否存在界面态. 然而我们发现, 在两个半无限大的两维光子晶体构成的界面中, 如果两个光子晶体的系统参数都偏离各自的类狄拉克点, 此时界面处一定会存在界面态<sup>[65]</sup>. 通过层状多重散射理论, 我们解释了界面态的存在. 同时我们发现界面态的存在与两个光子晶体体能带的几何相位是直接相关的.

本文的第二部分和第三部分分别介绍两维和三维光子晶体中的类狄拉克点, 第四部分介绍两维光子晶体中的界面态, 最后是总结.

## 2 二维光子晶体中的类狄拉克点

首先, 我们来研究二维光子晶体中的类狄拉克点<sup>[57–59]</sup>. 相对介电常数为 $\epsilon$ , 半径为 $R$ 的柱子以正方晶格周期性排列, 正方晶格的晶格常数是 $a$ , 如图1(a)中的插图所示. 对于横磁波极化(电场沿着柱子的轴向方向), 光子晶体的体能带如图1(a)中所示. 其中,  $\epsilon = 12.5$ ,  $R = 0.2a$ .  $\mathbf{k} = 0$ 处, 能带具有一个三重简并态. 它由两个线性能带和一个二次型能带所构成. 由于这个三重简并态是偶然简并而形成的, 如果固定柱子的 $\epsilon$ 不变, 改变半径 $R$ , 使得它偏离 $0.2a$ , 三重简并态就会分裂成一个两重简并态和一个单态. 当 $R = 0.19a$ ,  $\mathbf{k} = 0$ 处, 两重简并态的频率要高于单态的频率, 如图2(a)所示; 反之, 当 $R = 0.21a$ ,  $\mathbf{k} = 0$ 处, 两重简并态的频率要低于单态的频率, 如图2(c)所示. 两重简并态与单态在 $\mathbf{k} = 0$ 处的频率高低对应不同的 $R$ , 具有能带反转的现象. 因此在能带反转的两个不同 $R$ 之间必然存在一个 $R$ 使得 $\mathbf{k} = 0$ 处形成一个三重简并态, 如图2(b)所示. 为了更形象地观察三重简并态, 图1(b)中给出了三维的能带关系. 从

图中很明显看到两个锥形的能带接触在同一个频率, 同时还有一个很平的能带穿过该频率. 除了正方晶格的 $\mathbf{k} = 0$ 处存在类狄拉克点, 在三角晶格中, 同样存在 $\mathbf{k} = 0$ 处的类狄拉克点, 此时柱子的半径 $R' = 0.184a$ , 如图1(c)所示. 同时 $\mathbf{k} = 0$ 附近的三维能带关系如图1(d)所示. 为了进一步分析这个三重简并态, 我们计算类狄拉克点附近沿 $\Gamma X$ 方向具有很小波矢 $\mathbf{k}$ 的三个本征模式, 如图3(c)–(e)所示. 图中的颜色表示电场的分布, 箭头表示磁场的分布. 图3(c)和图3(d)是两条线性能带所对应的本征模式, 它们是电单极子(图3(c))和横向磁偶极子(图3(d))的线性叠加. 图3(e)是平带所对应的本征模式, 其磁场沿着波矢的方向, 故对应于准纵向磁偶极子. 关于类狄拉克点是由两条线性能带和一条二次型能带所构成, 我们可以通过多重散射理论<sup>[57]</sup>, 紧束缚近似<sup>[64,66,67]</sup>或者 $k \cdot p$ 方法<sup>[61]</sup>来证明, 这里我们就不再详细介绍. 目前为止, 我们通过偶然简并实现 $\mathbf{k} = 0$ 处的类狄拉克点, 同时通过本征模式分析得知类狄拉克点是由单极子和偶极子所构成, 因此可以通过等效媒质理论<sup>[68]</sup>, 来计算体系在类狄拉克点频率附近的等效参数, 如图3(a), (b)中的绿色虚线所示, 在类狄拉克点频率

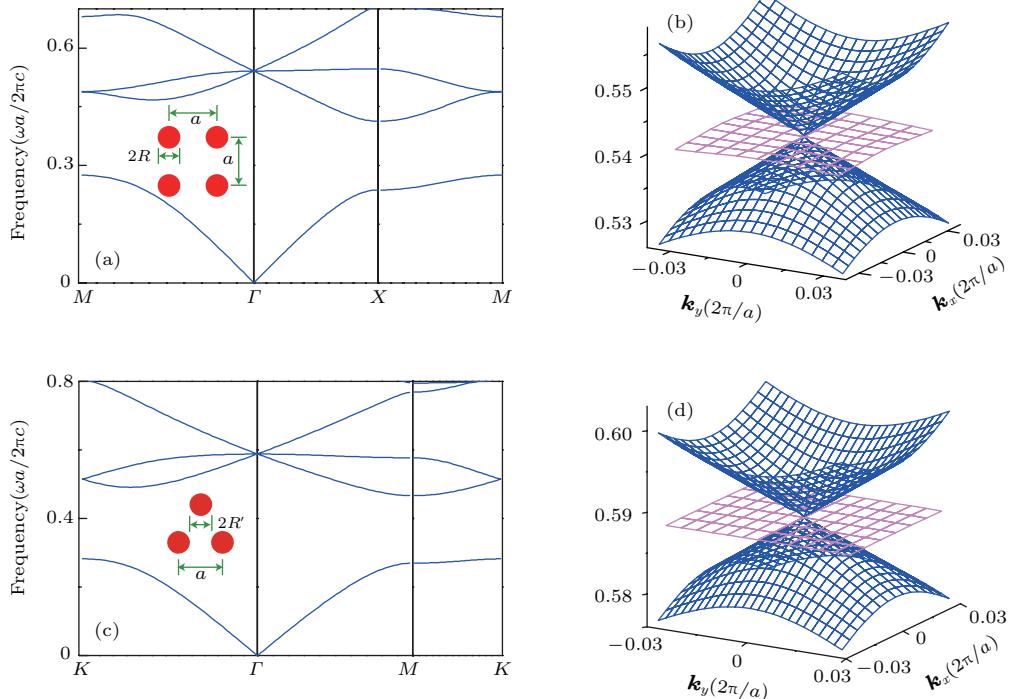


图1 (a), (b) 和 (c), (d) 分别表示正方晶格和三角晶格二维光子晶体的体能带与 $\mathbf{k} = 0$ 处类狄拉克点附近的三维能带图, 正方晶格的柱子半径 $R = 0.2a$ , 三角晶格的柱子半径 $R' = 0.184a$ , 其中 $a$ 是晶格常数

Fig. 1. (a) and (c) are the bulk band structures of two-dimensional (2D) photonic crystals (PCs) in square and triangular lattices, respectively; (b) and (d) are the three-dimensional band structures near the Dirac-like point at  $\mathbf{k} = 0$  for (a) and (c), respectively. The radii of the cylinders in square and triangular lattices are  $R = 0.2a$  and  $R' = 0.184a$ , respectively.  $a$  is the lattice constant.

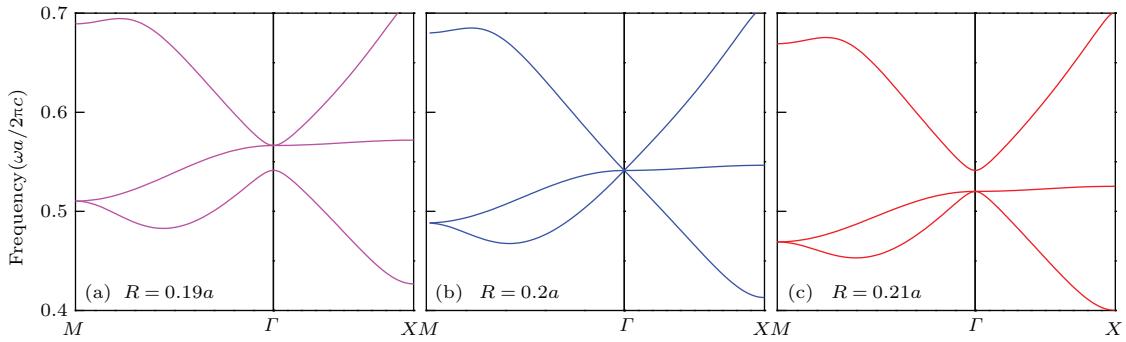


图2 不同柱子半径的两维正方晶格光子晶体的能带, (a), (b), (c) 分别对应于  $R = 0.19a$ ,  $R = 0.2a$ ,  $R = 0.21a$ ; 其中柱子的相对介电常数都是  $\epsilon = 12.5$

Fig. 2. The band structures of two-dimensional photonic crystals in a square lattice with different radii of the cylinders at a fixed relative permittivity  $\epsilon = 12.5$ . (a), (b) and (c) are for  $R = 0.19a$ ,  $R = 0.2a$ ,  $R = 0.21a$ , respectively.

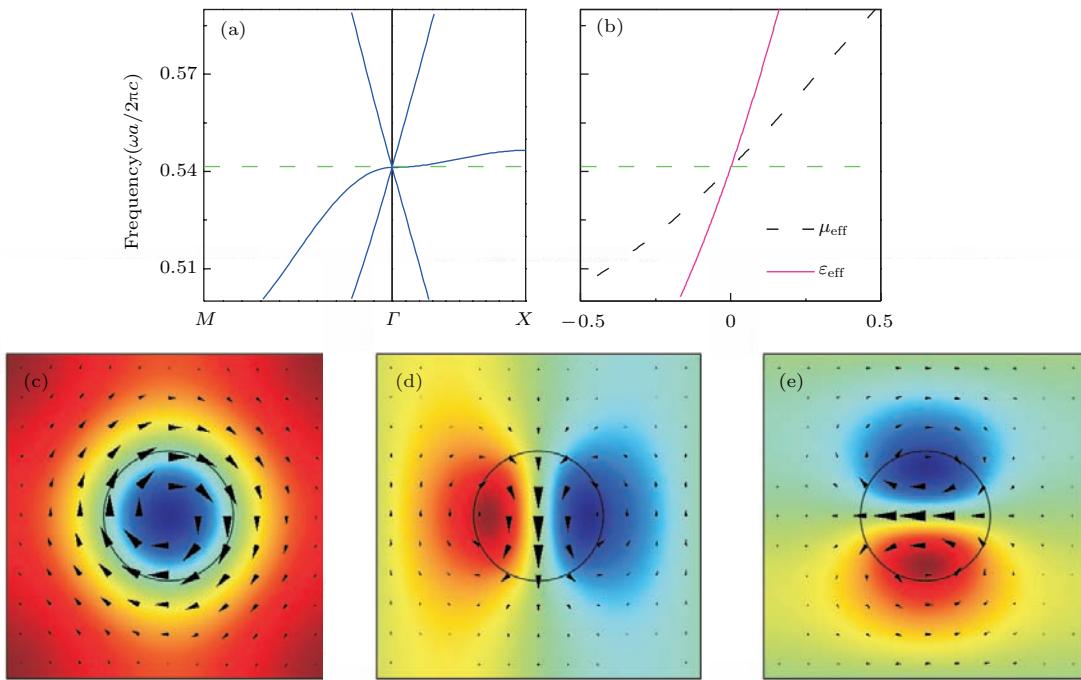


图3 (a) 两维正方晶格光子晶体的体能带, 其中,  $\epsilon = 12.5$ ,  $R = 0.2a$ ; (b) 两维光子晶体在类狄拉克点频率附近的等效介电常数和磁导率; (c)–(e) 狄拉克点附近的本征模式, 颜色代表电场的分布, 箭头代表磁场的分布

Fig. 3. (a) The band structure of a two-dimensional photonic crystal in a square lattice with  $\epsilon = 12.5$ ,  $R = 0.2a$ ; (b) the effective permittivity and effective permeability of the 2D PC as a function of frequency near the Dirac-like point; (c)–(e) the eigen modes near the Dirac-like point with a small  $k$  along  $\Gamma X$  direction. The color denotes the distribution of the electric field. The arrow denotes the magnetic field.

处, 体系的等效介电常数和磁导率都等于零。通过两维介质光子晶体, 我们实现等效介电常数和磁导率都等于零的材料。各向同性的零折射率材料具有很多有趣的现象<sup>[41–56]</sup>, 通过光子晶体等效而成的零折射率材料, 是否具有与各向同性均匀零折射率材料同样的性质, 通过微波实验以及进一步的数值模拟我们证明此时的两维光子晶体的确可以等效成双零折射率材料<sup>[57]</sup>。后来人们把利用电介质材料来实现双零折射率这个想法从微波频段推广到

光学频段<sup>[69]</sup>。

接下来, 我们要讨论零折射率材料中的群速度、相速度与阻抗。在各向同性均匀的色散材料中, 相速度很容易通过  $v_p = c/n = c/\sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}$  得到, 当频率  $\omega_0$  使得  $\epsilon(\omega_0) = 0$  或者  $\mu(\omega_0) = 0$ , 于是  $v_p \rightarrow \infty$ 。群速度

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \left[ \frac{1}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)} \right]$$

$$+ \frac{\omega}{2c} \left( \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)}{\mu(\omega)}} \frac{\partial \mu(\omega)}{\partial \omega} + \sqrt{\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)}} \frac{\partial \varepsilon(\omega)}{\partial \omega} \right)^{-1}.$$

对于零折射率材料, 群速度表达式可以简化为

$$v_g = \left[ \frac{\omega}{2c} \left( \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)}{\mu(\omega)}} \frac{\partial \mu(\omega)}{\partial \omega} + \sqrt{\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)}} \frac{\partial \varepsilon(\omega)}{\partial \omega} \right)^{-1} \right].$$

由于零折射率材料既包含单零折射率材料 ( $\varepsilon = 0$  或者  $\mu = 0$ ), 也包含双零折射率材料 ( $\varepsilon = \mu = 0$ ), 因此对于这两种不同的材料, 我们可以看到它们的群速度是不同的. 对于单零折射率材料,  $v_g = 0$ , 然而对于双零折射率材料,  $v_g$  是一个不等于零的常数, 由类狄拉克锥的斜率决定. 此外, 我们还可以从阻抗  $Z = \sqrt{\mu}/\sqrt{\varepsilon}$  看到单零折射率材料与双零折射率材料的不同, 对于单零折射率材料,  $Z = 0$  或  $\infty$ , 而对于双零折射率材料,  $Z$  在类狄拉克点附近

是一个常数,  $Z = \frac{\sqrt{\partial \mu_{\text{eff}}/\partial \omega}}{\sqrt{\partial \varepsilon_{\text{eff}}/\partial \omega}}$ . 因此可以看出, 单零折射率材料与背景材料的阻抗非常不匹配, 这就造成电磁波在界面处的强烈反射.

该部分的最后, 我们还想指出,  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克点, 除了可以由单极子和偶极子形成, 也可以由偶极子和四极子形成 [58], 同时  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克点可以拓展到正方晶格中的  $M$  点, 不过此时的体系就不能用等效参数来描述 [58]. 因此,  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克点的概念比双零折射率材料更加普遍. 而且,  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克点可以从电磁体系推广到声波 [62] 和弹性波 [63] 体系.

### 3 三维光子晶体中的类狄拉克点

在第二部分中, 我们在二维类狄拉克点频率处实现等效介电常数和磁导率都等于零, 然而此时的等效参数依赖于电磁波的极化, 而且狄拉克点的概念是一个二维概念. 接着, 我们将二维光子晶体中的类狄拉克点概念拓展到三维情况, 并且实现不依赖于极化的等效参数 [59]. 由于时间反演不变性, 在简立方晶格中,  $\mathbf{k} = 0$  处的能带一般都是二次型, 最低能带是电偶极子或磁偶极子, 它们分别都是三重简并态. 一般情况下, 这两个三重简并态在  $\mathbf{k} = 0$  处分别位于不同的频率, 如图 4 的插图所示, 相对介电常数  $\varepsilon = 12$ , 半径  $R = 0.3a$  的介质球按简立方排列, 其中简立方的晶格常数为  $a$ . 体系的能带如图 4 所示, 三重简并态  $T_{1u}$ ,  $T_{1g}$  分别位于不同的频率. 为了使得这两个三重简并态处于同一频率, 我们引入壳层结构. 每个结构单元由一个球核和包围

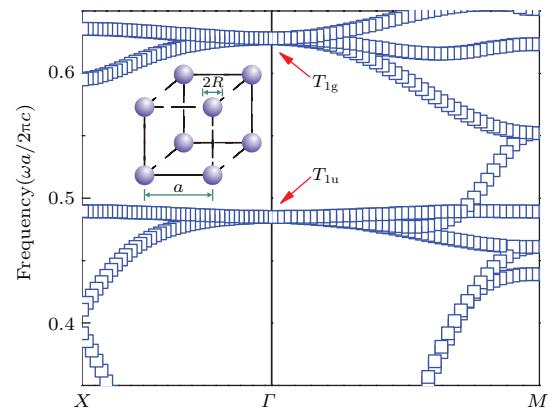


图 4 简立方电介质球光子晶体的能带, 球的相对介电常数和半径是  $\varepsilon = 12$ ,  $R = 0.3a$ ,  $a$  是晶格常数

Fig. 4. The band structure of 3 D dielectric sphere photonic crystal in a simple cubic lattice. The relative permittivity and the radius of the sphere are  $\varepsilon = 12$ ,  $R = 0.3a$ . The lattice constant is  $a$ .

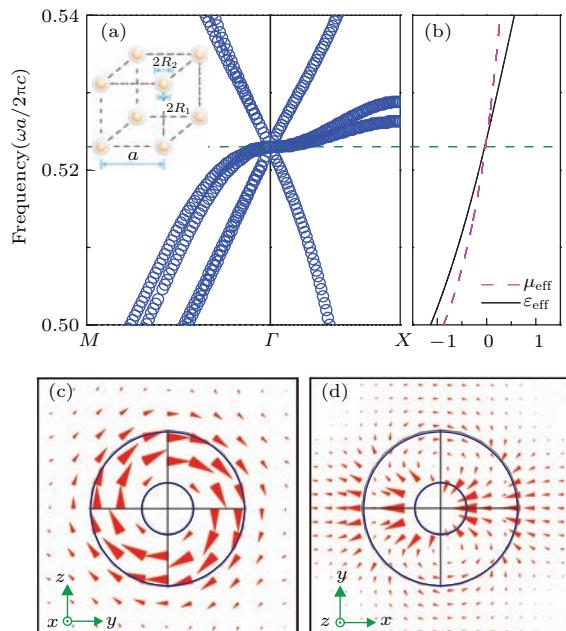


图 5 (a) 三维简立方晶格光子晶体的能带, 光子晶体的结构单元是壳层结构, 球核是完美金属, 半径为  $R_1 = 0.102a$ , 外球壳是电介质材料, 相对介电常数和半径分别为  $\varepsilon = 12$ ,  $R_2 = 0.3a$ , 简立方的晶格常数为  $a$ ; (b) 三维光子晶体的等效介电常数和磁导率随频率的变化关系; (c), (d) 类狄拉克点处的本征模式的电场分布, (c) 表示沿  $x$  方向的磁偶极子, (d) 表示沿  $x$  方向的电偶极子

Fig. 5. (a) The band structure of spheres arranged in a simple cubic lattice, the unit cell consists of a core-shell structure, the core is made of perfect electric conductor with radius  $R_1 = 0.102a$ , the dielectric shell is  $\varepsilon = 12$ ,  $R_2 = 0.3a$ , here,  $a$  is the lattice constant; (b) the effective permittivity and effective permeability of the 3 D PC as a function of frequency; (c), (d) the eigen modes at the Dirac-like point, the arrows denote the directions of the electric fields, (c) represents a magnetic dipole along the  $x$ -direction, (d) represents an electric dipole along the  $x$ -direction.

该球核的球壳构成, 球核是完美金属, 半径为  $R_1$ , 球壳是介电常数为  $\epsilon$  的电介质材料, 厚度为  $(R_2 - R_1)$ , 如图 5(a) 的插图所示. 简立方光子晶体的能带如图 5(a) 所示, 其中,  $\epsilon = 12$ ,  $R_1 = 0.102a$ ,  $R_2 = 0.3a$ .  $\mathbf{k} = 0$  处存在一个六重简并的三维类狄拉克点. 这个六重简并态包含四个线性能带和两个二次型能带. 为了分析这个六重简并态, 我们计算类狄拉克点的本征模式, 其中两个本征模式如图 5(c) 和 5(d) 所示, 它们分别对应  $x$  方向的磁偶极子和  $x$  方向的电偶极子. 由此可见, 六重简并态是由电偶极子和磁偶极子所形成. 通过等效媒质理论, 我们计算此时体系的等效参数, 如图 5(b) 所示. 在类狄拉克点频率处, 等效介电常数和磁导率都等于零.

通过偶然简并, 我们在声学体系中, 也可以实现  $\mathbf{k} = 0$  处的三维类狄拉克点. 此时的类狄拉克点是一个四重简并态, 它由单极子和三重简并的偶极子所构成. 同样利用等效媒质理论, 可以把体系等效为等效质量密度  $\rho_{\text{eff}}$  与等效体模量的倒数  $1/\kappa_{\text{eff}}$  都等于零的材料 [59].

## 4 两维光子晶体中的界面态

在之前的讨论中, 我们研究了二维和三维类狄拉克点, 并揭示了类狄拉克点与零折射率材料之间的关系. 接下来我们要研究类狄拉克点所引起的有趣现象. 在两维光子晶体中, 界面态的存在条件并

没有一个简单的解析表达式可以描述<sup>[70]</sup>, 只有在等效媒质理论适用的条件下, 界面态的存在条件可以通过解析表达式给出. 人们可以通过数值模拟来研究光子晶体中是否存在界面态<sup>[70]</sup>. 然而对于具有类狄拉克点的两个半无限大两维光子晶体, 如果调节其柱子的半径或者介电常数, 使得三重简并的类狄拉克点变成一个单态和一个两重简并态, 此时这两个光子晶体所构成的界面处一定存在界面态<sup>[65]</sup>. 如图 6(a) 所示, 两个半无限大正方晶格光子晶体构成沿  $y$  方向的界面, 界面左边(蓝色)和右边(粉红色)光子晶体中柱子的相对介电常数和半径分别为:  $\epsilon_1, R_1$  和  $\epsilon_2, R_2$ . 两个光子晶体的体能带如图 6(b) 所示, 蓝色表示  $\epsilon_1 = 10, R_1 = 0.205a$  的光子晶体, 红色表示  $\epsilon_2 = 12.5, R_2 = 0.22a$  的光子晶体,  $a$  表示正方晶格的晶格常数. 为了研究这两个光子晶体的界面态, 我们算出两个光子晶体沿  $\mathbf{k}_y$  方向的投影能带, 如图 6(c) 所示, 图中的蓝色和红色分别对应左边和右边两个光子晶体的投影能带, 其中白色表示共同能隙. 如图所示, 投影能带有四个共同能隙. 界面态存在的首要条件是两个光子晶体必须具有共同能隙, 但是这并不代表只要有共同能隙就肯定存在界面态. 现在两个光子晶体有四个共同能隙, 究竟哪些能隙中容许界面态的存在, 哪些又不容许? 通过数值计算我们可以得到界面态的色散关系, 如图 6(c) 中的绿线所示, 界面态存在于其中两个共同能隙中, 其余共同能隙则不支持界面态.

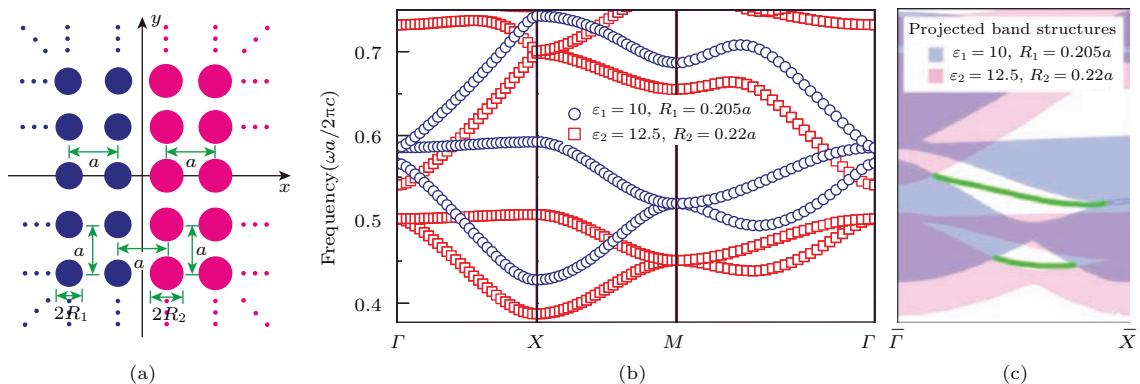


图 6 (a) 两个半无限大两维光子晶体构成沿  $y$  方向的界面, 左边和右边光子晶体中柱子的相对介电常数和半径分别为  $\epsilon_1, R_1$  和  $\epsilon_2, R_2$ ; (b) 两个光子晶体的体能带, 蓝色表示  $\epsilon_1 = 10, R_1 = 0.205a$  的光子晶体, 红色表示  $\epsilon_2 = 12.5, R_2 = 0.22a$  的光子晶体,  $a$  表示正方晶格的晶格常数; (c) 两个光子晶体沿  $\mathbf{k}_y$  方向的投影能带, 蓝色和红色分别表示左边和右边光子晶体, 绿线表示界面态的色散关系

Fig. 6. (a) The schematic picture for the interface along the  $y$ -direction formed by two semi-infinite two-dimensional photonic crystals, the relative permittivities and radii of the cylinders in the left and right PCs are  $\epsilon_1, R_1$  and  $\epsilon_2, R_2$ , respectively; (b) the bulk band structures for two PCs with  $\epsilon_1 = 10, R_1 = 0.205a$ (blue color) and  $\epsilon_2 = 12.5, R_2 = 0.22a$ (red color); (c) the projected band structures of the two PCs, blue and red colors denote the left and right PCs, respectively. The two green lines represent bands of interface states.

由于界面态具有比较大的波矢, 此时等效媒质理论已经不再适用。前人发现光子晶体之间界面态存在的条件是两光子晶体的表面阻抗之和为零<sup>[71]</sup>。利用层状多重散射理论, 我们可以得到两光子晶体的表面阻抗<sup>[72]</sup>。在层状多重散射理论的计算中, 我们只保留层间的0阶衍射, 忽略高阶衍射, 得到有限厚度光子晶体的透射系数和反射系数, 通过透射和反射系数从而得到该光子晶体的表面阻抗。由于光子晶体没有损耗, 因此在投影能带的能隙中, 表面阻抗是一个纯虚数, 而在投影能带的通带中则是纯实数。如图7(a)和7(b)中所示, 我们利用表面阻抗的虚部来标记投影能带的不同区域, 绿色表示表面阻抗的虚部为零, 对应着投影能带的通带, 蓝色和红色分别表示表面阻抗的虚部大于零和小于零, 它们对应着能隙。而黑色区域表示高阶衍射起

作用的区域, 这并不是我们感兴趣的区域, 所以在图7(a)和7(b)中的讨论中就不再考虑。从图7(a)和7(b)中可以明显看到, 在某些频率处, 两个光子晶体表面阻抗的符号正好相反。对于固定的 $\mathbf{k}_y$ , 每个能隙中的表面阻抗随着频率的变化都是单调的, 而且在表面阻抗小于0的区域, 随着频率的增加, 表面阻抗从0变化到 $-\infty$ , 而在表面阻抗大于0的区域, 随着频率的增加, 表面阻抗从 $+\infty$ 变化到0<sup>[65,73]</sup>。因此在表面阻抗符号相反的频率区域, 界面态存在的条件一定得以满足, 也就是说此时一定存在界面态。这就解释了为什么图6(c)中存在两条界面态色散曲线。界面态的存在经常与体能带的拓扑特性相关<sup>[74–85]</sup>。为了研究体能带的拓扑特性, 我们固定 $\mathbf{k}_y = 0.6\pi/a$ , 如图7(a)和7(b)中的黄色虚线所示, 此时体能带就变成沿 $\mathbf{k}_x$ 方向的约化一维

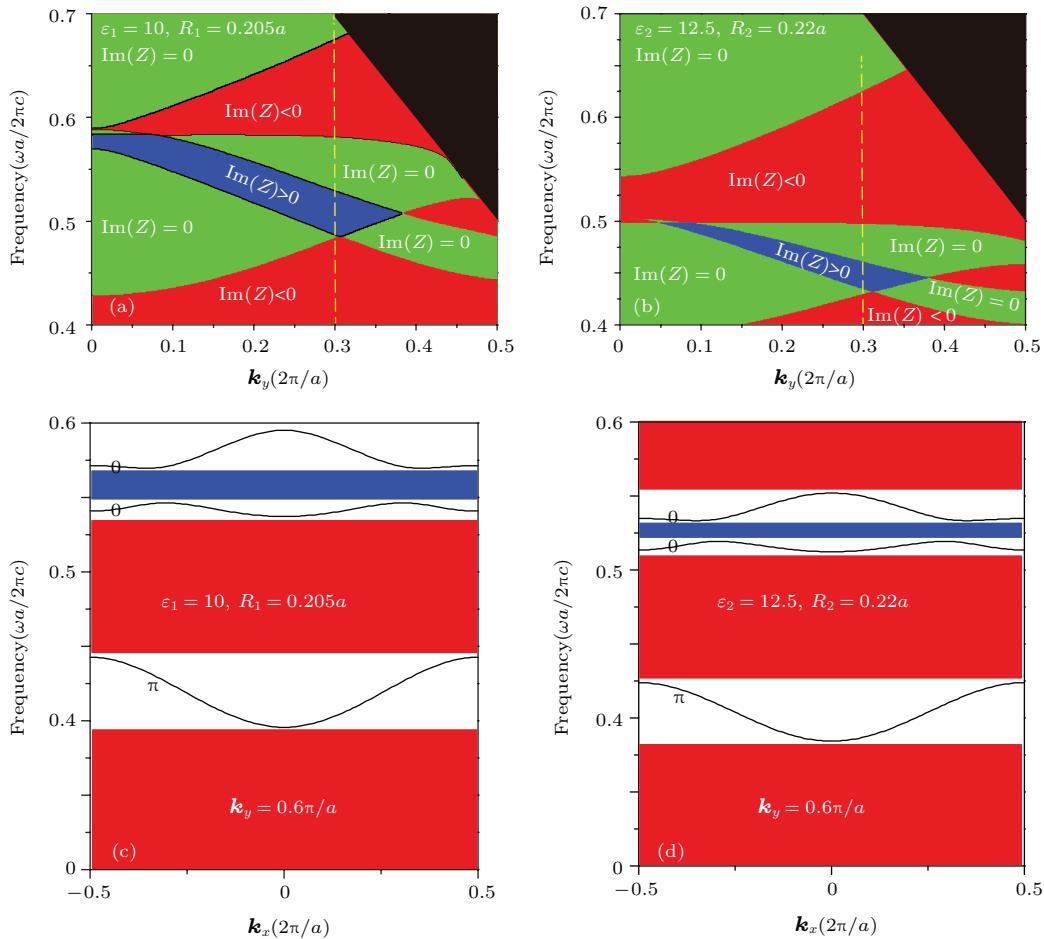


图7 (a), (b) 通过层状多重散射理论得到的光子晶体投影能带中表面阻抗  $\text{Im}[Z(\omega, \mathbf{k}_y)]$  的符号, 两光子晶体的参数与图6中一致, 红色和蓝色分别表示表面阻抗小于0 和大于0, 绿色表示投影能带的通带; (c), (d) 固定  $\mathbf{k}_y = 0.6\pi/a$  时, 两光子晶体的约化一维体能带, 每条能带的几何相位如图中所示

Fig. 7. (a), (b) The effective surface impedances  $\text{Im}[Z(\omega, \mathbf{k}_y)]$  in the projected band structures of two PCs calculated by the layer-by-layer multiple scattering theory, the parameters of two PCs are the same as shown in Fig. 6, the red and blue colors denote  $\text{Im}[Z(\omega, \mathbf{k}_y)] < 0$  and  $\text{Im}[Z(\omega, \mathbf{k}_y)] > 0$ , respectively, the green color marks the propagating band region; (c), (d) the reduced 1D band structures for two PCs at a fixed  $\mathbf{k}_y = 0.6\pi/a$ , the Zak phases of the bands are labeled with green colored numbers.

能带, 如图 7(c) 和 7(d) 所示. 在一维光子晶体中, 两个相邻能隙的表面阻抗  $\text{Im}[Z(\omega, \mathbf{k}_y)]$  的符号与这两个能隙之间的体能带的几何相位 (Zak 相位)  $\phi$  之间满足如下体与界面的对应关系 [65,73]:

$$\frac{\text{Sgn}[\text{Im}[Z_n(\omega, \mathbf{k}_y)]]}{\text{Sgn}[\text{Im}[Z_{n-1}(\omega, \mathbf{k}_y)]]} = e^{i(\phi_{n-1} + \pi)}. \quad (1)$$

能带的几何相位  $\phi$  可以根据能带的本征模式通过具体的表达式由数值计算得到 [86], 同时也可以通过约化一维能带的高对称性点处的本征模式的对称性来得到 [65]. 对于横磁极化下, 我们很容易知道最低能隙的表面阻抗总是小于 0, 通过约化一维能带的几何相位  $\phi$ , 就可以依次得到所有能隙的表面阻抗符号. 基于表面阻抗的符号再加上能隙中表面阻抗变化的单调性, 从图 7(c) 和 7(d) 中, 可以很容易看到有两个共同能隙具有符号相反的表面阻抗, 因此在这两个能隙中存在界面态. 这与图 6(c) 中数值模拟得到的界面态色散关系完全符合. 由此, 通过体能带的几何相位以及体与界面的对应关系, 我们解释了界面态的存在.

## 5 总 结

本文通过偶然简并实现  $\mathbf{k} = 0$  处的二维和三维类狄拉克点. 如果二维(三维)类狄拉克点是由单极子和偶极子(电偶极子和磁偶极子)形成, 此时二维(三维)光子晶体在类狄拉克点频率就可以等效为双零折射率材料. 这就是类狄拉克点与零折射率材料之间的微妙关系. 此外, 类狄拉克点还可以由其他模式偶然简并而成, 不过此时体系就不能用等效参数来描述. 利用  $\mathbf{k} = 0$  处的类狄拉克点, 我们发现在两个半无限大的二维光子晶体所形成的界面处一定存在界面态. 通过层状多重散射理论和体能带的几何相位, 我们解释了界面态的存在.

## 参考文献

- [1] Dirac P A M 1928 *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **117** 610
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [4] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [5] Gusynin V P, Sharapov S G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146801
- [6] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [7] Katsnelson M I 2006 *Eur. Phys. J. B* **51** 157
- [8] Cserti J, David G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 172305
- [9] Rusin T M, Zawadzki W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195439
- [10] David G, Cserti J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 121417
- [11] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [12] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [13] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Ponomarenko L A, Jiang D, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 016801
- [14] Geim A K, MacDonald A H 2007 *Phys. Today* **60** 35
- [15] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [16] Plihal M, Maradudin A A 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8565
- [17] Sepkhanov R A, Bazaliy Ya B, Beenakker C W J 2007 *Phys. Rev. A* **75** 063813
- [18] Diem M, Koschny T, Soukoulis C M 2010 *Physica B* **405** 2990
- [19] Sepkhanov R A, Nilsson J, Beenakker C W J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045122
- [20] Zhang X 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 113903
- [21] Zhang X, Liu Z 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 264303
- [22] Raghu S, Haldane F D M 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033834
- [23] Haldane F D M, Raghu S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 013904
- [24] Ochiai T, Onoda M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155103
- [25] Ochiai T 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 225502
- [26] Veselago V G 1968 *Sov. Phys. Usp.* **10** 509
- [27] Shelby R A, Smith D R, Schultz S 2001 *Science* **292** 77
- [28] Smith D R, Padilla W J, Vier D C, Nemat-Nasser S C, Schultz S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4184
- [29] Zhang S, Fan W, Panoiu N C, Malloy K J, Osgood R M, Brueck S R J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137404
- [30] Shalaev V M, Cai W, Chettiar U K, Yuan H K, Sarychev A K, Drachev V P, Kildishev A V 2005 *Opt. Lett.* **30** 3356
- [31] Dolling G, Wegener M, Soukoulis C M, Linden S 2007 *Opt. Lett.* **32** 53
- [32] Pendry J B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3966
- [33] Fang N, Lee H, Sun C, Zhang X 2005 *Science* **308** 534
- [34] Pendry J B, Schurig D, Smith D R 2006 *Science* **312** 1780
- [35] Leonhardt U 2006 *Science* **312** 1777
- [36] Schurig D, Mock J J, Justice B J, Cummer S A, Pendry J B, Starr A F, Smith D R 2006 *Science* **314** 977
- [37] Rahm M, Schurig D, Roberts D A, Cummer S A, Smith D R, Pendry J B 2008 *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.* **6** 87
- [38] Yang T, Chen H Y, Luo X D, Ma H R 2008 *Opt. Express* **16** 18545
- [39] Chen H Y, Chan C T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 241105

- [40] Lai Y, Ng J, Chen H Y, Han D, Xiao J, Zhang Z Q, Chan C T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 253902
- [41] Silveirinha M, Engheta N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 157403
- [42] Silveirinha M, Engheta N 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075119
- [43] Silveirinha M G, Engheta N 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245109
- [44] Alu A, Engheta N 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045102
- [45] Alu A, Silveirinha M G, Engheta N 2008 *Phys. Rev. E* **78** 016604
- [46] Edwards B, Alu A, Silveirinha M G, Engheta N 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 044905
- [47] Liu R, Cheng Q, Hand T, Mock J J, Cui T J, Cummer S A, Smith D R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 023903
- [48] Edwards B, Alu A, Young M E, Silveirinha M, Engheta N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 033903
- [49] Halterman K, Feng S 2008 *Phys. Rev. A* **78** 021805
- [50] Ziolkowski R W 2004 *Phys. Rev. E* **70** 046608
- [51] Enoch S, Tayeb G, Sabouroux P, Guerin N, Vincent P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 213902
- [52] Alu A, Silveirinha M G, Salandrino A, Engheta N 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155410
- [53] Hao J, Yan W, Qiu M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 101109
- [54] Jin Y, He S 2010 *Opt. Express* **18** 16587
- [55] Nguyen V C, Chen L, Halterman K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 233908
- [56] Xu Y, Chen H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 113501
- [57] Huang X, Lai Y, Hang Z H, Zheng H, Chan C T 2011 *Nat. Mater.* **10** 582
- [58] Chan C T, Hang Z H, Huang X 2012 *Advances in OptoElectronics* **2012** 313984
- [59] Chan C T, Huang X, Liu F, Hang Z H 2012 *PIER B* **44** 163
- [60] Wang L G, Wang Z G, Zhang J X, Zhu S Y 2009 *Opt. Lett.* **34** 1510
- [61] Mei J, Wu Y, Chan C T, Zhang Z Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035141
- [62] Liu F, Huang X, Chan C T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 071911
- [63] Liu F, Lai Y, Huang X, Chan C T 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224113
- [64] Sakoda K 2012 *Opt. Express* **20** 3898
- [65] Huang X, Xiao M, Zhang Z Q, Chan C T 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075423
- [66] Sakoda K, Zhou H 2010 *Opt. Express* **18** 27371
- [67] Sakoda K, Zhou H 2011 *Opt. Express* **19** 13899
- [68] Wu Y, Li J, Zhang Z Q, Chan C T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 085111
- [69] Moitra P, Yang Y, Anderson Z, Kravchenko I I, Briggs D P, Valentine J 2013 *Nat. Photon.* **7** 791
- [70] Joannopoulos J D, Johnson S G, Winn J N, Meade R D 2008 *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (2nd Ed.) (Princeton: Princeton University Press)
- [71] Lawrence F J, Botten L C, Dossou K B, McPhedran R C, de Sterke C M 2010 *Phys. Rev. A* **82** 053840
- [72] Lawrence F J, Botten L C, Dossou K B, de Sterke C M, McPhedran R C 2009 *Phys. Rev. A* **80** 023826
- [73] Xiao M, Zhang Z Q, Chan C T 2014 *Phys. Rev. X* **4** 021017
- [74] Wang Z, Chong Y, Joannopoulos J D, Soljacic M 2009 *Nature* **461** 772
- [75] Rechtsman M C, Zeuner J M, Plotnik Y, Lumer Y, Podolsky D, Dreisow F, Nolte S, Segev M, Szameit A 2013 *Nature* **496** 196
- [76] Khanikaev A B, Mousavi S H, Tse W K, Kargarian M, MacDonald A H, Shvets G 2013 *Nat. Mater.* **12** 233
- [77] Lu L, Fu L, Joannopoulos J D, Soljacic M 2013 *Nat. Photon.* **7** 294
- [78] Fang K, Yu Z, Fan S 2012 *Nat. Photon.* **6** 782
- [79] Hafezi M, Demler E A, Lukin M D, Taylor J M 2011 *Nat. Phys.* **7** 907
- [80] Wang Z, Chong Y D, Joannopoulos J D, Soljacic M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 013905
- [81] Yu Z, Veronis G, Wang Z, Fan S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 023902
- [82] Kraus Y E, Lahini Y, Ringel Z, Verbin M, Zilberberg O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 106402
- [83] Poo Y, Wu R X, Lin Z, Yang Y, Chan C T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 093903
- [84] Plotnik Y, Rechtsman M C, Song D, Heinrich M, Zeuner J M, Nolte S, Lumer Y, Malkova N, Xu J, Szameit A, Chen Z, Segev M 2014 *Nat. Mater.* **13** 57
- [85] Rechtsman M C, Plotnik Y, Zeuner J M, Song D, Chen Z, Szameit A, Segev M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 103901
- [86] Zak J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2747

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics****Dirac-like cones at  $\mathbf{k} = 0^*$** Huang Xue-Qin Chan Che-Ting<sup>†</sup>

(Department of Physics and Institute for Advanced Study, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

(Received 6 May 2015; revised manuscript received 15 June 2015)

**Abstract**

Dirac cones and Dirac points are found at the  $K$  ( $K'$ ) points in the Brillouin zones of electronic and classical waves systems with hexagonal or triangular lattices. Accompanying the conical dispersions, there are many intriguing phenomena including quantum Hall effect, Zitterbewegung and Klein tunneling. Such Dirac cones at the Brillouin zone boundary are the consequences of the lattice symmetry and time reversal symmetry. Conical dispersions are difficult to form in the zone center because of time reversal symmetry, which generally requires the band dispersions to be quadratic at  $\mathbf{k} = 0$ . However, the conical dispersions with a triply degenerate state at  $\mathbf{k} = 0$  can be realized in two dimensional (2D) photonic crystal (PC) using accidental degeneracy. The triply degenerate state consists of two linear bands that generate Dirac cones and an additional flat band intersecting at the Dirac point. If the triply degenerate state is derived from the monopolar and dipolar excitations, effective medium theory can relate this 2D PC to a double zero-refractive-index material with effective permittivity and permeability equal to zero simultaneously. There is hence a subtle relationship between two seemingly unrelated concepts: Dirac-like cone and zero-refractive index. The all-dielectric “double zero”-refractive-index material has advantage over metallic zero-index metamaterials which are usually poorly impedance matched to the background and are lossy in high frequencies. The Dirac-like cone zero-index materials have impedances that can tune to match the background material and the loss is small as the system has an all-dielectric construction, enabling the possibility of realizing zero refractive index in optical frequencies. The realization of Dirac-like cones at  $\mathbf{k} = 0$  can be extended from the electromagnetic wave system to acoustic and elastic wave systems and effective medium theory can also be applied to relate these systems to zero-index materials. The concept of Dirac/Dirac-like cone is intrinsically 2D. However, using accidental degeneracy and special symmetries, the concept of Dirac-like point can be extended from two to three dimensions in electromagnetic and acoustic waves. Effective medium theory is also applicable to these systems, and these systems can be related to isotropic media with effectively zero refractive indices. One interesting implication of Dirac-like cones in 2D PC is the existence of robust interface states. The existence of interface states is not a trivial problem and there is usually no assurance that localized state can be found at the boundary of photonic or phononic crystal. In order to create an interface state, one usually needs to decorate the interface with strong perturbations. Recently, it is found that interface state can always be found at the boundary separating two semi-infinite PCs which have their system parameters slightly perturbed from the Dirac-like cone formation condition. The assured existence of interface states in such a system can be explained by the sign of the surface impedance of the PCs on either side of the boundary which can be derived using a layer-by-layer multiple scattering theory. In a deeper level, the existence of the interface state can be accounted for by the geometric properties of the bulk band. It turns out that the geometric phases of the bulk band determine the surface impedance within the frequency range of the band gap. The geometric property of the momentum space can hence be used to explain the existence of interface states in real space through a bulk-interface correspondence.

**Keywords:** photonic crystal, Dirac-like cone, zero-refractive-index, interface state**PACS:** 42.70.Qs, 42.25.-p**DOI:** 10.7498/aps.64.184208

\* Project supported by Hong Kong Research Grant Council (Grant No. AoE/P-02/12).

† Corresponding author. E-mail: phchan@ust.hk

多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测

袁振坤 许鹏 陈时友

Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials

Yuan Zhen-Kun Xu Peng Chen Shi-You

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 186102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.186102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一原理研究 Mn 掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的磁性和光吸收性质

[Study on magnetic and optical properties of Mn-doped LiNbO<sub>3</sub> by using the first principles](#)

物理学报.2015, 64(9): 097102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097102>

光催化半导体 Ag<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 的第一性原理研究

[First-principles study of Ag<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a photocatalyst](#)

物理学报.2014, 63(24): 247101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247101>

钢动静强度计算的电子理论模型

[Electronic theoretical model of static and dynamic strength of steels](#)

物理学报.2014, 63(12): 126101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126101>

铀的结构相变及力学性能的第一性原理计算

[First principles studies of phase transition and mechanical properties of uranium](#)

物理学报.2013, 62(17): 176104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176104>

高质量 InGaN 的等离子体辅助分子束外延生长和 In 的反常并入行为

[High-quality InGaN epilayers grown by PA-MBE and abnormal incorporation behavior of Indium into InGaN](#)

物理学报.2013, 62(8): 086101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.086101>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# 多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测\*

袁振坤<sup>1)</sup> 许鹏<sup>1)</sup> 陈时友<sup>2)†</sup>

1)(复旦大学物理系, 计算物质科学教育部重点实验室, 上海 200433)

2)(华东师范大学信息学院, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

(2015年5月4日收到; 2015年6月25日收到修改稿)

半导体光伏材料的发展在过去60多年中表现出了清晰的多元化趋势。从20世纪50年代的一元Si太阳能电池, 到20世纪60年代的GaAs和CdTe电池、70年代的CuInSe<sub>2</sub>电池、80年代的Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>、90年代的Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>电池, 再到最近的Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>电池, 组成光伏半导体的元素种类从一元逐渐增多到五元。元素种类的增多使得半导体物性调控的自由度增多, 物性更加丰富, 因而能满足光伏等器件应用的需要。但是, 组分元素种类的增多也导致半导体中晶格点缺陷的种类大幅增加, 可能对其光学、电学性质和光伏性能产生显著影响。近20年来, 第一性原理计算被广泛应用于半导体中晶格点缺陷的理论预测, 相对于间接的实验手段, 第一性原理计算具有更加直接的、明确的优势, 并且能对各种点缺陷进行快速的研究。对于缺陷种类众多的多元半导体体系, 第一性原理计算能预测各种点缺陷的微观构型、浓度和跃迁(离化)能级位置, 从而揭示其对光电性质的影响, 发现影响器件性能的关键缺陷。因而, 相关的计算结果对于实验研究有直接、重要的指导意义。本文将首先介绍半导体点缺陷研究的第一性原理计算模型和计算流程; 然后, 总结近5年来两类新型光伏半导体材料, 类似闪锌矿结构的Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub>半导体和有机-无机杂化的钙钛矿结构CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>半导体的点缺陷性质; 以这两类体系为例, 介绍多元半导体缺陷性质的独特特征及其对太阳能电池器件性能的影响。

**关键词:** 多元半导体, 光伏材料, 晶格点缺陷, 第一性原理计算

**PACS:** 61.72.J-, 61.50.Ah, 71.20.Nr, 71.55.Gs

**DOI:** 10.7498/aps.64.186102

## 1 引言

自1954年Bell实验室Chapin等<sup>[1]</sup>报道第一个效率4.5%的单晶硅太阳能电池至今, 半导体光伏材料的研究引起了广泛关注。特别是近年来能源紧缺和环境恶化等问题日益严重, 发展廉价、高效、环保的太阳能电池光伏材料成为材料学、物理学和化学等众多学科共同关注的热点课题。

经过60多年的研究, 常见的半导体, 如单元素的Si, Ge, 二元的III-V族、III-VI族等半导体之中带隙适合作为光伏材料的(带隙在1.0—1.5 eV左右), 都已经进行了实验研究, 对其光伏性能的好坏

已经有较为明确的判断。其中单晶Si电池效率已提升到25.6%, GaAs电池到28.8%, 薄膜CdTe电池到21.0%, 都成为代表性的光伏半导体材料<sup>[2]</sup>。然而, 这些20世纪50—60年代就开始研究的一元、二元光伏半导体都有各自的不足。Si是间接带隙半导体, 其电池的光吸收层需要上百微米的厚度才能充分吸收太阳光, 因而原材料消耗非常大; GaAs的制备成本高, 主要应用于卫星等空间设备; CdTe薄膜电池的光吸收层仅需微米量级的厚度, 原材料消耗小, 近年来制备成本也大幅下降, 但是其组成元素Cd有毒性。这些不足限制了Si, GaAs, CdTe等简单光伏半导体的广泛应用。

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921401)、国家自然科学基金(批准号: 91233121) 和上海市青年科技启明星项目(批准号: 14QA1401500)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: chensy@ee.ecnu.edu.cn

为了扩大光伏半导体的选择范围,自20世纪70年代开始了三元、四元乃至五元半导体的研究,包括 $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 等。这些半导体可以看作是将二元半导体 $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ 中+2价的 $\text{Zn}$ 替换为+1价的 $\text{Cu}$ 、+3价的 $\text{In}$ 或 $\text{Ga}$ 、+4价的 $\text{Sn}$ 演化而来,因而其晶体结构、电子能带结构上都保持着类似的特征。与将两种半导体混合而成的合金半导体(如 $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$ ,  $\text{Zn}(\text{Se}, \text{S})$ 等)不同, $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 这些三元、四元半导体在零温( $T = 0$  K)下不会相分离,是稳定的化合物。通过选取不同的组成元素,三元、四元半导体的数目远远多于一元、二元,其结构、光学、电学等物性的调控更具弹性,这为光伏半导体的选取拓展了巨大的空间。由于这些优势, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 近年来都成为光伏半导体研究的热点, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 电池的效率已达到21.7%<sup>[3]</sup>,进入了工业生产阶段; $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 合金电池的效率也已经达到12.6%<sup>[4]</sup>。

除了这些由 $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ 演化而来的多元半导体,另外一类多元光伏半导体自2012年以来也引起了特别关注,即钙钛矿结构的有机-无机复合半导体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 及与之同类的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 等<sup>[5-15]</sup>。这类太阳能电池的发展非常迅速,短短几年时间就走过了其他光伏半导体几十年的发展历程,目前效率已增加到20%以上<sup>[12,13]</sup>。这一有机无机杂化的半导体体系在可见光吸收系数、载流子迁移率和扩散长度等多面物性上都有非常显著的优势,是II-VI, III-V族等常见半导体所不具备的,显示了多元化给半导体物性带来的新特征。

多元化虽然带来了丰富新颖的半导体物性,产生了一系列新型光伏半导体,但是,多元化也导致了新的问题,一个重要的问题是多元半导体中本征晶格点缺陷的数目大大增加。传统一元、二元半导体(如 $\text{Si}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ 等)中,本征缺陷主要是空位和间隙,替位缺陷往往浓度较低,但是在多元半导体中,不仅有空位和间隙,而且替位缺陷以及各种缺陷聚集在一起的缺陷簇也可能具有很高的浓度<sup>[16-18]</sup>。多种类、高浓度的缺陷可能显著改变晶体的周期势场,并在半导体带隙中产生一系列缺陷态能级,对半导体中电子-空穴的产生、分离和复合等光伏过程产生重要影响,因此,对多元半导体的缺陷性质开展系统的研究是其在太阳能电池

等器件中应用的基础。

半导体点缺陷的直接实验研究目前还存在挑战。点缺陷浓度往往较低,如 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,这意味着在数百万个晶格原子中才有一个点缺陷,要想通过实验手段直接锁定某个缺陷从而研究其性质存在很大困难。深能级瞬态谱、正电子湮没技术、光致发光谱等实验手段虽然能测量出某种缺陷的浓度、能级等信息,但是,对于该缺陷的来源(微观构型是空位、间隙还是替位),只能依靠猜测,无法明确指认特定缺陷。对于存在多种高浓度缺陷的多元体系,这些实验手段的局限更加明显,由于多种缺陷的能级可能较为接近甚至简并,更加难以猜测实验观察到的能级来源于何种缺陷。

通过第一性原理计算进行预测是点缺陷研究的直接、高效的方法。近30年来,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法和程序已发展成熟,能够较为准确地预测一系列半导体的晶体结构、电子能带结构和能量<sup>[19-23]</sup>。基于电子本征能级和总能的第一性原理计算,Zhang 和 Northrup 等<sup>[24]</sup>在1991年发展了点缺陷计算的超原胞模型。利用这一模型,可以计算点缺陷的形成能和离化能级。由于超原胞大小限制、常见密度泛函计算中交换关联势近似带来的带隙低估、缺陷结构构型优化不充分等问题,上述超原胞模型的计算结果可能存在较大误差,引起了 $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 等体系缺陷性质计算长达10年的争议<sup>[25-28]</sup>。因此,发展了一系列的误差修正方法,同时,对计算模型和流程也做了改进<sup>[28-31]</sup>。这一模型和方法最近被成功用于 $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 等多种新型光伏半导体缺陷性质的计算预测上,计算结果为相关实验表征和器件性能的改善提供了不可或缺的指导<sup>[32,33]</sup>。

本文以 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 这两类体系为例,介绍应用第一性原理计算进行多元半导体光伏材料中晶格点缺陷性质预测的计算模型、流程和误差修正方法;基于近年来文献报道的计算结果,介绍缺陷形成能、离化能级、杂相共存等计算结果的分析方法及其与相关实验测量的联系,总结这两类多元体系在缺陷性质上的新特征。主要内容分为三个部分,分别是半导体缺陷的第一性原理计算模型和计算流程、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 类四元半导体的缺陷性质、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 类钙钛矿结构半导体的缺陷性质。

## 2 半导体缺陷的第一性原理计算模型和计算流程

为了模拟半导体中点缺陷的形成, 目前广泛应用的是超原胞(supercell)模型。缺陷(或缺陷簇)放置在一个大的超原胞(如图1)中间, 由于周期性边界条件, 两个缺陷之间存在一定相互作用, 因此, 需要足够大的超原胞, 以使近邻胞中镜像缺陷相互作用可以忽略(原则上要数百万原子乃至更多)。实际计算中限制于计算能力和方法, 往往超原胞仅包含数百个原子, 因而会带来一些误差, 后面将会提到。

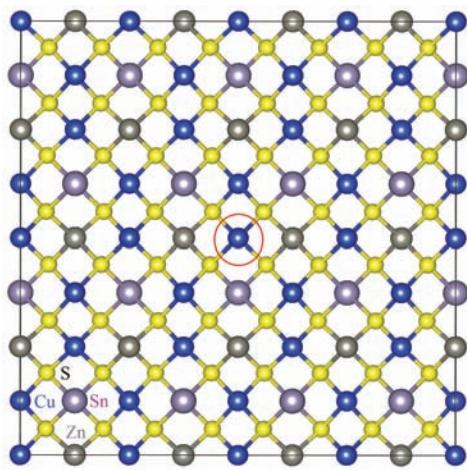


图1 计算  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  缺陷性质所用的超原胞模型, 其中红圈表示缺陷所在位置

Fig. 1. Supercell used to calculate the defect properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , where the red circle denotes the location of the defect.

在确定超原胞后, 可以在当中产生缺陷, 以 $\alpha$ 表示缺陷。例如, 将图1红圈中的Cu原子移出, 就形成了Cu空位缺陷( $V_{\text{Cu}}$ )。Cu空位缺陷可能离化, 产生一个自由的空穴载流子, 此时Cu空位就变成了带 $q = -1$ 电荷。为模拟带电的离化缺陷, 可以改变超原胞的电子数, 这在大多数的第一性原理程序中可以直接设置。由于电子数和原子核的质子数不平衡, 超原胞整体上将带电, 会导致周期性体系的静电Coulomb相互作用发散, 因此, 大多数的平面波赝势第一性原理程序会自动加上一个均匀的背景电荷以保持超原胞电中性<sup>[30]</sup>。在构建缺陷后, 可以固定超原胞的形状, 优化超原胞中所有原子的位置, 使之弛豫到所受的Hellman-Feynman力可以忽略。

计算超原胞的能带结构和总能采用第一性原理密度泛函理论结合局域密度近似(LDA)<sup>[34]</sup>或广

义梯度近似(GGA)<sup>[21]</sup>。在所有计算中, 当缺陷带电时, 需要加上一个均匀的背景电荷以保持超原胞电中性<sup>[30]</sup>。

为计算缺陷 $\alpha$ 带电为 $q$ 时的形成能 $\Delta H_f(\alpha, q)$ 和跃迁(离化)能级 $\varepsilon_\alpha(q/q')$ , 需要计算有缺陷超原胞的总能 $E(\alpha, q)$ , 和无缺陷的超原胞(host)的总能 $E(\text{host})$ 。此外, 还需要计算缺陷产生时所涉及元素的单质相(最低能的固相或气相)的总能<sup>[35]</sup>。有了以上数值, 就可以计算出缺陷形成能 $\Delta H_f(\alpha, q)$ , 即

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + \sum n_i \mu_i + qE_F, \quad (1)$$

其中,  $\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{host}) + \sum n_i E(i) + q\varepsilon_{\text{VBM}}(\text{host})$ 。从(1)式可以看出, 缺陷形成能依赖于元素的化学势 $\mu_i$ 和电子费米能级 $E_F$ 。费米能级 $E_F$ 以host的价带顶(VBM)为参考, 对于非简并半导体,  $E_F$ 的有效值可从VBM变化到导带底(CBM), 即从0到带隙值;  $\mu_i$ 是元素*i*的化学势, 以元素*i*的单质相(固相或气相)每个原子的总能 $E(i)$ 为参考;  $n_i$ 是形成缺陷时与外界环境交换的原子数,  $q$ 是与外界电子库交换的电子数。例如, 对于电荷态为-1的替位缺陷A<sub>B</sub>(A替换B), 则 $n_A = -1$ ,  $n_B = 1$ ,  $q = -1$ 。

缺陷跃迁能级 $\varepsilon_\alpha(q/q')$  (transition energy level, 也称为转变能级或离化能级)指缺陷从带电为 $q$ 的离化态转变为带电为 $q'$ 的离化态时对应的费米能级, 此时两种价态的缺陷的形成能相等, 即 $\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta H_f(\alpha, q')$ 时的费米能级 $E_F$ 。从方程(1), 可得到相对于VBM的跃迁能级

$$\varepsilon_\alpha\left(\frac{q}{q'}\right) = \frac{\Delta E(\alpha, q) - \Delta E(\alpha, q')}{(q' - q)} - E_{\text{VBM}}(\text{host}). \quad (2)$$

用有限大小的超原胞计算电荷密度和总能时, 需要对布里渊区的*k*点进行积分, 此时往往包含一系列高对称*k*点(如 $\Gamma$ )和非高对称*k*点。这种方法得到的电荷密度和总能收敛性好。但是, 当有缺陷产生时, 多*k*点的计算会导致缺陷态能级占据数的错误, 例如, 电子占据数本应为0的缺陷态能级的占据数不为0, 而电子占据数本应为2的价带能级的占据数出现部分占据, 这是由于有限大小的超原胞中缺陷之间相互作用导致缺陷态能级展宽导致的。此时计算结果对*k*点取样很敏感。为了避免这个问题, 可只用一个*k*点( $\Gamma$ 点)来计算总能和缺陷能级。这时, 缺陷态能级的占据数可以得到正确描述。然而, 对于小的超原胞, 单 $\Gamma$ 点方法给出

的总能可能收敛不好。为了克服多  $k$  点或单  $\Gamma$  点方法的缺点, Wei 等<sup>[36]</sup>发展了计算缺陷跃迁能级的杂化方法, 结合了特殊  $k$  点或单  $\Gamma$  点方法各自的优势, 在  $\Gamma$  点(CBM 和 VBM 所在的点)计算缺陷态能级, 可以确保缺陷态能级与带边能级之间的差正确; 而在其他特殊  $k$  点计算总能, 这些特殊  $k$  点远离 CBM 和 VBM, 因而电子占据数可以确保正确。对于受主缺陷, 其跃迁能级相对于 VBM 的差可以按下式计算:

$$\begin{aligned}\varepsilon_\alpha(0/q) &= \varepsilon_D^\Gamma(0) - \varepsilon_{\text{VBM}}^\Gamma(\text{host}) + [E(\alpha, q) \\ &\quad - (E(\alpha, 0) - q\varepsilon_D^k(0))]/(-q).\end{aligned}\quad (3)$$

而对于施主缺陷, 跃迁能级通常相对于 CBM, 则上式写为

$$\begin{aligned}\varepsilon_g^\Gamma(\text{host}) - \varepsilon_\alpha(0/q) &= \varepsilon_{\text{CBM}}^\Gamma(\text{host}) - \varepsilon_D^\Gamma(0) + [E(\alpha, q) \\ &\quad - (E(\alpha, 0) - q\varepsilon_D^k(0))]/q,\end{aligned}\quad (4)$$

其中,  $\varepsilon_D^k(0)$  和  $\varepsilon_D^\Gamma(0)$  分别是在特殊  $k$  点(按权重求和)和  $\Gamma$  点的缺陷能级;  $\varepsilon_{\text{VBM}}^\Gamma(\text{host})$  和  $\varepsilon_{\text{CBM}}^\Gamma(\text{host})$  分别是 host 在  $\Gamma$  点的 VBM 和 CBM 能量。 $\varepsilon_g^\Gamma(\text{host})$  是在  $\Gamma$  点的带隙。得到跃迁能级后, 则带电为  $q$  的缺陷形成能可以表示为中性缺陷的形成能、跃迁能级和费米能级的函数,

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta H_f(\alpha, 0) - q\varepsilon_\alpha(0/q) + qE_F, \quad (5)$$

其中  $\Delta H_f(\alpha, 0)$  是中性缺陷的形成能。用这种杂化方法已成功地研究了各种半导体体系的缺陷性质<sup>[37–44]</sup>。

需要注意的是, 在周期性超原胞的计算中, 势能零点不能明确定义, 导致不同超原胞计算的本征值不能直接比较。但在方程(1)–(4)中, 涉及不同超原胞的本征值的直接比较, 这需要用一个共同的参考能级来对齐势能零点。通常用远离缺陷中心的原子的芯能级或该区域的平均静电势作为参考。

由于超原胞方法采用了周期性边界条件, 不同超原胞中的带电缺陷和起保持电中性作用的背景电荷间存在 Coulomb 相互作用, 需要做 Makov-Payne 修正<sup>[45]</sup>。但是直接应用 Makov-Payne 修正通常会高估这种相互作用能。一般认为, 对于浅的低电荷态缺陷, Makov-Payne 修正可以忽略<sup>[30]</sup>, 而当缺陷能级很深时这个修正项有较大贡献。

在基于密度泛函理论的第一性原理计算方法中, 需要对交换关联势进行近似, 常见的 LDA 和

GGA 往往低估半导体的带隙, 计算的 VBM 能级位置往往偏高, 而 CBM 能级位置往往偏低。缺陷的形成一般会在 VBM 或 CBM 附近产生缺陷态能级, 这些缺陷态能级也和 VBM, CBM 一样, 可能会在 LDA 和 GGA 计算中被高估或低估, 从而导致计算的缺陷形成能和离化能级出现误差。目前, 已经发展了一系列方法来修正这些误差, 包括采用 LDA+ $U$ <sup>[46]</sup>、杂化交换关联势近似计算<sup>[27,28,47–50]</sup>等。其中杂化关联势近似的计算对多个半导体体系很好地克服了 LDA 或 GGA 计算的带隙低估等问题, 特别是对产生局域电子态的深能级缺陷能较为准确地预测其转变能级, 但是, 对浅能级缺陷, 杂化交换关联势的计算中长程的交换相互作用也导致浅能级变深、浅能级缺陷变稳定等问题<sup>[51]</sup>。

除了上述带边位置、带隙大小、带电缺陷相互作用等导致的误差, 有限的超原胞大小和交换关联势的近似还带来其他众多误差, 都需要进行相应的修正。更多的细节见参考文献[28–31]。

### 3 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 类四元半导体的缺陷性质

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 因其 1.5 eV 的直接带隙、优良的光吸收性质及组分元素廉价且无毒等优点受到广泛关注<sup>[52–62]</sup>, 具有非常好的应用前景。目前, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太阳能电池的效率达已达到 8.5%<sup>[2]</sup>。通过硒化可进一步提高效率, 以 Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub> 为吸收层的电池效率已刷新到 12.6%<sup>[4]</sup>。当前的问题是, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太阳能电池效率难以进一步提高, 其中一个重要的原因是这种电池的开路电压( $V_{oc}$ )远低于带隙值<sup>[63,64]</sup>。根据 Shockley-Queisser 理论<sup>[65]</sup>, 单结太阳能电池的理论最大开路电压( $V_{oc\text{-max}}$ )约为材料本征带隙减去 0.25 eV。 $V_{oc}/V_{oc\text{-max}}$  值可以反映这种材料作为太阳能电池吸收层的性能。从表 1 可以看到, 三元半导体 CuInSe<sub>2</sub> 具有较高的  $V_{oc}/V_{oc\text{-max}}$ ; 而 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 的  $V_{oc}$  则远低于  $E_g - 0.25$  eV, 导致其  $V_{oc}/V_{oc\text{-max}}$  之比不到 60%, 远低于 CuInSe<sub>2</sub>。可见, 相对于高效的 CuInSe<sub>2</sub> 电池,  $V_{oc}$  严重损失是阻碍 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池效率提升的一个关键原因。从表 1 中还可以看到, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池的填充因子在所列的 5 种光伏电池也是最低的。

表 1 GaAs, CIGS, CdTe, CZTSS 和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  基太阳能电池的室温带隙 ( $E_g$ ), 开路电压 ( $V_{oc}$ ), 短路电流 ( $J_{sc}$ ), 填充因子 ( $FF$ ) 和效率 ( $\eta$ ). 表中分别列出了目前实验实现的和根据 Shockley-Queisser 理论得到的最大值, 以便比较 (引自参考文献 [66])

Table 1. The room temperature bandgaps ( $E_g$ ), open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current ( $J_{sc}$ ), fill factor ( $FF$ ) and efficiency ( $\eta$ ) of GaAs-, CIGS-, CdTe-, CZTSSe-, and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based solar cells. Both the experimentally achieved and theoretical maximum values by the Shockley-Queisser limit are shown for comparison. Reprinted with permission from Ref. [66].

	$E_g/\text{eV}$		$V_{oc}/\text{V}$	$V_{oc}/V_{oc-\text{max}}$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{sc}/J_{sc-\text{max}}$	$FF/\%$	$FF/FF_{\text{max}}$	$\eta/\%$
GaAs	1.43	Exp	1.12	95.7%	29.68	94.0%	86.5	96.6%	28.8
		SQ-limit	1.17		31.56		89.5		33.0
CIGS	1.14	Exp	0.752	83.9%	35.3	82.5%	77.2	88.5%	20.5
		SQ-limit	0.896		42.81		87.2		33.5
CdTe	1.44	Exp	0.872	73.9%	29.47	94.6%	79.5	88.7%	20.4
		SQ-limit	1.18		31.16		89.6		32.8
CZTSS	1.13	Exp	0.513	57.8%	35.2	81.3%	69.8	80.1%	12.6
		SQ-limit	0.887		43.3		87.1		33.4
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	1.55	Exp	1.13	88.3%	22.75	83.6%	75.0	83.2%	15.4
PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>		SQ-limit	1.28		27.20		90.2		31.4

如前所述, 虽然多元半导体的性质更加丰富, 但是其生长合成也更加困难. 合成的样品中包含的本征晶格缺陷往往较多, 这是影响其研究应用的重要因素. 对于 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, 杂相和本征缺陷显著地影响了其光伏性能, 是电池  $V_{oc}$  损失的关键原因. 下面介绍如何通过第一性原理计算模拟来研究本征缺陷性质、分析各种缺陷对于光伏性能的影响.

### 3.1 四元半导体的生长条件及元素化学势范围的确定

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 包含 4 种元素, 在合成 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品时除了可能形成元素的单质, 还可能残留组分元素形成的多种二元、三元乃至四元杂相, 例如 CuS, Cu<sub>2</sub>S, ZnS, SnS 和 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 等. 为了生长单相的 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品, 需要对生长条件中的化学气氛进行控制, 在计算模拟中, 这可以通过各种组成元素的化学势来定量描述. 某种元素的化学势越高, 则该元素的浓度(或气体的偏压)越高; 当浓度高到可以形成该元素的单质时, 我们将此时的元素化学势定义为 0, 因此, 元素化学势一般是一个负值.

在一定的化学势条件下, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 可以稳定而各种杂相不会形成, 该条件为单相 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

的生长条件. 图 2 中的黑色区域给出了  $\mu_{\text{Cu}} = -0.2 \text{ eV}$  平面内 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 化学势稳定区. 可以看到, 由于杂相的竞争, 单相 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 的化学势稳定区非常窄, 这表明在合成的 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品中很容易残留着杂相. 尤其是沿着  $\mu_{\text{Zn}}$  轴, Zn 的化学势被限制在一个相当窄的范围内且一直低于  $-1.2 \text{ eV}$ . 这是因为 Zn 和 S 很容易结合生成 ZnS. 在富 Zn 生长环境中, ZnS 很容易形成; 而在贫 Zn 生长环境中, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 很容易形成. 这表明 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 容易发生相分离生成 ZnS 和 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> [67]. 计算和实验都表明, 发生 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>  $\rightarrow$  ZnS + Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 这种相分离所需能量很低, 为 0.08 eV [68], 这是限制该四元半导体生长条件的关键因素. 一些杂相如 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 和 ZnS 的晶体结构与 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 的结构相似, 常用的 X 射线衍射难以判别它们是否存在 [69,70], 需要用进一步的实验手段来区分, 如拉曼光谱 [71].

残留的杂相将严重影响 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 太阳能电池的效率. 实验表明, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品中 ZnS 杂相的含量与器件性能降低密切相关 [72]. 要防止杂相共存, 需要在生长合成时严格地控制各组分元素的偏压. 为了获得高效的 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池, 实验上通常采用极端贫 Cu, 贫 Sn 和富 Zn 的生长条件 [52,54,55]. 然而, 在这种生长条件下, 样品中残留

着杂相的可能性很高。因而，选择合适的样品合成方法，并细致分析样品组分的均匀性及其与器件性能的关系，对提高  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  的电池效率是十分必要的。

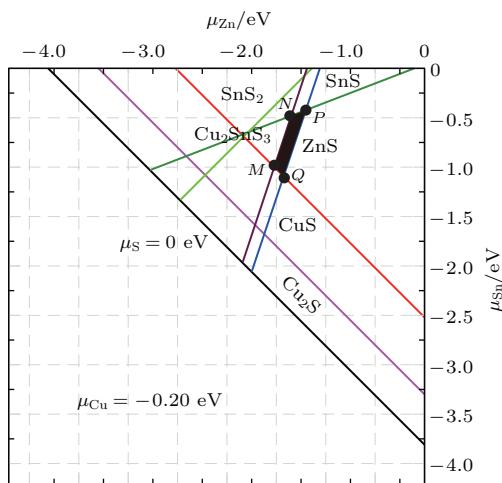


图2 计算的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  在元素化学势空间 ( $\mu_{\text{Cu}}$ ,  $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Sn}}$ ) 的稳定区 (黑色区域), 图中给出的是在  $\mu_{\text{Cu}} = -0.2 \text{ eV}$  平面内的截面 ( $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu_{\text{Sn}}$ ) (引自参考文献 [18])

Fig. 2. The calculated stable chemical potential region (black area) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in  $(\mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Sn}})$  planes with  $\mu_{\text{Cu}} = -0.2 \text{ eV}$  in the  $(\mu_{\text{Cu}}, \mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Sn}})$  chemical potential spaces. Reprinted with permission from Ref. [18].

元素化学势范围的确定不仅对于分析样品中可能存在的杂相、寻找最优的生长条件有直接指导意义，而且是进一步研究  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中缺陷的基础。因为根据(1)式，缺陷形成能依赖于化学势，只有先确定了化学势稳定区，才能计算缺陷的形成能。这种依赖关系也是实验事实的反映，不同的生长条件生长出来的样品，缺陷当然会很不一样。

### 3.2 缺陷的形成和离化及其对光伏性能的影响

作为四元化合物半导体， $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中本征晶格缺陷种类繁多。近年来，借助第一性原理计算方法，多个研究组对其点缺陷性质进行了系统的研究 [18, 40, 47, 73–75]。图3—图5 依次列出了采用第2节介绍的计算模型和流程计算得到的不同缺陷的形成能随费米能级位置和元素化学势条件的变化及各缺陷在带隙中产生的施主、受主能级。其与二元和三元半导体不同的特征概括如下。

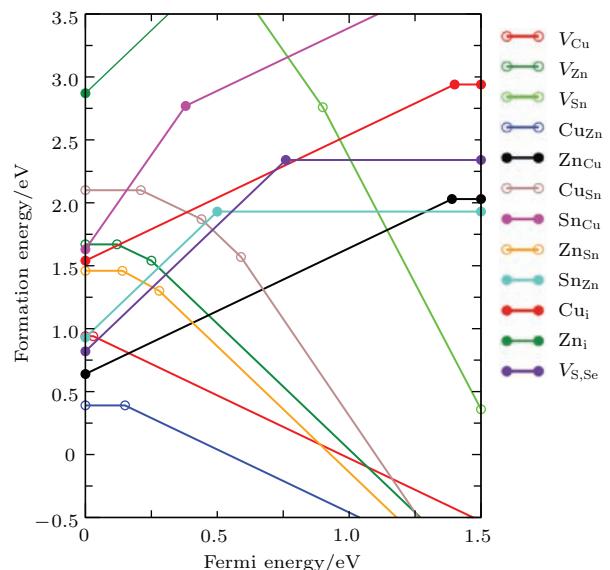


图3 在化学势空间的P点(见图2)，计算的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  低能本征缺陷形成能随费米能级位置的变化。对于同一费米能级仅给出了最稳定的电荷态，其中变化的转折点(空心代表受主，实心代表施主)表示缺陷跃迁能级(引自参考文献[18])

Fig. 3. The change of the defect formation energy in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a function of the Fermi energy at the chemical potential point P (from Figure 2). For the same Fermi energy, only the most stable charge state is plotted, and the charge state changes at the circles (open for acceptors and filled for donors), which show the transition energy levels. Reprinted with permission from Ref. [18].

首先，四元半导体中主要本征缺陷不再是一元、二元和三元中的空位或间隙缺陷，替位缺陷成为主要缺陷，决定着半导体的导电性。在三元  $\text{CuInSe}_2$  中，决定 p 型导电性的受主缺陷是  $\text{Cu}$  空位 ( $V_{\text{Cu}}$ )，其形成能约为 1.0 eV，离化能级  $\varepsilon(-/0)$  非常浅。但是，在四元  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中，决定 p 型导电性的受主缺陷不是  $V_{\text{Cu}}$ ，而是替位缺陷  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ 。从图3和图4可以看到， $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中  $V_{\text{Cu}}$  的形成能以及离化能级与  $\text{CuInSe}_2$  中  $V_{\text{Cu}}$  的非常接近；但是， $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  受主缺陷的形成能更低，是众多缺陷中最低的，表明在化学配比的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  样品中， $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  具有很高的浓度。 $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  容易形成，主要是由于  $\text{Cu}$  和  $\text{Zn}$  具有相当接近的离子半径和化学价，同时， $\text{ZnS}$  容易形成要求  $\text{Zn}$  的化学势必须足够低来避免这种杂相残留，根据(1)式，这也将降低  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  形成能。无论如何改变生长条件(元素化学势)，只要合成的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  样品仍然是单相的(无杂相)，那么  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  的形成能始终是所有施主和受主缺陷中最低的，这可以在图4中清晰地看到。

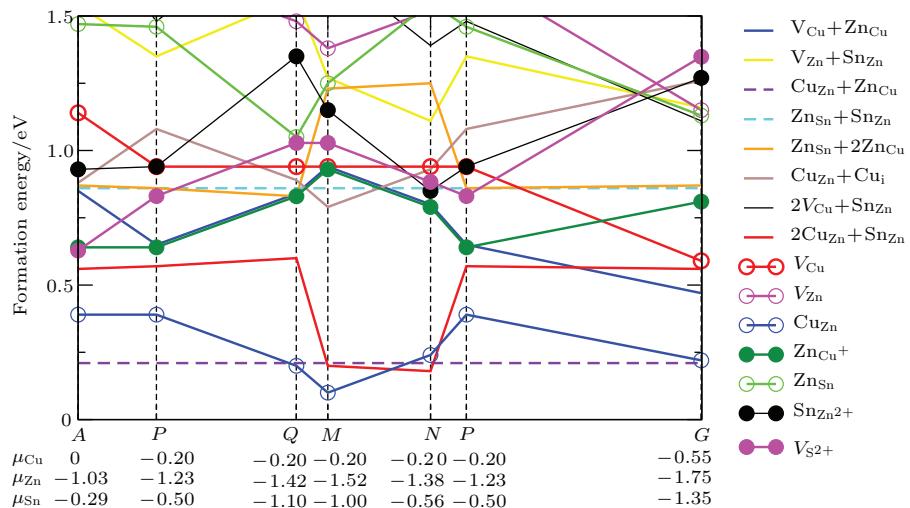


图4  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中低能缺陷形成能随元素化学势(生长条件)的变化, 部分元素化学势(APQMNPG)选自图2中的点。计算中假设费米能级位置置于价带顶(p型条件), 这时施主缺陷全部电离(引自参考文献[18])

Fig. 4. The formation energy of low-energy defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a function of the chemical potential (growth conditions) along APQMNPG lines surrounding the stable region as partly shown in Figure 2. The Fermi energy is assumed at the top of the valence band (p-type conditions), and thus the donor defects are fully ionized. Reprinted with permission from Ref. [18].

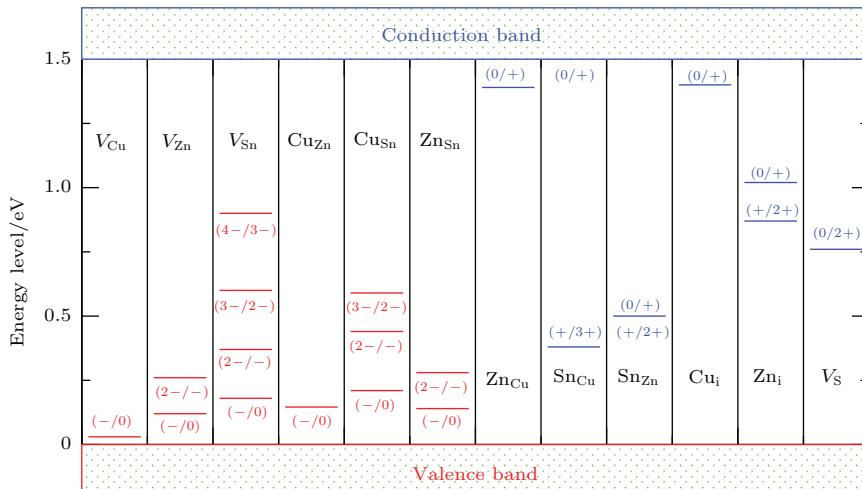


图5 计算得到的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  本征点缺陷的受主能级或施主能级(相对带边位置), 红条代表受主缺陷, 蓝条代表施主缺陷(引自参考文献[18])

Fig. 5. The calculated ionization levels (relative to band edges) of intrinsic defects in the band gaps of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . The red bars show the acceptor levels and the blue bars show the donor levels. Reprinted with permission from Ref. [18].

其次, 四元  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  中存在高浓度的由替位缺陷组成的受主-施主缺陷簇, 这在二元、三元半导体中是罕见的, 但是, 在多元半导体中却是常见的, 对电池性能有重要影响。由于  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  十分容易形成, 与  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  相关的一些受主-施主相互补偿的缺陷簇也很容易形成, 如  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$ ,  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$  和  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Cu}_i]$ 。其中,  $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$  的形成能最低, 约为 0.20 eV, 而且不受生长条件(化学势)影响。这导致  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  晶格中可能出现严重的  $\text{Cu}$  和

$\text{Zn}$  的部分无序化现象并得到了中子衍射实验的证实[76]。

另一种形成能很低的缺陷簇是  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ , 约为 0.2—0.6 eV(视不同的化学势而定), 对应的浓度范围为  $10^{11}$  到  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。 $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$  的出现虽然不产生载流子, 也不产生复合中心能级, 但是会引起导带带边位置的显著下移, 使得少数载流子电子被束缚在该缺陷簇周围, 对光生电子-空穴对的分离是非常不利的, 降低了自由少子的浓

度。另一方面, 孤立的 Cu<sub>Zn</sub> 是决定 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> p型导电性的受主缺陷, 其离化能级比 V<sub>Cu</sub> 的深约 0.12 eV, 如图 3 所示。较深的 Cu<sub>Zn</sub> 离化能级不利于自由空穴载流子产生, 导致 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池具有较大的体电阻从而降低电池的填充因子。为了抑制 [2Cu<sub>Zn</sub>+Sn<sub>Zn</sub>] 这种缺陷簇的形成, 贫 Cu, 贫 Sn 和富 Zn 的生长条件是十分必要的, 在这种生长条件下, 样品中能级较深的 Cu<sub>Zn</sub> 浓度将会降低, 而能级较浅的 V<sub>Cu</sub> 浓度将增加, 这对电池效率的提高也是很有利的。这解释了长期起来实验上得到的一个经验规律, 即极端贫 Cu, 贫 Sn 和富 Zn 的环境下制作出来的 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池性能更好, 效率更高<sup>[55,69,77-79]</sup>。针对第一性原理计算得到的 Cu<sub>Zn</sub> 替位缺陷的跃迁能级, 最近有多个实验组开展了导纳谱测量, 测量到的能级与计算预测相符得很好<sup>[80,81]</sup>。

再次, 离化的施主缺陷可能在 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 带隙中产生深能级, 形成电子-空穴对的复合中心, 限制少子寿命。根据 Shockley-Read-Hall 模型<sup>[65,82]</sup>, 光伏材料中最有效的复合中心是那些在带隙中间产生深能级的缺陷。从图 5 中可见, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 中存在多种深能级施主缺陷, 其中形成能较低的是 Sn<sub>Zn</sub> 和 V<sub>S</sub>。在 p 型 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品中, 这些深能级施主缺陷将全部电离而带正电, 它们将吸引电子成为电子-空穴对复合中心。为了抑制这些深能级缺陷的形成, 需要在贫 Sn 和富 Zn 的生长条件下合成 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品, 这种条件能够抑制深能级缺陷 Sn<sub>Zn</sub> 的形成。深能级的存在将导致少子寿命变短, 进而导致低的填充因子和 V<sub>oc</sub>。除非少子寿命能得到提高, 否则 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池的 V<sub>oc</sub> 不会有提高<sup>[50]</sup>。更为甚者, 即便通过提高净空穴浓度得到了高的 V<sub>oc</sub>, 但如果少子寿命不变的话, 电流密度和填充因子反而会降低, 因为光生载流子得不到有效收集<sup>[83]</sup>。

有趣的是, 根据计算结果, 在 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> 中 Sn<sub>Zn</sub> 和 V<sub>Se</sub> 的形成能要高一些, 其能级也相对变浅<sup>[75]</sup>, 所以在富 Se 的气氛中对样品进行退火处理可以降低这些深能级缺陷的浓度。这与实验上硒化后 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 电池效率提高的事实是一致的<sup>[4,63,69]</sup>。

综上, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 的本征点缺陷性质非常复杂, 不仅缺陷种类繁多, 还存在着多种受主-施主相互补偿的缺陷簇, 这给实验上进行缺陷能级的直接表征造成了很大困难。另一方面, 目前合成的

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 样品质量还很难达到实验表征的要求, 特别是很多样品的表面、界面附近还存在杂相, 使得缺陷的实验表征更加困难。因此, 采用第一性原理计算的缺陷形成能(浓度)和能级等结果可以为实验研究提供直接的参考, 同时, 也可以基于这些结果, 分析 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 类太阳能电池性能的微观影响机理, 这些结果已经在过去 5 年中被实验研究广泛采用。

#### 4 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 类钙钛矿结构半导体的缺陷性质

作为另外一种近年来受到特别关注的多元半导体光伏材料, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>) 类太阳能电池的效率迅速上升, 短短三年时间就从不到 10% 上升到 20%。其能表现出如此优良的光伏性能, 例如高的 V<sub>oc</sub>, 除了具有最优的带隙 1.5 eV 之外, 必然还有着其他非常独特的微观特性。实验研究发现<sup>[11,84]</sup>, MAPbI<sub>3</sub> 有极好的载流子输运性质, 其载流子迁移长度可以达到 100 nm, 而混合进 Cl 的 MAPbI<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的载流子迁移长度甚至可以超过 1 μm。如此高的迁移长度是该类电池具有很高 V<sub>oc</sub> 的重要原因。载流子迁移长度取决于少子寿命, 少子寿命又取决于电子-空穴对复合中心的浓度, 因此, 载流子迁移长度长, 表明半导体中电子-空穴对复合中心的浓度低, 这可能是 MAPbI<sub>3</sub> 这类半导体具有优良光伏特性的关键微观原因。如前所述, 成为电子-空穴对有效复合中心的通常都是局域在带隙中间的深缺陷能级, 为什么 MAPbI<sub>3</sub> 中不产生深能级缺陷? 这似乎与 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 中存在深能级缺陷、少子寿命较短的情况很不一样。为解答这些疑问, 对 MAPbI<sub>3</sub> 的缺陷性质开展系统的研究十分必要。

除此之外, 实验上还发现 MAPbI<sub>3</sub> 的本征电导具有双极性, 既可以表现出 p 型也可以表现出 n 型<sup>[85]</sup>, 这与 Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, CuInSe<sub>2</sub> 等光伏半导体中只能 p 型掺杂、而 n 型掺杂很困难显著不同。p 型电导由高浓度的受主缺陷导致, n 型电导由高浓度的施主缺陷导致, 而缺陷 α 的浓度由  $n_\alpha \propto e^{-\frac{\Delta H_\alpha}{kT}}$  决定<sup>[42]</sup>, 这里  $\Delta H_\alpha$  是缺陷 α 的形成能, k 是玻尔兹曼常数, T 是温度。如果能准确计算各种缺陷的形成能, 就能分析出电导类型的来源缺陷, 明确 MAPbI<sub>3</sub> 体系具有双极性导电性的微观原因, 这对于理解和调控其电学性质是非常有帮助的。

综上所述, 缺陷性质的分析对于解释  $MAPbI_3$  的优良光伏性能以及如何进一步的优化至关重要。最近多个研究组开展了理论计算研究, 下面分别加以介绍。

#### 4.1 有机-无机杂化半导体的优良缺陷特性

$MAPbI_3$  的缺陷性质理论计算最早由 Yin 等<sup>[66,86]</sup> 报道, 他们所研究的晶格结构是立方的  $\alpha$  相, 分别在不同的化学势条件下计算了可能的 12 种本征点缺陷的形成能, 其中包括三种空位缺陷 ( $V_{MA}$ ,  $V_{Pb}$ ,  $V_I$ ), 六种替换缺陷 ( $MA_{Pb}$ ,  $Pb_{MA}$ ,  $MA_I$ ,  $I_{MA}$ ,  $Pb_I$ ,  $I_Pb$ ) 以及三种间隙原子缺陷 ( $MA_i$ ,  $Pb_i$ ,  $I_i$ ), 如图 6。其中图 6(a), (b) 和 (c) 分别对应富 I 贫 Pb, 中度和贫 I 富 Pb 的化学势条件, 并且在每种化学势条件下, 分别展示了形成能随着费米能级 ( $E_F$ ) 变化的函数关系。可以看到, 当化学势条件为富 I 贫 Pb 时, 形成能最低的缺陷是受主缺陷  $V_{Pb}$ , 而施主缺陷的形成能普遍很高, 此时费米能级钉扎在 VBM 附近, 样品表现出很高的 p 型电导; 当 I 和 Pb 的化学势变得中度, 受主缺陷 ( $V_{Pb}$ ,  $I_i$ ) 形成能升高, 施主缺陷 ( $MA_i$ ) 形成能降低, 由于缺陷的补偿效应, 费米能级此时钉扎在带隙中间, 样品变成本征半导体, 电导为中性; 当化学势条件变得贫 I 富 Pb, 受主缺陷 ( $V_{Pb}$ ,  $MA_{Pb}$ ,  $I_i$ )

的形成能进一步升高, 而施主缺陷 ( $MA_i$ ,  $MA_I$ ) 的形成能进一步降低, 此时费米能级钉扎在 CBM 附近, 样品表现出 n 型电导。这些计算结果解释了实验上<sup>[87–89]</sup> 既可以合成本征 p 型, 又可以合成本征 n 型样品的原因。

缺陷能级是光伏材料性能的重要影响因素, 图 7 列出了 Yin 等<sup>[86]</sup> 计算出来的缺陷转变能级。对比图 6 中的形成能可以发现, 所有形成能较低的那些缺陷的能级都很浅。他们认为,  $V_{Pb}$  和  $MA_{Pb}$  两种受主缺陷产生浅能级的原因是由于 VBM 能级较高, 这源自于它主要是由 Pb s 态和 I p 态杂化形成的反键态构成的, 而  $MA_i$  和  $V_I$  两种施主缺陷能级较浅的原因是由于  $MAPbI_3$  离子性较强导致的; 另一方面, 会产生深能级的那些缺陷的形成能都较高, 这表明在  $MAPbI_3$  中, 无论在什么化学势条件下, 都不会出现高浓度的电子-空穴对复合中心, 这可能是  $MAPbI_3$  样品的载流子迁移长度很长的微观原因。

由于该体系也存在多种施主和受主缺陷, 并且形成能都很低。如果这些缺陷簇相互结合, 将可能形成电中性的缺陷簇。Walsh 等<sup>[17]</sup> 开展了数种受主-施主缺陷相互补偿的空位缺陷簇, 发现其浓度很高,  $MAPbI_3$  晶格中存在大量的中性空位簇, 这

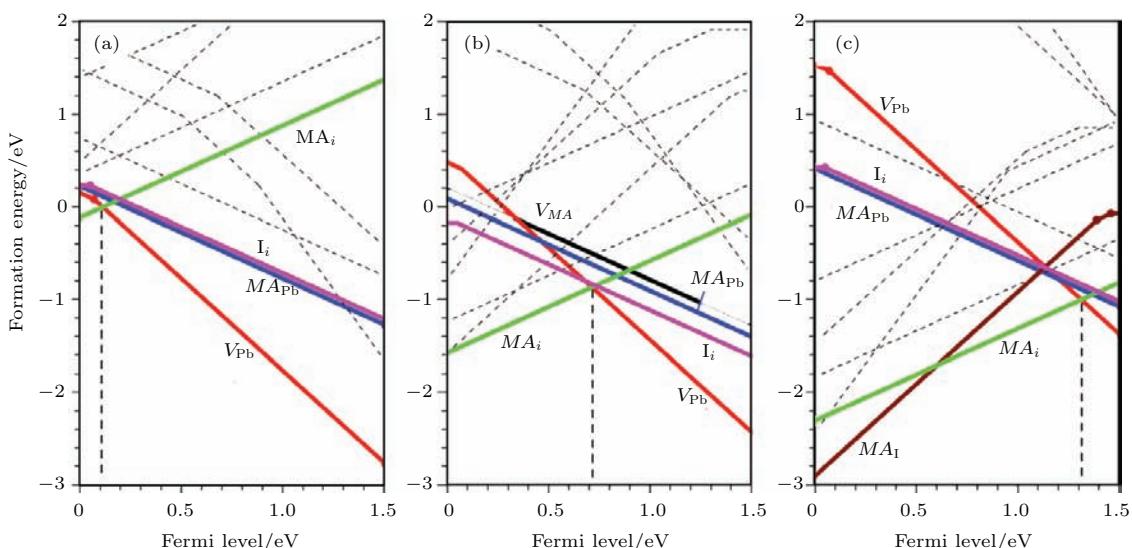


图 6 正方的  $\alpha$  相  $MAPbI_3$  中各种可能本征点缺陷在 (a) 富 I 贫 Pb ( $\mu_{MA} = -2.87$  eV,  $\mu_{Pb} = -2.39$  eV,  $\mu_I = 0$  eV), (b) 中度 ( $\mu_{MA} = -2.41$  eV,  $\mu_{Pb} = -1.06$  eV,  $\mu_I = -0.60$  eV), (c) 贫 I 富 Pb ( $\mu_{MA} = -1.68$  eV,  $\mu_{Pb} = 0$  eV,  $\mu_I = -1.19$  eV) 三种化学势条件下缺陷形成能随着费米能级变化的关系图(引自参考文献 [86])

Fig. 6. The calculated formation energies of various possible point defects in cubic  $\alpha$  phase  $MAPbI_3$  as a function of Fermi energy in three different chemical potentials: (a) I rich and Pb poor ( $\mu_{MA} = -2.87$  eV,  $\mu_{Pb} = -2.39$  eV,  $\mu_I = 0$  eV); (b) moderate ( $\mu_{MA} = -2.41$  eV,  $\mu_{Pb} = -1.06$  eV,  $\mu_I = -0.60$  eV); (c) I poor and Pb rich ( $\mu_{MA} = -1.68$  eV,  $\mu_{Pb} = 0$  eV,  $\mu_I = -1.19$  eV). Reprinted with permission from Ref. [86].

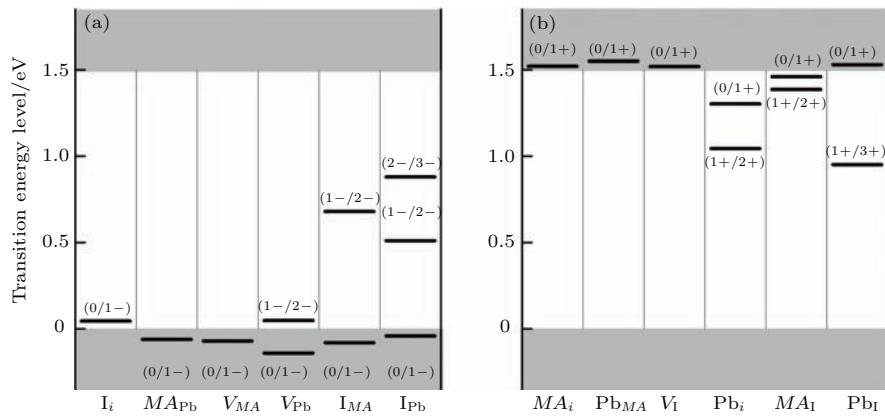


图 7 (a) 受主缺陷和 (b) 施主缺陷的转变能级示意图(引自参考文献 [86])

Fig. 7. The calculated transition energy levels of various (a) acceptor and (b) donor defects. Reprinted with permission from Ref. [86].

是一些实验样品密度偏低的原因。这些空位簇很容易形成，表明 MAI 和 PbI<sub>2</sub> 这样的结构单元非常容易从晶格中被移除，究其原因，则是由于 MAPbI<sub>3</sub> 的钙钛矿结构结合较为松软，不像一般的钙钛矿结构氧化物中很强的离子键结合。这里 I 是 -1 价的，而一般氧化物中 O 是 -2 价，对应的阴阳离子间的 Coulomb 相互作用在 MAPbI<sub>3</sub> 中减弱到氧化物中的四分之一。另外，一般实验合成 MAPbI<sub>3</sub> 的前驱物都采用 MAI 和 PbI<sub>2</sub>，因此，部分的结构单元没有进入晶格也是可能的。Kim 等 [90] 对  $\beta$  相 MAPbI<sub>3</sub> 下的 MAI 和 PbI<sub>2</sub> 空位缺陷也进行了研究，通过缺陷体系的电荷态密度分析，发现这些缺陷也同样不产生深能级。

## 4.2 有机-无机杂化半导体中可能的复合中心缺陷

$\beta$  相是 MAPbI<sub>3</sub> 的室温相，其对称性较  $\alpha$  相低，因此必然也会产生不同于  $\alpha$  相的结论。Du [91] 对该相下的缺陷计算发现，I 间隙缺陷 (I<sub>i</sub>) 是惟一能产生深能级的低形成能缺陷 (该深能级的出现与缺陷离化后发生的显著结构弛豫相关)，但如果掺入 Cl 形成合金，减小体系的晶格常数，能够提高 I<sub>i</sub> 的形成能，进而降低其缺陷浓度，因此他认为这可能是 MAPbI<sub>2</sub>Cl 合金体系比 MAPbI<sub>3</sub> 体系有更长载流子迁移长度的原因。这个计算结论和 Duan 等 [92] 的结论一致，Duan 等通过导纳谱的方法对 MAPbI<sub>3</sub> 体系的缺陷能级分布进行分析发现，在 VBM 以上大约 0.16 eV 的位置处存在一个深能级，经过他们的理论计算分析，证明这个深能级缺陷可

能是由 I<sub>i</sub> 缺陷引起的。这个深能级可形成电子-空穴对的复合中心，不利于电池的效率。

Buin 等 [93] 通过高斯缀加平面波方法 (GAPW) 下的第一性原理计算，见图 8。发现与  $\alpha$  相的缺陷性质计算结果 [86] 大体相似，但不同的是， $\beta$  相中存在低形成能的深能级缺陷 Pb<sub>I</sub>、I<sub>Pb</sub> 和 Pb<sub>i</sub>。图 8 中标出了深能级态浓度分别在超过 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 和低于 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 对应的费米能级范围。可以看出，在富 I 的条件下，样品会产生比较高浓度的深能级缺陷或者电子-空穴对复合中心，而当条件变为贫 I，并且在费米能级高于 0.9 eV 的情况下，深能级缺陷浓度会被压制到低于 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>，因此要提升载流子的迁移长度，样品的合成条件应该尽可能的贫 I。值得指出的是，Buin 等的计算显示 I 间隙缺陷 (I<sub>i</sub>) 是浅能级缺陷 [93,94]，而 Du 的计算则表明其产生深能级 [91]，这可能是计算过程中缺陷附近结构弛豫的程度和计算方法的差别引起的。

最近，Michael 等 [94] 对  $\beta$  相 MAPbI<sub>3</sub> 中 12 种本征缺陷的  $\varepsilon(0/-)$  和  $\varepsilon(0/+)$  转变能级进行了计算，如图 9，蓝色代表  $\varepsilon(0/-)$  转变能级，红色代表  $\varepsilon(0/+)$  转变能级，粗线特别标出的是深能级。可以发现，施主缺陷 Pb<sub>i</sub> 和受主缺陷 I<sub>MA</sub> 各自都产生了很深的  $\varepsilon(0/+)$  和  $\varepsilon(0/-)$  缺陷能级；除此之外，特别有趣的是，V<sub>I</sub> 和 Pb<sub>MA</sub> 两种缺陷通常都属于施主缺陷，其  $\varepsilon(0/+)$  能级都很浅，但是在 MAPbI<sub>3</sub> 中这两个缺陷还产生了很深的  $\varepsilon(0/-)$  能级。一般来说，由于施主缺陷导带以下都已填满电子，向体系中加入一个额外的电子应该占据在 CBM 上，因此  $\varepsilon(0/-)$  应该位于 CBM 之上或附近，但 V<sub>I</sub> 和 Pb<sub>MA</sub> 两种缺陷很反常，其  $\varepsilon(0/-)$  能级明显低于 CBM。对

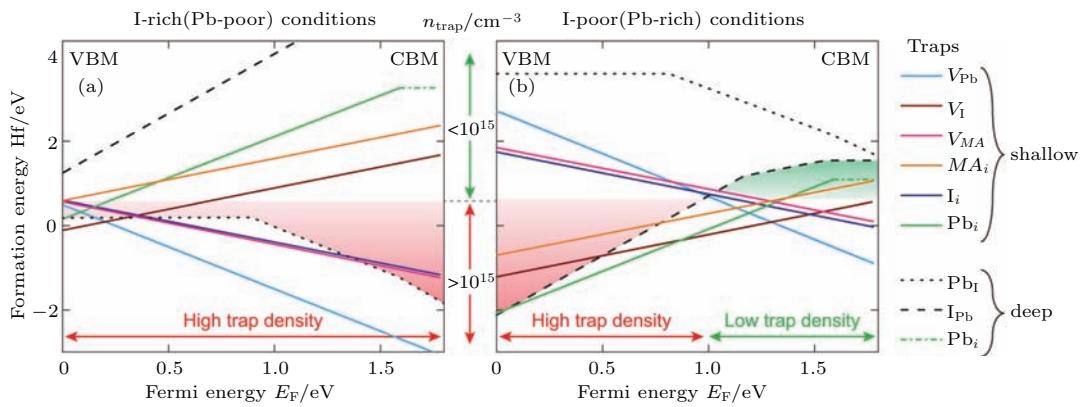


图8  $\beta$  相  $MAPbI_3$  在不同化学势条件和费米能级下的缺陷形成能, 红色填涂区域是深能级浓度超过  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  对应的费米能级范围, 绿色区域代表深能级浓度低于  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  对应的费米能级范围(引自参考文献[93])

Fig. 8. The calculated formation energies as function of Fermi energy levels under different chemical potentials in  $\beta$  phase  $MAPbI_3$ . The red filling area denotes the Fermi energy range with concentration of deep defect levels exceeding  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , and the green filling area denotes that with concentration of deep defect levels below  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Reprinted with permission from Ref. [93].

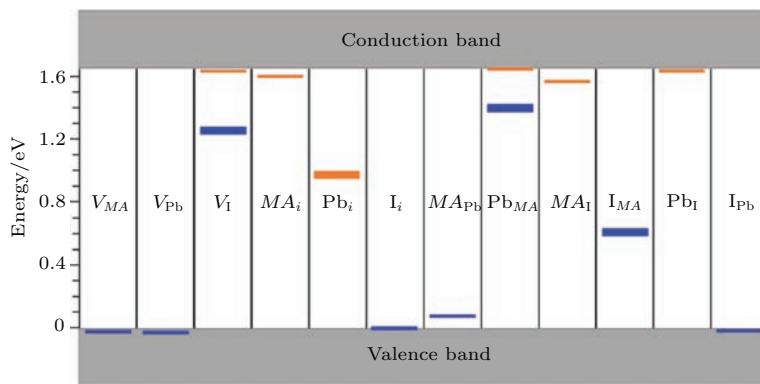


图9  $\beta$  相  $MAPbI_3$  中 12 种本征缺陷的  $\varepsilon(0/-)$  和  $\varepsilon(0/+)$  转变能级, 蓝色代表  $\varepsilon(0/-)$  转变能级, 红色代表  $\varepsilon(0/+)$  转变能级, 粗线特别标出的是深能级(引自参考文献[94])

Fig. 9. The  $\varepsilon(0/-)$  and  $\varepsilon(0+)$  transition energy levels of 12 kinds of intrinsic defects in  $\beta$  phase  $MAPbI_3$ . Blue lines denote  $\varepsilon(0/-)$  transition energy levels, and red lines denote  $\varepsilon(0+)$  transition energy levels. The deep levels are marked by bold lines. Reprinted with permission from Ref. [94].

于  $V_I$  深能级产生的原因, 可以先来比较中性和加入一个额外电子之后体系的原子结构, 如图 10(a). 在  $V_I$  缺陷体系中加入一个额外的电子之后, 经过模拟退火算法弛豫,  $I$  空位附近出现了较大的晶格畸变, 主要表现为邻近的两个  $Pb$  原子相互靠拢, 形成了  $Pb-Pb$  二聚化结构, 表现出很强的共价性. 图 11(a)展示了形成  $Pb-Pb$  二聚化结构前后体系的能带结构, 可见在加入一个额外的电子之后,  $V_I$  附近的两个电子占据 CBM, 形成  $Pb-Pb$  二聚化结构后, 两个电子占据在  $Pb-Pb$  键上, 拉低该缺陷能级到带隙中, 这就是该深能级出现的原因.  $Pb_{MA}$  和  $Pb_i$  出现深能级的原因和  $V_I$  类似, 缺陷引入的  $Pb$  原子和邻近的  $Pb$  原子形成二聚化结构(见图 10(b)), 使得  $Pb_i$  附近的两个电子占据二聚化的

$Pb-Pb$  键, 拉低了本应在 CBM 上的缺陷能级到带隙中形成深能级. 对于  $I_{MA}$ , 当  $I$  替换  $MA$  之后, 近邻的三个  $I$  原子相互靠拢形成  $I-I-I$  三聚化结构(如图 10(c)), 使得本应在 VBM 上的空占据的缺陷能级推高到带隙中形成深能级, 如图 11(b). 这些缺陷周围结构弛豫大和重新成键的情况表明, 该体系中也有着很强的共价性特征.

这四种能引入深能级的缺陷的形成能如图 12 所示. 箭头指向代表形成  $Pb-Pb$  二聚化或  $I-I-I$  三聚化结构前后形成能的变化. 由于这些缺陷能同时表现出受主缺陷和施主缺陷的特征, 其行为与样品的费米能级位置紧密相关(根据(1)式), 例如, 对  $V_I$ , 费米能级位置较低时其作为施主形成能更低, 而当费米能级位置较高时其作为受主形成能

较低, 因此仅当费米能级高于图中红线和黑线交叉点时(图12中红色区域),  $V_I$ 才是一个能引入深能级的受主缺陷。可以看到,  $V_I$ 和 $I_{MA}$ 的形成能较低, 因此这两种缺陷应该是 $MAPbI_3$ 样品中电子-空穴对的有效复合中心。依据图12, 要避免这些复合中心的出现, 费米能级的范围应该控制在VBM以上0.29 eV到1.35 eV之间。

对比 $Cu_2ZnSnS_4$ 和 $CH_3NH_3PbI_3$ 的缺陷性质可以发现, 在 $CH_3NH_3PbI_3$ 中可以通过适当调节体系的载流子浓度(费米能级位置)和生长条件, 使得晶格中完全不存在任何深能级复合中心缺陷, 这是 $Cu_2ZnSnS_4$ 等其他光伏半导体中难以实现的, 也是实验上观察到 $CH_3NH_3PbI_3$ 体系具有非常大的载流子扩散长度的微观原因。另外,  $CH_3NH_3PbI_3$ 中多种空位、间隙和替位缺陷的形成能都不是很高, 表明其成键较弱、晶格较软。特别是 $MAI$ 和 $PbI_2$ 这些结构单元能非常容易地被移出晶格(中性缺陷簇易形成), 表明该体系的稳定性存在本征的不足, 这可能是该类光伏材料未来发展的一个瓶颈。如果将 $CH_3NH_3PbI_3$ 中的有机阳离子替换为其他的有

机或无机阳离子, 或者将 $Pb$ 替换 $Sn$ ,  $I$ 替换为其他的卤族元素, 其晶格点缺陷会发生何种变化, 目前这些都还不清楚, 值得进一步探讨<sup>[16]</sup>。

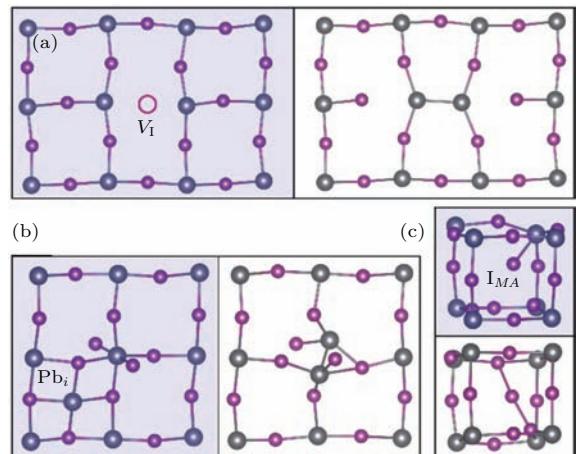


图10 (a)  $V_I$ 附近形成Pb-Pb二聚化结构的示意图; (b)  $Pb_i$ 附近形成Pb-Pb二聚化结构的示意图; (c)  $I_{MA}$ 附近形成I-I-I三聚化结构示意图(引自参考文献[94])  
Fig. 10. (a) The Pb-Pb dimer structure nearby  $V_I$ ; (b) the Pb-Pb dimer structure nearby  $Pb_i$ ; (c) the I-I-I trimer structure nearby  $I_{MA}$ . Reprinted with permission from Ref. [94].

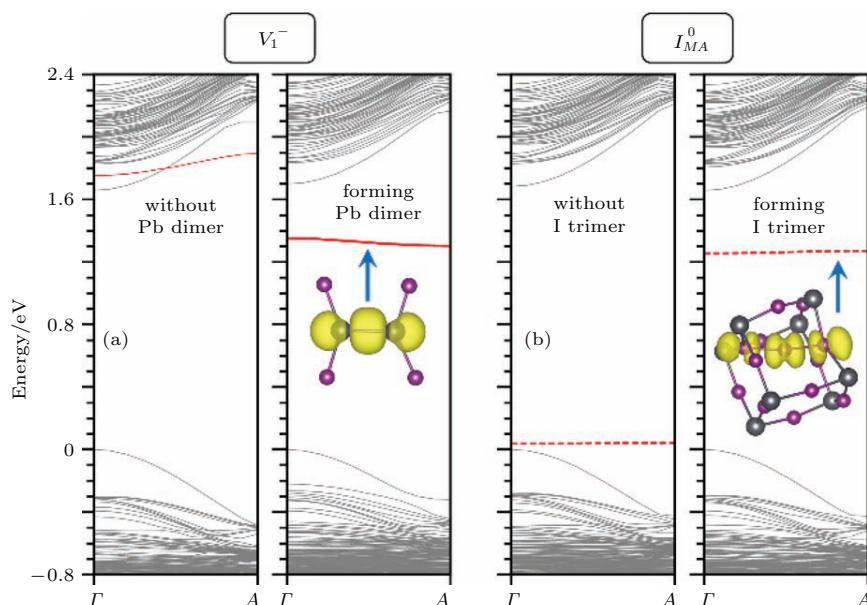


图11 (a)  $V_I^-$ 和(b)  $I_{MA}^0$ 的能带结构, 红线代表缺陷能级, 虚线代表未占据电子的能级, 实线代表被占据的能级。可以看到, 对于 $V_I^-$ , 当形成Pb-Pb二聚化结构之前, 两个电子占据在CBM上, 形成二聚化结构之后, 缺陷能级从CBM被拉低到带隙中形成深能级, 并由两个电子占据; 对于 $I_{MA}^0$ , 形成I-I-I三聚化结构之后, 空占据的缺陷能级从VBM附近推高到带隙中形成深能级(引自参考文献[94])  
Fig. 11. The band structures of (a)  $V_I^-$  and (b)  $I_{MA}^0$  defect. Red lines denote defect levels. Dash and solid lines denote unoccupied and occupied levels, respectively. For  $V_I^-$ , before Pb-Pb dimer structure forms, two electrons occupy CBM, while after the dimer structure forms, the defect level is pulled downward into the band gap, forming deep defect level occupied by the two electrons. For  $I_{MA}^0$ , after I-I-I trimer structure forms, the unoccupied defect level is pushed from VBM upward into the band gap, forming deep defect level.  
Reprinted with permission from Ref. [94].

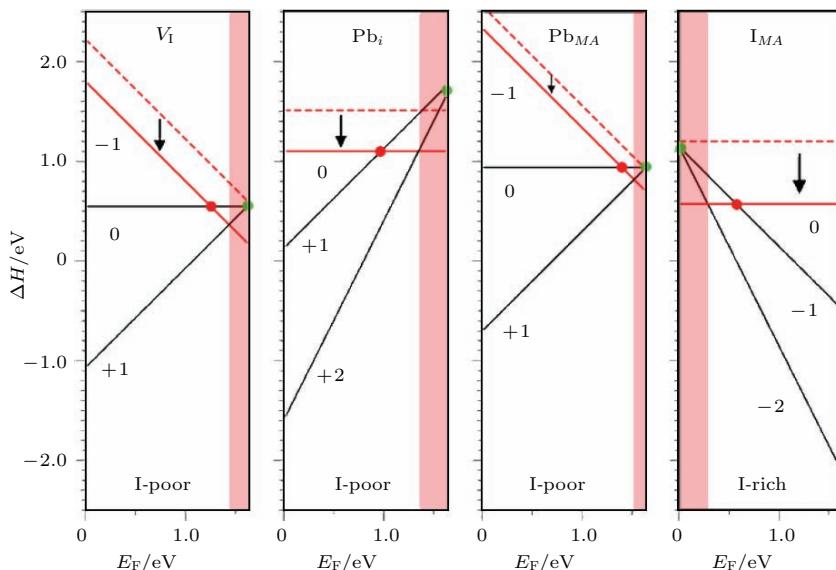


图 12 计算的  $V_I$ ,  $Pb_i$ ,  $Pb_{MA}$  和  $I_{MA}$  的缺陷形成能, 红点代表深能级, 绿点代表浅能级, 阴影区代表该缺陷在这一费米能级范围内变为深能级缺陷, 箭头指向代表形成  $Pb-Pb$  二聚化或  $I-I-I$  三聚化结构前后形成能的变化趋势(引自参考文献 [94])

Fig. 12. The calculated formation energies of  $V_I$ ,  $Pb_i$ ,  $Pb_{MA}$  and  $I_{MA}$  defects. Red and green points denote deep and shallow transition levels, respectively. The arrows point to the change trend of formation energies before and after  $Pb-Pb$  dimer or  $I-I-I$  trimer structure forms. Reprinted with permission from Ref. [94].

龚新高教授、向红军教授的讨论.

## 5 总 结

本文首先介绍了通过第一性原理计算研究半导体晶格点缺陷的计算模型和流程, 然后依次介绍了近年来应用这一方法研究两类新型多元半导体光伏材料  $Cu_2ZnSnS_4$  和  $CH_3NH_3PbI_3$  中本征点缺陷性质的进展. 围绕这两类体系, 本文总结了这类多元半导体在缺陷性质上与常规一元、二元和三元半导体的不同之处, 如替位缺陷显著增多、受主-施主相补偿的缺陷簇容易形成、可能通过调控生长条件和载流子浓度有效避免复合中心缺陷、有机-无机杂化的钙钛矿结构较为松软和部分结构单元易于离开晶格等, 这些新特征是伴随着元素成分和晶格自由度的增多而产生的, 是一元、二元和三元半导体中很罕见但却是影响多元半导体光伏性能的关键微观因素. 这些新的特征利用现有的实验研究手段较难直接观察, 但是, 通过高效的第一性原理计算预测, 它们在过去几年相继被揭示, 为这两类新型太阳能电池的发展提供了重要的理论指导, 同时, 也为未来研究其他新型多元半导体光伏材料的点缺陷性质提供了参考.

感谢美国可再生能源国家实验室(NREL)魏苏淮博士、尹万健博士、英国Bath大学Aron Walsh教授及复旦大学

## 参考文献

- [1] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 676
- [2] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D 2015 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **23** 1
- [3] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, Kiowski O, Bauer A, Friedlmeier T M, Powalla M 2015 *Phys. Status Solidi RRL* **9** 28
- [4] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, Gokmen T, Todorov T K, Zhu Y, Mitzi D B 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1301465
- [5] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [7] Edri E, Kirmayer S, Mukhopadhyay S, Gartsman K, Hodes G, Cahen D 2014 *Nature Commun.* **5** 3461
- [8] Umari P, Mosconi E, de Angelis F 2014 *Sci. Rep.* **4** 4467
- [9] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [10] Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, Kunst M, van de Krol R, Moehl T, Grätzel M, Moser J E 2014 *Nat. Photon.* **8** 250
- [11] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [12] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739

- [13] Kim H S, Lee J W, Yantara N, Boix P P, Kulkarni S A, Mhaisalkar S, Grätzel M, Park N G **2013** *Nano Lett.* **13** 2412
- [14] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J **2014** *Nat. Photon.* **8** 506
- [15] Lang L, Yang J H, Liu H R, Xiang H, Gong X **2014** *Phys. Lett. A* **378** 290
- [16] Xu P, Chen S, Xiang H J, Gong X G, Wei S H **2014** *Chem. Mater.* **26** 6068
- [17] Walsh A, Scanlon D O, Chen S, Gong X G, Wei S H **2015** *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 1791
- [18] Chen S, Walsh A, Gong X G, Wei S H **2013** *Adv. Mater.* **25** 1522
- [19] Kresse G, Furthmüller J **1996** *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Kresse G, Furthmüller J **1996** *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M **1996** *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M **2003** *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [23] Casida M E, Jamorski C, Casida K C, Salahub D R **1998** *J. Chem. Phys.* **108** 4439
- [24] Zhang S B, Northrup J E **1991** *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
- [25] Ágoston P, Albe K, Nieminen R M, Puska M J **2009** *Phys. Rev. Lett.* **103** 245501
- [26] Lany S, Zunger A **2011** *Phys. Rev. Lett.* **106** 069601
- [27] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G **2008** *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [28] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, van de Walle C G **2014** *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [29] Lany S, Zunger A **2008** *Phys. Rev. B* **78** 235104
- [30] Wei S H **2004** *Comput. Mater. Sci.* **30** 337
- [31] van de Walle C G, Neugebauer J **2004** *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [32] Jing T, Dai Y, Wei W, Ma X, Huang B **2014** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18596
- [33] Ma X, Dai Y, Huang B **2014** *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 22815
- [34] Kohn W, Sham L J **1965** *Phys. Rev.* **140** A1133
- [35] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H **1998** *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [36] Wei S H, Yan Y **2011** *Advanced Calculations for Defects in Materials: Electronic Structure Methods* **2** 13
- [37] Yan Y F, Al-Jassim M M, Wei S H **2006** *Appl. Phys. Lett.* **89** 181912
- [38] Na-Phattalung S, Smith M F, Kim K, Du M H, Wei S H, Zhang S, Limpijumnong S **2006** *Phys. Rev. B* **73** 125205
- [39] Li X, Keyes B, Asher S, Zhang S, Wei S H, Coutts T J, Limpijumnong S, van de Walle C G **2005** *Appl. Phys. Lett.* **86** 122107
- [40] Chen S, Yang J H, Gong X, Walsh A, Wei S H **2010** *Phys. Rev. B* **81** 245204
- [41] Yin W J, Wei S H, Al-Jassim M M, Turner J, Yan Y **2011** *Phys. Rev. B* **83** 155102
- [42] Ma J, Wei S H, Gessert T, Chin K K **2011** *Phys. Rev. B* **83** 245207
- [43] Li J, Wei S H, Li S S, Xia J B **2008** *Phys. Rev. B* **77** 113304
- [44] Walsh A, Da Silva J L, Wei S H, Körber C, Klein A, Piper L, DeMasi A, Smith K E, Panaccione G, Torelli P **2008** *Phys. Rev. Lett.* **100** 167402
- [45] Makov G, Payne M **1995** *Phys. Rev. B* **51** 4014
- [46] Lany S, Zunger A **2005** *Phys. Rev. B* **72** 035215
- [47] Han D, Sun Y, Bang J, Zhang Y, Sun H B, Li X B, Zhang S **2013** *Phys. Rev. B* **87** 155206
- [48] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzen E, Gali A **2010** *Phys. Rev. B* **81** 153203
- [49] Lyons J L, Janotti A, van de Walle C G **2009** *Appl. Phys. Lett.* **95** 252105
- [50] Ma J, Kuciauskas D, Albin D, Bhattacharya R, Reese M, Barnes T, Li J V, Gessert T, Wei S H **2013** *Phys. Rev. Lett.* **111** 067402
- [51] Bang J, Sun Y Y, Abtew T A, Samanta A, Zhang P, Zhang S B **2013** *Phys. Rev. B* **88** 035134
- [52] Tanaka K, Oonuki M, Moritake N, Uchiki H **2009** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 583
- [53] Weber A, Schmidt S, Abou-Ras D, Schubert-Bischoff P, Denks I, Mainz R, Schock H-W **2009** *Appl. Phys. Lett.* **95** 041904
- [54] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R **2010** *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [55] Katagiri H, Jimbo K, Maw W S, Oishi K, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A **2009** *Thin Solid Films* **517** 2455
- [56] Katagiri H, Jimbo K, Yamada S, Kamimura T, Maw W S, Fukano T, Ito T, Motohiro T **2008** *Appl. Phys. Express* **1** 041201
- [57] Scragg J J, Dale P J, Peter L M, Zoppi G, Forbes I **2008** *Phys. Status Solidi b* **245** 1772
- [58] Cui H T, Liu X L, Liu F Y, Hao X J, Song N, Yan C **2014** *Appl. Phys. Lett.* **104** 041115
- [59] Paier J, Asahi R, Nagoya A, Kresse G **2009** *Phys. Rev. B* **79** 115126
- [60] Liu J, Choy K L, Placidi M, López-García J, Saucedo E, Colombara D, Robert E **2015** *Phys. Status Solidi a* **212** 135
- [61] Lin X, Ennaoui A, Levchenko S, Dittrich T, Kavalakkatt J, Kretzschmar S, Unold T, Lux-Steiner M C **2015** *Appl. Phys. Lett.* **106** 013903
- [62] Ford G M, Guo Q, Agrawal R, Hillhouse H W **2011** *Chem. Mater.* **23** 2626
- [63] Kim J, Hiroi H, Todorov T K, Gunawan O, Kuwahara M, Gokmen T, Nair D, Hopstaken M, Shin B, Lee Y S **2014** *Adv. Mater.* **26** 7427
- [64] Gunawan O, Todorov T K, Mitzi D B **2010** *Appl. Phys. Lett.* **97** 233506
- [65] Shockley W, Queisser H J **1961** *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [66] Yin W J, Yang J H, Kang J, Yan Y F, Wei S H **2015** *J. Mater. Chem. A* **3** 8926
- [67] Schubert B A, Marsen B, Cinque S, Unold T, Klenk R, Schorr S, Schock H W **2011** *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **19** 93

- [68] Wang C, Chen S, Yang J H, Lang L, Xiang H J, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2014 *Chem. Mater.* **26** 3411
- [69] Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B 2010 *Adv. Mater.* **22** E156
- [70] Redinger A, Siebentritt S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 092111
- [71] Fontané X, Calvo-Barrio L, Izquierdo-Roca V, Saucedo E, Pérez-Rodríguez A, Morante J, Berg D, Dale P, Siebentritt S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 181905
- [72] Just J, Lützenkirchen-Hecht D, Frahm R, Schorr S, Unold T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 262105
- [73] Nagoya A, Asahi R, Wahl R, Kresse G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113202
- [74] Chen S, Gong X G, Walsh A, Wei S H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021902
- [75] Chen S, Wang L W, Walsh A, Gong X G, Wei S H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 223901
- [76] Schorr S, Hoebler H J, Tovar M 2007 *Eur. J. Mineral.* **19** 65
- [77] Wang K, Gunawan O, Todorov T, Shin B, Chey S J, Bojarczuk N A, Mitzi D, Guha S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 143508
- [78] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2013 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **21** 72
- [79] Collard A D, Hillhouse H W 2015 *Chem. Mater.* **27** 1855
- [80] Nagaoka A, Miyake H, Taniyama T, Kakimoto K, Yoshino K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 112107
- [81] Levchenko S, Tezlevan V E, Arushanov E, Schorr S, Unold T 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045206
- [82] Shockley W, Read Jr W 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [83] Sites J, Pan J 2007 *Thin Solid Films* **515** 6099
- [84] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [85] Wang Q, Shao Y, Xie H, Lyu L, Liu X, Gao Y, Huang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 163508
- [86] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [87] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [88] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [89] You J, Hong Z, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S, Liu Y, Zhou H, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [90] Kim J, Lee S H, Lee J H, Hong K H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1312
- [91] Du M H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 9091
- [92] Duan H S, Zhou H, Chen Q, Sun P, Luo S, Song T B, Bob B, Yang Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 112
- [93] Buin A, Pietsch P, Xu J, Voznyy O, Ip A H, Comin R, Sargent E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6281
- [94] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Zeng H, Zhang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14570

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics**

# Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials\*

Yuan Zhen-Kun<sup>1)</sup> Xu Peng<sup>1)</sup> Chen Shi-You<sup>2)†</sup>

1) (Key Laboratory for Computational Physical Sciences (MOE), Fudan University, Shanghai 200433, China)

2) (Key Laboratory of Polar Materials and Devices (MOE), East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(Received 4 May 2015; revised manuscript received 25 June 2015)

## Abstract

In the past 60 years' development of photovoltaic semiconductors, the number of component elements has increased steadily, i.e., from silicon in the 1950s, to GaAs and CdTe in the 1960s, to CuInSe<sub>2</sub> in the 1970s, to Cu(In, Ga) Se<sub>2</sub> in the 1980s, to Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> in the 1990s, and to recent Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. Whereas the material properties become more flexible as a result of the increased number of elements, and multinary compound semiconductors feature a dramatic increase of possible point defects in the lattice, which can significantly influence the optical and electrical properties and ultimately the photovoltaic performance. It is challenging to characterize the various point defects and defect pairs experimentally. During the last 20 years, first-principles calculations based on density functional theory (DFT) have offered an alternative method of overcoming the difficulties in experimental study, and widely used in predicting the defect properties of semiconductors. Compared with the available experimental methods, the first-principles calculations are fast, direct and exact since all possible defects can be investigated one by one. This advantage is especially crucial in the study of multinary compound semiconductors which have a large number of possible defects. Through calculating the formation energies, concentration and transition (ionization) energy levels of various possible defects, we can study their influences on the device performance and then identify the dominant defects that are critical for the further optimization of the performance. In this paper, we introduce the first-principles calculation model and procedure for studying the point defects in materials. We focus on the hybrid scheme which combines the advantages of both special  $k$ -points and  $\Gamma$ -point-only approaches. The shortcomings of the present calculation model are discussed, with the possible solutions proposed. And then, we review the recent progress in the study of the point defects in two types of multinary photovoltaic semiconductors, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

The result of the increased number of component elements involves various competing secondary phases, limiting the formation of single-phase multinary compound semiconductors. Unlike ternary CuInSe<sub>2</sub>, the dominant defect that determines the p-type conductivity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> is Cu-on-Zn antisite (CuZn) defect rather than the copper vacancy ( $V_{\text{Cu}}$ ). However, the ionization level of CuZn is deeper than that of  $V_{\text{Cu}}$ . The self-compensated defect pairs such as [2CuZn+SnZn] are easy to form in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, which causes band gap fluctuations and limits the  $V_{\text{oc}}$  of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> cells. Additionally the formation energies of deep level defects, SnZn and  $V_{\text{S}}$ , are not sufficiently high in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, leading to poor lifetime of minority carriers and hence low  $V_{\text{oc}}$ . In order to enhance the formation of  $V_{\text{Cu}}$  and suppress the formation of CuZn as well as deep level defects, a Cu-poor/Zn-rich growth condition is required. Compared with

\* Project supported by Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921401), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91233121), and the Shanghai Rising-Star Program, China (Grant No. 14QA1401500).

† Corresponding author. E-mail: chensy@ee.ecnu.edu.cn

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , the concentration of deep level defects is predicted to be low in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , therefore, the devices fabricated based on the Se-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  alloys exhibit better performances.

Unlike  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  cells, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cells exhibit rather high  $V_{oc}$  and long minority-carrier life time. The unusually benign defect physics of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  is responsible for the remarkable performance of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cells. First,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  shows that flexible conductivity is dependent on growth condition. This behavior is distinguished from common p-type photovoltaic semiconductor, in which the n-type doping is generally difficult. Second, in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , defects with low formation energies create only shallow levels. Through controlling the carrier concentration (Fermi level) and growth condition, the formation of deep-level defect can be suppressed in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . We conclude that the predicted results from the first-principles calculations are very useful for guiding the experimental study.

**Keywords:** multinary compound semiconductors, photovoltaic materials, lattice defects, first-principles calculation

**PACS:** 61.72.J-, 61.50.Ah, 71.20.Nr, 71.55.Gs

**DOI:** [10.7498/aps.64.186102](https://doi.org/10.7498/aps.64.186102)

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展

龚士静 段纯刚

Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface

Gong Shi-Jing Duan Chun-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Heusler 合金 Co<sub>2</sub>MnAl(100) 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure magnetism and spin-polarization in Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnAl(100) surface

物理学报.2015, 64(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

不同 N 掺杂构型石墨烯的量子电容研究

Quantum capacitance performance of different nitrogen doping configurations of graphene

物理学报.2015, 64(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127301>

单轴压力下 Ge<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(X=Sb Bi) 薄膜拓扑相变的第一性原理研究

First-principles study on the uniaxial pressure induced topological quantum phase transitions of Ge<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (X =Sb Bi) thin films

物理学报.2015, 64(10): 107301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107301>

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质

Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field

物理学报.2015, 64(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302>

HF<sup>+</sup> 离子在旋轨耦合作用下电子态的特性

The characteristics of excited states for HF<sup>+</sup> ion under spin-orbit coupling

物理学报.2014, 63(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127102>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

## 金属表面Rashba自旋轨道耦合作用研究进展\*

龚士静 段纯刚†

(华东师范大学, 信息科学技术学院极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

(2015年5月19日收到; 2015年7月6日收到修改稿)

自旋轨道耦合是电子自旋与轨道相互作用的桥梁, 它提供了利用外电场来调控电子的轨道运动、进而调控电子自旋状态的可能。固体材料中有很多有趣的物理现象, 例如磁晶各向异性、自旋霍尔效应、拓扑绝缘体等, 都与自旋轨道耦合密切相关。在表面/界面体系中, 由于结构反演不对称导致的自旋轨道耦合称为Rashba自旋轨道耦合, 它最早在半导体材料中获得研究, 并因其强度可由栅电压灵活调控而备受关注, 成为电控磁性的最重要物理基础之一。继半导体材料后, 金属表面成为具有Rashba自旋轨道耦合作用的又一主流体系。本文以Au(111), Bi(111), Gd(0001)等为例综述了磁性与非磁性金属表面Rashba自旋轨道耦合的研究进展, 讨论了表面电势梯度、原子序数、表面态波函数的对称性, 以及表面态中轨道杂化等因素对金属表面Rashba自旋轨道耦合强度的影响。在磁性金属表面, 同时存在Rashba自旋轨道耦合作用与磁交换作用, 通过Rashba自旋轨道耦合可能实现电场对磁性的调控。最后, 阐述了外加电场和表面吸附等方法对金属表面Rashba自旋轨道耦合的调控。基于密度泛函理论的第一性原理计算和角分辨光电子能谱测量是金属表面Rashba自旋轨道耦合的两大主要研究方法, 本文综述了这两方面的研究结果, 对金属表面Rashba自旋轨道耦合进行了深入全面的总结和分析。

**关键词:** Rashba, 自旋轨道耦合, 金属表面, 角分辨率光电子能谱

**PACS:** 71.70.Ej, 73.20.At, 79.60.Bm, 72.25.-b

**DOI:** 10.7498/aps.64.187103

## 1 引言

电子同时具有电荷和自旋自由度, 但传统的半导体电子器件主要是基于电子的电荷, 而较少关注其自旋自由度。随着器件尺寸越来越小, 量子效应日渐突出, 器件能耗问题也越来越严重。人们在低维纳米尺度的体系中发现, 自旋在很多性能方面比电荷更优越, 例如, 退相干时间长、能耗低等, 这就使得人们试图利用电子的自旋自由度来作为信息载体, 设计新一代的电子器件。一门新兴的凝聚态物理子学科——自旋电子学<sup>[1]</sup>, 逐渐形成并迅速发展起来。

如何有效控制和操作电子的自旋态是自旋电子学的一项重要的研究。自旋轨道耦合将电子的轨

道运动和电子的自旋联系在一起, 为人们提供了一种有可能利用外电场来调控电子的轨道运动、进而调控电子自旋的手段。这样一种全电学、不需要外磁场或磁性材料就能调控自旋的方法, 引起了人们的广泛兴趣和研究热情。图1是基于自旋轨道耦合作用调控的Datta-Das自旋场效应晶体管模型<sup>[2]</sup>, 它至今仍代表着人们对自旋轨道耦合作用的最高期望。随着理论与实验研究的不断深入, 越来越多与自旋轨道耦合作用相关的新奇物理现象被发现, 例如, 自旋过滤效应<sup>[3–5]</sup>、自旋霍尔效应<sup>[6–8]</sup>与逆自旋霍尔效应<sup>[9,10]</sup>、拓扑绝缘体等<sup>[11–14]</sup>, 这更进一步推动了自旋-轨道耦合效应以及自旋电子学的研究。

在各种自旋轨道耦合作用形式中, 源于表

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB921104, 2013CB922301)、国家自然科学基金(批准号: 61125403)、上海市自然科学基金(批准号: 14ZR1412700)和上海市优秀学术带头人计划资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [cguan@clpm.ecnu.edu.cn](mailto:cguan@clpm.ecnu.edu.cn)

面/界面结构反演不对称的 Rashba 自旋轨道耦合作用因为其强度可由栅极电压灵活调控而备受关注<sup>[15–17]</sup>. Rashba 自旋轨道耦合的研究最早始于半导体异质结, 异质结处形成的较大电势梯度导致了较强的自旋轨道耦合效应. 继半导体材料后, 人们在金属表面也观察到了 Rashba 自旋轨道耦合引起的自旋劈裂<sup>[18–22]</sup>, 同时基于表面/界面的自旋轨道效应也已成为电控磁性的重要内容<sup>[23]</sup>. 经过十多年的努力, 人们对金属表面 Rashba 自旋轨道耦合效应已有较深刻的认识. 本文分别针对磁性和非磁性金属表面讨论 Rashba 自旋轨道耦合的物理机理以及相应调控方法.

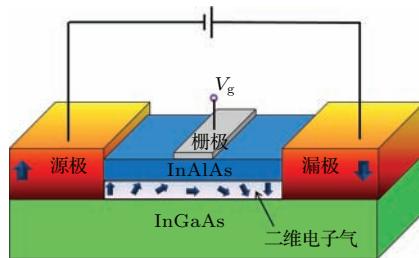


图1 Datta-Das 自旋场效应晶体管模型示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 1. Datta-Das proposal of a spin field-effect transistor<sup>[2]</sup>.

自旋轨道耦合是一种相对论效应, 在固体中高速运动的电子的能量会因自旋轨道耦合作用有所修正, 并因此带来新的物理现象<sup>[24]</sup>. 考虑自旋轨道耦合后单电子近似的哈密顿量写为

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(r) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\sigma \cdot \nabla V_0(r) \times p,$$

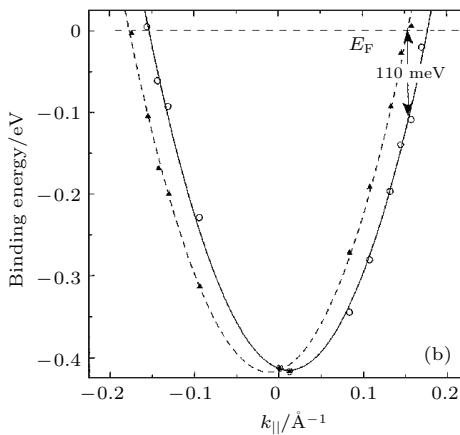
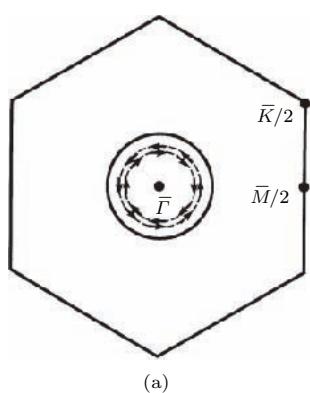


图2 (a) Au(111) 表面布里渊区与费米面, 箭头与虚线用来表示费米面上电子自旋取向; (b) 表面态能量色散关系, 实心三角和空心圆为实验数据, 虚线和实线为拟合的抛物线<sup>[25]</sup>

Fig. 2. (a) A view of the Fermi surfaces and (one half of) the surface Brillouin zone for Au(111), the arrows and dashed lines indicate the spin orientations for the proposed surface Fermi surface, and the solid line represents the bulk Fermi surface neck; (b)  $E-k$  dispersion of the surface states, experimental data are open circles and filled triangles, the solid and dashed lines are parabolic fits<sup>[25]</sup>.

等式右边最后一项为自旋轨道耦合项, 它描述的是动量为  $p$ , 自旋为  $\sigma$  的电子在电场  $V_0(r)/e$  中做轨道运动时所感受到的有效磁场的作用,  $V_0(r)$  包含了由离子实(即原子核和内层电子)提供的周期性势场、晶格缺陷和声子导致的势场, 以及外加的势场. 通常具有较高原子序数的离子, 其周围的电子具有更高的运动速度, 因此通常具有更强的自旋轨道耦合作用. 自旋轨道耦合也可以描述为  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , 其中  $\mathbf{L}$  与  $\mathbf{S}$  分别为轨道角动量与自旋角动量, 这意味着二度简并的电子能级在考虑了自旋轨道耦合作用后将分裂为与轨道平行与反平行的两个分立能级.

## 2 非磁性金属表面 Rashba 自旋轨道耦合

金属表面根据磁性可分为磁性金属表面和非磁性金属表面. 在 Rashba 自旋轨道耦合研究方面, 被研究的非磁性金属表面有原子序数较大的 Au(111) 等<sup>[25]</sup>, Au(110)<sup>[26]</sup>, Ag(111)<sup>[27]</sup>, Pt(111)<sup>[19]</sup>, Bi(111)<sup>[28]</sup>, Mo(110)<sup>[29]</sup>, W(110)<sup>[29]</sup>, Lu(0001) 等<sup>[29]</sup>, 磁性金属表面有 Gd(0001)<sup>[20]</sup>, Tb(0001)<sup>[21]</sup>, 以及 graphene/Ni(111) 等<sup>[30]</sup>. 针对非磁性金属表面, 主要阐述了表面态波函数的对称性、表面电势梯度以及表面态轨道成分对 Rashba 自旋轨道耦合的影响; 在磁性金属表面主要阐述了 Rashba 自旋轨道耦合作用与磁交换作用共同作用下的表面能带, 以及 Rashba 自旋轨道耦合对磁性的影响.

非磁性金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用的研究最早始于 Au(111) 表面。Au 属于面心立方, [111] 方向上原子按照 ABCABC… 的顺序排列, 其布里渊区如图 2(a) 所示。1996 年 Lashell 等<sup>[25]</sup> 利用光电子能谱仪对 Au(111) 表面的能带结构进行了测量, 图 2(b) 中, 空心圆和实心三角是实验数据, 抛物线为拟合曲线。从图中可以看到, 在费米波矢  $0.153 \text{ \AA}^{-1}$  处, Rashba 自旋轨道耦合劈裂能可达 110 meV。利用 Rashba 自旋轨道耦合的近自由电子模型估算得到的自旋劈裂能量大约只有  $10^{-6} \text{ eV}$ , 与实验以及第一性原理计算结果有较大差别, 这是因为实际晶体中自旋轨道耦合作用受离子实影响,

核外电子并不是真正的自由电子。2001 年 Nicolay 等<sup>[27]</sup> 结合第一性原理计算与高精度光谱测量对 Au(111) 和 Ag(111) 表面做了类似的研究, 获得了与 LaShell 等<sup>[25]</sup> 一致的结果, 但是在与 Au 同一族的 Ag(111) 表面态中, 没有观察到明显的 Rashba 自旋劈裂。

2008 年 Mazzarello 等<sup>[31]</sup> 对 Au(111) 表面态进行了全面分析, 图 3 是他们考虑了相对论效应利用密度泛函理论计算的 24 层 Au(111) 能带, 其中  $L$  为费米能级附近的浅能级表面态, 主要由 s 和 p 轨道贡献,  $S_2$  为深能级表面态, 主要由 s 和  $d_{z^2}$  轨道贡献。

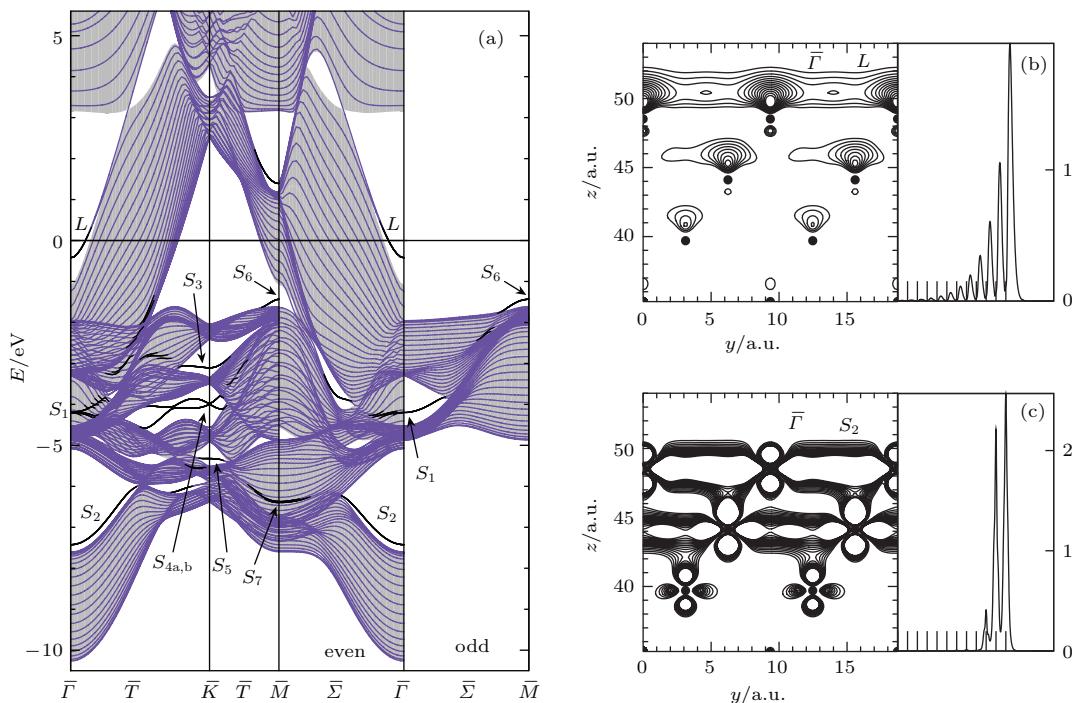


图 3 (a) 24 层 Au(111) 的电子结构, 黑线表示表层原子与次表层原子贡献的表面态或共振态, (b) 和 (c) 分别为  $\Gamma$  点处  $L$  和  $S_2$  表面态电荷密度分布<sup>[31]</sup>

Fig. 3. (a) Band structure of the 24-layer Au(111) slab along the high symmetry lines, surface or resonant states was indicated with thick continuous lines, contour plots and planar averages of the electronic charge density of the (b)  $L$ -states and (c)  $S_2$ -states at  $\Gamma$ <sup>[31]</sup>.

2006 年, Bihlmayer 等<sup>[18]</sup> 研究了 Au(111), Ag(111), 和 Lu(0001) 薄膜表面的 Rashba 自旋轨道耦合。以 23 层 Au(111) 为例, 他们发现 Au 的表面态明显扩展到体内, 表面态中的自旋劈裂超过 40% 来自次表层原子(见图 4)。事实上由于屏蔽效应的影响, 表面电势梯度在次表层原子(S-1 层) 处已经很弱, 这就意味着表面态波函数的不对称对 Au(111) 表面 Rashba 自旋轨道耦合有很大影响。研究指出, 晶体中原子近核部分波函数用球谐函数

展开可以描述的很好, 但是对于某个  $l$  轨道占主导的表面态而言, 波函数梯度依赖电子态在不同轨道上的比值  $l/l \pm 1$ , 这也意味着单纯某一个  $l$  轨道, 无论是 p 还是 d 轨道, 都不能产生 Rashba 自旋轨道耦合, 只有 p 轨道与 d 轨道相互杂化才可能形成波函数的衰减并最终导致 Rashba 自旋劈裂。Au(111) 与 Ag(111) 的表面态主要由 p 轨道贡献。在对比研究 Au(111) 与 Ag(111) 表面时, 他们发现在 Ag(111) 表面  $p:d = 9.5$ , Au(111) 表面  $p:d = 3.3$ 。Lu 的原

子序数为 71, 但 Lu(0001) 表面并没有明显 Rashba 自旋劈裂. 从表面态成分分析得知, Lu(0001) 表面态中 d 轨道是主要成分,  $d:p = 2.7$ , 表面态从表层原子到体内衰减很快, 计算表面态只需要考虑 10 个原子层厚的薄膜. Lu(0001) 表面态向体内快速衰减的性质与图 4 中 Gd(0001) 表面态相似. Bihlmayer 等<sup>[18]</sup> 第一次提出了利用轨道成分比量化波函数的不对称性, 但他们并没有给出轨道成分比与 Rashba 自旋轨道耦合强度的明确关系. 此外他们还发现, Rashba 自旋劈裂主要来自近核区的贡献, 这是因为近核区的电势梯度最大. 图 4 的插图给出了 Au(111) 表层原子中 Rashba 自旋劈裂对原子半径的依赖, 我们可以看到 90% 的自旋劈裂来自原子半径小于 0.25 a.u. 的近核区域.

2009 年 Nagano 等<sup>[26]</sup> 对比研究了 Au(111) 与 Au(110) 表面态, 研究发现 Au(111) 表面态主要来自最表层原子的贡献, 表面态从表层原子向体内呈指数衰减, 但 Au(110) 表面态最表层原子和次表层原子贡献基本相同. 对 Au(110) 表面, 他们考虑了  $(1 \times 1)$  和  $(2 \times 1)$  行丢失重构表面两种情况. 图 5(a) 是 Au(110)  $(1 \times 1)$  表面布里渊区  $\bar{Y}$  点附近电子结构, 从中可以看到沿着  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  路径的 Rashba 自旋轨道耦合劈裂比  $\bar{Y}\bar{S}$  路径的要大很多. 图 5(b) 是 Au(110)  $(2 \times 1)$  表面布里渊区  $\bar{\Gamma}$  点附近电子结构, 表面态分布在费米能级以上, 并且 Rashba 自旋轨道耦合劈裂沿  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  与  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  表现出非常明显的各向

异性, 这种各向异性与表面态的对称性有关. 为了更好地理解 Au(111), Au(110)  $(1 \times 1)$  与  $(2 \times 1)$  表面态 Rashba 自旋轨道耦合的不同, Nagano 等计算了这三种表面的态密度分布, 图 6(a)–(c) 分别给出了 Au(111) 表面态  $\bar{\Gamma}$  点波函数平方  $|\psi_{SS}^{k//}|^2$ ,

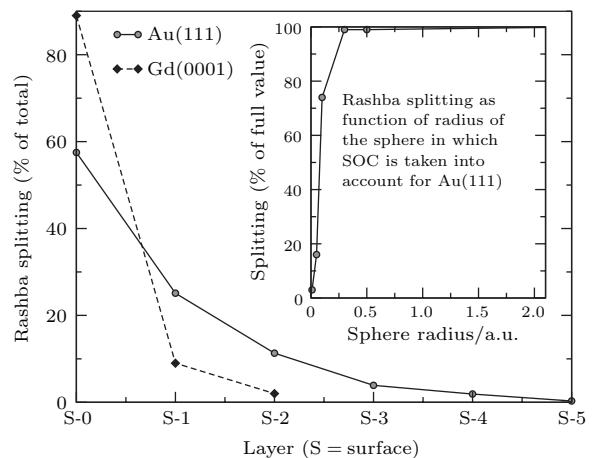


图 4 Au(111) 与 Gd(0001) 薄膜中各原子层对 Rashba 自旋劈裂的贡献, 最表层标记为 S, 依次为 S-1, S-2, …, S-5; 插图为 Au(111) 表层原子中 Rashba 自旋劈裂对原子半径的依赖<sup>[18]</sup>

Fig. 4. Contribution to the Rashba splitting in Au(111) and Gd(0001) arising from the individual layers of a film. The surface layer is denoted by S, deeper layers by S-1, S-2, …, S-5; Inset: contribution to the Rashba splitting coming from a sphere around the surface atom of Au(111) as function of the sphere radius<sup>[18]</sup>.

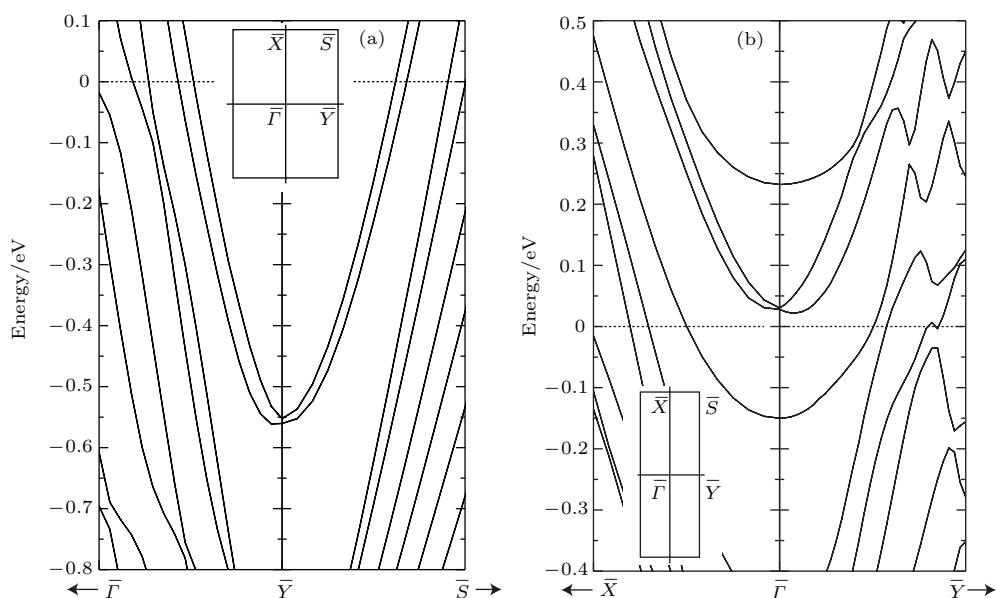


图 5 (a) Au(110)  $(1 \times 1)$  表面布里渊区  $\bar{Y}$  点附近电子结构; (b) Au(110)  $(2 \times 1)$  表面布里渊区  $\bar{\Gamma}$  点附近电子结构<sup>[26]</sup>  
Fig. 5. (a) Electronic band structure around  $\bar{Y}$  in Au(110)  $(1 \times 1)$  calculated with spin-orbit coupling; (b) electronic band structure around  $\bar{\Gamma}$  in Au(110)  $(2 \times 1)$  calculated with spin-orbit coupling<sup>[26]</sup>.

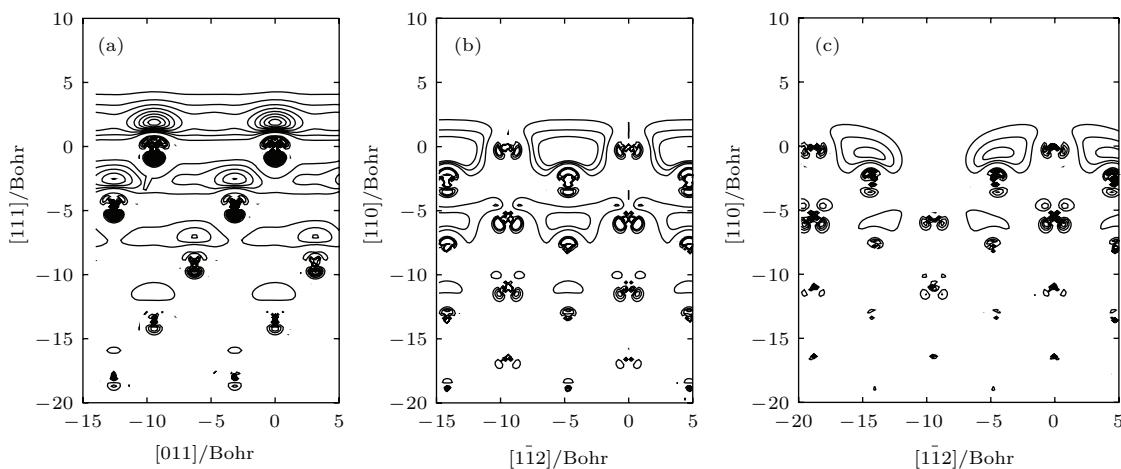


图6 (a) Au(111) 表面态  $\bar{\Gamma}$  点波函数平方  $|\psi_{\text{SS}}^{k//}|^2$ ; (b) Au(110) ( $1 \times 1$ ) 表面态  $\bar{Y}$  点波函数平方; (c) Au(110) ( $2 \times 1$ ) 表面态  $\bar{\Gamma}$  点波函数平方 [26]

Fig. 6. Calculated wavefunction squared of the surface state  $|\psi_{\text{SS}}^{k//}|^2$  in (a) Au(111) at  $\bar{\Gamma}$ , (b) Au(110) ( $1 \times 1$ ) at  $\bar{Y}$  and (c) Au(110) ( $2 \times 1$ ) at  $\bar{\Gamma}$  [26].

Au(110) ( $1 \times 1$ ) 表面态  $\bar{Y}$  点波函数平方, 以及 Au(110) ( $2 \times 1$ ) 表面态  $\bar{\Gamma}$  点波函数平方. 对比三个表面的态密度分布, 我们发现 Au(111) 表面态主要由垂直于表面的 p 轨道提供, Au(110) ( $1 \times 1$ ) 表面态中最表面层原子主要提供平行于表面的 p 轨道, 次表层原子提供了垂直于表面的 p 轨道, Au(110)( $2 \times 1$ ) 表面态中轨道成分与 Au(110) ( $1 \times 1$ ) 类似.

通常 Rashba 自旋轨道耦合存在于布里渊区中心  $\Gamma$  点附近, Nagano 等 [26] 通过理论推导证明除了  $\Gamma$  点, 某些  $k$  点附近也可能出现 Rashba 自旋轨道耦合. 我们知道, 时间反演对称性要求  $\Theta\varepsilon(k, s) = \varepsilon(-k, -s) = \varepsilon(k, s)$ , 其中  $\Theta$  为时间反演算符,  $s$  代表上自旋,  $-s$  代表下自旋. 如果布里渊区中的点  $\bar{C}$  满足  $\bar{C} = \bar{G}/2$  ( $\bar{G}$  为倒格矢), 例如二维四方格子布里渊区的  $\bar{X}$  和  $\bar{Y}$  点, 二维六角格子布里渊区中的  $M$  点, 则有  $\Theta\varepsilon(k + \bar{C}, s) = \varepsilon(-k - \bar{C}, -s) = \varepsilon(-k - \bar{C} + \bar{G}, -s) = \varepsilon(-k + \bar{C}, -s) = \varepsilon(k + \bar{C}, s)$ , 上述表达式表明, 在  $\bar{C}$  点附近也可以观察到 Rashba 自旋劈裂.

2012 年, Lee 等 [32] 再次利用第一性原理计算研究了 Au(111) 和 Ag(111) 表面的 Rashba 自旋轨道耦合. 通过关闭和打开指定轨道的自旋轨道耦合作用, 他们发现 Au(111) 和 Ag(111) 表面态中少量存在的 d 轨道对 Rashba 自旋劈裂和自旋方向起决定作用. 他们将自旋轨道耦合哈密顿量根据轨道角动量分解为两部分:  $H_{\text{SO}}(k) = H_{\text{SO}}^{l=1} + H_{\text{SO}}^{l=2}$ . 图 7 是关于 Ag(111) 与 Au(111) 表面的计算结果, 其中图 7(a) 和图 7(b) 分别为两项自旋轨道耦合

作用都被考虑的 Ag(111) 和 Au(111) 表面态电子结构, 图 7(c) 和图 7(d) 分别为 Au(111) 中只考虑轨道角动量  $l = 1$  和只考虑轨道角动量  $l = 2$  的电子结构. 对比图 7(a) 和图 7(b), 可以看到 Ag(111) 表面没有明显的 Rashba 自旋劈裂, Au(111) 表面有很明显的自旋劈裂, 这和以往的研究结果一致. 对比图 7(c) 和图 7(d), 发现轨道角动量  $l = 2$  的自旋轨道耦合项对自旋劈裂起决定作用, 甚至单独考虑  $l = 2$  时, 自旋劈裂比同时考虑  $l = 1$  和  $2$  还要明显. Lee 等还进一步考虑了表面态中不同电子态对自旋劈裂能的影响, 波函数可以写为:  $\psi_{nk} = \psi_{nk,s} + \psi_{nk,p} + \psi_{nk,d}$  计算  $\langle \psi_{nk,i} | H_{\text{SO}}(k) | \psi_{nk,j} \rangle$ ,  $j = s, p, d$  可以确定不同轨道对自旋劈裂的贡献. 研究表明,  $\langle \psi_{nk,d} | H_{\text{SO}}(k) | \psi_{nk,d} \rangle$  对能带劈裂贡献最大,  $\langle \psi_{nk,p} | H_{\text{SO}}(k) | \psi_{nk,p} \rangle$  对能带劈裂影响很小, 并且是抑制能带劈裂.

Bi 原子序数是 83, 体材料是具有共价键的半金属元素. Bi(111) 是 Bi 薄膜在实际应用中最重要的一个, 容易通过外延生长获得. 图 8(a) 为 Bi(111) 原子结构俯视图, 图 8(b) 为侧视图 [33]. Bi(111) 表面通常以双层结构形成终端层, 薄膜表层原子和次表层原子层间距为 1.59 Å, 如图 8(b) 所示, 双层之间的层间距为 2.35 Å, 形成交替结构. 实验上, 在硅衬底上制备超薄铋薄膜已经得以实现 [34,35]. 利用角分辨光电子谱技术, 研究人员发现基于硅衬底的 Bi(111) 薄膜 (厚度  $\geq 7$  个双层) 的电子结构出现金属特性, 与体材料铋的半金属电子特性不同.

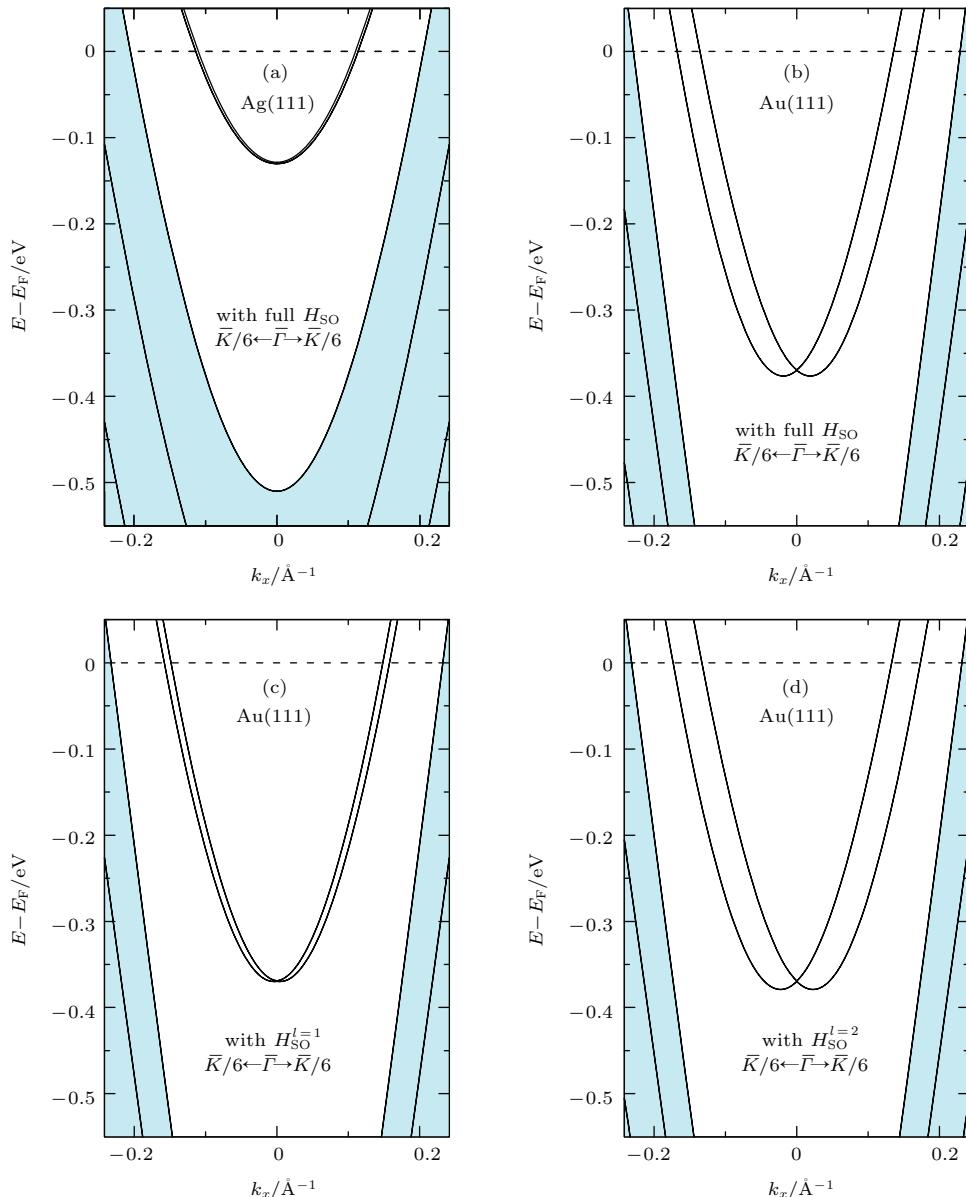


图7 (a) 30个原子层厚度的Ag(111)薄层电子结构; (b) 30个原子层厚度的Au(111)薄层电子结构; (c) 只考虑了轨道角动量 $l=1$ 的自旋轨道耦合作用项; (d) 只考虑了轨道角动量 $l=2$ 的自旋轨道耦合作用项<sup>[32]</sup>

Fig. 7. Electronic band structures of (a) Ag(111) and (b) Au(111); Au(111) surface calculated (c) with only p-channel spin orbit coupling, and (d) with only d-channel spin orbit coupling<sup>[32]</sup>.

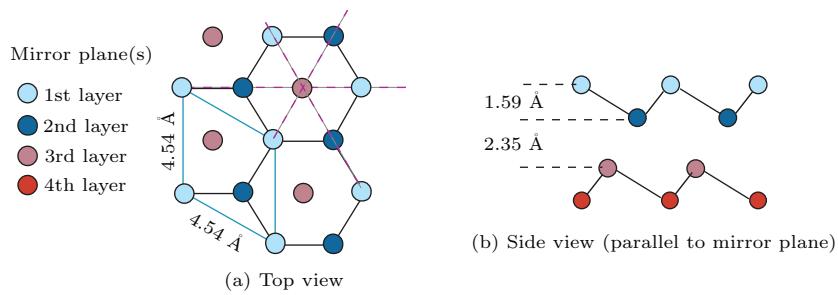


图8 Bi(111)薄膜的(a)俯视图和(b)侧视图<sup>[33]</sup>

Fig. 8. Truncated-bulk structure of Bi(111): (a) top view of the first three atomic layers (b) side view of the first four layers along a mirror plane<sup>[33]</sup>.

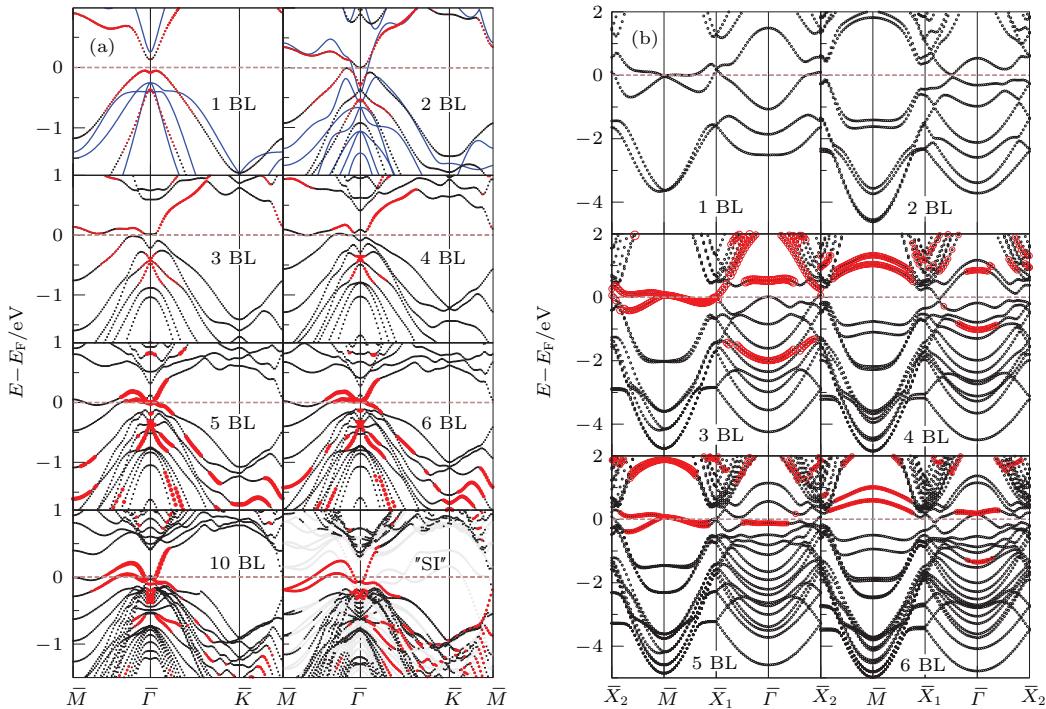


图9 (a) 不同厚度下 Bi(111) 薄膜的电子结构, “SI” 表示半无限的 Bi(111) 薄膜; (b) 不同厚度下 Bi(110) 薄膜的电子结构 [36]

Fig. 9. (a) Band structures of Bi(111) films with one to six bilayer thickness as compared to a thicker (ten BL) film and a semi-infinite (“SI”) crystal surface; (b) band structures of Bi(110) films with one to six bilayer thickness [36].

运用第一性计算原理, Koroteev 等<sup>[36]</sup>对1到6个双层Bi的(111)和(110)两个方向上的电子结构进行了研究。随着厚度的变换,这些铋薄膜表现出一系列不同的电学性质,从半导体到半金属再到金属特性。金属态只局域在薄膜表面,体内没有。这些金属表面态对电导有贡献,其显著特征是Rashba型自旋轨道劈裂。图9(a)和图9(b)给出了不同层厚Bi(111)与Bi(110)表面态的变化<sup>[36]</sup>。

Koroteev 等<sup>[28]</sup>也计算了一侧H吸附的22个单层Bi(111)薄膜能带, H吸附的目的是避免Bi(111)薄膜两个表面的相互作用。图10为计算的能带结构,黑色点线没有考虑自旋轨道耦合,红色点线考虑了自旋轨道耦合。紫色阴影代表没有考虑自旋轨道耦合的体带,黄色阴影为考虑了自旋轨道耦合的体带,紫色与黄色的交叠部分为棕色。Bi原子的p轨道能级 $p_{3/2}-p_{1/2}$ 的劈裂达1.5 eV,比Au中对应的能级劈裂(0.47 eV)大3倍,因此Bi(111)表面出现了比Au(111)表面更强的Rashba自旋劈裂。从图10可以清楚地看到,沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ ,自旋劈裂能量大约有0.2 eV,沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ,自旋劈裂能量更大。

这种Rashba自旋轨道耦合的各向异性也得到了实验证实<sup>[37]</sup>.

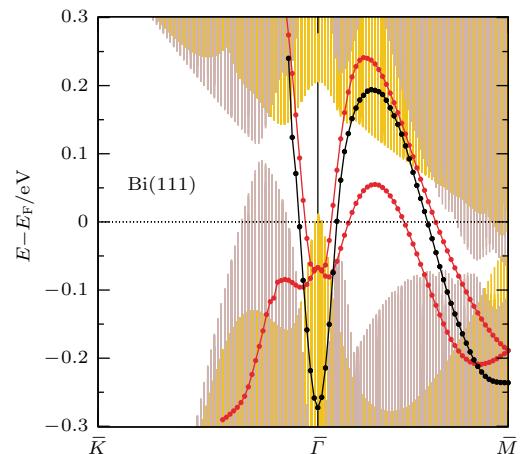


图10 一侧H吸附的22个单层 Bi(111) 薄膜表面态, 黑色点线没有考虑自旋轨道耦合, 红色点线考虑了自旋轨道耦合; 紫色阴影代表没有考虑自旋轨道耦合的体材料能带, 黄色阴影为考虑了自旋轨道耦合的体材料能带, 紫色与黄色的交叠部分为棕色<sup>[28]</sup>

Fig. 10. Surface states of Bi(111) calculated without (black) and with (red) spin-orbit splitting included. The shaded areas show the projection of the bulk bands obtained without (violet) and with (yellow) SOC and their superposition (brown) [28].

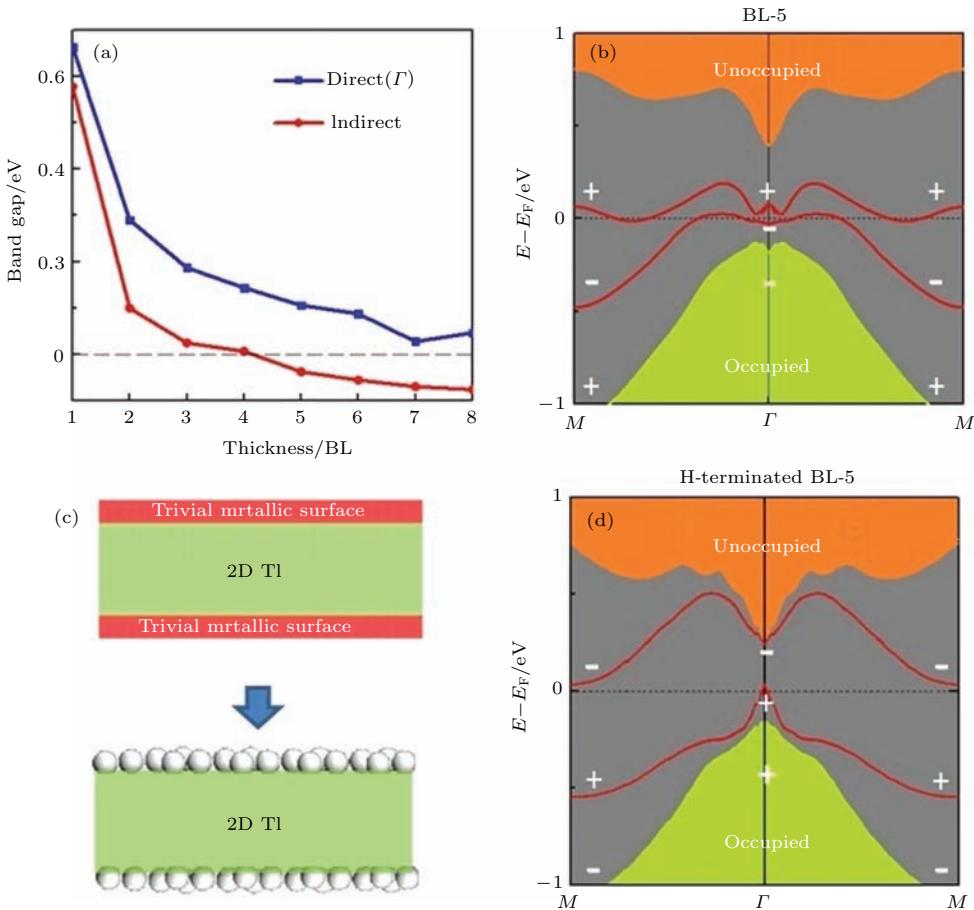


图 11 (a) 直接带隙 ( $\Gamma$  点处) 和间接带隙随膜厚的变化; (b) 5 个双层 Bi(111) 薄膜的能带和奇偶性; (c) H 吸附前后 Bi(111) 薄膜表面电子态的变化示意图; (d) H 吸附后 5 个双层 Bi(111) 薄膜的能带和奇偶性 [40]

Fig. 11. (a) The direct ( $\Gamma$  point) and indirect bandgap as a function of the film thickness; (b) the band structure and the parity information of 5 BLs; (c) a schematic depiction of the electronic property of a Bi (111) film before and after the H termination; (d) the band structure and the parity information of H-terminated 5 BLs [40].

Bi 薄膜还被预言是一种二维拓扑绝缘材料<sup>[38,39]</sup>. 清华大学 Liu 等<sup>[40]</sup>利用第一性原理计算还发现所有的超薄 Bi 薄膜的拓扑绝缘性不依赖于薄膜厚度, 与 Murakami<sup>[38]</sup>推测拓扑性的奇偶振荡相反. 图 11(a)给出了带隙随薄膜厚度的变化, 薄膜厚度小于 4 个双层时, Bi(111) 为半导体并且具有非平庸的  $Z_2$  拓扑数. 薄膜厚度大于 4 个双层时, 带隙变为负数, Bi(111) 从半导体转变为半金属, 半金属性来源于图 11(b) 红线所示的两条表面态能带, 在半无限 Bi(111) 薄膜中, 这两条能带在  $\Gamma$  和  $M$  点处能隙为零<sup>[36]</sup>. 如图 11(c) 所示, 5 个双层 Bi(111) 薄膜, 可以看成一个二维的拓扑绝缘体夹在两个平庸的金属表面中. 如果将这两个表面看作独立的二维体系, 他们的  $Z_2$  数为 0, 对薄膜的拓扑性没有贡献. 另一方面, 因为体材料的 Bi 是拓扑平庸绝缘体, 因此半无限的 Bi(111) 表面态并不像一

般的三维拓扑绝缘体表面态那样稳定. 对 5 个双层 Bi(111) 薄膜两侧吸附 H 原子, 可以看到, 两个表面态分离, 并且在费米能级附近打开能隙. 这意味着吸附 H 原子后膜厚大于 5 个双层的 Bi(111) 也可以成为二维拓扑绝缘体.

### 3 磁性金属表面的 Rashba 自旋轨道耦合作用

磁性金属表面态可同时存在铁磁交换劈裂和 Rashba 自旋劈裂, 并因此引起更多与自旋相关的物理现象<sup>[21,41–43]</sup>. Krupin 等<sup>[20]</sup>以 Gd(0001) 表面为例研究了磁性金属表面 Rashba 自旋轨道耦合劈裂. 他们先基于近自由电子模型定性描述了磁性金属表面 Rashba 自旋劈裂. 如图 12 所示, 其中图 12(a) 和图 12(e) 为非磁性表面/界面 Rashba

自旋劈裂的剖面图和俯视图, 箭头表示自旋方向; 图 12(b)–(d) 和 (f) 为磁性表面/界面 Rashba 自旋劈裂的剖面图和俯视图。从图中可看出, 在磁性表面/界面 Rashba 自旋劈裂呈现出各向异性。若磁化轴沿着  $y$  方向, 则在  $k_x$  方向有明显的 Rashba 自旋劈裂, 在  $k_y$  方向 Rashba 自旋劈裂消失。

基于第一性原理计算, Krupin 等<sup>[20]</sup>对铁磁金属 Gd(0001) 表面态进行了计算研究。Gd(0001) 表面态主要是由 d 轨道形成多数自旋态, 图 13 显示了 Gd(0001) 表面电子结构, 为了显示 Rashba 自旋劈裂, 图中也给出了非磁假设下的少数自旋态。由图 13(a) 可知, Gd(0001) 表面态中 Rashba 自旋劈裂很弱。表面吸附氧原子后, 界面 Rashba 自旋劈裂显著增强, 并且多数自旋态与少数自旋态 Rashba 自旋劈裂能量相反。研究还发现纯净 Gd(0001) 表面态主要由第一层 Gd 原子贡献, O/Gd(0001) 表面, O/Gd 层与第二层 Gd 发生较明显的分离, 表面态由 O/Gd 层与第二层 Gd 原子共同贡献, 并且 Rashba 自旋劈裂主要来自第二层 Gd 原子。

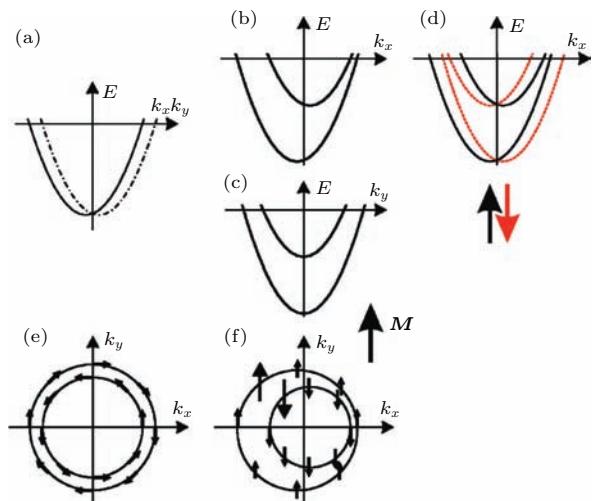


图 12 近自由电子模型下 Rashba 自旋轨道耦合效应的定性描述 (a), (e) 非磁性表面/界面 Rashba 自旋轨道耦合劈裂示意图; (b), (c), (d), (f) 铁磁表面/界面 Rashba 自旋轨道耦合与铁磁交换共同作用下能带劈裂示意图,  $y$  轴为磁化轴<sup>[20]</sup>

Fig. 12. Nearly-free-electron model showing the qualitative difference between the Rashba effect at (a) and (e) a nonmagnetic and (b)–(d) and (f) a ferromagnetic surface (interface) in the  $x$ ,  $y$  plane, with an in-plane magnetization  $M//y$ <sup>[20]</sup>.

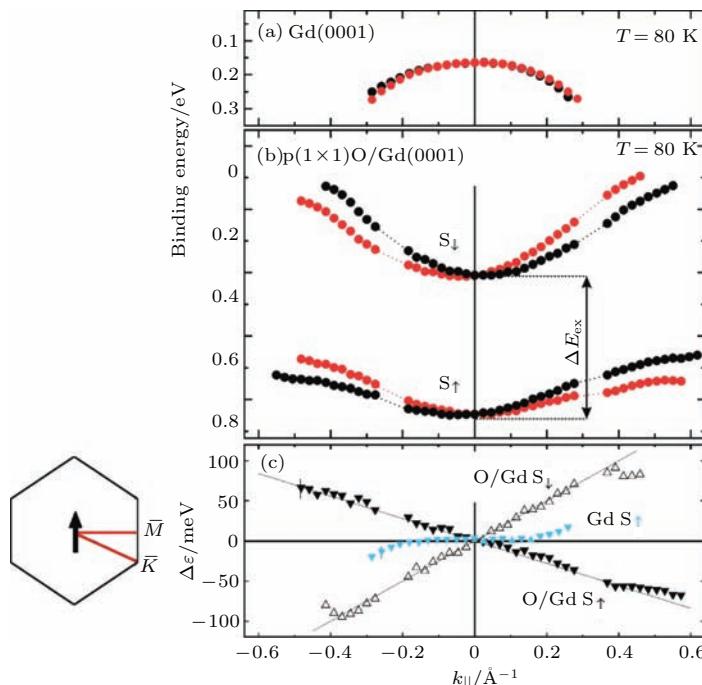


图 13 (a) 实验测量的 Gd(0001 表面) 沿  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  路径的多数自旋表面态能散关系; (b)  $p(1 \times 1)$  O/Gd(0001) 界面沿  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  路径多数自旋态 ( $S_{\uparrow}$ ) 与少数自旋态 ( $S_{\downarrow}$ ); 布里渊区中心交换能  $\Delta E_{\text{ex}} = 450$  meV, 红色与黑色代表相反的自旋态; (c) 从 (a) 与 (b) 中获得的 Rashba 自旋劈裂能量, 符号  $\nabla$  ( $\Delta$ ) 代表多数 (少数) 自旋态<sup>[20]</sup>

Fig. 13. Experimental dispersion of the (a) majority spin surface state of Gd(0001) along  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ ; and (b) exchange-split majority spin ( $S_{\uparrow}$ ) and minority spin ( $S_{\downarrow}$ ) states of  $p(1 \times 1)$  O/Gd(0001) along the  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ , the exchange splitting  $\Delta E_{\text{ex}}$  is 450 meV at the SBZ center, red and black symbols: opposite magnetization directions; (c) Rashba splitting  $\Delta \varepsilon$  obtained from the data in (a) and (b);  $\nabla$  ( $\Delta$ ) symbols refer to majority (minority) spin states<sup>[20]</sup>.

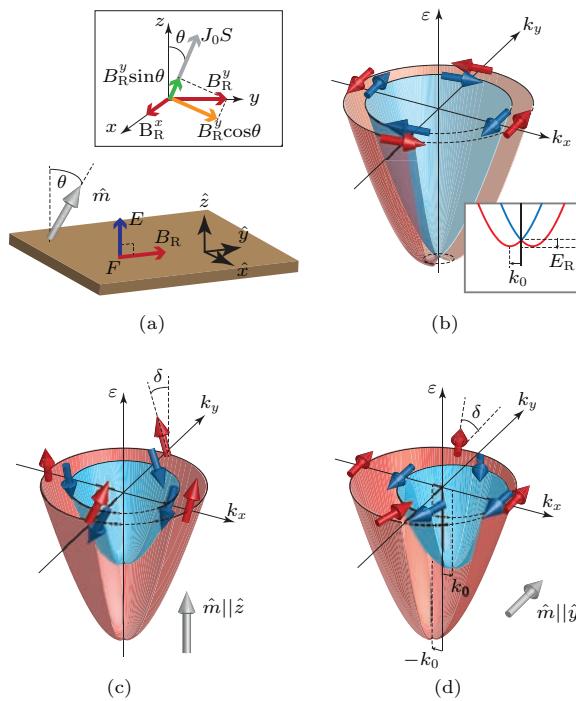


图 14 (a) 电场垂直于铁磁表面, 磁序参量  $\hat{m}$  与  $z$  方向夹角为  $\theta$ , 无论电子波矢  $k$  的方向如何, Rashba 自旋轨道耦合产生的有效磁场  $B_R$  都在  $x-y$  平面内; (b) 非磁性金属的 Rashba 自旋劈裂能带; (c) 当  $\hat{m}$  垂直于磁性金属表面时, 电子自旋会相对于  $z$  方向发生一个偏转角  $\delta$ , 投影在  $x-y$  平面上就如 (b) 图所示; (d) 当  $\hat{m}$  平行于面内  $\hat{y}$  方向时, 多数自旋态与少数自旋态分别沿  $\hat{x}$  轴反向移动, 自旋相对于  $\hat{m}$  的偏转角不是一个常数, 在 0 与某个最大值之间, 其中 0 对应于自旋沿着  $\hat{z}$  方向, 最大值对应于自旋沿着  $\hat{y}$  方向 [44]

Fig. 14. (a) The electric field is perpendicular to the ferromagnet surface while the order parameter direction  $\hat{m}$ , is defined by the angle  $\theta$  relative to  $\hat{z}$ , whatever the direction of  $k$ , the Rashba magnetic field  $B_R$  lies in the  $\hat{x}$ - $\hat{y}$  plane; (b) the Rashba split bands of a nonmagnetic metal; (c) for a perpendicular  $\hat{m}$  the electron spins make a constant angle  $\delta$  to the vertical such that the projection is as in (b); (d) same but for  $\hat{m}$  parallel to the plane, with  $\hat{m}$  along the  $\hat{y}$ -direction the majority and minority Fermi seas shift along the  $\hat{x}$ -axis in opposite directions, the tilt of the spin relative to  $\hat{m}$  is no longer a constant being zero along the  $\hat{x}$ -axis and a maximum along the  $\hat{y}$ -axis [44].

在磁性金属表面, 通过 Rashba 自旋轨道耦合有可能实现电学方法调控磁性。2014年, Barnes 等 [44] 通过理论模型方法研究了基于 Rashba 自旋轨道耦合作用调控垂直磁晶各向异性。该理论指出, 铁磁/金属、铁磁/氧化物界面处的内建电场  $E_{\text{int}}$  可产生较大的磁晶各向异性能, 与此同时界面电场大小也可以通过外加电场  $E_{\text{ext}}$  调控, Rashba 自旋轨道耦合对磁晶各向异性能的调控与电场的平方  $(E_{\text{int}} + E_{\text{max}})^2$  相关。哈密顿量可写为

$$H = \frac{p^2}{2m} - J_0 S \cdot \sigma + \frac{\alpha_R}{\hbar} (\sigma_x p_y - \sigma_y p_x),$$

其中  $p$  为电子动量,  $\sigma$  为泡利算符,  $\alpha_R = e\eta_{\text{so}}E$  为自旋轨道耦合参数,  $E$  为表面电场,  $\eta_{\text{so}}$  为原子自旋轨道耦合系数,  $J_0$  为磁交换常数。图 14(a) 给出了金属表面 Rashba 自旋轨道耦合产生的有效磁场  $B_R$  以及  $J_0 S$  示意图; 图 14(b) 为非磁性表面 Rashba 自旋轨道耦合作用下自旋劈裂能带; 图 14(c) 和图 14(d) 分别为磁矩  $\hat{m} // \hat{z}$  与  $\hat{m} // \hat{y}$  时能带示意图。对于非磁性表面, 能量色散关系为:  $\varepsilon_{k\sigma} = \frac{\hbar^2}{2m} (k - \sigma k_0)^2 - E_R$ ; 磁性表面能量色散关系为

$$\varepsilon_{k\sigma} = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x - \sigma k_0 \sin \theta)^2 + k_y^2] - E_R \sin^2 \theta - \sigma [(J_0 S)^2 + \alpha_R^2 (k_x^2 \cos^2 \theta + k_y^2)]^{1/2}.$$

在  $(J_0 S)^2 > (\alpha_R k_x)^2$  时, 得到磁晶各向异性能与 Rashba 自旋轨道耦合的关系:  $E_{\text{an}} = E_R [1 - \frac{2T}{J_0 S}] \cos^2 \theta$ , 其中  $T = \frac{\hbar^2}{2m} (\langle k_x^2 \rangle_{\uparrow} - \langle k_x^2 \rangle_{\downarrow})$ .

#### 4 金属表面 Rashba 自旋轨道耦合的电学方法调控

在半导体异质结中, Rashba 自旋轨道耦合强度可由栅极电压调控 [17, 45], 这也是 Rashba 自旋轨道耦合比其他自旋轨道耦合作用更受关注的原因。金属表面的 Rashba 自旋轨道耦合能否通过外加电场来调控? 2006 年, Bihlmayer 等 [18] 以 Lu(0001) 为例研究了电场对金属表面 Rashba 自旋轨道耦合的调控。在金属表面存在垂直于表面的内建电场, 该电场与金属的功函数相关。对金属表面施加外电场时, 该外加电场可增加或降低表面态波函数的对称性, 进而增强或减弱表面 Rashba 自旋轨道耦合。图 15(a) 是 12 层 Lu(0001) 的能带结构, 其中表面态用实心圆表示, 费米能级之上在  $M$  点和  $\Gamma$  点附近都有较多表面态分布。图 15(b) 中 ①, ⑥ 是  $M$  点和  $\Gamma$  点表面态对应的电荷密度分布, ②, ⑤ 为外加电场为  $-0.46$  V/ $\text{\AA}$  时  $M$  点和  $\Gamma$  点电荷密度的变化。从图 15(b) 可以看到电场作用下,  $M$  点处电荷密度变化较小, 这意味着电场对  $M$  点 Rashba 自旋轨道耦合影响较小;  $\Gamma$  点处电场对电荷密度有较明显的影响。因此电场的作用与表面态具体特性也有很大关系。

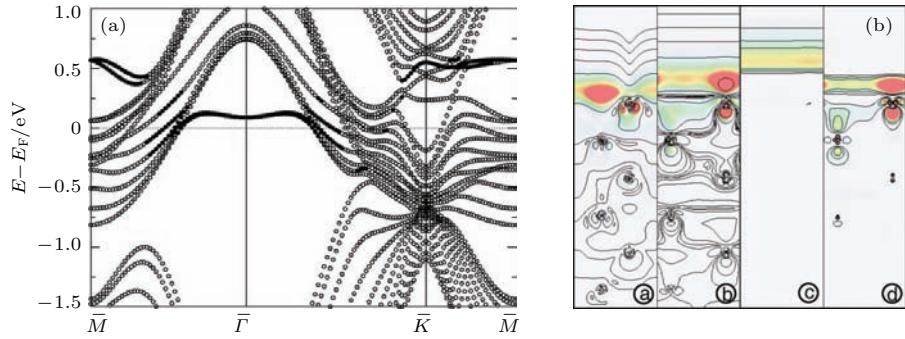


图15 (a) 12层Lu(0001)能带, 其中表面态由实心圆表示; (b) ④, ⑤是M点和 $\Gamma$ 点表面态对应的电荷密度分布; ⑥, ⑦外加电场为-0.46 V/ $\text{\AA}$ 时M点和 $\Gamma$ 点电荷密度的变化<sup>[18]</sup>

Fig. 15. (a) Band structures of a relaxed 12 layer Lu(0001) film, the top panel shows a comparison of a calculation without (empty circles) and with (filled circles) spin-orbit coupling (SOC); (b) charge density of the surface state of Lu(0001) at the  $M$ -point ④ and  $\Gamma$ -point ⑤; charge density increase ⑥ and decrease ⑦ of the surface state at  $\Gamma$ , when an electric field of -0.46 V/ $\text{\AA}$  is applied<sup>[18]</sup>

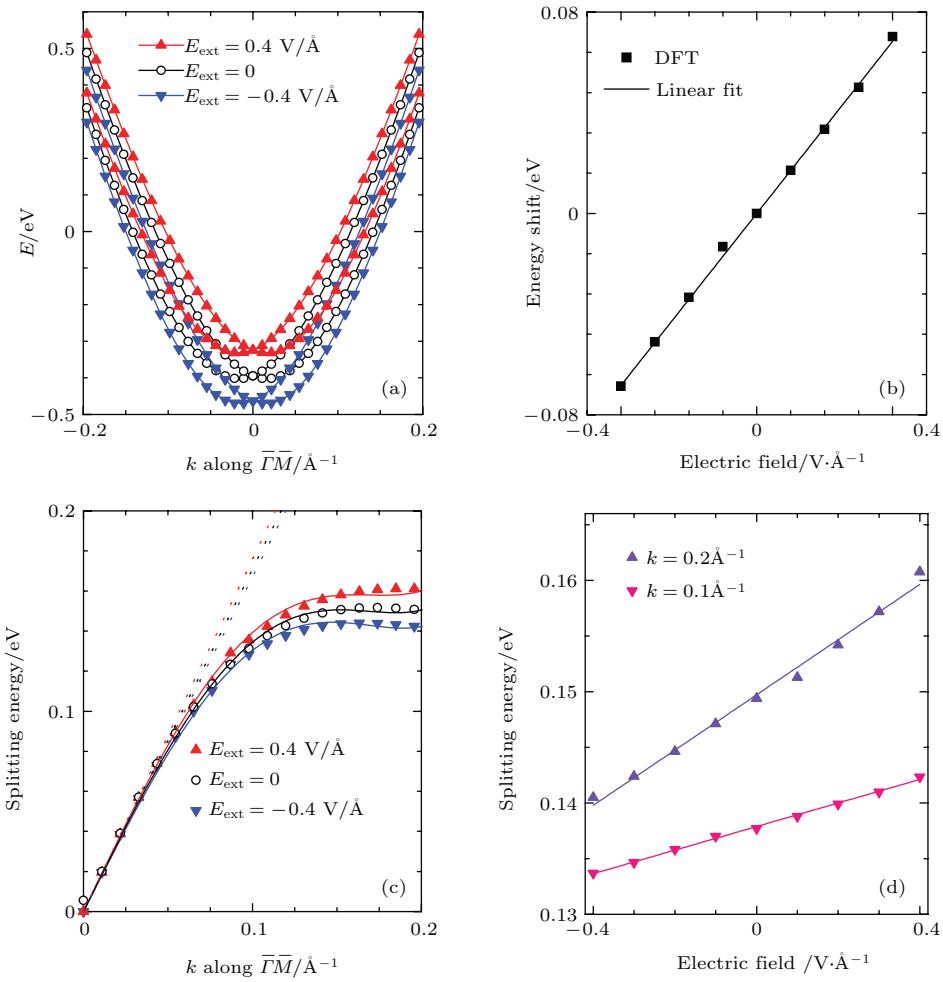


图16 (a) 电场为-0.4, 0, 0.4 V/ $\text{\AA}$ , 22层Au(111)能带图; (b) 表面态 $\Gamma$ 点随电场的上移和下移; (c) Rashba自旋劈裂能量随波矢的变化; (d) 波矢 $k = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 时, Rashba自旋劈裂能量随电场的变化<sup>[47]</sup>

Fig. 16. (a) The surface Rashba splitting bands under the electric fields  $E_{\text{ext}} = 0$  (open circles),  $0.4 \text{ V}/\text{\AA}$  (up-triangles), and  $-0.4 \text{ V}/\text{\AA}$  (down-triangles); (b) electric-field dependence of the energy shift (squares); (c) Rashba splitting energies under the electric fields  $E_{\text{ext}} = 0$  (open circles),  $-0.4 \text{ V}/\text{\AA}$  (down-triangles), and  $0.4 \text{ V}/\text{\AA}$  (up-triangles); (d) Rashba spin splitting energy versus the electric field, under the different wave vectors  $k = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (down-triangles) and  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  (up-triangles)<sup>[47]</sup>.

直接对金属表面施加外电场也可以调控表面 Rashba 自旋轨道耦合强度<sup>[46,47]</sup>。2013年, 我们利用第一性原理计算研究了电场对Au(111)表面 Rashba 自旋轨道耦合的调控<sup>[47]</sup>。图 16(a)给出了22层Au(111)表面态在外加电场分别为-0.4, 0, 0.4 V/Å时表面态的变化, 这里我们定义正电场背离表面, 负电场指向表面。计算结果表明, 正向电场使表面电子向体内移动, 负向电场使电子更加趋向表层, 从能带结构看, 正向电场使得表面态能级上移, 负向电场使得表面态能级下移。图 16(b)给出了表面态 $\Gamma$ 点随外加电场的变化, 结果显示 $\Gamma$ 点移动与外加电场成线性关系。研究还发现Au(111)表面的Rashba自旋劈裂同时存在与波矢 $k$ 成线性关系的一阶项和非线性关系的高阶项。考虑了高阶项后, 自旋轨道耦合的展开形式为

$$H_{\text{soc}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left( 1 - \frac{1}{4m^2c^2} p^2 + \frac{1}{16m^4c^4} p^4 \dots \right) \times (\nabla V \times p) \cdot \sigma.$$

图 16(c)中点与实线分别是线性与非线性(动量4阶)拟合结果, 空心三角代表第一性原理计算结果。从图中可以看到非线性拟合与第一性原理计算结果符合较好。通过进一步的研究, 我们还发现外加电场只对Rashba自旋轨道耦合的线性项有调控作用, 进行能带成分分析后发现这是由于偏离 $\Gamma$ 点后体态成分逐渐增加, 而由于屏蔽效应电场对它们的影响很小, 因此波函数中受外加电场影响的有效成分在逐渐减少。

2014年, Ishida等<sup>[48]</sup>利用格林函数方法对Au(111), Ag(111), Cu(111), 以及Sb(111)的半无限结构进行了研究, 半无限结构的好处在于可以解决一些在有限厚度薄膜中难以处理的问题。在Au(111)中, Ishida等研究了Rashba自旋劈裂能量与波矢的非线性关系, 以及表面态向体态过渡的临界波矢。图 17(a)和图 17(b)分别给出了Au(111)半无限表面的表面态能量色散关系和自旋劈裂能。从图 17(b)可以清楚地看到, 在波矢 $k_x$ 较大时, 自

旋劈裂能量与波矢已经明显偏离了线性关系。这种偏离线性关系的现象一方面是因为自旋轨道耦合高阶项的作用, 另一方面是因为表面态波函数的衰减对波矢 $k$ 的依赖关系。这种Rashba自旋轨道耦合的高阶项在半导体材料中也有报道<sup>[49]</sup>。

除了直接对金属表面施加外电场<sup>[50]</sup>, 在金属/铁电体复合材料界面, 利用铁电极化翻转也可有效调控界面处Rashba自旋轨道耦合强度<sup>[51,52]</sup>。2010年, Abdelouahed等<sup>[52]</sup>利用第一性原理计算研究了Bi/BaTiO<sub>3</sub>复合体系, 研究发现BaTiO<sub>3</sub>铁电极化翻转对Bi-6 p轨道形成的Rashba自旋劈裂表面态有一定影响。图 18是Bi原子吸附在Ba-TiO<sub>3</sub>(001)表面的俯视图和侧视图, (a), (b)为Bi原子吸附在TiO<sub>2</sub>层上; (c), (d)为Bi原子吸附在BaO层。

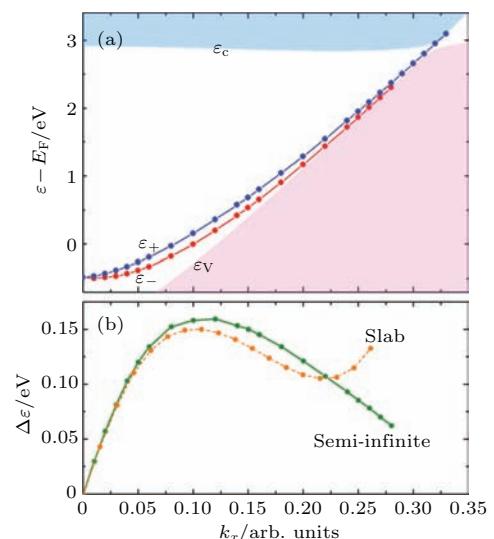


图 17 (a) Au(111) 表面态沿着 $\Gamma$ -K路径的能量色散关系,  $\varepsilon_{\pm}(k_x)$ ; (b) 半无限 Au(111) 表面沿 $\Gamma$ -K路径的自旋劈裂能  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_+(k_x) - \varepsilon_-(k_x)$  与 35 层 Au(111) 薄膜的自旋劈裂能<sup>[48]</sup>

Fig. 17. (a) Energy dispersion of the L-gap surface states along  $\Gamma$ -K,  $\varepsilon_{\pm}(k_x)$ ; (b) spin-splitting energy  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_+(k_x) - \varepsilon_-(k_x)$  for a semi-infinite Au(111) surface along the  $\Gamma$ -K direction (solid line) and calculated by using a 35-layer slab is shown by dashed line<sup>[48]</sup>.

表 1  $\text{TiO}_2$  为接触面时 Bi/BaTiO<sub>3</sub> 界面 Rashba 自旋轨道耦合效应。在铁电极化分别为  $p_{\uparrow}$  和  $p_{\downarrow}$  时, 劈裂波矢  $k_R$ , Rashba 能量  $E_R$ , 有效质量  $m^*$ , 以及 Rashba 参数  $\alpha_R$  的变化<sup>[51]</sup>

Table 1. Rashba effect at Bi/BaTiO<sub>3</sub> interface, with a TiO<sub>2</sub> termination contacting with Bi. The splitting  $k_R$ , the Rashba energy  $E_R$ , the effective mass  $m^*$ , and the Rashba parameter  $\alpha_R$  for ferroelectric polarization  $p_{\uparrow}$  and  $p_{\downarrow}$ <sup>[51]</sup>.

$\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$				$\bar{\Gamma}$ - $\bar{X}$				
$k_R/\text{\AA}^{-1}$	$E_R/\text{eV}$	$m^*(m_c)$	$\alpha_R/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$	$k_R/\text{\AA}^{-1}$	$E_R/\text{eV}$	$m^*(m_c)$	$\alpha_R/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$	
$p_{\uparrow}$	0.22	0.16	-1.14	1.45	0.25	0.18	-1.36	1.42
$p_{\downarrow}$	0.23	0.16	-1.22	1.39	0.27	0.18	-1.48	1.36

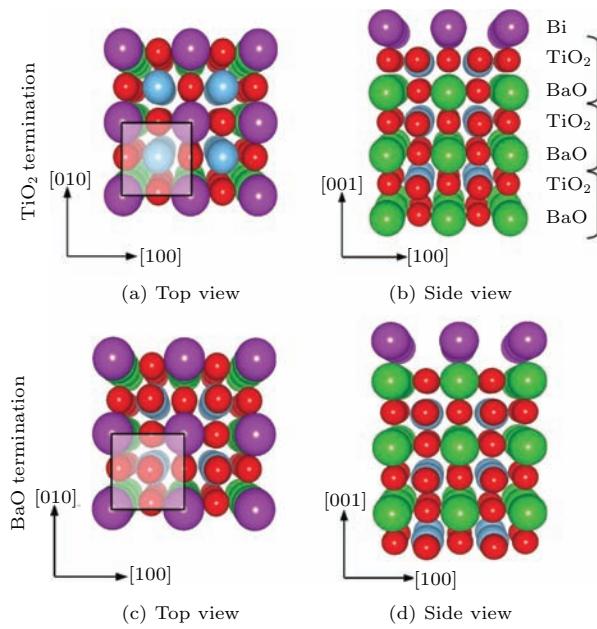


图 18  $\text{TiO}_2$  层为接触面的  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$  的 (a) 俯视图和 (b) 侧视图;  $\text{BaO}$  层为接触面的  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$  的 (c) 俯视图和 (d) 侧视图; 紫色球代表  $\text{Bi}$  原子, 红色球代表  $\text{O}$  原子, 绿色球代表  $\text{Ba}$  原子, 蓝色球代表  $\text{Ti}$  原子<sup>[52]</sup>

Fig. 18. Perspective view of the surface geometries of  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$  (001) with  $\text{TiO}_2$  termination top row and  $\text{BaO}$  termination bottom row. The left right column shows a top side view. The atomic species are indicated by color and size of the spheres ( $\text{Bi}$ , violet, large;  $\text{Ba}$ , green large;  $\text{Ti}$ , blue, medium sized; and  $\text{O}$ , red, small); confer legend in panel<sup>[52]</sup>.

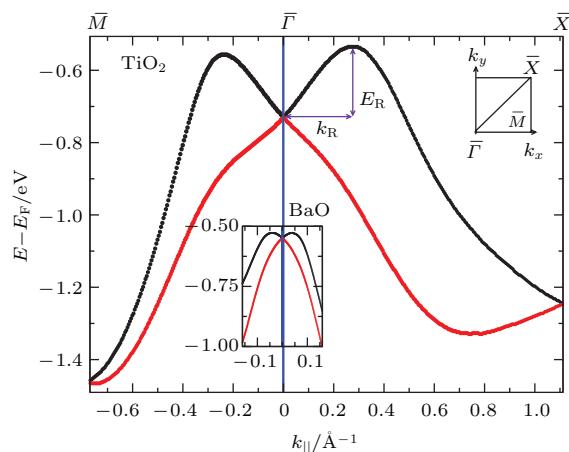


图 19 铁电极化为  $p_\downarrow$  时  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$  的表面态, 主图为  $\text{TiO}_2$  接触面的计算结果, 插图为  $\text{BaO}$  接触面的计算结果,  $k_R$  为劈裂波矢,  $E_R$  为 Rashba 能量<sup>[52]</sup>

Fig. 19. (color online) Rashba splitting of  $\text{Bi}$  6p surface states in  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$ . The main panel displays the dispersion of the surface states for  $\text{TiO}_2$ -terminated  $\text{BaTiO}_3$  (unrelaxed,  $p_\downarrow$ ). The dispersion for  $\text{BaO}$ -terminated  $\text{BaTiO}_3$  is depicted in the central inset. Note the strongly reduced Rashba splitting  $k_R$  in the latter case<sup>[52]</sup>.

图 19 给出了铁电极化为  $p_\downarrow$  时  $\text{Bi}/\text{BaTiO}_3$  的表面态, 主图为  $\text{TiO}_2$  接触面的计算结果, 插图为  $\text{BaO}$  接触面的计算结果, 劈裂波矢  $k_R$  和 Rashba 能量  $E_R$  标注在图中. 从图 19 可以看出,  $\text{TiO}_2$  为接触面的 Rashba 自旋劈裂比  $\text{BaO}$  为接触面的 Rashba 自旋劈裂要大很多. 表 1 给出了  $\text{TiO}_2$  为接触面, 铁电极化分别为  $p_\uparrow$  和  $p_\downarrow$  时, 劈裂波矢  $k_R$ , Rashba 能量  $E_R$ , 有效质量  $m^*$ , 以及 Rashba 参数  $\gamma_R$  的变化. 若定义劈裂波矢  $k_R$  的变化为自旋轨道耦合强度的变化, 则极化方向由正变负时, 沿着  $\Gamma$ - $M$  和  $\Gamma$ - $X$  自旋轨道耦合分别变化了 4.5% 和 5.5%<sup>[51]</sup>.

## 5 金属表面 Rashba 自旋轨道耦合的表面吸附调控

2004 年, Andreev 等<sup>[53]</sup> 研究了  $\text{Au}(111)$  表面吸附惰性气体 ( $\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 对表面态的调控. 研究发现, 吸附惰性气体前后, 表面态位置发生 50—150 meV 的移动. 图 20 给出了紫外光电子能谱测量的不同浓度 Xe 吸附下表面态的移动.

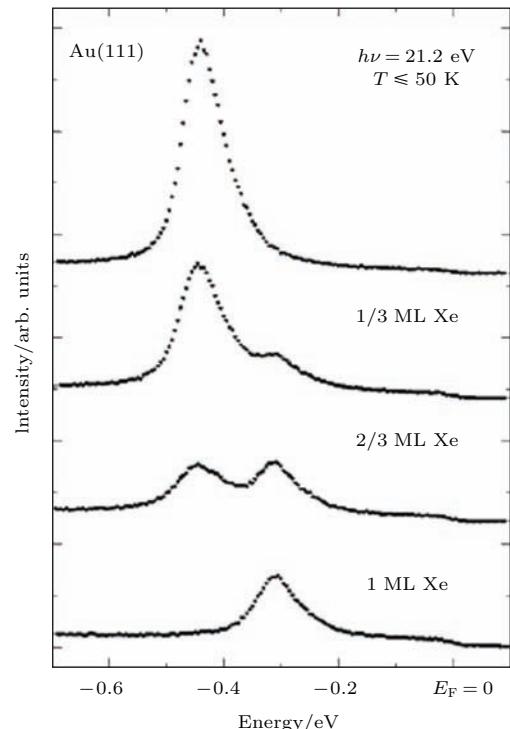


图 20 紫外光电子能谱测量结果: 不同浓度 Xe 吸附下表面态能带的移动<sup>[53]</sup>

Fig. 20. UPS surface-state signal in normal emission of clean  $\text{Au}(111)$  and with increasing coverages of  $\text{Xe}$ <sup>[53]</sup>.

最近我们开发了选择轨道加场法, 该方法旨在引入一种特殊的外势场, 这种势场可以加在指定轨道上<sup>[54,55]</sup>. 首先我们定义投影算符  $|inlm\sigma\rangle \langle inlm\sigma|$ , 这个算符允许外势场  $V_{\text{ext}}$  影响原子轨道  $|inlm\sigma\rangle$ , 这里  $i$  代表某个特定原子,  $n, l, m$  和  $\sigma$  分别表示主量子数、轨道量子数、磁量子数和自旋态. 新的哈密顿量可以表示为

$$H^{\text{OSEP}} = H_{\text{KS}}^0 + |inlm\sigma\rangle \langle inlm\sigma| V_{\text{ext}},$$

这里  $H_{\text{KS}}^0$  代表原始的 Kohn-Sham 哈密顿量, 这种选择轨道加场法和第一性原理计算中经常用到的 DFT+ $U$  方法类似<sup>[56]</sup>, 都是把外势场作用到某一个特定的轨道上, 但是由于这种外势场具有不同的物理含义, 因此可以用在强关联之外的体系. 利用选择轨道加场法, 我们研究了 Au(111) 表面 Rashba 自旋轨道耦合对表面态中轨道成分的依赖关系. 我们对表面态中的 d 轨道施加外电场使得 d 轨道态向低能移动, 表面态中的 d 轨道成分减少, 导致 Rashba 自旋轨道耦合减弱, 这和 Lee 等<sup>[32]</sup> 的结论一致.

调控金属表面 Rashba 自旋轨道耦合既可以通过表面吸附<sup>[30,57–59]</sup>, 也可以设计特殊的表面合金结构<sup>[60]</sup>来实现. 2007 年, Ast 等<sup>[61]</sup>在 Ag(111) 表面掺入重原子 Bi, 图 21 为表面合金结构示意图, 从侧视图 21(b) 可以看出, 表面合金中 Bi 原子位置略高于 Ag 原子. 长程有序的 Bi/Ag(111) 合金态一方面保证了二维电子态的存在, 另一方面轻重原子的搭配形成了较大的面内电势梯度, 这就可能形成较大的自旋劈裂和垂直于表面的自旋极化. 表 2 提供了几种典型材料的 Rashba 自旋轨道耦合

强度对比. 相比于半导体异质结、Ag(111) 表面、Au(111) 表面以及 Bi(111) 表面, Bi/(111) 合金表面的 Rashba 自旋轨道耦合强度要大很多. 图 22 为 Bi/Ag(111) 表面合金能带结构, 左栏为角分辨率光电子能谱仪测量结果, 右栏为第一性原理计算结果. 从图 22 可以看到, 第一对 Rashba 自旋劈裂态 ( $s$  与  $p_z$  轨道) 与第二对自旋劈裂态 ( $p_x, p_y$  轨道) 在能量  $E = -0.4$  eV,  $k_x = \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  附近发生杂化.  $k_y = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$  和  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$  时, 实验结果与理论值也符合较好. 研究还发现 Bi/Ag(111) 表面态比较局域地分布在表层原子, 不像 Au(111) 表面态会扩展到体内.

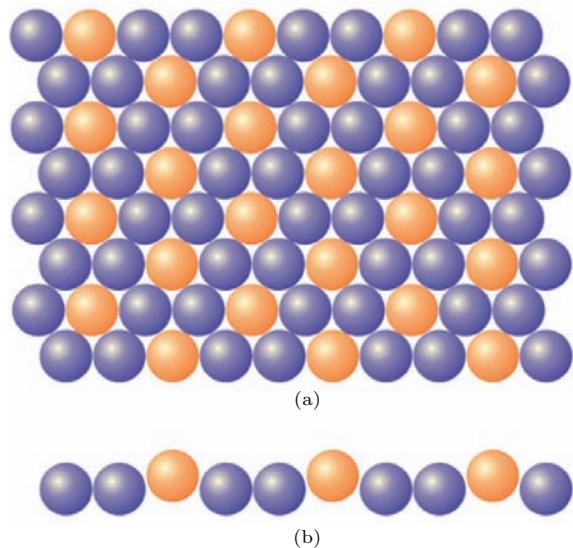


图 21 Bi/Ag(111) 表面合金原子结构示意图 (a) 俯视图; (b) 侧视图; 其中橙色为 Bi 原子, 蓝色为 Ag 原子<sup>[61]</sup>

Fig. 21. (a) Schematic top view of the Bi/Ag(111) surface alloy; (b) side view of the schematic [Bi, light ray (orange); Ag, dark gray (blue)]<sup>[61]</sup>.

表 2 几种材料 Rashba 自旋劈裂的对比, 其中  $E_R$  为 Rashba 能量,  $k_0$  为劈裂波矢,  $\alpha_R$  为 Rashba 自旋轨道耦合常数<sup>[61]</sup>

Table 2. Selected materials and parameters characterizing the spin splitting: Rashba energy of split states  $E_R$ , wave number offset  $k_0$ , and Rashba parameter  $\alpha_R$ .

Material	$E_R/\text{meV}$	$k_0/\text{\AA}^{-1}$	$\alpha_R/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$	Reference
InGaAs/InAlAs heterostructure	< 1	0.028	0.07	[62]
Ag(111) surface state	< 0.2	0.004	0.03	[63,64]
Au(111) surface state	2.1	0.012	0.33	[63, 25]
Bi(111) surface state	~14	~0.05	~0.56	[28]
Bi/Ag(111) surface alloy	200	0.13	3.05	[61]

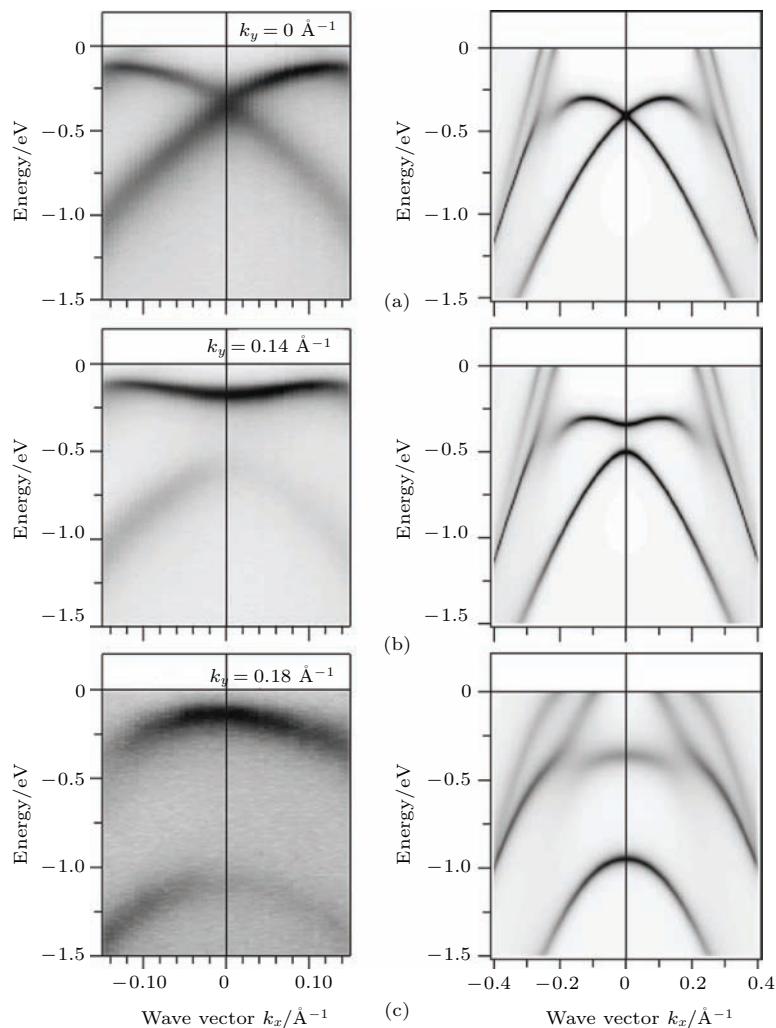


图 22 Bi/Ag(111)能带结构 左栏为角分辨率光电子能谱仪测量结果; 右栏为计算结果 [61]

Fig. 22. Band structure measurements by ARPES (left-hand panels) and calculations (right-hand panels) [61].

## 6 结 论

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合涉及众多基本物理内容, 包括表面电势梯度、表面波函数不对称性、原子自旋轨道耦合、表面态轨道成分等, 这使得对其物理机理和应用的研究经历了一个长期探索和不断进步的过程。经过近 20 多年的研究, 人们对金属表面 Rashba 自旋轨道耦合的认识越来越深入, 在调控其耦合强度方面也提出了很多方法, 如直接加电场方法、利用金属/铁电体界面、表面吸附、表面合金等。通过这些方法, 已经实现了对金属表面 Rashba 自旋轨道耦合的有效调控。如今自旋轨道耦合在电控磁性领域发挥了越来越重要的作用, 金属表面作为自旋电子学器件不可或缺的角色也将为未来器件发展带来更多契机。

## 参考文献

- [1] Han X F, et al 2014 *NanoScience and Technology: Introduction of Spintronics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [韩秀峰 等 2014 纳米科学与技术: 自旋电子学导论 (北京: 科学出版社)]
- [2] Datta S, Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 665
- [3] Koga T, Nitta J, Takayanagi H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88**
- [4] Gong S J, Yang Z Q 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033706
- [5] Nitta J, Koga T 2003 *J. Supercond.* **16** 689
- [6] Hirsch J E 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1834
- [7] Wunderlich J, Kaestner B, Sinova J, Jungwirth T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 047204
- [8] Kato Y K, Myers R C, Gossard A C, Awschalom D D 2004 *Science* **306** 1910
- [9] Seki T, Hasegawa Y, Mitani S, Takahashi S, Imamura H, Maekawa S, Nitta J, Takanashi K 2008 *Nat. Mater.* **7** 125
- [10] Kimura T, Otani Y, Sato T, Takahashi S, Maekawa S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 156601
- [11] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95**

- [12] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [13] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [14] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
- [15] Koga T, Nitta J, Marcet S 2003 *J. Supercond.* **16** 331
- [16] Kohda M, Shibata T, Nitta J 2010 *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**
- [17] Nitta J, Akazaki T, Takayanagi H, Enoki T 1998 *Physica E* **2** 527
- [18] Bihlmayer G, Koroteev Y M, Echenique P M, Chulkov E V, Blügel S 2006 *Surf. Sci.* **600** 3888
- [19] Bendounan A, Ait-Mansour K, Braun J, Minář J, Bornemann S, Fasel R, Gröning O, Sirotti F, Ebert H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195427
- [20] Krupin O, Bihlmayer G, Starke K, Gorovikov S, Prieto J E, Döbrich K, Blügel S, Kaindl G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 201403
- [21] Krupin O, Bihlmayer G, Döbrich K M, Prieto J E, Starke K, Gorovikov S, Blügel S, Kevan S, Kaindl G 2009 *New J. Phys.* **11** 013035
- [22] Varykhalov A, Marchenko D, Scholz M R, Rienks E D L, Kim T K, Bihlmayer G, Sánchez-Barriga J, Rader O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 066804
- [23] Gong S J, Ding H C, Zhu W J, Duan C G, Zhu Z, Chu J 2013 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **56** 232
- [24] Winkler R 2003 *Spin-orbit Coupling Effects in Two-dimensional Electron and Hole Systems* (Berlin, New York: Springer)
- [25] LaShell S, McDougall B A, Jensen E 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3419
- [26] Nagano M, Kodama A, Shishidou T, Oguchi T 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 064239
- [27] Nicolay G, Reinert F, Hüfner S, Blaha P 2001 *Phys. Rev. B* **65** 033407
- [28] Koroteev Y M, Bihlmayer G, Gayone J E, Chulkov E V, Blügel S, Echenique P M, Hofmann P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 046403
- [29] Shikin A M, Rybkina A A, Rusinova M V, Klimovskikh I I, Rybkin A G, Zhizhin E V, Chulkov E V, Krasovskii E E 2013 *New J. Phys.* **15** 125014
- [30] Gong S J, Li Z Y, Yang Z Q, Gong C, Duan C G, Chu J H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043704
- [31] Mazzarello R, Corso A D, Tosatti E 2008 *Surf. Sci.* **602** 893
- [32] Lee H, Choi H J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045437
- [33] Hofmann P 2006 *Prog. Surf. Sci.* **81** 191
- [34] Nagao T, Sadowski J T, Saito M, Yaginuma S, Fujikawa Y, Kogure T, Ohno T, Hasegawa Y, Hasegawa S, Sakurai T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 105501
- [35] Krenzer B, Hanisch-Blicharski A, Schneider P, Payer T, Möllenbeck S, Osman O, Kammler M, Meyer R, Horn-von Hoegen M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024307
- [36] Koroteev Y M, Bihlmayer G, Chulkov E V, Blügel S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045428
- [37] Ohtsubo Y, Mauchain J, Faure J, Papalazarou E, Marsi M, Le Fèvre P, Bertran F, Taleb-Ibrahimi A, Perfetti L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 226404
- [38] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [39] Wada M, Murakami S, Freimuth F, Bihlmayer G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121310
- [40] Liu Z, Liu C X, Wu Y S, Duan W H, Liu F, Wu J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 136805
- [41] Xu L, Zhang S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07C501
- [42] Li Y X, Guo Y, Li B Z 2005 *Phys. Rev. B* **71** 012406
- [43] Xing M J, Jalil M B A, Tan S G, Jiang Y 2012 *AIP Advances* **2** 032147
- [44] Barnes S E, Ieda J I, Maekawa S 2014 *Sci. Rep.* **4** 4105
- [45] Nitta J, Bergsten T 2007 *IEEE T. Electron. Dev.* **54** 955
- [46] Park S R, Kim C H, Yu J, Han J H, Kim C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 156803
- [47] Gong S J, Duan C G, Zhu Y, Zhu Z Q, Chu J H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 035403
- [48] Ishida H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 235422
- [49] Yang W, Chang K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 193314
- [50] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, Zhu Z, Chu J, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 137201
- [51] Mirhosseini H, Maznichenko I V, Abdelouahed S, Osttanin S, Ernst A, Mertig I, Henk J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 073406
- [52] Abdelouahed S, Henk J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 193411
- [53] Andreev T, Barke I, Hövel H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205426
- [54] Du Y, Ding H C, Sheng L, Savrasov S Y, Wan X, Duan C G 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 025503
- [55] Wan J Z, Hang C D, Wen Y T, Shi J G, Xian G W, Chun G D 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 076003
- [56] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [57] Rotenberg E, Chung J W, Kevan S D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4066
- [58] Dedkov Y S, Fonin M, Rüdiger U, Laubschat C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 107602
- [59] Vajna S, Simon E, Szilva A, Palotas K, Ujfalussy B, Szunyogh L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 075404
- [60] Bian G, Wang X, Miller T, Chiang T C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085427
- [61] Ast C R, Henk J, Ernst A, Moreschini L, Falub M C, Pacilé D, Bruno P, Kern K, Grioni M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 186807
- [62] Nitta J, Akazaki T, Takayanagi H, Enoki T 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1335
- [63] Cercellier H, Didiot C, Fagot-Revurat Y, Kierren B, Moreau L, Malterre D, Reinert F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 195413
- [64] Popović D, Reinert F, Hüfner S, Grigoryan V G, Springborg M, Cercellier H, Fagot-Revurat Y, Kierren B, Malterre D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045419

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface\*

Gong Shi-Jing Duan Chun-Gang<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, School of Information Science Technology, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(Received 19 May 2015; revised manuscript received 6 July 2015 )

## Abstract

Spin-orbit coupling (SOC) is a bridge between the spin and orbital of an electron. Through SOC, spin of the electron can possibly be controlled through external electric fields. It is found that many novel physical phenomena in solids are related with SOC, for example, the magnetic anisotropy of magnetic materials, the spin Hall effect, and the topological insulator, etc. In the surface of solid or at the interface of heterostructure, Rashba SOC is induced by the structure inversion asymmetry. It was observed first in semiconductor heterostructure, which has an inversion asymmetric potential at the interface. Because Rashba SOC at the interface can be easily controlled through gate voltage, it is of great significance in the field of electric control of magnetism. Metal surface subsequent to semiconductor becomes another main stream with large Rashba SOC. In this paper, we review the recent progress in Rashba SOC in metal surfaces, including both the magnetic and nonmagnetic metal surfaces. We demonstrate the findings in Au(111), Bi(111), Gd(0001), etc., and discuss the possible factors that could influence Rashba SOC, including the surface potential gradient, atom number, the symmetry of the surface wavefunction, and the hybridization between the different orbitals in the surface states, etc. We also discuss the manipulation of Rashba SOC through electric field or surface decoration. In addition, on magnetic surface, there coexist Rashba SOC and magnetic exchange interaction, which provides the possibility of controlling magnetic properties by electric field through Rashba SOC. The angle-resolved photoemission spectroscopy and the first-principles calculations based on density functional theory are the two main methods to investigate the Rashba SOC. We review the results obtained by these two approaches and provide a thorough understanding of the Rashba SOC in metal surface.

**Keywords:** Rashba, spin orbit coupling, metal surface, angle-resolved photoemission spectroscopy

**PACS:** 71.70.Ej, 73.20.At, 79.60.Bm, 72.25.-b

**DOI:** [10.7498/aps.64.187103](https://doi.org/10.7498/aps.64.187103)

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2014CB921104, 2013CB922301), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61125403), the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 14ZR1412700), and the Program of Academic Leaders of Shanghai, China.

† Corresponding author. E-mail: [cgduan@clpm.ecnu.edu.cn](mailto:cgduan@clpm.ecnu.edu.cn)

电子的谷自由度

孙家涛 孟胜

The valley degree of freedom of an electron

Sun Jia-Tao Meng Sheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 187301 (2015) DOI: [10.7498/aps.64.187301](https://doi.org/10.7498/aps.64.187301)

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[光激发作用下分子与多金属纳米粒子间的电荷转移研究](#)

[Theoretical study of photoinduced charge transfer in molecule and multi-metalnanoparticles system](#)

[物理学报.2015, 64\(14\): 147303 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147303](#)

[T型双量子点分子 Aharonov-Bohm 干涉仪的电输运](#)

[Electron transport through T-shaped double quantum dot molecule Aharonov-Bohm interferometer](#)

[物理学报.2014, 63\(22\): 227304 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227304](#)

[异质结电荷转移的密度矩阵理论近似研究](#)

[Study on electron transfer in a heterogeneous system using a density matrix theory approach](#)

[物理学报.2014, 63\(13\): 137302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137302](#)

[封装进过渡金属原子的单壁碳纳米管: 密度泛函理论研究](#)

[Transition metals encapsulated inside single wall carbon nanotubes: DFT calculations](#)

[物理学报.2014, 63\(7\): 077302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077302](#)

[平行耦合双量子点分子 A-B 干涉仪的电荷及其自旋输运](#)

[Charge and spin transport through parallel-coupled double-quantum-dot molecule A-B interferometer](#)

[物理学报.2014, 63\(1\): 017303 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017303](#)

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

## 电子的谷自由度\*

孙家涛<sup>†</sup> 孟胜<sup>‡</sup>

(北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(量子物质协同创新中心, 北京 100190)

(2015年4月28日收到; 2015年5月29日收到修改稿)

电子在晶格周期性势场影响下的运动遵循布洛赫定理。布洛赫电子除了具有电荷和自旋两个内禀自由度外, 还有其他内禀自由度。能带色散曲线上的某些极值点作为谷自由度, 具有独特的电子结构和运动规律。本文从布洛赫电子的谷自由度出发, 简单介绍传统半导体的谷电子性质研究现状, 并重点介绍新型二维材料体系, 如石墨烯、硅烯、硫族化合物等材料中谷相关的物理特性。有效利用谷自由度的新奇输运特性, 将其作为信息的载体可以制作出新颖的纳米光电子器件, 并有望造就下一代纳电子器件的新领域, 即谷电子学(valleytronics)。

**关键词:** 谷自由度, 二维原子晶体, 谷电子学, 谷霍尔效应

**PACS:** 73.63.-b, 73.43.-f, 73.90.+f

**DOI:** 10.7498/aps.64.187301

## 1 引言

众所周知, 电子具有两个内禀自由度, 即电荷和自旋。自从19世纪末英国科学家汤姆孙发现了电子, 利用电子的电荷自由度的传统半导体微电子学(microelectronics)在20世纪获得了重要发展。人们可以充分地调控该自由度, 创造出从纳微尺度的二极管到超大规模集成电路, 奠定了现代信息社会的基础。通过对磁性纳米多层膜及其巨磁电阻效应以及磁性隧道结材料及其隧穿磁电阻效应和器件等方面的研究, 人们意识到电子的自旋角动量( $\pm \hbar/2$ , 其中 $\hbar$ 是简约普朗克常数)可以取代电子电荷用来作为信息存储和传输的载体, 并能通过外部电场或磁场对它进行有效操纵。对电子的自旋自由度的研究形成了一个新的研究领域, 即自旋电子学(spintrronics)。

除了电荷和自旋自由度外, 固体材料还有谷自

由度(valley degree of freedom)。所谓的谷即固体材料中能带结构的极值点。例如单层结构的石墨烯由二维六方格子构成, 其能带结构呈现无质量手征的狄拉克-费米子特征, 其布里渊区费米面上有两个不等价的Dirac点, 即 $K_1$ 和 $K_2$ ; 两能谷是由时间反演对称性相联系, 且无法通过平移对称性相互转化。与电子的自旋自由度类似, 谷自由度可以称作赝自旋(pseudospin)。据笔者所知, pseudospin和isospin在相关文献中所指并不统一, 本文把谷自由度称作赝自旋(pseudospin)。借鉴自旋电子学中对电子自旋自由度的研究思路, 可以利用谷自由度作为信息载体, 调控谷自由度设计并实现相关功能器件即谷电子学(valleytronics)。与传统电子元件相比, 利用电子的谷自由度进行信息处理, 具有信息不易丢失、处理速度快、能耗小、集成度高、传输距离远等<sup>[1]</sup>优点。利用材料本身的电学、光学特性, 可以实现将逻辑、存储、通信等功能高度集成起来的基于电子谷自由度的新型多功能量子器件。利

\* 国家自然科学基金(批准号: 61306114, 11222431)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CBA01600, 2012CB921403)和中国科学院战略性B类先导科技专项(批准号: XDB07030100)资助的课题。

† 通信作者. E-mail: [jtsun@iphy.ac.cn](mailto:jtsun@iphy.ac.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [smeng@iphy.ac.cn](mailto:smeng@iphy.ac.cn)

用谷电子还有望实现量子计算和量子通讯等<sup>[2]</sup>.

目前为止, 谷电子材料可以归结为三类. 第一类是硅、金刚石和半金属元素铋(bismuth)等材料. 这类材料体相的布里渊区空间高对称轴方向价带底是由电子占据的椭球形的简并的谷组成, 平移对称性破缺或者外加磁场都可以打破谷的简并. 由于面内和面外的电子有效质量各向异性, 从而产生不同速度的谷电流. 然而对于谷电流产生的机理目前仍有争议, 比如平移对称性可以破坏原子结构对称性从而打破简并; 但是铋在外加磁场下, 由于电子-电子相互作用, 简并的谷会形成类似液晶的电子态(nematic electronic state)<sup>[3]</sup>. 另外, 与AlGaAs/GaAs超晶格器件相比, 由于硅和金刚石的自旋轨道耦合比较小, 其内禀自旋耦合时间较长, 因此该类材料内部缺陷, 如金刚石N空位色心等, 可以产生退相干时间很长的量子态, 是量子计算的热门候选材料.

第二类材料是石墨烯、硅烯为代表的二维单原子层. 前面提到单原子层的石墨烯具有六方结构, 其布里渊区具有两个不等价的谷. 研究人员提出了很多产生谷极化电流的方案, 比如利用晶界周围线缺陷<sup>[4,5]</sup>、应变产生的赝磁场(pseudomagnetic field)<sup>[6]</sup>, 机械共振子的电荷泵送效应<sup>[7-9]</sup>, 远离狄拉克中性点的三角扭曲(trigonal warping, TW)效应, 以及不同能谷的电子具有不同的布儒斯特角(Brewster-like angle)效应<sup>[10]</sup>, 电场破坏拓扑晶体绝缘体的原子对称性等<sup>[11]</sup>. 与金刚石、硅等材料利用谷点不同方向的有效质量产生谷极化电流的方式不同, 维度的降低使得二维层状材料出现新的物理现象, 产生谷电流的方式也更加丰富.

第三类材料是以过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenide, TMD), 为代表的新一代光电子材料, 如二硫化钼(MoS<sub>2</sub>). 其单层结构是直接带隙半导体, 随着层数的增加, 由直接带隙变为间接带隙半导体. 直接带间跃迁使得每个谷点上获得额外的轨道磁矩, 动量守恒使得价带和导带之间的跃迁符合选择定则; 在旋光的激发下, 可以获得非平衡状态下极化的谷电流. 理论预测电子自旋自由度和谷自由度的耦合除了产生自旋霍尔效应, 还可以产生谷霍尔效应<sup>[12]</sup>, 并为实验所证实<sup>[13]</sup>. 层状材料的层自由度(layer degree of freedom)与谷自由度的耦合可以产生磁电效应, 有望在量子计算中得以应用<sup>[14]</sup>. 外加磁场可以打破谷的简并, 利用谷

间声子散射可以得到依赖于谷的手性声子<sup>[15]</sup>.

近几年, 谷电子学取得了长足的发展, 其基本原理和概念备受关注. 与自旋电子学中操纵电子的自旋自由度类似, 为了实现谷电子器件的操作, 需要高效率产生谷极化的电流. 本文分别阐述谷电子学领域常规半导体材料、石墨烯类材料和二硫化钼类材料谷电子性质的研究进展.

## 2 常规半导体谷电子

硅基场效应晶体管是现代半导体集成电路的核心材料. 与GaAs异质结构相比, 硅的自旋轨道耦合较弱, 可以获得很长的自旋相干时间, 因此硅基谷电子可能会应用在量子计算、量子通讯等领域<sup>[16,17]</sup>. 体相硅在无应力情况下, 其布里渊区相互垂直的主轴方向上的导带底由六重简并的椭球形谷点( $\Delta_6$ , 其中下标是指简并度)组成(图1). 在硅基金属氧化物半导体场效应管器件中, 由于受限方向的平移对称性破缺, 等价的谷点 $\Delta_6$ 将劈裂成平面内四重简并的 $\Delta_4$ 谷和平面外两重简并的 $\Delta_2$ 谷<sup>[18]</sup>. 由于导带底附近能带色散曲线上电子的有效质量各向异性, 面内载流子的运动不受限制, 而面外的载流子迁移率将由于受限效应的影响而呈现量子化的能级<sup>[19-23]</sup>. 虽然可以利用该方法打开谷的简并, 但是仍然带来了更多的问题, 比如面内的简并可能会产生退相干和其他不利于量子计算和量子通信的因素<sup>[24]</sup>. 然而谷劈裂却受到了一些实验结果的挑战, 他们认为这种所谓的谷劈裂也可能是由谷间的电子-电子相互作用引起<sup>[18,25]</sup>, 主要表现在谷劈裂会强烈依赖于外加磁场的方向<sup>[3,26-28]</sup>. 最近日本科学家Takashina等<sup>[29]</sup>通过研究SiO<sub>2</sub>/Si(100)/SiO<sub>2</sub>量子阱体系发现在没有外加磁场情况下, 体系中谷劈裂可以达到数十个meV, 表明这里的谷劈裂具有单粒子本质.

与体相硅类似, 金刚石的布里渊区主轴方向六个谷点的电子具有不同的有效质量, 纵向为 $m_l = 1.15m_0$ , 横向为 $m_t = 0.22m_0$ <sup>[30,31]</sup>, 其中 $m_0$ 是自由电子的有效质量. 有效质量的各向异性将产生各向异性的载流子输运. 金刚石的谷间声子散射需要纵向声学模式声子或者横向光学模式声子的辅助, 然而横向光学声子振动模式需要较大的激发势垒(约为120 meV), 所需时间较长; 而同轴上的谷间声学模式声子散射具有较低的势垒(约为65 meV), 所需时间较短(约为1 ns). 利用此特性,

Isberg 等 [32] 发现沿着 100 晶格轴向方向施加电场产生的热电子将受到谷间声子的散射而聚集于平行电场方向的晶格轴向, 从而产生寿命为 300 ns 的谷极化电子.

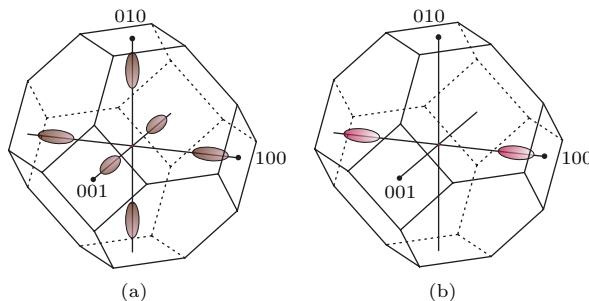


图 1 金刚石能带结构示意图 导带底由位于主轴上 6 个简并的电子口袋 (electron pocket) 组成 (a), (b) 是量子阱结构中受限方向为 [100] 的非简并情况下电子口袋的示意图; 硅在费米面附近具有类似的能带结构 (摘自文献 [30])  
Fig. 1. The schematics of band structure of diamond. The bottom of conduction band consists of electron pockets (valley) with six-fold degeneracy (a); the quantum confinement along the direction [100] leads to broken valley degeneracy (b). The bulk silicon has similar band dispersion with diamond around the Fermi level. Adapted from Ref. [30].

### 3 石墨烯类材料的谷电子

体相材料中布里渊区简并的极值点为人们研究谷电子学提供了很好的平台, 然而过高的简并度却给谷极化带来了很大的困难. 降低材料的维度为谷电子学的研究提供了新的思路. 自 2004 年实验上首次成功剥离出单层石墨烯以来 [33,34], 由于其独特的无质量狄拉克-费米子能带结构 (低能区域是各向同性, 远离狄拉克锥是各向异性, 即 trigonal warping), 很快成为二维材料中的研究热点. 图 2 为石墨烯的电子色散关系图, 单层石墨烯是由两个碳原子形成的六方蜂窝状结构 (子晶格自由度), 其狄拉克锥除了两重简并的子晶格自由度外, 还包括由时间反演对称性联系起来的两重简并的谷自由度 (源于两套不等价的 Dirac 点), 记为  $K_1$  和  $K_2$  (或用谷因子  $\tau = \pm 1$  来表示), 其低能哈密顿量 (Hamiltonian) 可写为

$$\mathcal{H}_\tau = v_F (\tau p_x \sigma_x + p_y \sigma_y), \quad (1)$$

其中  $v_F = \frac{\sqrt{3}}{2\hbar}at$ ,  $a$  是石墨烯晶格常数,  $t$  是最近邻碳原子之间跃迁概率. 谷间较大动量决定了谷间散射一般来说是不大可能的 [35], 因此谷自由度可看

作石墨烯的内禀角动量类似于电子的自旋, 可用于设计跟自旋电子学类似的谷电子学器件.

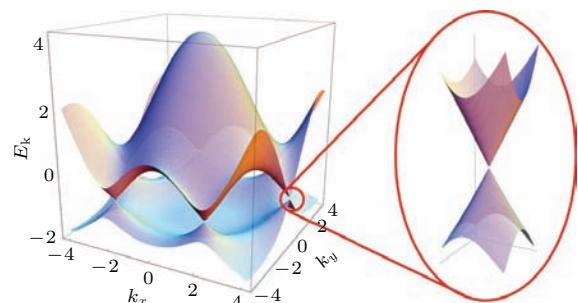


图 2 石墨烯的电子色散关系 在布里渊区中价带和导带接触有 6 个狄拉克锥点, 放大的插图显示的是其中一个谷的色散曲线, 可以明显看出其线性无质量 Dirac 粒子的特征 (摘自文献 [35])

Fig. 2. The band dispersion of graphene: there are six massless Dirac point due to the touching of bottom of conduction band and top of valence band in the Brillouin zone. Adapted from Ref. [35].

通常情况下, 电子占据  $K_1$  和  $K_2$  谷的几率相等, 因此如何将不同谷自由度的电子分开从而得到谷极化电流是石墨烯谷电子学首先要解决的问题. 在锯齿形 (zigzag) 边界的纳米带结构中,  $K_1$  和  $K_2$  谷是独立的, 且具有准平带结构的边缘态 [36–38], 面内电场可以调控费米面附近的导电通道. 扶手椅形 (armchair) 边界的纳米带结构中由于  $K_1$  和  $K_2$  谷的耦合而不存在边缘态, 对于不同宽度的 armchair 形边界纳米带可以可控地调节其从金属到半导体的转变. 因此两种不同类型石墨烯的纳米带及其异质结构提供了一种调节谷极化的平台. Rycerz 等 [39,40] 特别设计了 zigzag 形石墨烯纳米带的量子点接触结构, 实现了只允许某个谷的电子通过而另一个谷的电子被反射的谷过滤器件. 两个平行排列的谷过滤器则构成了一个谷阀门, 谷阀门的开关来源于两端电极的电子隧穿的宇称效应, 可方便地通过调节电极两端的电势差来实现谷阀门效应, 从而得到谷极化的电流. 这里谷极化定义为  $\mathcal{P} = (G_\tau - G_{-\tau})/(G_\tau + G_{-\tau})$ , 其中  $G_\tau$  是  $\tau$  谷的电导. 中国科学院半导体研究所的常凯等 [41] 也设计了类似的器件, 两端电极采用 zigzag 形而散射中心采用 armchair 形边界, 利用不同宽度的 armchair 形边界的纳米带能隙不同可以控制隧穿电流的导通.

上述设计方案需要精确地控制石墨烯纳米带的边界. 实验中得到的石墨烯纳米结构往往由于存在缺陷、晶界、吸附物等原因导致该方案很难得

到广泛应用。已有的理论计算表明，晶界和缺陷能够显著地改变石墨烯的电子输运性质，甚至有可能被用来制作谷电子器件。Gunlycke 和 White<sup>[4]</sup>运用线性化的 Dirac 方程研究了实验上发现的石墨烯中五-八碳环构成的线缺陷中谷电子的过滤行为。他们发现谷电子穿越线缺陷的透射率为  $T_\tau = \frac{1}{2}(1 + \tau \sin \alpha)$ , 这里  $\alpha$  是入射角,  $\tau = \pm 1$  是谷自由度因子。根据该公式, 当电子以接近  $90^\circ$  入射时, 不同谷自由度的电子将会全部透射或全部反射, 表明线缺陷具有很好的谷电子的过滤效果。不仅单条线缺陷, 后来的研究发现多条平行排列的线缺陷也具有很好的谷电子过滤效果<sup>[5,42]</sup>。由上式可以看出谷电子透射率仅与入射角度有关, 而且只有在接近  $90^\circ$  入射时透射率最大。然而接近  $90^\circ$  入射是没有物理意义的, 因为这种情况下电子实际上平行于线缺陷运动, 并没有穿越线缺陷的透射。Jiang 等<sup>[43,45]</sup>运用格林函数方法(Green's function)配合更精确的紧束缚模型计算表明, 透射率不仅与入射角有关, 还与入射电子的能量有关: 当电子以  $90^\circ$  入射时, 其透射率急剧下降为 0。这个结果与 Gunlycke 等的结果完全相反, 但是符合预期。尽管如此, Gunlycke 和 White 等<sup>[4]</sup>的工作预言了石墨烯线缺陷可作为谷电子的过滤器, 仍然具有重要意义。最近实验可以可控地制备出 5-5-8 线缺陷, 外电场可以可控地调节谷电流<sup>[46]</sup>。

利用双层石墨烯在外加电场作用下打开能隙的特性, Martin 等<sup>[47]</sup>设计了一种新的一维孤子模型器件, 其模型与一维线缺陷效果是类似的。在两层石墨烯的两边分别施加极性相反的偏压, 受限效应将在其界面附近形成类似孤子的一维有手性的零模式。双层石墨烯的每个谷由两重简并的手性零模式组成, 电极两边的电势差将导致只有一个谷的电子能够穿越一维界面, 从而实现谷电子的过滤效果。Dirac 锥在低能附近是各向同性的同心圆分布, 在远离 Dirac 点处, 能谱将呈现三角弯曲效应(trigonal warping, TW), 使得载流子呈现各向异性的输运特性, 可把具有不同谷自由度的电子束分开, 产生高度谷极化的电流<sup>[48,49]</sup>。更重要的是散射概率依赖于 TW 效应呈现各向异性<sup>[50]</sup>。

受子晶格对称性保护<sup>[51–54]</sup>, 各向同性应变无法破坏石墨烯的能谷简并。实验和计算都表明即使是  $\sim 20\%$  各向同性的应变也难以打开狄拉克锥的能隙<sup>[55–59]</sup>。理论预言应变会在石墨烯布里渊区  $K_1$  和  $K_2$  能谷产生大小相等、方向相反的赝磁场

(pseudomagnetic field)<sup>[6]</sup>。应变产生的赝磁场可能为设计石墨烯谷电子器件提供了新方案。常凯研究组设计了由应变石墨烯和自由石墨烯组成的异质界面<sup>[10]</sup>。考虑应变引起的赝磁场后, 当石墨烯中的电子束以某些特定的入射角入射到应力区界面时, 处于其中某个谷的电子可以完美隧穿通过应力区, 而处于相反谷的电子则被应力区完全反射。进一步他们设计了一个应力波导结构, 发现当限制在沟道中的谷电子在边界发生全反射时, 会沿着界面方向出现一个侧向位移, 类似于光学中的 Goos-Hänchen 效应, 并且会导致不同的谷电子具有不同的波导模式、不同的群速度。利用这一特性可以在应力波导的出射端得到高度谷极化的电流。他们还对体相石墨的两端器件中产生谷电流的可能性进行了分析<sup>[60–63]</sup>。结果表明应变产生的赝矢量势和破坏子晶格对称性产生的交错势能的共同作用也不能输出谷极化的电流。但如果将这两种势能分别和磁电势垒作用于石墨烯器件, 就能获得显著的谷过滤效应。浙江师范大学的蒋永进等<sup>[64]</sup>提出了一个巧妙的方案, 该方案基于利用应变和化学势调控的石墨烯纳米力学共振器产生的绝热量子泵送效应<sup>[65,66]</sup>。他们发现对于一个具有任意晶格角度的悬空石墨烯的纳米力学共振体系来说, 通过调节应变和化学势可以在石墨烯内泵送产生 100% 谷极化的电流, 但是在左右对称的几何结构中产生的泵送电流为零。因此他们又设计了通过四端电压测量的纯电学探测方案。由此可见, 单纯的应变调制并不能产生谷极化的电流, 还需要辅以其他更加有效的调控手段, 比如光学效应<sup>[67–70]</sup>。

以上介绍了利用电场、磁场、应变、激光等产生谷电流的方法, 这些研究都侧重于外场控制, 而不依赖于外场的具有内禀特征的讨论却很少。更重要的是, 这些研究虽然可以过滤某个谷自由度的信息, 但是与电子的自旋自由度不同, 并没有一个实验可测量的物理量和谷自由度相对应, 这给实验探测谷电子信息造成极大的困难。牛谦等<sup>[71,72]</sup>在研究电子的半经典动力学行为时发现, 热电材料的电流有两部分贡献, 一部分来自于布洛赫电子波包本身的运动, 另一部分来自于布洛赫电子波包自身旋转带来的反常电流, 如图 3(a) 所示。布洛赫电子波包围绕其中心的旋转携带着轨道磁矩<sup>[73]</sup>

$$m(k) = -i \frac{e}{2\hbar} \times \langle \nabla_k u | \times [\mathcal{H}(k) - \varepsilon(k)] | \nabla_k u \rangle, \quad (2)$$

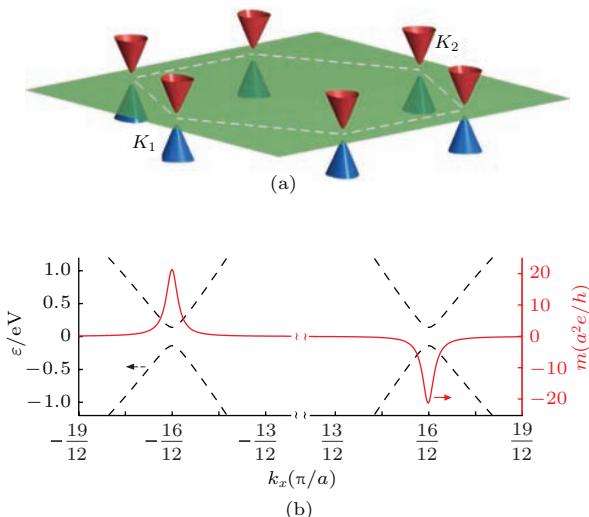


图3 无中心反演对称性的单层石墨烯能带示意图、轨道磁矩 (a) 由于中心反演对称性的破缺, 石墨烯由零能隙的线性无质量Dirac费米子的能带色散关系变成有质量的Dirac费米子; (b) 两个Dirac谷分别对应于大小相等、符号相反的本征轨道磁矩, 人们可以利用它很容易地区别谷因子 (摘自文献[74])

Fig. 3. The schematic of band dispersion of graphene without inversion symmetry: (a) Broken inversion symmetry in graphene with massless Dirac fermion leads to massive Dirac fermion; (b) the inequivalent Dirac points correspond to intrinsic orbital magnetic moments with opposite sign and same magnitudes, which can be easily associated with valley degree of freedom. Adapted from Ref. [74].

其中  $|u(k)\rangle$  是布洛赫函数的周期性部分,  $\mathcal{H}(k)$  是布洛赫哈密顿量,  $\varepsilon(k)$  是本征能量. 在石墨烯低能哈密顿量上加上破坏子晶格对称性的势场, (1) 式可写为

$$\mathcal{H}_\tau = v_F(\tau p_x \sigma_x + p_y \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z, \quad (3)$$

把(3)式经过解析计算后代入(2)式可得<sup>[74]</sup>

$$m(k) = \tau \frac{3ea^2 \Delta t^2}{4\hbar(\Delta^2 + 3p^2 a^2 t^2)}. \quad (4)$$

在布里渊区能谷附近 ( $p \rightarrow 0$ ), (4)式可写为

$$m(K_{1,2}) = \tau \frac{e\hbar}{2m_e^*}, \quad (5)$$

其中  $m_e^* = 2\Delta\hbar^2/(3a^2t^2)$ . (5)式可类比于自由电子自旋的玻尔磁子. 可见每个valley携带着大小相等、方向相反的轨道磁矩, 如图3(c)红线所示, 其大小是自由电子磁矩的30倍. 与电子自旋受到外磁场调控类似, 谷的轨道磁矩也可以利用外磁场来操纵. 谷自由度可由轨道磁化强度的信号来探测, 这样谷自由度与实验可测量物理量轨道磁矩联系起来了. 值得注意的是, 这种依赖于谷自由度的轨

道磁矩现象与实际材料有无磁性没关系, 且只会出现在无中心反演对称体系, 比如电场作用下的单层石墨烯(图3(b)).

对于一个两带模型(如单层石墨烯)来说, 其轨道磁矩和贝里曲率在布里渊区具有类似的分布并具有简单的关系式

$$m(k) = \frac{e}{\hbar} \epsilon(k) \Omega(k), \quad (6)$$

其中贝里曲率为  $\Omega(k) = i \langle \nabla_k u | \times |\nabla_k u \rangle$ .

在非零的贝里曲率驱动和外加面内电场的作用下, 谷电子获得横向速度将向样品两端边界发生偏转, 在样品两端可探测到谷极化的电流, 即所谓的谷霍尔效应(valley Hall effect, VHE). 由于样品两端探测到的是依赖于谷的轨道磁化, 因此VHE可类比于自旋霍尔效应(spin Hall effect, SHE).

尽管如此, 要破坏石墨烯的子晶格对称性以及利用电场手段来调控谷电流对实验来说都是很大的挑战. 从光学的角度来看, 原子的轨道磁矩  $m(k)$  决定了带间直接跃迁的光学选择定则, 即电子跃迁需满足动量守恒、能量守恒和角动量守恒三个条件. 通常来说, 固体材料的光学选择定则来源于布洛赫电子轨道的电流循环, 除了体相原子的轨道外(intracellular current circulation, 图4右), 还有来源于体相晶格对称性的贡献(intercellular current circulation, 图4左). 由于石墨烯的Dirac锥主要由碳原子的  $p_z$  轨道贡献, 自旋轨道耦合可以忽略<sup>[75]</sup>, 其体相原子轨道的贡献可以忽略. 姚望等<sup>[76]</sup>提出第二项的贡献可以由左旋光和右旋光的振子强度来描述, 即

$$-2 \frac{m_z(k)}{\mu_B} = \frac{|P_+(k)|^2 - |P_-(k)|^2}{m_e [\varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k)]}, \quad (7)$$

其中  $m_z(k)$  是  $m(k)$  沿光传播方向的投影,  $\varepsilon_c(k)$  和  $\varepsilon_v(k)$  是导带和价带的能量本征值,  $P_\pm(k) = P_x^{cv}(k) \pm i P_y^{cv}(k)$ , 带间跃迁矩阵可由正则动量算符  $\hat{p}_\alpha$  表示为  $P_\alpha^{cv}(k) = \langle u_{c,k} | \hat{p}_\alpha | u_{v,k} \rangle$ . 这样可得布里渊区空间内谷依赖的带间跃迁的圆极化率

$$\eta(k) = \frac{|P_+(k)|^2 - |P_-(k)|^2}{|P_+(k)|^2 + |P_-(k)|^2}. \quad (8)$$

只要中心反演对称性破缺, 材料布里渊区内时间反演不变的区域将存在完全相反的圆二色性. 他们以受交错位势影响的单层石墨烯为例, 有质量的Dirac费米子在布里渊区高对称谷点存在完全相反

的轨道磁矩, 即

$$m(K_\tau) = \frac{2m_e v_F^2 \mu_B}{\Delta_g}, \quad (9)$$

其中  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  是玻尔磁子, 单层石墨烯的能隙  $\Delta_g = [\varepsilon_c(K_\tau) - \varepsilon_v(K_\tau)]$ . 受带边圆极化光选择性激发的影响, 只有其中某个谷的电子空穴对对光激发响应, 利用这个特性可以用来产生和探测谷极化的霍尔电流.

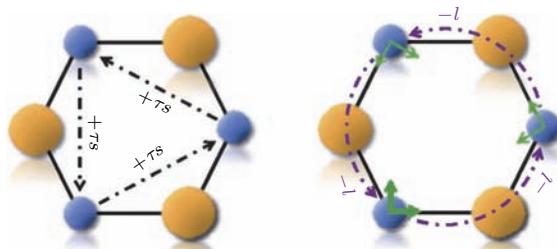


图4 无反演对称中心的二维六方结构的光学选择性的来源, 包括体相结构的对称性(左)和原子轨道对称性(右)(摘自文献[77])

Fig. 4. The optical selection rule of hexagonal structures without inversion symmetry have two parts of contribution from the symmetry of bulk structures (right) and the rotation of atomic orbitals (left). Adapted from Ref. [77].

与单层石墨烯结构类似, 硅烯(silicene)具有六方结构, 内禀自旋轨道耦合比石墨烯稍大, 较大的面内起伏(约为0.44 Å) [78] 便于用电场调控其能隙的大小, 由时间反演对称性联系的能谷  $K_1$  和  $K_2$  有望实现圆二色性. 在忽略 Rashba 耦合情况下, Ezawa [79] 发现 silicene 自旋自由度和谷自由度耦合并存在选择性. 另外 Pan 等 [80] 从理论上预测了硅烯中存在一种新的量子态——谷极化的量子反常

霍尔态. 这种新的拓扑态不仅具有量子化的陈数, 还具有非零的谷陈数, 因而同时具备量子反常霍尔效应和量子谷霍尔效应的性质.

谷依赖的轨道磁矩、圆二色性和VHE对谷电子学的发展具有重要影响, 它不仅把谷极化的电流与实验可观测物理量轨道磁矩联系起来了, 为人们探测谷极化的电流提供了新方法, 也为后来硫族化合物丰富的谷量子物理效应提供了理论基础. 一般来说, 破坏单层石墨烯子晶格对称性需要晶格匹配的基底, 如六方氮化硼 [51] 和 SiC 表面 [53]. 垂直于双层石墨烯平面的偏压也可以打开300 meV的能隙. 但这两种方法都没有显著降低实验探测谷电流的难度 [81,82], 人们迫切需要寻找具有合适能隙的直接带隙半导体.

#### 4 二硫化钼类材料的谷电子

二硫化钼 MoS<sub>2</sub> 具有和石墨烯类似的由范德瓦尔斯力结合的层状结构. 按照不同的堆垛方式, 其常见的体相结构有 2H 结构(两个单层组成的六方结构), 3R 结构(三个单层组成的菱方结构)和 1T 结构(一个单层组成的四面体构型). 其中最为常见 2H 结构的空间群是  $P6_3/mmc$ , 具有中心反演对称性. 关于二硫化钼的详细综述, 请参考文献 [83]. 图 5 为 MoS<sub>2</sub> 的结构示意图, 其单层是由一层钼原子嵌套在两层硫原子中间形成的三明治结构, 点群从 2H 体相结构的  $D_{6h}^4$  降低为  $D_{3h}^1$ , 其能带结构如图 6(a), 是直接带隙半导体, 能隙约是 1.86 eV, 位于可见光波段 [84]. 因此 MoS<sub>2</sub> 在光电子学领域有广阔的应用前景 [85,86].

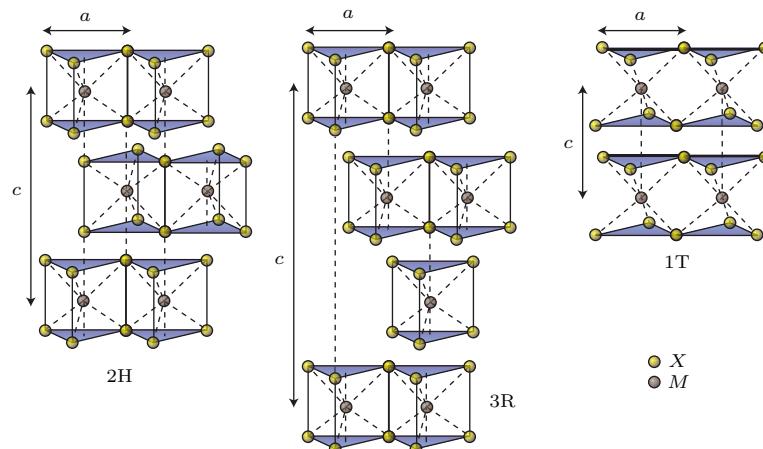


图5 体相 MoS<sub>2</sub> 的结构(摘自文献[84])

Fig. 5. The atomic structures of bulk MoS<sub>2</sub>. Adapted from Ref. [84].

单层二硫化钼没有反演对称中心，具有谷依赖的圆极化光的响应以及相应的轨道磁矩。冯济等<sup>[77]</sup>通过密度泛函微扰理论(density functional perturbation theory, DFPT)对单层MoS<sub>2</sub>的计算结果表明，当不考虑自旋轨道耦合效应时，价带顶到导带底的带间直接跃迁的谷极化在K<sub>1</sub>和K<sub>2</sub>谷周围是均匀分布的，而在两个谷的边界谷极化变换符号，如图6(b)所示。在面内电场作用下，载流子在贝里曲率驱动下将获得反常的速度，这表明单层MoS<sub>2</sub>是很好的谷霍尔效应材料<sup>[13]</sup>。维度的降低大大减弱了库仑屏蔽效应，而电子和空穴具有较大的有效质量，也使得MoS<sub>2</sub>中库仑相互作用

很强<sup>[87,88]</sup>。计算表明电子库仑作用会导致布里渊区 $\Gamma-K$ 路径上的Q谷能量接近K谷导带底的能量<sup>[89,90]</sup>，这促使我们考虑强电子库仑作用导致的能带变化对圆二色性的影响。我们计算了准粒子近似(G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>)下单层MoS<sub>2</sub>的圆二色性<sup>[91,92]</sup>。为了减少计算量，我们采用实空间正交化的Wannier基组表示G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>的能带，然后在整个布里渊区进行均匀取点( $\sim 10^4$ )，计算结果如图6(c)所示。Q谷能量接近导带底，这会降低谷极值点周围的对称性。尽管如此，并没有改变谷极化的物理本质。

单层MoS<sub>2</sub>的圆二色性由光学跃迁选择定则决定，下面将从价带顶和导带底的轨道对称性讨论。

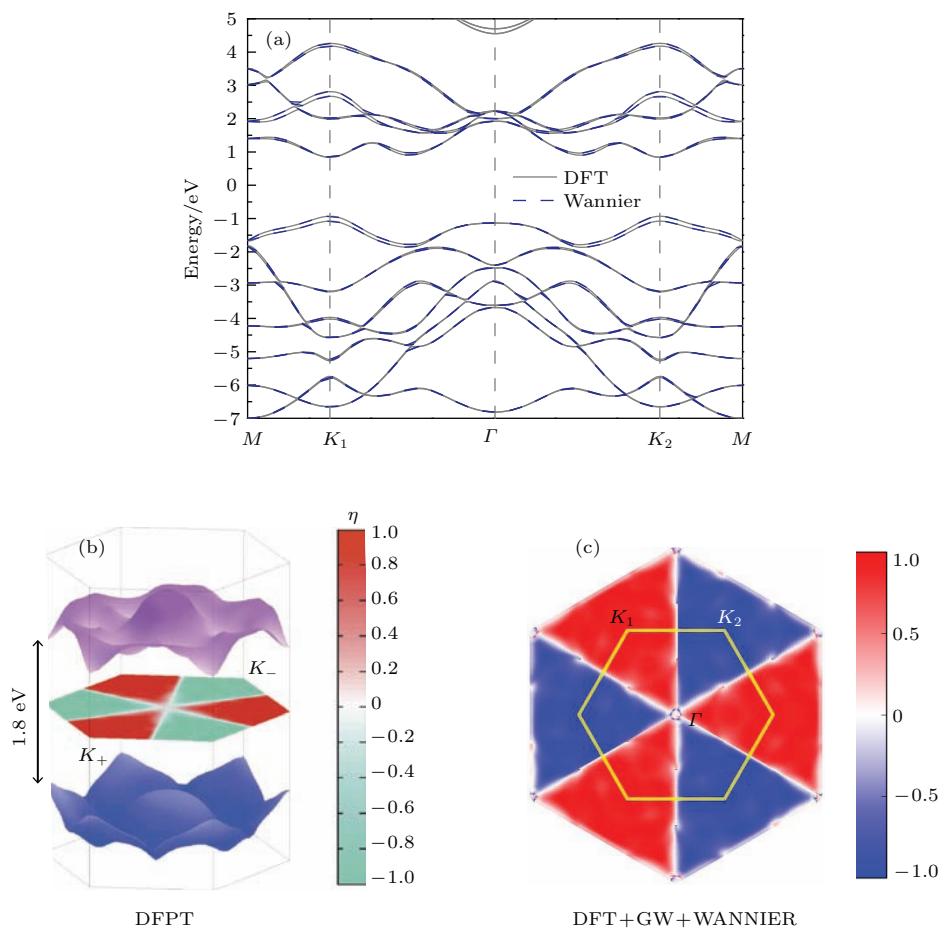


图6 单层MoS<sub>2</sub>的能带结构和圆二色性 (a) DFT(灰线)及Wannier基组拟合(虚线)的单层MoS<sub>2</sub>的能带结构, Q点在 $\Gamma-K$ 路径的约1/2处; (b) 密度泛函微扰理论得到的单层MoS<sub>2</sub>的圆二色性(摘自文献[77]); (c) 考虑准粒子近似(GW)下用Wannier基组插值的能带, 黄线六边形表示第一布里渊区, K<sub>1</sub>和K<sub>2</sub>是布里渊区谷点位置,  $\Gamma$ 是布里渊区中心

Fig. 6. The band structures and circular dichroism of monolayer MoS<sub>2</sub>: (a) The band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> obtained by DFT (gray line) and real space Wannier basis (dashed line), Q point is located around the middle of  $\Gamma-K$  path in the Brillouin zone; (b) the circular dichroism of monolayer MoS<sub>2</sub> obtained by density functional perturbation theory, adapted from Ref. [77]; (c) the Wannier basis fitted band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> corrected by quasi-particle approximation. The yellow hexagon indicates the first Brillouin zone where  $\Gamma$  and K indicates the central and valley points.

布里渊区边界的两个能谷  $K_1$  和  $K_2$ , 波矢群为阿贝尔群  $C_{3h}$ , 不可约表示都是一维的, 表明每个谷附近的态都是非简并的, 且必须在三重旋转操作  $C_3$ (以金属原子为参考) 和镜面操作  $\sigma_h$  下保持不变. 两个对称操作可将 Mo 原子的 d 轨道分成三组:  $A'(\text{d}_{z^2})$ ,  $E'(\text{d}_{xy}, \text{d}_{x^2-y^2})$  和  $E''(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz})$ . 如果不考虑自旋轨道耦合, 前两组和后一组是独立的. 第一性原理计算表明, 价带顶和导带底主要是由  $(\text{d}_{xy}, \text{d}_{x^2-y^2})$  和  $(\text{d}_{z^2})$  分别贡献, 因此有

$$|\psi_v^\tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\text{d}_{x^2-y^2}\rangle + i\tau |\text{d}_{xy}\rangle \right), |\psi_c^\tau\rangle = |\text{d}_{z^2}\rangle, \quad (10)$$

其中 c 和 v 分别指导带和价带, 而  $\tau$  是谷因子. 在三重旋转操作下, 价带顶和导带底分别按照如下变换:

$$\begin{aligned} C_3 |\psi_c^\tau\rangle &= e^{-i\frac{2\pi\times 0}{3}} |\psi_c^\tau\rangle = |\psi_c^\tau\rangle, \\ C_3 |\psi_v^\tau\rangle &= e^{-i\frac{2\pi\times 2}{3}} |\psi_v^\tau\rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

于是, 可以确定价带顶到导带底的直接带间跃迁矩阵如下:

$$\begin{aligned} \langle \psi_c^\tau | P_\pm | \psi_v^\tau \rangle &= \langle \psi_c^\tau | C_3^{-1} C_3 P_\pm C_3^{-1} C_3 | \psi_v^\tau \rangle \\ &= \langle C_3 \psi_c^\tau | C_3 P_\pm C_3^{-1} | C_3 \psi_v^\tau \rangle \\ &= e^{i\frac{2\pi(0-2\mp 1)}{3}} \langle \psi_c^\tau | P_\pm | \psi_v^\tau \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

上式跃迁矩阵成立的条件是等号右边的系数为 1, 因此只有左旋光才能激发出对应于该谷的电流 [93,94]. 以上对称性分析表明,  $\text{MoS}_2$  的谷点附近的直接带间跃迁符合动量守恒, 还需符合角动量守恒, 这是单层  $\text{MoS}_2$  类材料圆二色性的微观机理. 值得注意的是, 这里主要讨论了晶格对称性导致原子轨道旋转带来的角动量变化. 尽管以上分析只是针对布里渊区谷点附近, 但是第一性原理计算表明在谷的周围很大范围都有谷依赖的圆二色性(如图 6(c)).

$\text{MoS}_2$  没有空间反演中心, 第一性原理计算表明, 自旋轨道耦合会使价带发生劈裂,  $\Delta_{\text{SOC}} \approx 150 \text{ meV}$  (如图 6(a)), 考虑准粒子近似后, 劈裂变大为  $164 \text{ meV}$  [90,95]. 由于对称性, 劈裂后的能带分成自旋向上和自旋向下, 而时间反演对称性决定了不同谷中的劈裂必然相反, 这就是自旋-谷耦合的物理机理, 如图 7 所示. 价带顶的自旋劈裂决定了谷的旋光选择性将依赖于自旋自由度.

由于旋光选择规则(角动量守恒), 能量为  $\omega_d$  的旋光  $\sigma^+$  可以激发  $K_1$  谷产生自旋向下的电子和

自旋向上的空穴对, 足够强的面内电场可以拆散电子和空穴对, 使得电子和空穴聚集在样品的相反边界, 可获得  $K_1$  谷的自旋霍尔电流. 同样可获得  $K_2$  谷的自旋霍尔电流. 然而考虑到石墨烯的自旋轨道耦合通常在  $10^{-6} \text{ eV}$  量级 [75], 对于石墨烯材料讨论这种耦合已经没有实际意义.

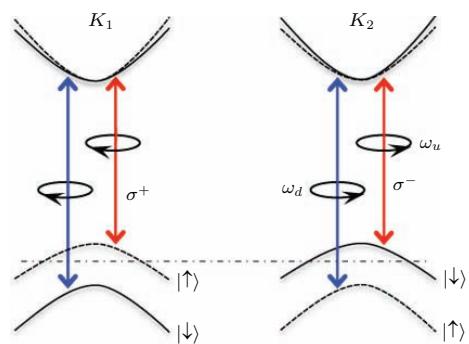


图 7 二硫化钼中自旋自由度和谷自由度的耦合(摘自文献 [12])

Fig. 7. The schematics of coupled spin and valley in monolayer  $\text{MoS}_2$ . Adapted from Ref. [12].

硫族化合物除了利用旋光选择性产生谷极化电流的物理性质外, 还有其他一些有趣的物理现象 [96]. 通常情况下能谷是简并的, 破坏体系的时间反演对称性可以研究非简并情况下谷电子的物理性质 [97–100]. 导带底和价带顶的载流子有效质量不同, 因此没有电子-空穴对称性. 与石墨烯相同的是远离 Dirac 锥的带边在动量空间是呈三角弯曲的, 利用该特性可以得到类似石墨烯 [48] 的由电场或热梯度控制的谷极化电流 [101]. 光激发硫化物 p-n 结可以制备由于谷电子复合而发光的二极管器件 [102,103], 电场调控层状材料的谷自由度与层自由度产生的磁电效应(magnetoelectric field effect) [104], 自旋自由度和层自由度耦合产生新的激子自旋的物理效应 [105], 谷电子轨道磁矩的抗磁性 [106,107], 光激发产生的自旋霍尔和谷霍尔效应等 [108].

## 5 展望与结论

综上所述, 谷电子学是一个十分崭新的领域, 特别是二维原子晶体的谷电子学发展很快, 新的物理现象和概念层出不穷. 以光学调控为代表的实验进展很快, 但是相关理论研究还没有跟上, 特别是能够理解激子效应的基于密度泛函理论的计算依然不够. 由于计算量的原因, 理论解释都是基于

概念模型, 还有一些物理现象比如谷激子的动力学、寿命较难处理。当前产生谷极化的方法很多, 然而谷电子的弛豫和退相干等问题的研究还很少见, 虽然光电子谱(photoluminense)实验能够证明谷激子具有较慢的弛豫和退相干过程, 这仍然需要一些更加深入的实验手段和理论计算来理解其时间演化行为。器件设计的相关研究也非常热门, 展示了基于谷电子学设计新型量子器件的巨大潜力。目前谷电子器件的制备还是处在实验室基础研究阶段, 相信随着技术手段的不断成熟, 相关谷电子器件的设计和制备终将能够实现。

类似于操纵电子的自旋自由度, 可把研究电子自旋的方法应用到谷自由度, 如平行于入射电子运动方向的热梯度可以在样品两端边界产生自旋极化的电流<sup>[109]</sup>, 同样热梯度和旋光的共同作用可产生具有拓扑本质的谷极化的热电流<sup>[110–112]</sup>。基于材料的多元自由度, 如电荷、自旋、轨道、晶格(即类自旋 isospin)、拓扑、谷及其相互耦合将会产生更加丰富的新物理、新现象及新型功能性器件。可以预计, 不远的将来, 以操纵谷自由度进行新型量子器件的设计及其应用将成为谷电子学的核心研究内容之一。继微电子学及自旋电子学之后, 谷电子学必将成为凝聚态物理的新兴研究领域。

## 参考文献

- [1] Tikhonenko F V, Horsell D W, Gorbachev R V, Savchenko A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056802
- [2] Wu G Y, Lue N Y, Chen Y C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125422
- [3] Zhu Z, Collaudin A, Fauqué B, Kang W, Behnia K 2012 *Nat. Phys.* **8** 89
- [4] Gunlycke D, White C T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136806
- [5] Liu Y, Song J, Li Y, Liu Y, Sun Q F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195445
- [6] Guinea F, Katsnelson M I, Geim A K 2009 *Nat. Phys.* **6** 30
- [7] Jiang Y J, Low T, Chang K, Katsnelson M I, Guinea F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046601
- [8] Prada E, San-Jose P, Schomerus H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245414
- [9] Low T, Jiang Y J, Katsnelson M I, Guinea F 2012 *Nano Lett.* **12** 850
- [10] Wu Z, Zhai F, Peeters F M, Xu H Q, Chang K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 176802
- [11] Ezawa M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 195413
- [12] Xiao D, Liu G, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [13] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
- [14] Gong Z, Liu G B, Yu H, Xiao D, Cui X, Xu X, Yao W 2013 *Nat. Commun.* **4** 2053
- [15] Zhang L F, Niu Q 2014 *arXiv*:1502.02573
- [16] Loss D, DiVincenzo D P 1998 *Phys. Rev. A* **57** 120
- [17] Friesen M, Rugheimer P, Savage D E, Lagally M G, van der Weide D W, Joynt R, Eriksson M A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 121301
- [18] Ando T, Fowler A B, Stern F 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 437
- [19] McWhorter A L 1957 *Semiconductor Surface Physics* (Philadelphia: University of Pennsylvania Press) p55
- [20] Ramos L E, Teles L K, Scolfaro L M R, Castineira J L P, Rosa A L, Leite J R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165210
- [21] Dziekan T, Zahn P, Meded V, Mirbt S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195213
- [22] Yu D C, Zhang Y, Liu F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245204
- [23] Grossi G, Parravicini G P, Piermarocchi C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16393
- [24] Koiller B, Hu X D, Das Sarma S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027903
- [25] Gunawan O, Shkolnikov Y P, Vakili K, Gokmen T, de Poortere E P, Shayegan M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 186404
- [26] Fowler A B, Fang F F, Howard W E, Stiles P J 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 901
- [27] Khrapai V S, Shashkin A A, Dolgopolov V T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 113305
- [28] Shkolnikov Y P, de Poortere E P, Tutuc E, Shayegan M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 226805
- [29] Takashina K, Ono Y, Fujiwara A, Takahashi Y, Hayayama Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 236801
- [30] Nebel C E 2013 *Nat. Mater.* **12** 690
- [31] Löfås H, Grigoriev A, Isberg J, Ahuja R 2011 *AIP Adv.* **1** 032139
- [32] Isberg J, Gabrys M, Hammersberg J, Majdi S, Kováč K K, Twitchen D J 2013 *Nat. Mater.* **12** 760
- [33] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [34] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *PNAS* **102** 10451
- [35] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [36] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [37] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [38] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [39] Rycerz A, Tworzydlo J, Beenakker C W J 2007 *Nat. Phys.* **3** 172
- [40] Akhmerov A R, Bardarson J H, Rycerz A, Beenakker C W J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205416
- [41] Zhang Z Z, Chang K, Chan K S 2008 *App. Phys. Lett.* **93** 062106
- [42] Gunlycke D, Vasudevan S, White C T 2013 *Nano Lett.* **13** 259

- [43] Jiang L, Lü X, Zheng Y 2011 *Phys. Lett. A* **376** 136
- [44] Lü X L, Liu Z, Yao H B, Jiang L W, Gao W Z, Zheng Y Z 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045410
- [45] Lü X, Jiang L, Zheng Y 2013 *Phys. Lett. A* **377** 2687
- [46] Chen J H, Autes G, Alem N, Gargiulo F, Gautam A, Linck M, Kisielowski C, Yazyev O V, Louie S G, Zettl A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 121407
- [47] Martin I, Blanter Y M, Morpurgo A F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036804
- [48] Garcia-Pomar J L, Cortijo A, Nieto-Vesperinas M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 236801
- [49] Wang Z, Liu F 2010 *ACS Nano* **4** 2459
- [50] Pereira Jr J M, Peeters F M, Costa Filho R N, Farias G A J 2009 *Phys. Condens. Matter* **21** 045301
- [51] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Kelly P J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 073103
- [52] Shinde P P, Kumar V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125401
- [53] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, First P N, de Heer W A, Lee D H, Guinea F, Castro Neto A H, Lanza A 2007 *Nat. Mater.* **6** 770
- [54] Brar V W, Zhang Y, Yayon Y, Ohta T, McChesney J L, Bostwick A, Rotenberg E, Horn K, Crommie M F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122102
- [55] Naumov I I, Bratkovsky A M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 245444
- [56] Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045401
- [57] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [58] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2009 *ACS Nano* **3** 483
- [59] Choi S M, Jhi S H, Son Y W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081407
- [60] Zhai F, Zhao X, Chang K, Xu H Q 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115442
- [61] Zhai F, Chang K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155415
- [62] Zhai F, Ma Y, Chang K 2011 *New J. Phys.* **13** 083029
- [63] Song Y, Zhai F, Guo Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 183111
- [64] Jiang Y, Low T, Chang K, Katsnelson M I, Guinea F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046601
- [65] Brouwer PW 1998 *Phys. Rev. B* **58** 10135
- [66] Wang J, Chan K W, Lin Z 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 013105
- [67] Abergel D S L, Chakraborty T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062107
- [68] Golub L E, Tarasenko S A, Entin M V, Magarill L I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195408
- [69] Linnik T L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075406
- [70] Oka T, Aoki H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 081406
- [71] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [72] Xiao D, Chang M, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [73] Chang M, Niu Q 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7010
- [74] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
- [75] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z *Phys. Rev. B* **75** 041401
- [76] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [77] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [78] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [79] Ezawa M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155415
- [80] Pan H, Li Z, Liu C C, Zhu G, Qiao Z, Yao Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106802
- [81] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 *Science* **346** 448
- [82] Sui M, Chen G, Ma L, Shan W, Tian D, Watanabe K, Taniguchi T, Jin X, Yao W, Xiao D, Zhang Y 2014 *arXiv:* 1501.04685
- [83] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nano* **7** 699
- [84] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [85] Scholes G D, Rumbles G 2006 *Nat. Mater.* **5** 683
- [86] Law M, Goldberger J, Yang P D 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 83
- [87] Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 216805
- [88] Ye Z, Cao T, O'Brien K, Zhu H, Yin X, Wang Y, Louie S G, Zhang X 2014 *Nature* **513** 214
- [89] Shi H, Pan H, Zhang Y, Yakobson B I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155304
- [90] Ramasubramaniam A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115409
- [91] Shishkin M, Kresse G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035101
- [92] Shishkin M, Kresse G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 235102
- [93] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nano* **7** 490
- [94] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nano* **7** 494
- [95] Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenschlogl U 2011 *Phys. Rev. B* **84** 153402
- [96] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [97] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, Anderson Z, Kormányos A, Zólyomi V, Park J, Ralph D C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 037401
- [98] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
- [99] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoğlu A 2015 *Nat. Phys.* **11** 141
- [100] Urbaszek B, Marie X 2015 *Nat. Phys.* **11** 94
- [101] Yu H, Wu Y, Liu G, Xu X, Yao W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 156603
- [102] Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, Ye J T 2014 *Science* **344** 725
- [103] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Kitamura K, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Nano* **9** 268
- [104] Wu S, Ross J S, Liu G, Aivazian G, Jones A, Fei Z, Zhu W, Xiao D, Yao W, Cobden D, Xu X 2013 *Nat. Phys.* **9** 149

- [105] Jones A M, Yu H, Ross J S, Klement P, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2014 *Nat. Phys.* **10** 130
- [106] Koshino M, Ando T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195431
- [107] Koshino M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125427
- [108] Tahir M, Manchon A, Schwingenschlogl U 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125438
- [109] Dyrdal A, Barnas J 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 275302
- [110] Bergman D L, Oganesyan V 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 066601
- [111] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [112] Konabe S, Yamamoto T 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075430

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics****The valley degree of freedom of an electron<sup>\*</sup>**Sun Jia-Tao<sup>†</sup> Meng Sheng<sup>‡</sup>

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Collaborative Innovation Center for Quantum Matter, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 28 April 2015; revised manuscript received 29 May 2015)

**Abstract**

Under the periodic potential of solid, the movement of an electron obeys the Bloch theorem. In addition to the charge and real spin degree of freedom, Bloch electrons in solids are endowed with valley degree of freedom representing the local energy extrema of the Bloch energy bands. Here we will review the intriguing electronic properties of valley degree of freedom of solid materials ranging from conventional bulk semiconductors to two-dimensional atomic crystals such as graphene, silicene, and transition metal dichalcogenides. The attention is paid to how to break the valley degeneracy via different ways including strain, electric field, optic field, etc. Conventional semiconductors usually have multiple valley degeneracy, which have to be lifted by quantum confinement or magnetic field. This can alleviate the valley degeneracy problem, but lead to simultaneously more complex many-body problems due to the remnant valley interaction in the bulk semiconductor. Two-dimensional materials provide a viable way to cope with the valley degeneracy problem. The inequivalent valley points in it are in analogy with real spin as long as the inversion symmetry is broken. In the presence of electric field, the nonvanishing Berry curvature drives the anomalous transverse velocity, leading to valley Hall effect. The valley degree of freedom can be coupled with other degree of freedom, such as real spin, layer, etc, resulting in rich physics uncovered to date. The effective utilization of valley degree of freedom as information carrier can make novel optoelectronic devices, and cultivate next generation electronics—valleytronics.

**Keywords:** valley degree of freedom, two-dimensional atomic crystal, valleytronics, valley Hall effect**PACS:** 73.63.-b, 73.43.-f, 73.90.+f**DOI:** 10.7498/aps.64.187301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61306114, 11222431), and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CBA01600, 2012CB921403), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07030100).

† Corresponding author. E-mail: jtsun@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法

虞明 吴式玉

Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method

Yu Ming Wu Shi-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

剪切形变对硼氮掺杂碳纳米管超晶格电子结构和光学性能的影响

Influences of shear deformation on electronic structure and optical properties of B N doped carbon nanotube superlattices

物理学报.2015, 64(14): 147304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147304>

$\alpha$ -碳锗炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of  $\alpha$ -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La Ce Nd掺杂对单层 MoS<sub>2</sub> 电子结构的影响

Effects of La Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

六角氮化硼片能带结构的应变调控

Modulation of the band structure of layered BN film with stain

物理学报.2013, 62(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017302>

专题: 计算物理的近期发展和应用

# 一种适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的半经验哈密顿方法<sup>\*</sup>

虞明<sup>†</sup> 吴式玉

(美国肯塔基州路易斯维尔大学物理系, Louisville, Kentucky 40292)

(2015年3月23日收到; 2015年5月20日收到修改稿)

本文综述介绍了近来发展的一种具有可靠性、普适性和预测性的半经验哈密顿方法。该哈密顿在原子轨道的线性组合(LCAO)框架下同时引入了电荷自治及环境因素(SCED), 称之为SCED-LCAO哈密顿。由于SECD-LCAO哈密顿囊括了电荷自治重组、电子屏蔽效应以及多体环境的影响, 使得该方法可以更加准确地描述在复杂结构重组中化学键的成键与断键过程。其动力学计算可用于模拟大尺度复杂纳米体系的结构特性、电子性能以及复杂结构的重组过程。我们已经用此方法成功地解释了不同种类碳团簇纳米结构的相对稳定性和bucky-diamond结构碳团簇的热力学相变, 揭示了碳管生长的初始机理, 系统地研究了碳化硅纳米线的构型与能量之间的关系及其电子性能, 发现了碳化硅笼状结构的特征, 尤其是碳化硅笼状结构的动力学自动组装功能, 并预示了bucky-diamond结构的碳化硅团簇存在的可能性。最近, 该方法引入了与环境关联的轨道占据因素, 并成功地运用到研究具有三价电子特性的多构硼元素体系中, 准确地描述了硼元素的复杂化学成键特性、同类异性结构以及不同种类硼团簇纳米结构的相对稳定性。

**关键词:** 半经验哈密顿方法, 电荷自治及重组, 多体环境影响, 大尺度复杂纳米材料

**PACS:** 73.22.-f, 71.15.-m, 61.46.-w, 81.07.-b

**DOI:** [10.7498/aps.64.187302](https://doi.org/10.7498/aps.64.187302)

## 1 引言

材料的模拟计算不仅能为材料的生长及其各种性能的测试提供详细准确的信息, 同时具有预测和挖掘新型材料、特别是功能材料的能力。随着当今新型纳米材料及功能材料的迅速发展, 运用模拟计算来设计新型材料的结构, 并研究这些材料的各种性能, 已成为发展新型纳米材料、特别是发展功能材料不可缺少的手段之一。当材料体系缩小到纳米级别时, 量子效应在决定材料的结构特性、物理性能、电学性能、机械性能及化学性能方面十分重要。因此, 在材料模拟中需用以量子力学为基础的动力学计算方法来了解和描述材料的原子结构及

其复杂的物理化学行为和特性。以量子力学为基础的动力学计算方法是将电子与电子、电子与原子的多体相互作用在量子力学理论框架内进行综合处理。这种处理或同时处理电子和离子的动力学(如Car-Parrinello方法)或分别处理电子和离子动力学(如Born-Oppenheimer近似)。在这两种方法中, 电子的动力学部分均在量子力学框架内处理。以量子力学为基础的材料模拟的动力学计算方法可根据对电子结构的处理程度不同又分为第一原理计算方法<sup>[1-18]</sup>和半经验方法<sup>[19-35]</sup>。每种方法都有其自身的优缺点, 如前者具有可靠性和预测性, 但在所研究的体系及模拟时间上有很大的局限性。而后者在研究大尺度复杂纳米体系及皮秒甚至纳秒级别的动力学模拟计算上具有很大优势, 但

\* 美国国家自然科学基金(批准号: NSF-DMR-0112824)、美国能源部研究基金(批准号: DE-FG02-00ER45832)、美国陆军(SMD)研究基金(批准号: W9113M-04-C-0024)和美国肯塔基州科学及工程基金(批准号: KSEF-753-RED-007)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [m0yu0001@louisville.edu](mailto:m0yu0001@louisville.edu)

其可靠性及预测性则取决于半经验方法的近似程度及采用的参数优化的方法.

在第一原理计算方法中, 依据对电子相关作用处理的不同, 可分为从头计算 (*ab initio*)<sup>[1–12]</sup> 及密度泛函计算<sup>[13–18]</sup>. 从头计算的方法主要是对波函数做各级处理, 这些方法包括哈里特-福克(HF)、后哈里特-福克(Post-HF, 例如 Moller-Plesset 微扰理论(MPn))<sup>[4,5]</sup>, 及耦合簇理论(coupled cluster theory, 例如 CCSD, CCSD(T)) 等<sup>[4,6–10]</sup>. 这些方法主要用在量子化学中, 可以准确地研究原子、分子的基态、激发态, 各种分子的化学反应的途径等. 由于从头计算方法所需的计算量很大, 尤其在包括了分子动力学计算后, 其计算成本增加的速度会远大于系统尺寸(如体系原子总数量  $N$ ) 的立方增加的速度, 因此只适用于较小的体系(比如  $N < 100$ ). 而在以 Kohn-Sham 密度泛函理论(DFT)为基础的第一原理计算中<sup>[13–18]</sup>, 体系的总能量、电子相关及电子交换能等均为单电子态密度的函数. 其计算成本的增加基本与系统尺寸(原子数量  $N$ ) 的立方成正比. 在采用并行计算的情况下, 可模拟的体系可达到  $N \approx 500$  的范围. 这些方法已广泛地应用在材料物理及生物物理中. 近些年来发展的线性标度(linear scaling algorithms)方法<sup>[36–48]</sup>使得以密度泛函为基础的第一原理计算成本的增加基本与系统尺寸的原子总数量  $N$  成线性关系, 因此可处理  $N \approx 1000$  体系的分子动力学计算. 而我们研究的纳米新材料、功能材料一般具有较大的体系(如  $N > 1000$  或  $N > 10000$ ). 如此大尺度体系的模拟计算往往超出了第一原理动力学计算的能力范围. 这时, 采用半经验方法及紧束缚(TB)方法进行处理可以大大减化在矩阵元积分上的运算, 从而大大地加快运算速度, 使得模拟及研究大尺度复杂体系成为可能.

传统的半经验及紧束缚方法在减化矩阵元积分上大都采用二体中心积分的参数函数, 并把三体中心和多体中心积分忽略掉或仅做平均场处理<sup>[19–25,29]</sup>. 因此这些方法缺乏准确处理电荷自治及环境因素影响的能力, 比如无法准确地描述在化学反应中断键和成键的过程或在结构弛豫中表面重组的过程. 近些年来, 有些半经验及紧束缚方法在加入电荷自治, 或加入环境因素影响方面进行了改进<sup>[26–28,30–33]</sup>, 比如目前较为普遍使用的密度泛函紧束缚(DFTB)<sup>[26–28]</sup> 方法. 该方法是从原子轨

道波函数出发, 加入电荷自治因素, 不过在处理哈密顿矩阵元中基本采用双中心积分近似. 由于在该方法中环境因素是通过电荷自治因素间接引入的, 当体系电荷分布是中性时, 即无电荷转移时, 其对环境因素的描述也随之消失, 所以在准确描述单元素晶体的不同晶体结构时出现困难. 另外哈密顿的参数通用性也是一个非常重要的因素, 这往往也是大多数半经验及 TB 方法的瓶颈.

我们在分析了第一原理以及 TB 方法的优势和局限性后, 为满足模拟大尺度复杂纳米体系的需求, 发展了一种具有同时描述电荷自治及多体环境因素的半经验哈密顿方法, 并称之为 SCED-LCAO 哈密顿方法<sup>[34,35]</sup>. 为了克服半经验和 TB 方法的缺陷, 我们在这个新发展的半经验哈密顿中同时把电荷自治与由多体相互作用引起的周围环境的因素囊括在求解定态薛定谔方程的哈密顿中, 从而可以准确地描述在复杂结构重组中的化学成键与断键过程以及在分子动力学中周围环境引起的结构相变, 解决了原有半经验方法的不足. 因此, 该方法可用于模拟并计算纳米尺寸级别的复杂体系的结构特性、物理特性、电子特性及动力学过程.

我们已经采用 SCED-LCAO 方法成功地解释了各种碳纳米团簇结构的相对稳定性及 bucky-diamond 结构碳团簇的热力学相变<sup>[35,49]</sup>, 探讨了碳纳米管生长的初始机理<sup>[35,50]</sup>, 系统地研究了碳化硅纳米线的型构与能量之间的关系及其电子性能<sup>[35,51]</sup>, 发现了碳化硅笼状结构的自组装特征<sup>[52]</sup>, 尤其是碳化硅笼状结构的动力学自动愈合功能. 同时, 我们发现了 bucky-diamond 结构的碳化硅团簇并预示了其存在的可能性<sup>[53]</sup>. 最近, 我们进一步发展了该方法, 并在原有的哈密顿中加入了与环境关联的轨道激发能. 这种新方法已运用到研究具有三价电子特性的多构硼元素体系中, 成功地描述了硼元素的复杂化学成键特性, 同类异性结构的硼团簇的相对稳定性, 硼的不同二维单原子层结构和三维  $\alpha$ -boron 体结构的特性, 并系统地研究了大尺度硼团簇的稳定性结构<sup>[54]</sup>.

本综述可分为以下三大部分: SCED-LCAO 哈密顿方法的阐述, SCED-LCAO 哈密顿方法的应用, 以及 SCED-LCAO 哈密顿方法的发展. 在介绍 SCED-LCAO 哈密顿方法中, 我们将详细叙述建立 SCED-LCAO 哈密顿的基本宗旨, 如何处理电荷自治与多体相互作用引起的周围环境因素, 以及该

哈密顿的可靠性、普适性和预测性的研究。在介绍SCED-LCAO哈密顿方法的应用中,我们选取了一些具有代表性的体系,着重讨论SCED-LCAO哈密顿方法在研究及模拟计算纳米尺度复杂体系的结构特性、电子性能以及分子动力学过程方面的能力。在讨论SCED-LCAO哈密顿的发展方面,我们介绍了新近扩展的SCED-LCAO哈密顿,引进了与环境关联的轨道激发能,从而使SCED-LCAO哈密顿不仅能描述具有较强的局域性的体系而且可描述具有复杂成键特性的非局域性的复杂体系。通过研究具有三价电子特性的多构硼元素体系,展示了这一新方法在准确描述硼元素的复杂化学成键特性方面的能力。最后总结并讨论有关SCED-LCAO哈密顿方法的展望。

## 2 SCED-LCAO 哈密顿方法

### 2.1 SCED-LCAO 哈密顿的建立

SCED-LCAO哈密顿是在原子轨道线性组合框架下基于单电子近似而发展起来的。众所周知,对于一个复杂的多体体系,其哈密顿包括了电子的总动能((1)式中第一项)、离子的总动能((1)式中第二项)、电子-离子相互作用能((1)式中第三项)、电子-电子相互作用能((1)式中第四项)及离子-离子相互作用能((1)式中第五项)(在此,我们暂不考虑电子自旋):

$$\hat{H} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_l^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_{l,i} v(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_i) + \sum_{l,l'} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{ll'}} + \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R_{ij}}, \quad (1)$$

其中,  $m_l$  和  $M_i$  分别为电子和质子的质量,  $\hbar$  和  $\nabla^2$  分别为普朗克常数和拉普拉斯算符,  $e$  和  $\varepsilon_0$  分别为电子电荷及真空介电常数,  $r_{ll'} = |\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l|$ ,  $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ .  $v(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_i)$  是在  $\mathbf{r}_l$  处的电子与在  $\mathbf{R}_i$  处的离子之间相互作用的势能,  $Z_i$  为在  $\mathbf{R}_i$  处的原子的总电子数。在单电子近似和波恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)<sup>[55]</sup>近似下,多体体系中质量为  $m$  的单电子的定态薛定谔方程可表示为

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right) \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (2)$$

其中第一项为单电子的动能;第二项  $v_{\text{eff}}$  为单电子的有效势能,用来描述该电子与其他电子及离子的相互作用;  $\psi_\lambda(\mathbf{r})$  为单电子本征函数,  $\varepsilon_\lambda$  为其本征能量。在原子轨道线性组合的框架下,单电子本征函数可以表示为原子轨道的线性组合:

$$\psi_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}^\lambda \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3)$$

其中,  $c_{i\alpha}^\lambda$  是线性组合系数,  $\phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  为电子在  $\mathbf{R}_i$  处原子的第  $\alpha$  轨道波函数。将(3)式代入(2)式后,我们可得到矩阵表象的推广本征方程

$$\mathbf{H} c_\lambda = \varepsilon_\lambda \mathbf{S} c_\lambda, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{H}$  为哈密顿在LCAO框架下的矩阵,其矩阵元为

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right) | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (5)$$

而(4)式中的  $\mathbf{S}$  则为在LCAO框架下的交叠积分矩阵,其矩阵元为

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (6)$$

通常  $H_{i\alpha,j\beta}$ ((5)式)及  $S_{i\alpha,j\beta}$ ((6)式)需要通过具体积分得到。对于一个大尺度复杂体系,例如一个1000个原子的体系,即使只考虑s和p价轨道的矩阵元积分,仍需要计算  $4000 \times 4000 = 16 \times 10^6$  个  $H_{i\alpha,j\beta}$  与  $S_{i\alpha,j\beta}$  矩阵元,这种计算量是十分庞大的,特别是当把自洽的过程加进去后,计算就更加复杂。除此之外,在  $H_{i\alpha,j\beta}$  的计算中,处理  $v_{\text{eff}}$  也是一个极为复杂和困难的任务。特别是在计算电子相关能方面更为棘手。在第一原理方法中即便使用计算较为方便的DFT方法处理  $v_{\text{eff}}$ ,要模拟1000个原子级别的分子动力学过程也有很大的挑战性和局限性。即使在当今的超级计算机条件下,模拟由1000个原子组成的体系的分子动力学过程,也将是非常耗时并且占据大量存储空间。所以我们采用半经验的方法来处理  $H_{i\alpha,j\beta}$  及  $S_{i\alpha,j\beta}$ 。

在半经验方法中,由于采用了一组相应的参数函数来取代  $H_{i\alpha,j\beta}$  及  $S_{i\alpha,j\beta}$  的积分矩阵元,大大缩小了计算  $H_{i\alpha,j\beta}$  及  $S_{i\alpha,j\beta}$  矩阵元的积分过程。而对于半经验方法而言,最关键及最具有挑战性的问题是如何采取参数函数才能较准确地描述  $H_{i\alpha,j\beta}$  本身的物理性质。普通的半经验方法是把复杂的  $H_{i\alpha,j\beta}$  多中心积分简单地近似为双中心积分,或用

简便的函数取代, 从而忽略  $H_{i\alpha,j\beta}$  中的某些物理性质. 参数函数中参数的确定也具有一定的局限性(比如只考虑体系的某几个特定结构), 从而缺乏普适性, 即无法用一组参数去准确描述体系在不同条件及结构下的各种特征. 比如, 只包含双中心积分的TB方法<sup>[23–25]</sup>, 其优化的参数可较好地描述硅晶体的四面体金刚石结构, 但无法准确描述在高压下硅晶体的体心或面心立方结构(详细讨论见文献[34]图1).

下面介绍SCED-LCAO哈密顿( $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ ), 以及建立使  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  具有良好普适性和可靠性的参数函数的方法. 首先, 将(5)式中  $v_{\text{eff}}$  分解为  $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$  和  $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$  两部分, 其中,  $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$  主要描述电子在某原子处与该原子中其他电子及该原子离子的相互作用势能,  $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$  则是描述该电子与周围其他位置上原子的电子及离子的相互作用势能. 于是哈密顿矩阵元((5)式)可表为

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\text{intra}} + v_{\text{eff}}^{\text{inter}} | \phi_{j\beta}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (7)$$

首先考虑对角矩阵元(即  $H_{i\alpha,i\alpha}$ )的参数函数化处理.

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,i\alpha} &= \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\text{intra}} + v_{\text{eff}}^{\text{inter}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle \\ &= \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}} + v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}} | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

这里对  $v_{\text{eff}}^{\text{intra}}$  和  $v_{\text{eff}}^{\text{inter}}$  做了进一步处理:

$$v_{\text{eff}}^{\text{intra}} = v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}}, \quad (9)$$

$$v_{\text{eff}}^{\text{inter}} = v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}} + v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}}, \quad (10)$$

其中,  $v_{\text{ele-ele}}^{\text{intra}}$  是在原子内部电子-电子的相互作用能,  $v_{\text{ele-ion}}^{\text{intra}}$  是在原子内部电子离子的相互作用能. 类似地,  $v_{\text{ele-ele}}^{\text{inter}}$  是电子与其他原子中电子的相互作用能,  $v_{\text{ele-ion}}^{\text{inter}}$  是电子与其他原子中离子的相互作用能. 对于(8)式中的几项矩阵元积分, 我们做了半经验方法的近似处理, 即采用相应的参数函数  $\varepsilon_{i\alpha}^0$ ,  $u_{i\alpha}^{\text{intra}}$ ,  $u_{i\alpha}^{\text{inter}}$ ,  $v_{i\alpha}^{\text{inter}}$  取而代之, 从而得到了半经验SCED-LCAO哈密顿的对角矩阵元  $H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$ :

$$H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$$

$$= (\varepsilon_{i\alpha}^0 + u_{i\alpha}^{\text{intra}} + u_{i\alpha}^{\text{inter}} + v_{i\alpha}^{\text{inter}}) \times \langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle, \quad (11)$$

其中, 第一项  $\varepsilon_{i\alpha}^0$  为电子在第  $i$  处原子  $\alpha$  轨道上的动能和与该原子的离子核相互作用能的总和, 可由该原子在  $\alpha$  轨道上的孤立原子能量  $\varepsilon_{i\alpha}^{\text{atom}}$  以及该原子内  $Z_i$  个电子之间相互作用能  $Z_i U_i$  决定(仅考虑价电子):

$$\varepsilon_{i\alpha}^0 = \varepsilon_{i\alpha}^{\text{atom}} - Z_i U_i, \quad (12)$$

该公式中,  $U_i$  是类似于哈伯德(Hubbard)项的电子相互作用能, 将作为优化参数处理. 类似地, 电子与体系中第  $i$  处原子的  $N_i$  个电子之间相互作用能  $u_{i\alpha}^{\text{intra}}$  则由  $N_i U_i$  决定:

$$u_{i\alpha}^{\text{intra}} = N_i U_i. \quad (13)$$

在处理电子与周围其他位置上原子的电子和离子核相互作用时, 我们引入了单电荷有效电子-电子相互作用能  $V_N(R_{ik})$  及单电荷有效电子-离子相互作用能  $V_Z(R_{ik})$ . 于是电子与周围第  $k$  位置上原子的  $N_k$  个电子的相互作用能  $u_{i\alpha}^{\text{inter}}$  及电子与周围第  $k$  位置上原子的离子的相互作用能  $v_{i\alpha}^{\text{inter}}$  可从下面公式中得到:

$$u_{i\alpha}^{\text{inter}} = \sum_{k \neq i} N_k V_N(R_{ik}), \quad (14)$$

$$v_{i\alpha}^{\text{inter}} = - \sum_{k \neq i} Z_k V_Z(R_{ik}). \quad (15)$$

值得注意的是, 原子轨道的归一性给出  $\langle \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_{i\alpha}^{\text{AO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rangle = 1$ .

我们采用同样的方法对SCED-LCAO哈密顿非对角矩阵元( $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ )进行了处理:

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} &= \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon'_{i\alpha} K(R_{ij}) + (N_i - Z_i) U_i \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik})) \right\} S_{i\alpha,j\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon'_{j\beta} K(R_{ij}) + (N_j - Z_j) U_j \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k \neq j} (N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V_Z(R_{jk})) \right\} S_{i\alpha,j\beta}. \end{aligned} \quad (16)$$

值得说明的是, 与处理对角矩阵元  $H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}}$  一样, 非对角矩阵元  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  的每一项也都具有明确的物理含义. 第一及第四项

$(\varepsilon'_{i\alpha} + \varepsilon'_{j\beta}) K(R_{ij}) S_{i\alpha,j\beta}$  是代表双中心积分近似下的 extend Hückle 能量, 描述的是电子在第  $i$  和第  $j$  位置之间的双中心的跳跃特征, 其中  $K(R_{ij})$  称为标度函数 (scaling function),  $\varepsilon'_{i\alpha}(\varepsilon'_{j\beta})$  近似代表了当周围存在其他原子时, 电子在第  $i(j)$  处原子的第  $\alpha(\beta)$  轨道上的能量; 第二及第五项  $[(N_i - Z_i) U_i + (N_j - Z_j) U_j] S_{i\alpha,j\beta}$  是电子在第  $i$  及  $j$  位置上同该处原子内的电子的相互作用能, 由于  $N_i$  和  $N_j$  是代表聚集在第  $i$  及  $j$  处原子的价电子数, 且它是与周围环境直接相关的, 只有通过电荷自治方法从本征方程中得到, 所以  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  自动包含了电荷自治特征; (16) 式中的第三及第六项

$$\left[ \sum_{k \neq i} \left( N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik}) \right) + \sum_{k \neq j} \left( N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V_Z(R_{jk}) \right) \right] S_{i\alpha,j\beta}$$

包括了电子与周围原子中的电子及离子的相互作用能, 因为所有的求和项是对  $k \neq i(k \neq j)$  的求和, 所以这一项直接包含了三中心积分, 同时由于  $N_k$  必须通过自治得到, 所以该项隐含了四中心以上多体相互作用的积分, 从而包括周围环境及电荷屏蔽因素. 因此  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  的第二、三、五、六项同时包含了电荷自治及多体相互作用, 而且每项参数函数都具有明确的物理意义, 所以具有准确描述复杂体系的电荷转移, 重组, 化学断键、成键, 结构变化 (如表面、缺陷、原子序列、对称性) 的能力.

我们在处理参数化函数中采取了如下形式.

1) 标度函数  $K(R_{ij})$  具有  $e$  指数形式的函数形式, 其中  $\alpha_K$  是指数参数:

$$K(R_{ij}) = e^{\alpha_K R_{ij}}. \quad (17)$$

2) 交叠积分  $S_{ij\tau}(R_{ij})$  具有类似双曲线型 (hyperbolic) 的函数形式:

$$S_{ij\tau}(R_{ij}) = (A_\tau + B_\tau R_{ij}) \frac{1 + e^{-\alpha_\tau d_\tau}}{1 + e^{-\alpha_\tau(d_\tau - R_{ij})}}, \quad (18)$$

其中  $\tau$  为分子轨道标记. 在考虑 s 及 p 价电子轨道框架下,  $\tau$  分别为  $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$ ,  $pp\sigma$  和  $pp\pi$  四种分子轨道. 基于原子轨道的归一性要求, 第一项参数  $A_\tau$  为:  $A_{ss\sigma} = A_{pp\sigma} = A_{pp\pi} = 1$ ;  $A_{sp\sigma} = 0$ . 可以明显地看出, 当  $R_{ij}$  增加时,  $S_{ij\tau}$  随  $e$  指数形式衰减, 并在  $R_{ij} \rightarrow \infty$  时  $S_{ij\tau}$  趋近为零.  $S_{ij\tau}$  的衰减的速度

主要由参数  $\alpha_\tau$  决定, 而参数  $B_\tau$  及  $d_\tau$  决定  $S_{ij\tau}$  在键长附近的特征.

3) 电子云与周围离子相互作用势能  $V_Z(R_{ij})$  具有类氢分子离子的函数形式:

$$V_Z(R_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R_{ij}} \left\{ 1 - (1 + B_Z R_{ij}) e^{-\alpha_Z R_{ij}} \right\}, \quad (19)$$

其中  $B_Z$  及  $\alpha_Z$  是参数, 当  $R_{ij} \rightarrow \infty$  时,  $V_Z(R_{ij})$  趋近于库仑势

$$V_C(R_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R_{ij}}.$$

4) 由于处理电子云-电子云间的相互作用是一个棘手的项目, 我们在 SCED-LCAO 哈密顿中采用了如下的处理方式:

$$V_N(R_{ij}) = \Delta V(R_{ij}) + V_Z(R_{ij}). \quad (20)$$

主要是因为当  $R_{ij} \rightarrow \infty$  时, 两电子云之间的相互作用可近似为两个单位点电荷之间的库仑相互作用, 故与  $V_Z(R_{ij})$  有相似的函数形式. 但当两单位电荷靠近时, 点电荷须用电子云代替, 故与  $V_Z(R_{ij})$  的函数形式不同. 而其间的区别由一个局部函数  $\Delta V(R_{ij})$  近似. 我们同样采用了类似双曲线型的函数形式来处理  $\Delta V(R_{ij})$ :

$$\Delta V(R_{ij}) = (A_N + B_N R_{ij}) \frac{1 + e^{-\alpha_N d_N}}{1 + e^{-\alpha_N(d_N - R_{ij})}}, \quad (21)$$

其中  $A_N$ ,  $B_N$ ,  $\alpha_N$ ,  $d_N$  是相应的参数. 因为  $V_N(R_{ij} = 0) = U_i$ , 由 (19) 和 (20) 式可知  $\Delta V(R_{ij})$  中的参数  $A_N$  有如下约束:

$$A_N = U_i - (\alpha_Z - B_Z) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.$$

在  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  中, 我们采用  $\varepsilon'_{i\alpha}$  为可调节参数, 因此包括所有参数函数在内, 共有 20 个参数需要通过参数优化程序来确定.

通过由  $H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$  及  $S_{i\alpha,j\beta}$  建造的哈密顿及交叠积分矩阵, 便可求解推广本征方程 ((4) 式), 从而得到 SCED-LCAO 电子能带结构包括本征值  $\varepsilon_\lambda$  及本征函数系数  $\{c_\lambda^{i\alpha}\}$ . 通过这些本征函数系数  $\{c_\lambda^{i\alpha}\}$  我们就可以确定在每个空间位置  $i$  上的电子总数  $N_i$ :

$$N_i = \sum_{\lambda}^{\text{occ}} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} (c_\lambda^{i\alpha})^* c_\lambda^{j\beta} n_\lambda S_{i\alpha,j\beta}(R_{ij}), \quad (22)$$

其中  $n_\lambda$  是电子占据数并由 Fermi-Dirac 分布函数决定:  $n_\lambda = 2f_\lambda$ ,  $f_\lambda = 1/[1 + e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \varepsilon_F)}]$ , 这里的

系数2是考虑到自旋向上及向下占据情况。当电荷自洽计算达到收敛后，便可计算体系的总能量：

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} = & \sum_{\lambda}^{ooc} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_i (Z_i^2 - N_i^2) U_i \\ & - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} N_i N_j V_N(R_{ij}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} Z_i Z_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R_{ij}}. \end{aligned} \quad (23)$$

(23)式中第一项是能带结构能，第二、三项是由于在 $H_{i\alpha j\beta}^{\text{SCED-LCAO}}$ 中重叠计算而产生的能带结构能的修正项，第四项则是离子间相互作用的排斥能。通过对总能量的梯度计算，便可以求出在空间第k位置上原子所受的力的解析函数形式：

$$\begin{aligned} F_k^l = & - \sum_{\lambda}^{occ} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} (c_{\lambda}^{i\alpha})^* c_{\lambda}^{j\beta} \left[ \frac{\partial H_{i\alpha j\beta}}{\partial x_k^l} - \varepsilon_{\lambda} \frac{\partial S_{i\alpha j\beta}}{\partial x_k^l} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial (N_i N_j V_N(R_{ij}))}{\partial x_k^l} \\ & - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\partial (1/R_{ij})}{\partial x_k^l}, \end{aligned} \quad (24)$$

其中， $x_k^l$ 为第k位置上原子坐标沿l方向的分量， $l = x, y, z$ 。值得提出的是，由于SCED-LCAO方法得到的力的公式是解析形式的，所以在计算的

准确性及速度上都优于相应的数值计算，这也是SCED-LCAO方法的优势之一，这种优势在做分子动力学计算过程中表现得更加明显。

为了确保SCED-LCAO哈密顿的参数能够准确地描述体系在不同条件及结构下的化学和物理特征，在优化SCED-LCAO哈密顿的参数过程中，我们发展了基于整体最小平方根方法的一种坚固的优化程序。这一方法已在文献[34]的附录A中做了详细描述。每个元素的SCED-LCAO哈密顿的参数都将在精心建立优化参数所需的数据库基础上，通过运用该程序优化得到。该数据库必须包括能代表该元素在组成各种形态结构时所特有的物理及化学特性，尤其是SCED-LCAO哈密顿的普适性完全取决于优化参考数据库中各种数据的特性。因此，为确保SCED-LCAO哈密顿的通用性，我们在优化参考数据库中不仅包括了不同特性的团簇结构，并且包括了具有扩展态的各种周期性结构。

最后，将得到的SCED-LCAO哈密顿优化参数再用来进行鲁棒(robust)性测验。主要是对具有复杂性及挑战性的体系进行分子动力学计算，并将得到的稳态结构特性与第一原理计算或实验结果进行比较，最终确定一组最优化的SCED-LCAO哈密顿参数。表1列出的参数就是通过优化及鲁棒性验证后得到的碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)元素的SCED-LCAO哈密顿参数。

表1 碳、硅、锗元素的SCED-LCAO哈密顿的优化参数(parameters) (参见文献[34, 35, 49])  
Table 1. Optimized parameters of SCED-LCAO Hamiltonian for C, Si, and Ge elements (see Ref. [34, 35, 49]).

Parameter	C	Si	Ge	Parameter	C	Si	Ge
$\varepsilon_s/\text{eV}$	-17.360	-13.550	-14.000	$\alpha_{ss\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	2.153	3.036	2.956
$\varepsilon_p/\text{eV}$	-8.329	-6.520	-6.850	$d_{ss\sigma}/\text{\AA}$	0.629	1.322	1.242
$\varepsilon'_s/\text{eV}$	-35.712	-13.428	-13.345	$B_{sp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	-0.777	-0.746	-2.149
$\varepsilon'_p/\text{eV}$	-22.153	-7.908	-7.505	$\alpha_{sp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	2.013	2.176	2.317
$\alpha_K/\text{\AA}^{-1}$	-0.0329	0.247	0.257	$d_{sp\sigma}/\text{\AA}$	0.782	1.349	1.008
$U/\text{eV}$	14.896	8.046	8.552	$B_{pp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	-1.895	-0.796	-1.580
$B_Z/\text{\AA}^{-1}$	1.475	1.543	1.351	$\alpha_{pp\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	1.881	2.349	1.878
$A_N/\text{eV}$	-2.539	-1.257	-1.406	$d_{pp\sigma}/\text{\AA}$	0.377	2.026	1.248
$B_N/\text{\AA}^{-1}$	-1.798	0.158	0.254	$B_{pp\pi}/\text{\AA}^{-1}$	0.236	-0.307	-0.157
$\alpha_N/\text{\AA}^{-1}$	3.115	2.739	2.176	$\alpha_{pp\pi}/\text{\AA}^{-1}$	2.255	3.736	3.051
$d_N/\text{\AA}$	0.800	1.906	1.919	$d_{pp\pi}/\text{\AA}$	0.547	2.282	2.015
$B_{ss\sigma}/\text{\AA}^{-1}$	0.228	0.879	1.352	$R_{\text{cut}}/\text{\AA}$	4.0	6.5	6.5

## 2.2 SCED-LCAO 哈密顿的普适性、可靠性及鲁棒性

### 2.2.1 SCED-LCAO 哈密顿的普适性

为确保SCED-LCAO哈密顿具有广泛的适用性,使其既可描述体系各种不同形态的团簇结构又能描述体系的各种周期性结构,我们在优化参数的过程中,选择了由第一原理计算结果组成的参考数据库。之所以采用第一原理计算结果,主要是由于已有的实验数据不完整所致。在由第一原理计算结果组成的参考数据库中,对于团簇结构不仅考虑了最稳态团簇结构参考数据,而且加入了一些亚稳态团簇结构参考数据以确保SCED-LCAO哈密顿的参数可包含亚稳态结构特性。因为这些亚稳态结构的特性是在分子动力学过程中尤其是团簇重构过程中的重要因素。而对于周期性结构也尽可能加入

不同相结构的结构优化的参考数据,以确保SCED-LCAO哈密顿能准确地描述不同周期性结构的特性,同时也包括了对各周期性相结构之间的相对稳定性的准确描述。表2.1—表2.3列出了C, Si, Ge团簇的各种化学键和结合能。其中包含了许多亚稳态团簇,例如具有 $C_{2v}$ 对称性的 $C_3$ 团簇、具有 $D_{ih}$ 对称性的 $C_4$ 团簇、具有 $D_{2d}$ 对称性的 $C_4$ 团簇等。表2.1—表2.3中第3及第7列给出了由优化的SCED-LCAO哈密顿参数计算出的C, Si, Ge团簇的各种化学键和结合能的结果,而第4及第8列给出了相应的第一原理计算的结果。这些第一原理计算结果是采用了Gaussian软件包中DFT(MPW1 PM91/CC-PVTZ)方法得到的<sup>[56]</sup>。从这些表中可以看出,由SCED-LCAO哈密顿计算的结果与由第一原理计算的结果十分符合,显示了SCED-LCAO哈密顿可准确描述各种形态结构的能力。

表2.1 由SCED-LCAO方法<sup>[34,35]</sup>(第3及第7列)和 $ab\ initio$ 方法<sup>[56]</sup>(第4及第8列)计算的具有各种对称性(symmetry)的碳团簇( $C_N$ ,  $N \leq 6$ )的化学键和结合能(参见文献[49]的表2)

Table 2.1. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for  $C_N$  clusters ( $N \leq 6$ ) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method<sup>[34,35]</sup> and  $ab\ initio$  calculations<sup>[56]</sup> (see Table 2 of Ref. [49]).

$C_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	$ab\ initio$ values	$C_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	$ab\ initio$ values
$C_2$	$D_{ih}$	1.293 Å -5.228 eV	1.244 Å -4.527 eV	$C_5$	$D_{3h}$	1.487 Å 2.113 Å -6.917 eV	1.488 Å 2.013 Å -6.578 eV
$C_3$	$D_{ih}$	1.329 Å -6.588 eV	1.287 Å -6.586 eV	$C_5$	$C_{4v}$	1.495 Å 1.607 Å -6.547 eV	1.443 Å 1.668 Å -6.242 eV
$C_3$	$C_{2v}$	1.326 Å 1.515 Å -5.988 eV	1.256 Å 1.459 Å -6.225 eV	$C_5$	$T_d$	1.409 Å 2.301 Å -5.521 eV	1.417 Å 2.314 Å -5.100 eV
$C_4$	$D_{2h}$	1.488 Å -6.698 eV	1.439 Å -6.746 eV	$C_6$	$D_{3h}$	1.909 Å 2.090 Å -6.995 eV	1.823 Å 1.864 Å -7.443 eV
$C_4$	$D_{ih}$	1.324 Å 1.361 Å -6.520 eV	1.288 Å 1.306 Å -6.620 eV	$C_6$	$D_{6h}$	1.349 Å -6.985 eV	1.298 Å -7.297 eV
$C_4$	$D_{2d}$	1.382 Å 1.554 Å -5.631 eV	1.316 Å 1.555 Å -5.566 eV	$C_6$	$D_{ih}$	1.332 Å 1.329 Å 1.355 Å -7.054 eV	1.270 Å 1.285 Å 1.294 Å -7.291 eV
$C_4$	$T_d$	1.577 Å -5.510 eV	1.621 Å -4.830 eV	$C_6$	$D_{4h}$	1.519 Å 1.824 Å -6.909 eV	1.536 Å 1.790 Å -6.467 eV
$C_5$	$D_{ih}$	1.325 Å 1.341 Å -7.124 eV	1.277 Å 1.282 Å -7.319 eV	$C_6$	$D_{5v}$	1.406 Å 1.689 Å -6.158 eV	1.354 Å 1.698 Å -6.254 eV

表2.2 由SCED-LCAO方法<sup>[34,35]</sup>(第3及第7列)和第一原理方法<sup>[56]</sup>(第4及第8列)计算的具有各种对称性(symmetry)的硅团簇( $\text{Si}_N$ ,  $N \leq 6$ )的化学键和结合能(参见文献[34]的表2)

Table 2.2. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for  $\text{Si}_N$  clusters ( $N \leq 6$ ) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method<sup>[34,35]</sup> and ab-initio calculations<sup>[56]</sup> (see Table 2 of Ref. [34]).

$\text{Si}_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values	$\text{Si}_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values
$\text{Si}_2$	$D_{ih}$	2.226 Å -2.435 eV	2.288 Å -2.499 eV	$\text{Si}_5$	$C_{4v}$	2.209 Å 2.358 Å -4.327 eV	2.275 Å 2.513 Å -4.266 eV
$\text{Si}_3$	$C_{2v}$	2.284 Å 2.168 Å -3.413 eV	2.357 Å 2.158 Å -3.575 eV	$\text{Si}_5$	$D_{ih}$	2.082 Å 2.128 Å -3.545 eV	2.133 Å 2.144 Å -3.534 eV
$\text{SiB}_3$	$D_{ih}$	2.141 Å -3.427 eV	2.167 Å -3.404 eV	$\text{Si}_5$	$T_d$	2.127 Å 3.475 Å -3.334 eV	2.215 Å 3.617 Å -3.283 eV
$\text{Si}_4$	$D_{2h}$	2.275 Å -4.101 eV	2.311 Å -4.242 eV	$\text{Si}_6$	$D_{4h}$	2.248 Å 2.639 Å -4.698 eV	2.363 Å 2.734 Å -4.664 eV
$\text{Si}_4$	$T_d$	2.332 Å -3.773 eV	2.474 Å -3.659 eV	$\text{Si}_6$	$D_{3d}$	2.261 Å 2.948 Å -3.896 eV	2.285 Å 3.208 Å -3.972 eV
$\text{Si}_4$	$D_{ih}$	2.116 Å 2.164 Å -3.289 eV	2.156 Å 2.176 Å -3.364 eV	$\text{Si}_6$	$D_{ih}$	2.057 Å 2.072 Å 2.149 Å -3.446 eV	2.098 Å 2.134 Å 2.158 Å -3.446 eV
$\text{Si}_5$	$D_{3h}$	2.207 Å 3.141 Å -4.526 eV	2.306 Å 3.064 Å -4.453 eV				

表2.3 由SCED-LCAO方法<sup>[34,35]</sup>(第3及第7列)和第一原理方法<sup>[56]</sup>(第4及第8列)计算的具有各种对称性(symmetry)的锗团簇( $\text{Ge}_N$ ,  $N \leq 6$ )的化学键和结合能(参见文献[35]的表2.3)

Table 2.3. Bond lengths (Å) and binding energies (eV) for  $\text{Ge}_N$  clusters ( $N \leq 6$ ) in different configurations as obtained by the SCED-LCAO method<sup>[34,35]</sup> and ab-initio calculations<sup>[56]</sup> (see Table 2.3 Ref. [35]).

$\text{Ge}_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values	$\text{Ge}_N$	Symmetry	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values
$\text{Ge}_2$	$D_{ih}$	2.326 Å -2.28 eV	2.410 Å -2.294 eV	$\text{Ge}_5$	$D_{3h}$	2.348 Å 3.186 Å -4.090 eV	2.441 Å 3.253 Å -4.016 eV
$\text{Ge}_3$	$C_{2v}$	2.440 Å 2.128 Å -3.073 eV	2.524 Å 2.296 Å -3.172 eV	$\text{Ge}_5$	$C_{4v}$	2.342 Å 2.547 Å -3.888 eV	2.424 Å 2.669 Å -3.815 eV
$\text{Ge}_3$	$D_{ih}$	2.237 Å -3.129 eV	2.260 Å -3.116 eV	$\text{Ge}_5$	$D_{ih}$	2.218 Å 2.242 Å -3.194 eV	2.233 Å 2.234 Å -3.152 eV
$\text{Ge}_4$	$D_{2h}$	2.402 Å -3.678 eV	2.445 Å -3.834 eV	$\text{Ge}_5$	$T_d$	2.297 Å 3.751 Å -2.977 eV	2.333 Å 3.809 Å -2.934 eV
$\text{Ge}_4$	$T_d$	2.513 Å -3.370 eV	2.625 Å -3.343 eV	$\text{Ge}_6$	$D_{4h}$	2.430 Å 2.786 Å -4.158 eV	2.518 Å 2.899 Å -4.191 eV
$\text{Ge}_4$	$D_{ih}$	2.239 Å 2.258 Å -3.017 eV	2.252 Å 2.275 Å -3.027 eV	$\text{Ge}_6$	$D_{3d}$	2.395 Å 2.590 Å -3.545 eV	2.442 Å 2.484 Å -3.538 eV

图1给出了由SCED-LCAO方法计算的C, Si, Ge元素各种周期性晶体结构的相图,其中包括了碳元素的石墨结构(graphite),金刚石结构(diamond),及简立方(sc)、体心立方(bcc)和面心立方(fcc)等高压相的晶体结构(图1(a)),硅元素的金刚石结构及简立方、体心立方、面心立方等高压相的晶体结构(图1(b))和锗元素的金刚石结构及简立方、体心立方、面心立方等高压相的晶体结构(图1(c))。图中横坐标是相对原子体积 $V/V_0$ ,其中 $V_0$ 分别是对应C, Si, Ge的金刚石晶体相结构的平衡态原子体积;纵坐标是体系的相对能量( $E_{\text{re}} = E_{\text{total}} - E_0$ ), $E_{\text{total}}$ 为体系总能量, $E_0$ 是对

应金刚石晶体相结构的平衡态的能量;虚线曲线是相应的DFT结果(VASP-GGA)<sup>[16–18]</sup>。很明显,由表1给出的优化的SCED-LCAO哈密顿参数得到的相图结果与由DFT方法得到的结果高度一致,这种一致性不仅表现在常温常压下的稳态金刚石相,也表现在高压下的sc, bcc及fcc相。值得一提的是,SCED-LCAO哈密顿之所以能够描述不同相结构是因为其包含了由周围环境影响的多体相互作用,尤其是在均匀电荷分布体系下仍能描述周围环境影响,克服了通常的双中心及TB方法在描述高压相结构方面的缺陷(详细讨论见文献[34])。

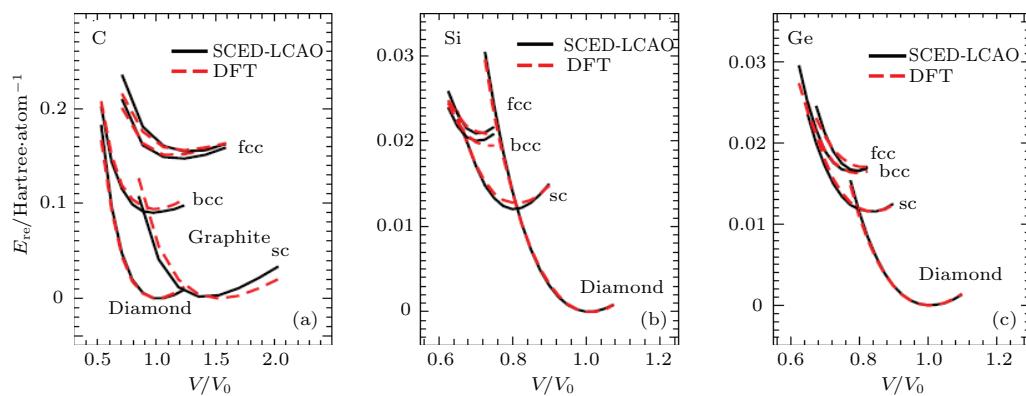


图1 C, Si, Ge元素各种周期性晶体结构的相图,实线曲线是SCED-LCAO方法的结果<sup>[34,35]</sup>,虚线曲线是相应的DFT方法的结果<sup>[57,58]</sup>

Fig. 1. Relative energy versus the relative atomic volume for different bulk phases of C (a), Si (b), and Ge (c), respectively, where the relative energy is defined as the difference between the total energy per atom of any bulk phase and that of the bulk diamond phase at its equilibrium volume ( $V_0$ ). Solid curves, the SCED-LCAO calculations<sup>[34,35]</sup> and dotted curves, DFT-LDA<sup>[57,58]</sup> calculations.

## 2.2.2 SCED-LCAO 哈密顿的可靠性

为进一步验证SCED-LCAO哈密顿在预测电子结构特性的可靠性,我们还计算了C, Si, Ge元素的金刚石晶体相的电子能带结构及弹性常数。图2给出了C, Si, Ge元素的相应金刚石晶体相的电子能带结构。可以看到SCED-LCAO哈密顿能

正确地描述C, Si, Ge元素的金刚石晶体相的电子能带结构的特征,包括碳金刚石晶体的直接能隙特征(能隙为5.44 eV),硅晶体的间接能隙特征(能隙为0.76 eV)和锗晶体的间接能隙特征(能隙为0.46 eV)。表3则列出了由SCED-LCAO哈密顿计算的C, Si, Ge在其相应的金刚石晶体相结构下的

表3 C, Si, Ge元素的金刚石相结构的电子结构在一些高对称点的带能量,其中相应的DFT结果<sup>[16–18,58]</sup>列在括号中

Table 3. Band structure energies (in eV) at high symmetry points of bulk C, Si, and Ge (diamond phase) obtained from the SCED-LCAO method and compared with the DFT calculation results<sup>[16–18,58]</sup> (parenthesis).

Band index	C	Si	Ge
$T_{1v}$	-20.95(-21.46) <sup>a</sup>	-11.77(-11.93) <sup>b</sup>	-11.87(-12.48) <sup>b</sup>
$X_{4v}$	-6.11(-6.28) <sup>a</sup>	-3.30(-2.88) <sup>b</sup>	-3.09(-3.04) <sup>b</sup>
$L_{2'v}$	-16.02(-15.71) <sup>a</sup>	-10.10(-9.52) <sup>b</sup>	-10.19(-10.36) <sup>b</sup>
$L_{1v}$	-11.35(-13.34) <sup>a</sup>	-6.62(-7.00) <sup>b</sup>	-6.81(-7.41) <sup>b</sup>
$L_{3v}$	-3.29(2.79) <sup>a</sup>	-1.89(-1.20) <sup>b</sup>	-1.73(-1.39) <sup>b</sup>

a: Ref. [16–18]; b: Ref. [58]

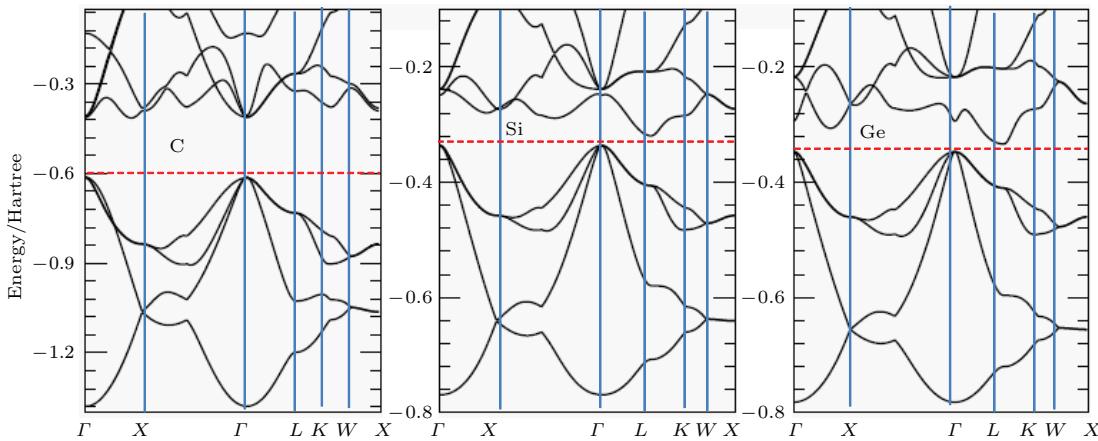


图2 C, Si, Ge 元素的相应金刚石相的电子能带结构, 红虚线为费米能级

Fig. 2. Band structures of bulk C, Si and Ge (diamond phase), the red dashed lines are the corresponding Fermi levels.

电子结构在一些高对称点的带能量, 并与相应的DFT结果(括号内)进行了比较。从比较结果可见, 用SCED-LCAO方法得到的结果与用DFT法得到的结果十分符合, 验证了SCED-LCAO哈密顿描述电子能带结构的可靠性。

表4列出了C, Si, Ge的金刚石相结构的弹性常数。因为这些弹性常数的计算涉及体系总能量在

平衡点的二阶导数, 因此, 这些计算结果对SCED-LCAO哈密顿的可靠性是一个十分苛刻的考验。从表4中可以清楚地看到, 用SCED-LCAO哈密顿得到的结果与DFT<sup>[59]</sup>的结果及实验值<sup>[60,61]</sup>十分吻合, 这种符合性远优于其他TB的方法<sup>[26–30,62–67]</sup>(详细讨论请参看文献[34]), 进一步证实了SCED-LCAO哈密顿的可靠性。

表4 用SCED-LCAO方法<sup>[34]</sup>计算的C, Si, Ge的金刚石相的弹性常数( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , 和 $C_{44}$ ), 并列出了相应的DFT结果<sup>[59]</sup>及实验<sup>[60,61]</sup>观测值(参见文献[35]表3)

Table 4. Bulk elastic constants for the diamond phase of C, Si, and Ge calculated using the SCED-LCAO method<sup>[34]</sup> and DFT<sup>[59]</sup>, experimental values reported in the literature<sup>[60,61]</sup> are listed for the comparison with theoretical results (see Table 3 of Ref. [35]).

Element	$C_{11}$ /GPa			$C_{12}$ /GPa			$C_{44}$ /GPa		
	SCED-LCAO	DFT <sup>[59]</sup>	Expt.	SCED-LCAO	DFT <sup>[59]</sup>	Expt.	SCED-LCAO	DFT <sup>[59]</sup>	Expt.
C	989.3	1099.6	1079 <sup>[60]</sup>	147.3	142.8	124 <sup>[60]</sup>	612.5	587.0	578 <sup>[60]</sup>
Si	166.3	162	166 <sup>[61]</sup>	61.7	62.8	64 <sup>[61]</sup>	93.7	77.2	79.6 <sup>[61]</sup>
Ge	129.1	128.5	126 <sup>[61]</sup>	46.9	45.7	44 <sup>[61]</sup>	69.5	66.8	67.7 <sup>[61]</sup>

### 2.2.3 SCED-LCAO哈密顿的鲁棒(robust)性

以上通过对C, Si, Ge的各种团簇结构及周期性体系的物理及化学性能的计算并与第一原理和实验结果的比较, 可以充分证明SCED-LCAO哈密顿具有广泛的适用性及可靠性优势。为了验证SCED-LCAO哈密顿的鲁棒性, 我们研究了一些对半经验哈密顿具有挑战性的复杂体系。通过对这些复杂体系的研究结果来证实SCED-LCAO哈密顿不仅具有广泛适用性、可靠性, 还具有预测新型材

料结构的功能。

#### 2.2.3.1 Si(001)表面重组

Si(001)表面具有不同的重组对称性, 其中包括 $P1 \times 1$ ,  $2 \times 2$ ,  $4 \times 2$ 及 $C4 \times 2$ 对称性。实验观测到 $C4 \times 2$ 对称性是最稳定的表面重组结构<sup>[68–71]</sup>。通常的理论计算包括DFT都是通过比较各种对称性的Si(001)表面重组结构的相对能量来确定相对稳定性, 并发现 $P1 \times 1$ 对称性相对不稳定而 $C4 \times 2$ 对称性相对最稳定。我们则采取分子动力学方法对

$P1 \times 1$  对称性进行弛豫来观察 Si(001) 表面重组的稳定性特征。图 3 给出了 Si(001) 表面总能量随弛豫时间的变化趋势。从图中可以发现  $P1 \times 1$  的确是一个亚稳态，其表面上的 Si 原子在 0.05 ps 内迅速配对成键 (on set of dimerization)，然后经过另外 0.075 ps，这些键形成翘曲 (buckling) 形式 (见图 3 中的几何图形)。再经过 0.375 ps，这些 buckling 键形成  $C4 \times 2$  对称性。即在经过 0.5 ps 后 Si(001) 表面由具有  $P1 \times 1$  对称性的亚稳态直接弛豫到了具有  $C4 \times 2$  对称性的最稳定表面重组结构。我们同时发现电荷在 buckling 键上的重组是形成  $C4 \times 2$  对称性的决定因素。这一分子动力学动态弛豫结果不仅证明了 SCED-LCAO 哈密顿能正确地描述  $C4 \times 2$  重组对称性的稳定性，而且表明了 SCED-LCAO 哈密顿的势能具有很强的驱动力 (driving force)，能够使体系克服  $P1 \times 1$  与  $C4 \times 2$  之间的势垒而达到最稳定态。我们将所得到的  $C4 \times 2$  结构参数与 DFT 及实验结果进行了比较，其结果十分符合 (见表 5)，这一鲁棒性测验的结果从一个侧面证实了 SCED-LACO 哈密顿具有可预测性。

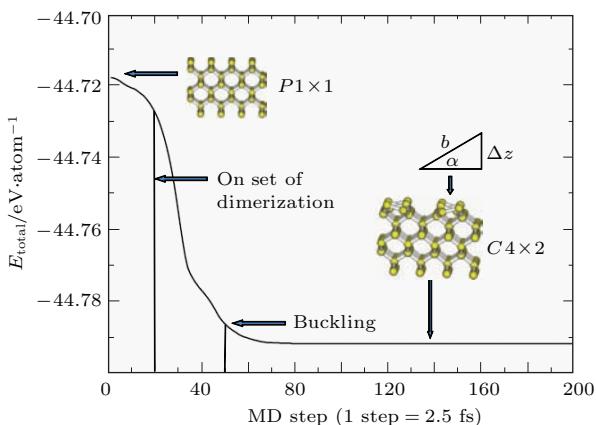


图 3 Si(001) 表面从初始的  $P1 \times 1$  对称性 (左上图) 经过弛豫最终稳定到具有  $C4 \times 2$  对称性 (右下图) 的表面重组分子动力学模拟，其中，几何示意图给出  $C4 \times 2$  对称性特性， $b$  为键长， $\alpha$  为 buckling 角， $\Delta z$  为 buckling；竖轴为平均原子总能量，横轴为分子动力学 (MD) 的弛豫步长，每一步长为 2.5 fs

Fig. 3. Total energy per atom as a function of MD steps (1 step = 2.5 fs) in the SCED-LCAO MD simulation reveal the  $C4 \times 2$  reconstruction (right inset) as the most stable structure for the Si (100) surface with ideal  $P1 \times 1$  symmetry (left inset) as the initial configuration. The insert geometry indicates the  $C4 \times 2$  reconstruction structure, where  $b$  is the bond length,  $\alpha$ , the buckling angle, and  $\Delta z$ , the buckling, respectively.

表 5 Si(001) 表面  $C4 \times 2$  对称性的表面重组的束缚能 ( $\Delta E/\text{dimer}$  in eV)，键长 ( $b/\text{\AA}$ )，buckling 角 ( $\alpha/\text{degree}$ )，及 buckling ( $\Delta z/\text{\AA}$ ) 的 SCED-LCAO 哈密顿结果 (第 2 列)，DFT 的结果 (第 3 列)，及实验的结果 (第 4 列) (参见文献 [34] 表 5)

Table 5. Characteristics of the buckled dimer row on the Si (001)  $C4 \times 2$  reconstructed surface:  $\Delta E/\text{dimer}$  is the binding energy per dimer (in eV),  $b$  denotes the dimer bond length (in  $\text{\AA}$ ),  $\Delta z$  the height of the buckled dimer (in  $\text{\AA}$ ), and  $\alpha$  the angle of the dimer with respect to the surface (in degree) (Table 5 in Ref. [34]).

Properties	Present work	DFT-LDA	Experiment
$\Delta E/\text{dimer}$	1.18	1.39 <sup>a</sup>	
$b$	2.47	2.29 <sup>a</sup>	2.45±0.1 <sup>b</sup>
$\Delta z$	0.69	0.69 <sup>a</sup>	
$\alpha$	16.19	17.5 <sup>a</sup>	

a: Ref. [68]; b: Ref. [69].

### 2.2.3.2 Si 原子在 Si(111)-(7×7) 表面上的择优吸附位置

众所周知，Si(111)-(7×7) 表面是一个极为复杂的 DAS (dimer-adatom-stacking fault) 重组结构 [72–75]，能否准确地描述这一复杂结构通常是对所有半经验哈密顿的极为苛刻的挑战。我们用 SCED-LCAO 方法成功地得到了动态弛豫后稳定的 Si(111)-(7×7) 表面重组结构。其俯视结构如图 4(a)–(d) 所示，其中绿色实圈为吸附原子，蓝色空心圈为第一 (较大圈) 及第二层 (较小圈) 原子，蓝色点为第三 (较大点) 及第四层 (较小点) 原子。这一结果充分证明了 SCED-LCAO 哈密顿可以准确地描述 Si(111)-(7×7) 表面重组结构。在此结果的基础上，我们通过在 Si(111)-(7×7) 表面上系统地研究孤立 Si 原子在 Si(111)-(7×7) 表面的吸附能，确定了 Si 原子在 Si(111)-(7×7) 表面的择优吸附位置 (如图 4(a)–(d) 所示)。依据所得到的择优吸附图，低能势垒以及相互临近位置，我们预测了孤立 Si 原子被吸附到 Si(111)-(7×7) 表面的 3 种可能的吸附势阱盆，其中包括了三角形势阱盆 (图 4(a))、六环形势阱盆 (图 4(b)) 及肩条状势阱盆 (图 4(c))。其中三角形势阱盆能量最低，其次为六环形势阱盆，然后是肩条状势阱盆。同时发现 Faultered half 的吸附能较低于在 unfaulted half 的吸附能 (图 4(d))。所有以上的结果与由 DFT 计算的结果一致 [72,73,76]，同时也解释了实验中观察到的有关孤立 Si 原子被吸附到 Si(111)-(7×7) 时的轨迹印象图 [77–79]，即：1) 在低温下孤立 Si 原子的轨迹印象图集中在三角

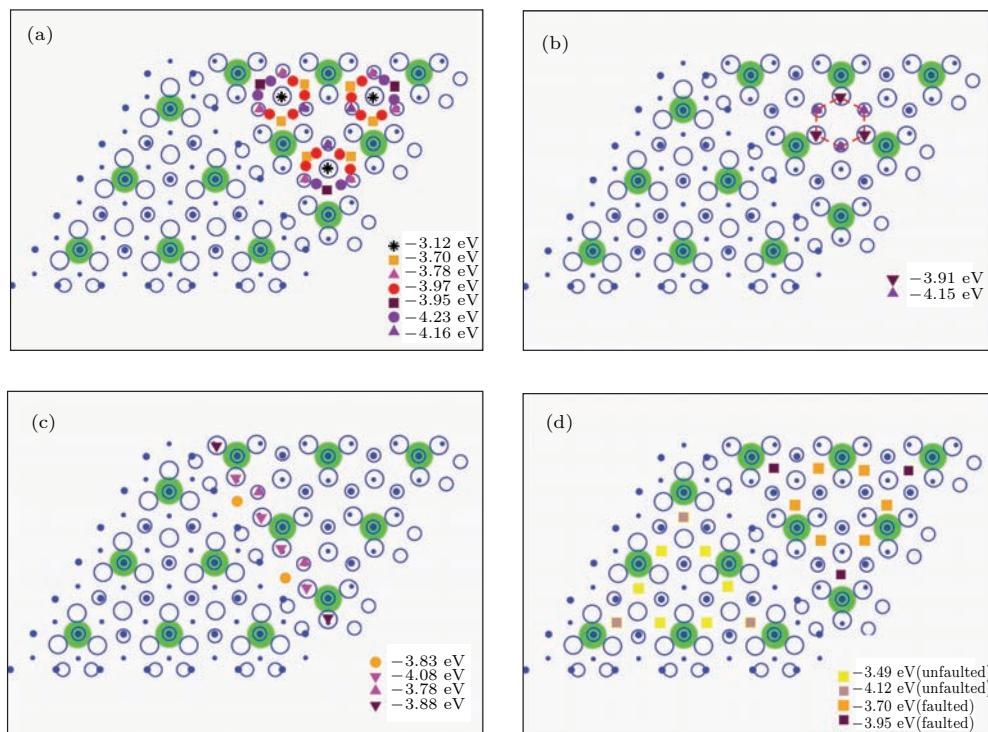


图4 Si原子被吸附到Si(111)-(7×7)表面的3种可能吸附势阱盆的俯视图 (a) 三角形势阱盆; (b) 六环形势阱盆; (c) 肩条状形势阱盆; (d) 在 faulted half 及 unfaulted half 吸附能; 在各个吸附点的吸附能由图中右下角的不同形状、颜色表示

Fig. 4. Three basins of attractions (triangular-type (a), hexagonal ring-type (b), and shoulder-type (c), respectively) for a silicon monomer on the Si(111)-7×7 reconstructed surface. The adsorption energies at the faulted half are also lower than the corresponding adsorption energies at the unfaulted-half (d). The circles, triangles, the squares, and the stars with different colors (at the right bottom corner of each figure) indicate the different adsorption energies levels.

形势阱盆区域(见文献[77]图4(a)); 2)在室温下发现在六环形势阱盆区域内的孤立Si原子的轨迹印象图(见文献[77]图2(a)); 3)低温下4个Si原子倾向于在肩条状行势阱盆的角区域而室温下出现在中心区域。综合所得到的择优吸附图还可解释实验中观察到的有关魔幻团簇(magic clusters)在六个突起部(protrusions)(即三角形势阱盆区域)中的现象[77-79],更进一步地证实了SCED-LCAO哈密顿的广泛性、可靠性、鲁棒性及预测性(有关详细讨论请参见文献[34])。

### 2.2.3.3 碳元素的Bucky-diamond团簇结构

另外一个对SCED-LCAO哈密顿的鲁棒性测试是碳元素的bucky-diamond结构的团簇。Galli小组在2003年用DFT方法首先发现了在碳家族中的一个新成员:bucky-diamond团簇[80]。该团簇的特性之一就是其表面是由sp<sup>2</sup>键形成的富勒烯(fullerene)笼状结构,而其内核则是由sp<sup>3</sup>键形成的金刚石结构。能否描述sp<sup>2</sup>及sp<sup>3</sup>键共存的结构对半经验哈密顿也是一个非常具有挑战性的考验。我们从碳金刚石晶体结构中取出一个以碳原子为

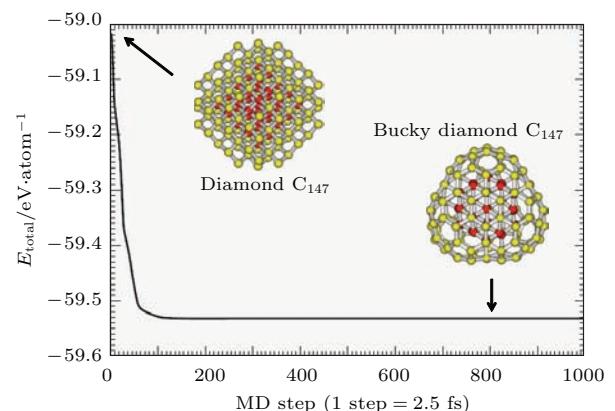


图5 由碳金刚石晶体结构中取出的球形C<sub>147</sub>团簇(左上角插图)经弛豫后得到的bucky-diamond结构的C<sub>147</sub>团簇(右下角插图)的分子动力学模拟过程,红色小球代表内核保持金刚石晶体结构的35个碳原子,黄色小球代表外层型成富勒烯笼结构的112个碳原子

Fig. 5. Energy per atom as a function of MD step (1 step=1.5 fs) for the relaxation of the carbon C<sub>147</sub> cluster. The cluster is initially constructed from the spherical truncation of the diamond bulk (up-left) and finally stabilized to a bucky diamond structure (bottom right). The red balls represent the inner core 35 C atoms forming the tetrahedral network, and the yellow balls represent 112 C atoms forming the fullerene surface.

中心的球形  $C_{147}$  团簇(图 5 左上角插图), 然后对其进行动态弛豫(如图 5 所示). 经过 1.5 ps 后, 这个具有金刚石结构的团簇直接演化成为一个 bucky-diamond 结构的团簇(见图 5 右下角插图), 非常成功地得到了与 DFT 预测一样的结果, 从而更进一步证明 SCED-LCAO 哈密顿具有预测性<sup>[49]</sup>.

### 2.3 SCED-LCAO 方法的效率

发展 SCED-LCAO 半经验方法的目的之一就是使其除了比一般半经验方法具有广泛适用性、可靠性及预测性之外, 还能在运算时间、内存空间及计算成本上远少于 DFT 等第一原理, 从而具备更有效地应用到研究大尺度复杂体系的能力. 近几年来, 我们应用 SCED-LCAO 方法研究了碳及碳化硅纳米团簇、硅及碳化硅纳米线体系. 为了检验 SCED-LCAO 方法相对 DFT 方法的运算效率, 我们用中等尺寸的体系对两种方法做了比较. 表 6 给出了用 SCED-LCAO 及 DFT 方法对具有金刚石晶体结构的球形  $C_{147}$  碳团簇进行动态弛豫所需的内存空间(memory)、运算时间(wall time)及模拟时间(simulation time)的比较. 其中 DFT 的计算采用了 VASP 软件<sup>[16–18]</sup>. 其平面波函数基组的能量截断(cut-off)为 286 eV, 贻势为 ultra-soft pseudo-potentials (US-PP)<sup>[81–83]</sup>, 交换相关势为 Perdew 和 Wang (PW'91)<sup>[84]</sup> 以及超级元胞为  $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ . 能量收敛阈值为  $10^{-5}$  eV. 结构弛豫采用了 CG (conjugate gradient) 方法, 原子力收敛阈值为  $10^{-3}$  eV/ $\text{\AA}$ . SCED-LCAO 方法的计算是利用了实空间. 原子力收敛阈值为  $10^{-3}$  eV/ $\text{\AA}$ , 整个计算采用了 8 核并行, 运算速度为 1.6-GHz. 从表 6 中可以看出, SCED-LCAO 方法比 DFT 方法运算快约 20 倍, 而所需的内存只有 DFT 方法的 1/6 倍. 需要说明的一点是, 从图 5 中可清楚地看到, 虽然我们用了 1.5 ps 模拟时间, 但实际上当  $C_{147}$  团簇弛豫到 0.4 ps 时, 我们已经得到了稳定的 bucky-diamond 结构团簇. 也就是说 SCED-LCAO 方法实际上只需用小于两个小时的运算时间就可得到稳定的 bucky-diamond 结构团簇. 而用 DFT 方法虽然只用了 0.096 ps 模拟时间来得到稳定的 bucky-diamond 团簇, 但却花费了近 95 个小时的运算时间(见表 6 第三列). 以上结果证明了 SCED-LCAO 方法具有较高的运算效率及较低的运算成本. 因此, 用 SCED-LCAO 方法系统地研究大量同类型异构(几十或上百个结构)体系动力学性质及相

对稳定性是十分有利的. 比如, 我们可以在有限的时间内对大量的不同尺寸、不同类型的碳团簇(包括球形团簇、碳笼、二十面体团簇、多层碳笼)进行系统的动态弛豫计算, 从而系统地研究这些体系的相对稳定性(见文献[50]), 而如此大量的计算若用 DFT 方法来做要花费巨大的计算成本.

表 6 由 SCED-LCAO<sup>[34,35]</sup> 及 DFT<sup>[16–18]</sup> 方法对碳金刚石晶体结构的  $C_{147}$  团簇进行动态弛豫得到 bucky-diamond 结构的  $C_{147}$  团簇所需的内存空间、运算时间及模拟时间的比较, 计算采用 8 核并行, 运算速度为 1.6 GHz

Table 6. A comparison of the estimated computational cost in the relaxation of the  $C_{147}$  cluster (speed and memory usage) between the SCED-LCAO method<sup>[34,35]</sup> and the DFT-based VASP package<sup>[16–18]</sup>. The calculation for  $C_{147}$  was done on an eighteen CPU AMD Athlon MP processor with a clock speed of 1.6 GHz.

Method	Memory/MB	Wall time	Simulation time (pico second)
VASP	~ 300	~ 95 h	0.096
SCED-LCAO	~ 50	~ 5 h	1.5

对于超大尺度体系(几千至几万个原子), 我们同时在分子动力学计算中加入了与体系尺度具有线性标度的 order- $N(O(N))$  计算方法<sup>[85,86]</sup>. 这个方法使在实空间的态密度矩阵计算与体系尺度成线性关系, 从而大大加快了计算体系总能量及原子作用力的速度, 尤其是在对 SCED-LCAO 方法进行并行化后更为快捷. 通常情况下, 用  $O(N)$  版的 SCED-LCAO 分子动力学方法来计算的体系尺度要比用 DFT 分子动力学方法来计算的体系尺度大近两个数量级, 且运算速度快近 2—3 个数量级. 图 6 给出了用  $O(N)$ -SCED-LCAO 方法所需的运算时间和内存空间(图 6(a))与体系尺度的线性关系. 以硅纳米线为例<sup>[87]</sup>, 我们比较了硅纳米线体系从 400 个硅原子(对应直径约为 3 nm 的硅纳米线)到 20000 个硅原子(对应直径为约 15 nm 的硅纳米线)的弛豫所需的运算时间和内存空间. 在 Linux cluster (16-way athlon, 1.6 GHz processors) 上运行的结果显示, 对最大体系(约 19600 个原子)而言, 每一次的弛豫步长(2.5 fs)所需时间为 8 min, 而所需内存为 1.25 GB. 如果考虑到电荷自治收敛, 每一步长约需 2 h. 当采用并行后, 运算速度会大大加快, 因为运算速度与并行基本成线性关系(见图 6(b)). 对于如此大尺度体系进行 DFT 等第一原理计算几乎是难以实现的.

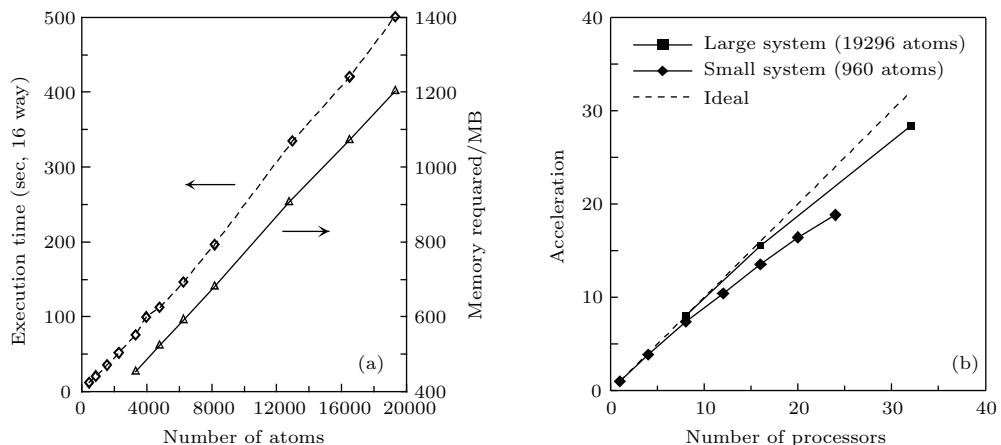


图6 (a) 用O(N)-SCED-LCAO方法弛豫硅纳米线所需的运算时间(虚线)和内存空间(实线)与体系尺度的线性关系, 硅纳米线的尺度从3 nm(约400原子)到15 nm(约20000原子); (b) 并行速度与核数目在对不同尺度的硅纳米线体系使用下的关系; 该计算使用的是16-way Linux cluster using Athlon 2.4 GHz processors(参见文献[35]图2)

Fig. 6. (a) The scaling of the computational time (left coordinate) and memory (right coordinate) as a function of the system size in the calculation of the total energy of silicon nanowires using the order- $N$  SCED-LCAO method, the size of Si NWs considered ranged from 3 nm ( $\sim 400$  atoms) to 15 nm ( $\sim 20000$  atoms); (b) the gain in computational time (referred as acceleration) as obtained in the parallel implementation of the O(N)/SCED-LCAO MD is shown as a function of the number of processors. Calculations were carried out on a 16-way Linux cluster using Athlon 2.4 GHz processors (see Fig. 2 in Ref. [35]).

最近, 我们利用O(N)-SCED-LCAO方法对碳化硅(SiC)纳米线的不同构型、不同结晶方向及纳米线径向尺度的表面重构的稳定性进行了系统的研究。图7给出了体系的相对能量与纳米线径向尺度的关系, 其中纳米线径向尺度从10 Å(晶胞约100个原子)到140 Å(晶胞约20000个原子)。这些体系分别包括了3C晶体结构沿111晶向的六角形纳米线(3C-Hexagons ⟨111⟩), 沿001晶向的多边形纳米线(3C-Polyhedrons ⟨001⟩), 及2H, 4H和6H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线(2H-Hexagons ⟨0001⟩, 4H-Hexagons ⟨0001⟩, 6H-Hexagons ⟨0001⟩)。研究发现在纳米线径向尺度小于140 Å的情况下, 2H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线相对其他构型的纳米线更加稳定。图7的插图中给出了应用DFT<sup>[16–18]</sup>方法计算的结果。可以明显地看出SCED-LCAO方法的结果在纳米线径向尺度小于35 Å内与DFT的结果十分符合。而对于纳米线径向尺度大于35 Å的体系, 由于体系尺度过大( $N > 500$ 个原子)已基本超出用DFT进行分子动力学模拟的范围, 只有用SCED-LCAO方法。由此看出应用SCED-LCAO方法研究大尺度复杂体系的有效优势。有关碳化硅纳米线研究的详细结果请参考文献[35, 51]。

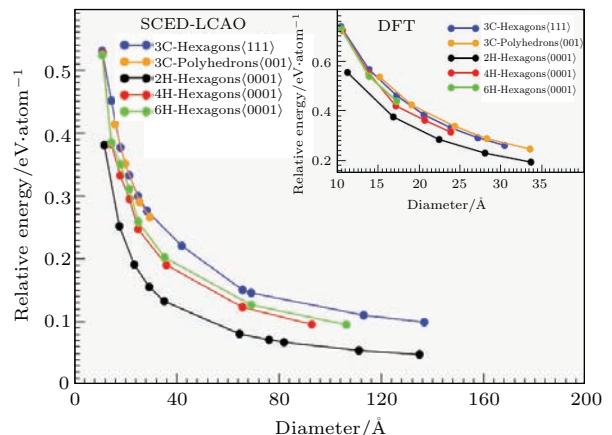


图7 碳化硅纳米线相对能量与纳米线径向尺度的关系, 这些体系分别包括了3C晶体结构沿111晶向的六角形纳米线(3C-Hexagons ⟨111⟩)和沿001晶向的多边形纳米线(3C-Polyhedrons ⟨001⟩), 及2H, 4H和6H晶体结构沿0001晶向的六角形纳米线(2H-Hexagons ⟨0001⟩, 4H-Hexagons ⟨0001⟩, 6H-Hexagons ⟨0001⟩); 插图中给出了相应的DFT<sup>[16–18]</sup>的结果(参见文献[35]图10)

Fig. 7. The relative energy versus the diameter of SiC NWs corresponding to different orientations and different morphologies (e.g., 3C-Hexagons along ⟨111⟩ direction, 3C-Polyhedrons along ⟨001⟩ direction, 2H-Hexagons along ⟨0001⟩ direction, 4H-Hexagons along ⟨0001⟩ direction, and 6H-hexagons along ⟨0001⟩ direction), calculated using the SCED-LCAO method<sup>[34]</sup> and the DFT-based VASP package<sup>[16–18]</sup> (see the inset), respectively. The relative energy is defined as the difference between the total energy per atom of any configuration of the SiC NW and the total energy per atom of 3C-SiC bulk (see Fig. 10 in Ref. [35]).

综上所述, 以 SCED-LCAO 哈密顿发展起来的分子动力学方法可以非常有效地用来研究大尺度及复杂体系的结构性能、物理性能及化学成键性能; 其广泛适用性可以用来研究不同成键过程和各种形态的结构(一维, 二维, 三维, 表面, 杂质, 缺陷等); 其可靠性及预测性可用于发现、预测、设计新型纳米功能材料, 尤其是 SCED-LCAO 哈密顿包含了电荷自洽和环境因素, 从而能准确地研究涉及断键、成键等复杂的化学、物理过程。我们将在以下章节中举出一系列应用例子来展示 SCED-LCAO 方法的功能。

### 3 SCED-LCAO 哈密顿的应用

在本章节中我们将通过应用 SCED-LCAO 方法对各种不同体系的研究来展示 SCED-LCAO 哈密顿的预测能力及计算效率。这些应用研究包括: 1)  $C_{147}$  bucky-diamond 结构的团簇在高温下的相变过程; 2) 碳纳米管的生成机理初探; 3) 碳化硅二维体系  $sp^2$  成键的研究; 4) bucky-diamond 结构的  $Si_{68}C_{79}$  团簇的发现; 5)  $Si_nC_m$  笼状结构的动态自补缝合过程。这些应用例子不仅包括了有限尺度的团簇, 还包括了周期性体系; 既讨论了不同体系的热力学过程, 又涉及了化学成键与结构组成的关系。由于这些体系的结构组成及电子结构特性是体系中量子尺寸效应、表面重组、局域环境影响以及几何形态等各种因素的综合体现, 因此能否正确地描述这些特征的关键取决于动态过程中能否正确地描述电荷重新分布及多中心相互作用的环境影响。通过对这些体系的研究可以验证 SCED-LCAO 的可靠性和预测性。同时证明 SCED-LCAO 方法确实具有对于复杂体系, 大尺度体系进行综合性研究的计算能力。

#### 3.1 Bucky-diamond 结构的 $C_{147}$ 团簇在高温下的结构相变

在发现富勒烯  $C_{60}$  结构后, 人们对是否存在稳定的大尺度富勒烯碳笼十分感兴趣。其原因之一就是大尺度富勒烯碳笼有可能用来作为在人体内传递药物的载体, 对疾病的治疗有很大的应用潜力。在实验中生长大尺度碳笼(大于  $C_{60}$ )<sup>[88]</sup> 仍然是十分具有挑战性的课题。主要是因为随着尺度加大, 由  $sp^2$  杂化轨道变形而引起的应变也随之增加,

从而增加其不稳定性<sup>[89,90]</sup>。因此, 寻找生长大尺度碳笼的有效途径已成为人们努力研究的课题之一。近年来实验报告指出纳米金刚石颗粒能在真空中退火(annealing)到 1000 °C 和 1500 °C 时转变成 onion 结构<sup>[91,92]</sup>。由此产生的一个有趣问题就是能否用这种技术来提供由纳米金刚石或 onion 转变成大尺度碳笼结构的途径。为了寻找相关答案并为实验提供生长大尺度碳笼的有效途径, 我们通过计算机模拟进行了探讨。我们采用 bucky-diamond 结构的  $C_{147}$  团簇作为一个案例, 并用 SCED-LCAO 分子动力学方法系统地对该团簇进行了热力学过程研究。

由于 bucky-diamond 结构的  $C_{147}$  团簇是一个由 35 个内核原子组成的金刚石结构及由 112 个外壳原子组成的富勒烯碳笼包围而形成, 当加热时, 在不同的温度下, 局部结构的原子会发生断键及成键等重组现象, 从而导致结构的改变。图 8 给出了用 SCED-LCAO 分子动力学方法模拟的三种不同的热力学相变过程。第一个过程是将 bucky-diamond 结构的  $C_{147}$  团簇在 10 ps 内均匀加温到 2500 K (图 8(a))。研究发现在这 10 ps 内, bucky-diamond 结构的外壳在 5 ps 内破开, 部分内核原子(7 个)移动到外壳缺口处。在这些原子与外壳其他原子成键构成新的笼状结构后, 剩余的内部核原子(28 个)也重新组成内笼结构。在到达 10 ps 时, 该体系完全转化成双笼子套嵌的 onion 结构。当达到热平衡后, 将体系逐渐降温至 0 K, 并发现双笼子层之间的平均距离为 2.5 Å。这个距离远大于碳原子的键长, 不过要小于石墨碳的层之间的距离。值得注意的是在此过程中省略了 van der Waals 弱相互作用的影响, 主要是基于我们在对大尺度 onion 的研究中发现壳与壳之间的相互作用主要由静电场相互作用主导(详细讨论请参考文献[93])。研究结果证实了实验所观察到的由纳米金刚石颗粒转变成 onion 结构的现象<sup>[91,92]</sup>。

第二个热力学过程是将从 bucky-diamond 结构的  $C_{147}$  团簇中得到的双层 onion 结构进行缓慢均匀加温至 3200 K (图 8(b))。在大约 4 ps 内, 内壳笼状结构首先在 0.5 ps 时破裂, 内壳原子开始向外壳移动。当加温进行到 1.0 ps 时, 外壳笼状结构开始破裂。经过约 4 ps 时间后, 所有内壳层原子都移动到外壳缺口处, 并与外壳原子成键。当达到热平衡后, 将体系缓慢降温至 0 K, 发现体系

最终构成一个空心壳的笼状结构,于是完成了从 onion 结构到笼状结构的相变。第三个热力学过程是直接从 bucky-diamond 结构的 C<sub>147</sub> 团簇出发,并给每个原子施以一定的初始动能,使其缓慢升温至 3500 K(图 8(c))。在 5 ps 时间内,内部核首先在 1.3 ps 时破开,在 2.0 ps 时内核全部破坏,同时外壳也打开。在约 5.0 ps 内,内部原子全部移动到外壳并与外壳原子重新分布形成一个空心状结构。当达到热平衡后,将体系缓慢降温,最终在 0 K 下形成笼状结构。研究发现无论从双层的 onion 结构还是从 bucky-diamond 结构出发,都可经过适当的热力学过程生成碳笼状结构。与第二热力学过程不同,在第三热力学过程中,因内核原子具有一定的初始动能,使内核能够完全破裂,内核原子移动到表面与外壳原子重新形成碳笼式结构。第二和第三热力学过程的模拟结果同时为生长大尺度碳笼提供了有效的实验途径。

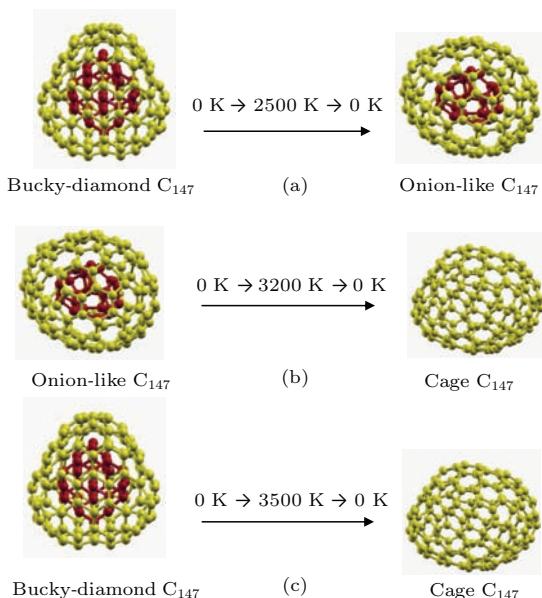


图 8 Bucky-diamond 结构的碳 C<sub>147</sub> 团簇在高温下结构相变 (a) 从 bucky-diamond 结构到 onion 结构的相变; (b) 从 onion 结构到笼状结构的相变; (c) 从 bucky-diamond 结构到笼状结构的相变; 红色原子代表内部碳原子

Fig. 8. Phase transformations of a C<sub>147</sub> cluster: (a) From a bucky-diamond structure to an onion structure (heated to 2500 K and slowly cooled to 0 K); (b) from an onion structure to a cage structure (heated to 3200 K and slowly cooled to 0 K); (c) from a bucky diamond structure to a cage structure (heated to 3500 K and slowly cooled to 0 K). The inner atoms are represented by red circles and the outer shell atoms by yellow circles.

值得指出的是,进行这种升温降温模拟的计算过程并不是一个简单的模拟运算,因为每次模拟升

温降温的过程都需要近 40 ps (升温约 10 ps, 热平衡约 10 ps, 降温约 20 ps) 的时间,基本超出 DFT 等类似方法对这类尺度的体系进行热力学计算的能力。如表 6 所示,用 DFT(VASP) 方法 [16–18] 仅仅模拟形成 bucky-diamond 结构 C<sub>147</sub> 团簇的动态弛豫过程 (约 0.096 ps) 就需要用比 SCED-LCAO 方法长约 20 倍的时间。因此,用 SCED-LCAO 方法模拟与温度有关的结构相变的热力学过程确实是一个十分有效的计算工具。

### 3.2 碳纳米管的最初生长机理探索

至今为止,已发展出许多不同的碳纳米管生长的途径与方法 [94–105],包括弧光放电(AD) [94] 法、激光烧蚀(LA)法 [101]、化学气相沉积(CVD) 法 [96–100]。除了用传统的过渡金属纳米颗粒作为生长碳纳米管的催化剂外,人们还发现其他粒子包括各种贵金属氧化物 [101–103]、半导体颗粒都可以用来作为适当的催化剂 [104]。最近,还发现用纯碳金刚石体系也可生长碳纳米管 [105]。虽然从这些生长方法中还没有发现一个共同的原理来解释碳纳米管的生长,不过可以明确的是,无论用什么生长方法,一旦碳原子从具有碳原子的母体中自由出来后,都应当有一个共同的原理来揭示这些自由碳原子是如何形成管状结构的。例如根据气-液-固生长(VLS) [106,107] 模型,碳原子首先溶解到液态催化剂粒子中,当处于饱和状态时,碳原子便在催化剂颗粒的表面上形成管状的核。同样,在气-固-固(VSSS)生长机理中 [108–110],碳管是从金刚石纳米颗粒中生成的。这种生长原理可简单地归结为碳原子在金刚石颗粒表面的扩散形成。实际上,这两种理论都含有一个共同因素:即电子通过媒介调节使得碳原子之间形成适当的 sp<sup>2</sup> 碳键从而促成碳纳米管的初始生长。

有关碳纳米管生长机理的理论研究包括了用 *ab initio* 分子动力学方法和用经验势分子动力学方法 [111–127] 等。以经验势为基础的分子动力学由于缺乏准确的电子理论构架来处理断键成键的过程,无法描述碳管生长过程中在量子力学级别上的动力学过程。以 *ab initio* 为基础的分子动力学方法能够准确地描述生长晶格的过程,但由于计算能力的局限性(包括体系的尺寸及模拟时间),所研究的样品体系过小,从而无法提供较为全面的信息。为了克服这些困难,我们利用 SCED-LCAO 方法适于

大尺度复杂体系分子动力学研究的优势,发展了以SCED-LCAO哈密顿为主的凝胶模型。

我们提出的SCED-LACO凝胶模型的基本思路是基于碳原子在这些催化剂颗粒中具有可溶解性。因此,碳原子基本会均匀地与催化剂原子混合。以VLS模型为例,由于金属催化颗粒的尺寸都在纳米数量级,因此,研究碳原子在金属催化颗粒的作用下结合成碳管的过程中,很难期望用真实尺寸的金属催化体系来模拟量子力学基础的分子动力学过程。我们采用一个球形凝胶模型来代替金属催化颗粒,而碳原子最初是无序地分布在这个凝胶中,以此方法可极大地简化模拟运算量。碳原子之间的相互作用以及碳原子与凝胶介质的相互作用将在SCED-LCAO凝胶模型的框架下描述,即碳原子之间的碰撞可从SCED-LCAO哈密顿具体地描述,而金属颗粒的催化作用将由碳原子与凝胶之间的电荷转移来反映。基于碳元素与金属元素的电负性关系,平均效果是电子将从金属原子转移到碳原子。碳管的初始结晶核化则可用SCED-LCAO为基础的分子动力学的热力学过程模拟来具体研究。因此,SCED-LACO凝胶模型包括了在VLS模型中碳管结晶核化最基本的元素,即碳原子之间碰撞的效果、催化物质与碳原子的相互作用、及催化物质反应。

SCED-LACO凝胶模型的哈密顿矩阵元表示如下:

$$H_{i\alpha,j\beta} = H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} + H_{i\alpha,j\beta}^{\text{jel}}, \quad (25)$$

$$H_{i\alpha,j\beta}^{\text{jel}} = -\delta_{i\alpha,j\beta}(N_i - Z_i)V_i^{\text{jel}}S_{i\alpha,j\beta}, \quad (26)$$

(26)式中 $V_i^{\text{jel}}$ 是球状凝胶势能,其具体函数形式为

$$V_i^{\text{jel}} = \left( \frac{N_{\text{jel}} e^2}{8\pi\epsilon_0 R_{\text{sph}}} \right) \left( 3 - \frac{R_i^2}{R_{\text{sph}}^2} \right),$$

$R_{\text{sph}}$ 是球状凝胶的半径, $R_i$ 是由凝胶球中心到第*i*个碳原子的距离, $N_{\text{jel}}$ 是均匀分布在这个球形凝胶中总正电荷,代表了转移到碳原子的总电荷数量,从而保证凝胶球与碳原子形成的整个体系为电中性。如果令 $n_{\text{av}}$ 为通过优化得到的从球状凝胶转移到单个碳原子的平均电子数,那么在*N*个碳原子上总的电荷转移为 $N_{\text{jel}} = n_{\text{av}}N$ 。我们在球状凝胶内还引入了弹性球状边界条件,这样当碳原子碰撞到弹性球状边界时,将会被弹性返回从而加速碳原子之间的碰撞(具体详解请见文献[50])。

为了探索VLS等凝胶模型是如何在促成碳原子形成碳纳米管的初始生长核中发生作用的,我们研究了各种不同初始结构的碳团簇在凝胶模型中的分子动力学过程,并与其真空状况下的结果进行比较(见图9(a))。通过对比发现,无论初始的碳团簇结构为具有金刚石结构的球形碳团簇(如图9(a)中的C<sub>123</sub>),或为bucky-diamond结构的碳团簇(如图9(a)中的C<sub>147</sub>),还是无序分布的碳团簇(如图9(a)中的C<sub>154</sub>),当在真空状况下加温到1300 K以上时,这些体系均形成碳致密星系(compact cluster)结构。但只要在凝胶作用下,这些体系均形成管状锥形结构。很明显,金属催化凝胶在促使碳原子之间形成适当的sp<sup>2</sup>碳键从而促成碳纳米管的初始生长方面起着关键性作用。

通过对电荷分布的分析,可以发现过剩的电荷主要集中分布在管状开口处的碳原子上(图9(a)中红色标记),而这些管状开口处为碳管的进一步生长提供了有利的环境。为了深入了解碳管生长机理,我们又研究了由216个碳原子组成的无序体系(图9(b)中左一)。这些无序分布的碳原子在凝胶中如同那些溶解在催化颗中的碳原子。研究发现,体系升温至2000 K时,这些无序碳原子通过与凝胶相互作用及碳原子之间的碰撞形成了管状锥形结构(图9(b)中左二)。当在开口处添加新的碳原子时(图9(b)中右二),这些新加的碳原子在高温下聚集形成新的类似管状结构,使其原有碳管状结构增长(图9(b)中右一)。这一热力学动态模拟与实验生长碳纳米管的过程极为符合,证实了我们发现的碳管生长机理。同时模拟结果进一步证实了凝胶模型具有确切描述碳管初始晶格生长过程的能力(详细讨论请见文献[50])。

从研究结果中得出的结论是,碳纳米管初始晶核形成的主要原因是由于电荷通过凝胶与碳原子之间碰撞,及碳原子与碳原子之间碰撞和相互作用而转移引起的,而凝胶起到了一个传媒作用。在这个模型中,我们通过优化模拟电荷转移,准确地描述了催化作用及碳原子与凝胶之间的碰撞对催化作用的影响。尽管我们是以VLS为模型,通过热力学动态模拟得到以上结论,但无论是以金属为催化剂还是以贵金属作为催化剂在SCED-LACO凝胶模型中都是一致的,因此所得到的结论可以清晰地证明在碳管初始结晶形成过程中,电子的调节充当了基本的角色。

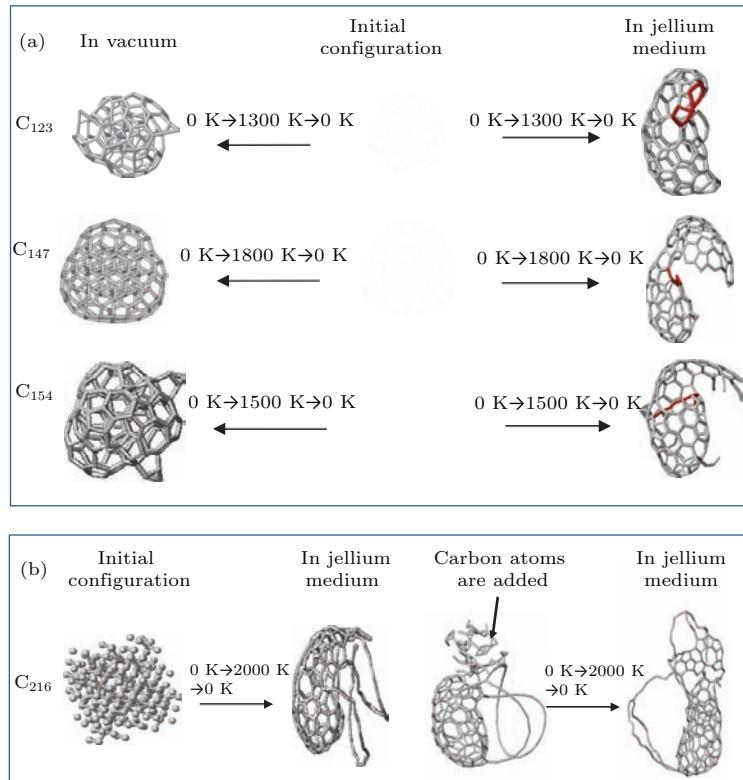


图9 (a) 三种不同初始结构的碳团簇(中间)(包括从金刚石中取出的球形C<sub>123</sub>碳团簇(上), bucky-diamond结构的C<sub>147</sub>碳团簇(中), 和无序分布的C<sub>154</sub>碳团簇(下))经历了在两种不同媒介中的热力学过程: 1) 在真空状况下(左边)和2) 在凝胶中(右边), 红色标记为分布在管状开口处的具有过剩电荷的碳原子; (b) 216个碳原子组成的无序体系(左一)在升温至2000 K时形成管状锥形结构(左二); 当在开口处加入新的碳原子时(右二), 这些新加的碳原子在高温下聚集形成新的类似管状结构, 使其原有碳管状结构增长(右一)

Fig. 9. (a) Three carbon clusters with their initial configurations (middle) (C<sub>123</sub>: cut spherically from the bulk, C<sub>147</sub>: bucky-diamond structure, and C<sub>154</sub>: random configuration) are undergoing the annealing process in two different media: vacuum (left) and jellium (right), respectively; the open ends of these structures are marked in red; (b) a random configuration of C<sub>216</sub> (most left) is annealed to 2000 K and cooled down slowly to 0 K in jellium medium (second left); randomly 68 carbon atoms are added in the open-end of the tubular like structure of C<sub>216</sub> (second right) and then the combined system is annealed to 2000 K and cooled down slowly to 0 K in jellium medium (most right).

### 3.3 碳化硅纳米结构特征的研究

#### 3.3.1 多元体系的SCED-LCAO 哈密顿

当体系包涵多种元素时, 描述SCED-LCAO哈密顿的参数函数不仅包括同元素之间的参数函数, 还包括不同元素之间的参数函数。在处理SCED-LCAO哈密顿中不同元素之间的参数函数时, 我们引入了一个权重参数因子 $\delta_{ij}$ 。当在*i*位置的原子与在*j*位置的原子属于同类元素时,  $\delta_{ij} = 1/2$ , 而当在*i*位置的原子与在*j*位置的原子属于不同类元素时,  $\delta_{ij}$ 将由优化参数程序确定。多元素的SCED-LCAO哈密顿及交叠积分矩阵元的参数函数具体形式如下, 对于标度函数 $K(R_{ij})$ ((17)式)我们采用了参数权重方法:

$$\alpha_K = \delta_{ij} \alpha_{i,K} + (1 - \delta_{ij}) \alpha_{j,K}, \quad (27)$$

其中 $\alpha_{i,K}$ 及 $\alpha_{j,K}$ 分别为第*i*位置和第*j*位置的原子上相应元素的标度函数的指数参数。对于交叠积分矩阵元 $S_{ij\tau}$ ((18)式), 考虑到不同元素化学势及其电负性特征, 可以将相应的参数表达为

$$A_\tau = \frac{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| A_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}| A_{j,\tau}}{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (28)$$

$$B_\tau = \frac{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| B_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}| B_{j,\tau}}{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (29)$$

$$\alpha_\tau = \frac{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| \alpha_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}| \alpha_{j,\tau}}{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (30)$$

$$d_\tau = \frac{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| d_{i,\tau} + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}| d_{j,\tau}}{\delta_{ij} |\varepsilon_{i\alpha}| + (1 - \delta_{ij}) |\varepsilon_{j\beta}|}, \quad (31)$$

其中  $A_{i,\tau}$ ,  $B_{i,\tau}$ ,  $\alpha_{i,\tau}$ ,  $d_{i,K}$  及  $A_{j,\tau}$ ,  $B_{j,\tau}$ ,  $\alpha_{j,\tau}$ ,  $d_{j,K}$  分别为第  $i$  位置和第  $j$  位置的原子上相应元素的  $S_{ij\tau}$  函数的参数;  $\varepsilon_{i\alpha}$  及  $\varepsilon_{j\beta}$  则是相应的原子轨道能, 当  $\tau = ss\sigma$  时  $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{is}$ ,  $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{js}$ ; 当  $\tau = sp\sigma$  时  $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{is}$ ,  $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{jp}$ ; 当  $\tau = pp\sigma$  和  $pp\pi$  时  $\varepsilon_{i\alpha} = \varepsilon_{ip}$ ,  $\varepsilon_{j\beta} = \varepsilon_{jp}$ . 在处理电子-电子及电子离子相互作用能时, 我们采用了参数函数的权重方法.

$$V_N(R_{ij}) = \delta_{ij} V_{i,N}(R_{ij}) + (1 - \delta_{ij}) V_{j,N}(R_{ij}), \quad (32)$$

$$V_Z(R_{ij}) = \delta_{ij} V_{i,Z}(R_{ij}) + (1 - \delta_{ij}) V_{j,Z}(R_{ij}), \quad (33)$$

同样,  $V_{i,N}$ ,  $V_{i,Z}$ ,  $V_{j,N}$ ,  $V_{j,Z}$  分别为第  $i$  位置和第  $j$  位置的原子上相应的  $V_N$  及  $V_Z$ ((19)–(21) 式) 函数.

对于碳和硅元素的综合体系, 优化结果证明  $\delta_{ij} = 0.5$  是一个很合理的选择. 主要是因为碳与硅都是四价元素, 它们具有类似的价电子结构. 我们应用多元素体系的 SCED-LCAO 哈密顿系统地研究了碳化硅纳米结构的各种体系, 发现了具有  $sp^3$  成键特性的碳化硅纳米线(已在 2.3 节中介绍), 具有  $sp^2$  成键特性的碳化硅层状结构, 具有  $sp^2$  与  $sp^3$  共存的碳化硅 bucky-diamond 结构团簇及  $Si_nC_m$  笼状的动力愈合能力.

### 3.3.2 $sp^2$ 成键特性的碳化硅层状结构

因为碳化硅的各种晶体都具有  $sp^3$  成键特性, 人们曾普遍认为 Si—C 键会同 Si—Si 键一样只有  $sp^3$  键. 那么当碳化硅形成层状结构时, 是否会像硅层状结构一样保持  $sp^3$  成键特性的翘曲形状, 还是会像石墨烯一样具有  $sp^2$  特征的平面形状呢? 如果是后者, 将揭示出碳化硅体系可能会像碳元素一样具有多种成键特性从而会形成多样同素异形体. 为了弄清楚这个有意义的问题, 我们研究了具有蜂窝形状的二维碳化硅结构, 从具有  $sp^3$  成键特征的初始翘曲形状结构出发, 对其进行结构弛豫及优化, 结果如图 10 所示. 发现无论初始的翘曲形状有多大, 最终的稳定结构均是平面结构. 通过分析成键特征(包括  $\sigma$  键和  $\pi$  键在结构中所占比例), 比较碳化硅晶体的(3C)结构及层状的翘曲形状结构化成键情况, 发现在稳定的平面结构中, 碳化硅层状结构的确形成  $sp^2$  键, 其单个键能比在翘曲形状的层状中的  $sp^3$  键能强约 2.35 eV, 因此证明了碳化

硅的层状结构具有  $sp^2$  键特征(详细讨论可参考文献[128]).

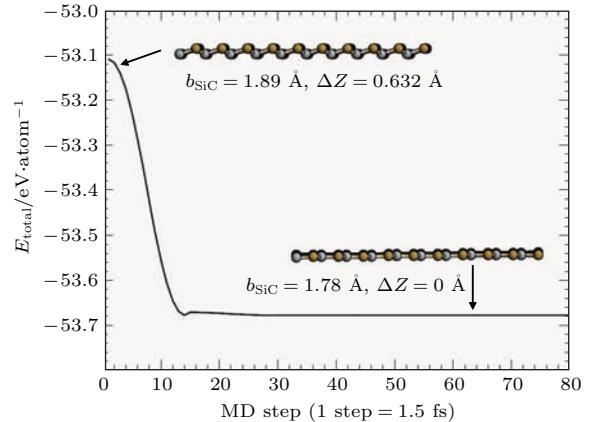


图 10 碳化硅蜂窝形状的二维结构的动态弛豫结果 左上边插图为具有  $sp^3$  成键特征的初始翘曲形状结构的侧视图(键长为 1.89 Å, buckling 为 0.632 Å), 右下边插图为最终的稳定平面结构的侧视图(键长为 1.78 Å, buckling 为 0.0 Å)

Fig. 10. Relaxation of two-dimensional SiC graphitic-like structures. The side view of the initial buckled structure (bondlength 1.89 Å and buckling 0.632 Å) is shown in the up-left and the stabilized flat structure (bondlength 1.78 Å and buckling 0.0 Å) is shown in the down-right.

### 3.3.3 $sp^2$ 与 $sp^3$ 共存的 bucky-diamond 结构的 $Si_nC_m$ 团簇

由于发现了碳化硅也具有  $sp^2$  成键特征, 预示了碳化硅体系存在像碳元素一样具有  $sp^2$  和  $sp^3$  共存的稳定 bucky-diamond 团簇结构的可能性. 为了验证这一可能性, 我们对碳化硅团簇进行了系统研究, 特别研究了硅与碳的化学组成在形成稳定的 bucky-diamond 结构  $Si_nC_m$  团簇中所起的角色及作用, 以及在化学成键性质、键长、Si—Si、Si—C 和 C—C 键强度方面所起的作用.

通过研究金刚石结构的球形  $C_{147}$  团簇形成 bucky-diamond 结构的过程, 我们发现金刚石结构球形  $C_{147}$  团簇的多面体表面有四个(111)面并构成四面体对称性, 在相邻的(111)面交接处的碳原子都存在空位键. 在弛豫过程中, 这些相邻(111)面的交接处的碳原子形成 C—C 键使这些(111)表面的交接处形成五、六环拼接最终形成  $sp^2$  键形式的富勒烯笼状结构, 而内部碳原子则仍保持  $sp^3$  键的金刚石结构. 因此, 形成 bucky-diamond 结构  $Si_nC_m$  团簇的可能途径之一就是从金刚石结构的 SiC 晶体中切出一个圆球形的  $Si_nC_m$  (例如  $n+m=147$ )

团簇并对其进行动态弛豫。与碳团簇不同的就是  $\text{Si}_n\text{C}_m$  团簇除结构因素外还有化学组成因素, 而化学组成因素在形成 SiC 键中将起到关键的作用, 因为碳元素与碳元素及碳元素与硅元素之间可形成  $\text{sp}^2$  键, 但硅元素与硅元素之间主要形成  $\text{sp}^3$  键。为此我们研究了具有金刚石结构的不同化学组成的球形  $\text{Si}_n\text{C}_m$  团簇, 其中包括 1)  $n = 112, m = 35$ ; 2)  $n = 79, m = 68$ ; 3)  $n = 73, m = 74$ ; 4)  $n = 68, m = 79$ ; 5)  $n = 35, m = 112$ 。同时还考虑了在给定化学组成下碳和硅原子不同分布的  $\text{Si}_n\text{C}_m$  球形结构, 包括硅核碳壳 ( $\text{Si}_n$ -core/ $\text{C}_m$ -shell), 碳核硅壳 ( $\text{C}_m$ -core/ $\text{Si}_n$ -shell), 硅与碳分离 (segregated) 及保持 3C-SiC 晶体结构的碳硅交替分布(详见图 11)。当对所有各种化学组成及结构

分布的球形  $\text{Si}_n\text{C}_m$  团簇进行结构的动态弛豫后, 我们发现了从 3C-SiC 晶体中取出的两种球形  $\text{Si}_{79}\text{C}_{68}$  和  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇在动态弛豫后形成了具有金刚石结构的内核及富勒烯结构外壳的 bucky-diamond 结构, 其结合能在相同化学组成的动态弛豫结果中是最低的, 因而其结构最稳定。这一结果同时也证实了在碳化硅体系中也具有  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  共存结构的可能性。另外, 通过对这两种球形团簇(即  $\text{Si}_{79}\text{C}_{68}$  和  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$ )进行 DFT(VASP)<sup>[16–18]</sup> 弛豫运算同样得到了 bucky-diamond 结构。由 Gaussian 03 HF (STO-3G 轨道基函数)<sup>[56]</sup> 计算的振动频率结果也进一步证明了其结构的稳定性(详细结果请参考文献<sup>[53]</sup>)。这些第一原理的运算进一步支持了由 SCED-LCAO 方法得到的结果。

$\text{Si}_n\text{C}_m$ ( $n+m=1147$ )	$\text{Si}_n$ -core/ $\text{C}_m$ -shell	$\text{C}_m$ -core/ $\text{Si}_n$ -shell	Segregated $\text{Si}_n\text{C}_m$ structure	$\text{Si}_n\text{C}_m$ from 3C-SiC bulk
$n = 147$				
$n = 112$ $m = 35$				
$n = 79$ $m = 68$				
$n = 73$ $m = 74$				
$n = 68$ $m = 79$				
$n = 35$ $m = 112$				
$m = 147$				

图 11 各种化学组成(第一列)及分布(包括硅核碳壳 ( $\text{Si}_n$ -core/ $\text{C}_m$ -shell), 碳核硅壳 ( $\text{C}_m$ -core/ $\text{Si}_n$ -shell), 硅与碳分离 (segregated)) 及从 3C-SiC 中球形切割) 的具有金刚石结构的  $\text{Si}_n\text{C}_m$  球形团簇的结构动态弛豫; 每一格内的左边结构为初始结构而右边为弛豫后的稳定结构, 并给出了相应的结合能; 黄色, 灰色, 及黄灰混和色分别代表  $\text{Si}-\text{Si}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{Si}-\text{C}$  键(参考文献<sup>[53]</sup>图 2; 引用 doi: 10.1088/0957-4484/23/23/235705)

Fig. 11. Each panel shows initial and relaxed structures of  $\text{Si}_n\text{C}_m$  ( $n+m=147$ ) for different compositions (as indicated on the first column) and initial configurations (as indicated on the topmost row). Initial configurations considered include: tetrahedral networking of Si and C atom arrangements with  $n$  Si-atoms in the core and  $m$  C-atoms on the outer shells;  $m$  C-atoms in the core and  $n$  Si-atoms on the outer shells; Si and C atoms completely segregated; and finally the cluster cut from 3C-SiC bulk. The cohesive energies (eV/atom) corresponding to each of the relaxed structures are also given. Yellow, gray, and mixed yellow-gray lines represent the  $\text{Si}-\text{Si}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ , and  $\text{Si}-\text{C}$  bonds, respectively (see Fig.2 in Ref.<sup>[53]</sup>; doi: 10.1088/0957-4484/23/23/235705 (© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved)).

有关 bucky-diamond 结构  $\text{Si}_n\text{C}_m$  团簇的形成机理可以从以碳原子为中心的  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇的初始结构为例来说明。从 3C-SiC 晶体中以碳原子为中心取出的球形  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇结构，总共包含了 11 个完整的壳层。第一层为该球形结构中心的碳原子，第二层由该碳原子最近邻的 4 个硅原子组成，第三层由该碳原子次近邻的 12 个碳原子组成，如此硅、碳交替共 11 层（每层的原子数分别为 1, 4, 12, 12, 6, 12, 24, 16, 12, 24, 24）。其中最内部的 35 个原子组成  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  核，而剩余 6 个层壳的 112 个原子形成外围壳层。这 112 个原子分布在 4 个构成四面体的 (111) 面上，尤其是最外层的 24 个未成键的碳原子，均处于相邻 (111) 面的交界处。因为它们具有悬键 (dangling bond)，很不稳定，因此在弛豫过程中，它们相互接近并形成很强的 C—C  $\text{sp}^2$  键，从而清除了悬键。与此同时，在形成 C—C 键的过程中，与其相邻的内层硅原子被拉到表面形成 Si—C 键，而这些 Si—C 键又将次内层的碳原子拉向外部，这一系列反应的结果导致了具有  $\text{sp}^2$  键的富勒烯笼状结构表面的形成。其中 24 个碳原子形成由 C—C 及 Si—C 组成的 12 个五环形，而 (111) 表面的 Si—C 原子形成 46 个六环形。共有 52 个硅及 60 个碳原子参与了形成  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  的 (112 原子) 富勒烯结构。内部的 35 个原子的最外表面是六个碳原子，与外层富勒烯结构上的原子之间的距离在 1.97—4.28 Å 之间，显示出内核与外层富勒烯是通过非常弱的键来束缚的，从而保持内核具有金刚石结构。从整个 bucky-diamond 结构  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇形成过程中可以发现化学组成、电荷重组及环境影响起到十分关键的作用，同时进一步证明 SCED-LCAO 哈密顿确实具有描述复杂体系的功能。

为了研究 bucky-diamond 结构  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇中外壳富勒烯结构的稳定性，我们将该团簇内核  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  取出，并对外壳层进行了进一步弛豫，得到了一个十分稳定的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  富勒烯笼状结构（见图 12）。这一结果揭示了  $\text{Si}_n\text{C}_m$  团簇的另一种形态，即  $\text{Si}_n\text{C}_m$  富勒烯或壳状结构。我们同时采取了另一方式寻找  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  富勒烯结构，即直接从 3C-SiC 晶体中取出球形  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇，然后将  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  球形团簇中的  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  内核取出，再对剩余的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  多壳层结构进行弛豫，最终得到了同样的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  富勒烯结构。这一过程不仅证实了碳化硅富勒烯笼状结构存在的可能性，同时提供了生成碳化硅富勒烯笼状结构存在的可能性。

构的可能途径。

以往对  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构的研究基本是从硅掺杂到碳的富勒烯中，或将碳掺杂到硅壳形结构中，或从类比 ZnAl 壳状构架角度出发构成碳硅交替的壳形构中得到<sup>[129–135]</sup>。但这类  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构在实验生长中是很难得到控制的。我们希望能寻找到一个更可行的生长  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构的途径，从  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  中获得的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  壳层结构过程给了我们一个很好的启示，那就是从碳化硅晶体出发生长  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构的机理。

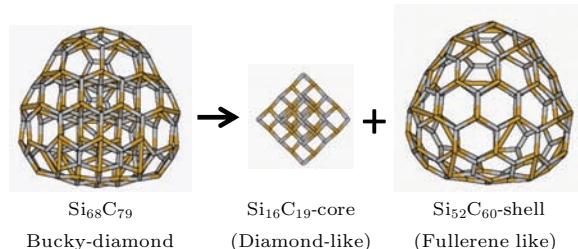


图 12 Bucky-diamond 结构  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇（左图）包含一个具有金刚石结构的  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  内核（中间）和一个具有富勒烯结构的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  的外壳（右图）

Fig. 12. The  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  bucky-diamond cluster (left) consists of a  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  diamo-nd-like core (middle) and a  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  fullerene-like shell (right).

### 3.3.4 $\text{Si}_n\text{C}_m$ 壳层结构的自组装 (self-assembling) 机理

根据上小节，从球形  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  团簇中取出内核  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  从而得到的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  壳层结构的结果出发，我们系统地研究了从碳化硅晶体出发形成  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构的机理。从碳化硅晶体中（比如 3C 结构）取出一系列球形结构，这些球形结构可以分为两类，一类是以碳原子为中心的球形结构，称之为  $\text{C}_{j-k}$  壳层团簇，另一类是以硅原子为中心的球形结构，称之为  $\text{Si}_{j-k}$  壳层团簇，其中  $j$  是球形团簇的总原子数，而  $k$  是在该球形团簇中取出的原子数为  $k$  的内核。比如  $\text{C}_{147-35}$  是从以碳原子为中心生成的  $\text{Si}_{68}\text{C}_{79}$  球形团簇中取出  $\text{Si}_{16}\text{C}_{19}$  内核后得到的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  多壳层状结构。而  $\text{Si}_{275-87}$  是从以硅原子为中心生成的  $\text{Si}_{135}\text{C}_{140}$  球形团簇中取出  $\text{Si}_{43}\text{C}_{44}$  内核后得到的  $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$  多壳层状结构。我们共构造了 72 个  $\text{Si}_n\text{C}_m$  初始壳型结构，其团簇尺寸从直径为 5 Å 到 20 Å，总原子数从 16 到 258，概括了从小型到中型 (intermediate) 尺度的  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳层团簇。

当对这些初始的多壳层结构团簇进行加温（至 2000 K）→ 热平衡 → 降温（至 0 K）的热力学动态

研究后发现有些团簇自动形成了稳定的  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构。例如由  $\text{C}_{29-1}$  生成的  $\text{Si}_{16}\text{C}_{12}$  壳状结构, 由  $\text{C}_{147-35}$  生成的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  壳状结构, 由  $\text{C}_{275-87}$  生成的  $\text{Si}_{96}\text{C}_{92}$  壳状结构, 由  $\text{Si}_{29-1}$  生成的  $\text{Si}_{12}\text{C}_{16}$  壳状结构, 由  $\text{Si}_{147-35}$  生成的  $\text{Si}_{60}\text{C}_{52}$  壳层结构, 和由  $\text{Si}_{275-87}$  生成的  $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$  壳状结构等 (详见文献 [52] 表 1 和表 2)。有些团簇则是在加温过程中通过自动分离部分表面原子后形成的。如由  $\text{C}_{35-1}$  生成的  $\text{Si}_{16}\text{C}_{12}$  壳状结构 (6个碳原子分离), 由  $\text{C}_{159-35}$  生成的  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  壳状结构 (12个硅原子分离), 由  $\text{C}_{281-87}$  生成的  $\text{Si}_{96}\text{C}_{92}$  壳状结构 (6个碳原子分离), 由  $\text{Si}_{35-1}$  生成的  $\text{Si}_{12}\text{C}_{16}$  壳状结构 (6个硅原子分离), 由  $\text{Si}_{159-35}$  生成的  $\text{Si}_{60}\text{C}_{52}$  壳状结构 (12

个碳原子分离), 及由  $\text{Si}_{281-87}$  生成的  $\text{Si}_{92}\text{C}_{96}$  壳状结构 (6个硅原子分离)。还有些团簇是在加温降温过程中取出内外分离的原子后形成的稳定壳状结构, 如由  $\text{Si}_{357-123}$  生成的  $\text{Si}_{108}\text{C}_{100}$  壳状结构 (14个硅原子及12个碳原子分离), 由  $\text{C}_{381-147}$  生成的  $\text{Si}_{108}\text{C}_{116}$  壳状结构 (4个硅原子及6个碳原子分离)。

更有趣的是我们发现了  $\text{Si}_n\text{C}_m$  壳状结构的自动愈合功能。如从  $\text{C}_{167-35}$  生成的  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  壳状结构 (详见图 13), 当升温至 300 K 时外表面的碳原子替换内表面的硅原子使之成为分离状态 (见图 13(b) 所示的  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  壳层结构的动态过程), 当将其表面突出的  $\text{sp}^3$  键的 16 个硅原子及 4 个碳原子分离出

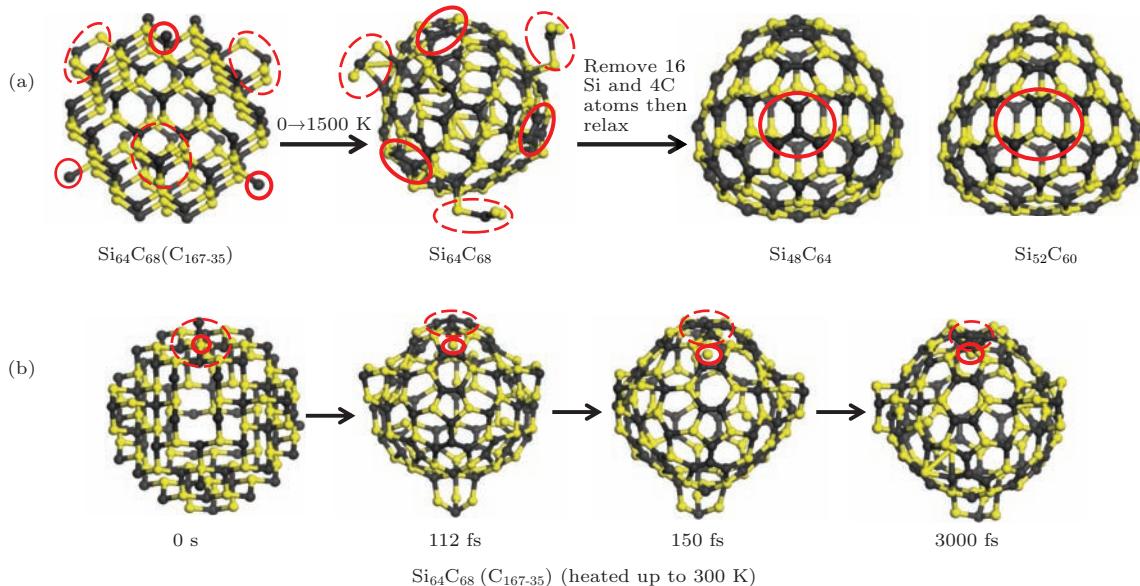


图 13  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  壳层结构的自组装形成机理 (a) 左一, 从  $\text{C}_{167-35}$  生成的  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  多壳层结构; 左二, 当升温至 1500 K 时, 其表面分离出突出的  $\text{sp}^3$  键的 16 个硅原子及 4 个碳原子; 右二, 当去除这 16 个硅原子及 4 个碳原子后, 剩余的原子自动愈合上分离处的缺口, 最终形成的稳定的  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  富勒烯壳状结构; 右一,  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  富勒烯壳状结构; (b)  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  壳层结构的动态过程: 当升温到 300 K 时, 外表面的未成键的 4 个碳原子 (如(a) 中左一图中红色圈内的黑色小球) 在经过 3000 fs 后替换内表面的硅原子使之成为分离状态 (例如红色圈黄色小球) (参考文献 [52] 图 10)

Fig. 13. (a) “Mending” process in the self-assembly of the  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  cage structure. The most left: the initial configuration  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  generated from  $\text{C}_{167-35}$  with four tetrahedral units (e.g., indicated by the red dashed circles) and four outermost C atoms (e.g., indicated by the red circles) on the two more outer shells. The second left: the  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  cage structure was then heated up to 1500 K and self-assembly formed a cage structure with 4 outermost C atom bonded with their next nearest neighbor C atoms in a flattened configuration (e.g., indicated by red circles), 4 Si atoms left behind at the interior, and 12 Si atoms and 4 C anchoring atoms on the outer surface (e.g. indicated by red dashed circles). The second right: after removing these 16 Si and 4 C anchoring atoms, the network eventually leads to a very stable  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  cage structure (the red circle denotes a 4-atoms fragment anchored by the C atom with 3 nearest neighbor C atoms). The most right:  $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$  cage structure obtained from the initial configurations with the  $\text{C}_{147-35}$  type of truncation from bulk 3C-SiC (the red circle denotes a 4-atoms fragment anchored by the Si atom with 3 nearest neighbor C atoms). (b) The snapshots of the heating process of  $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$  cage structure at ~300 K, showing how a outermost C atom starts to bond its three next nearest neighbor C atoms (indicated by the red dashed circle) and how the four C atoms break off their bonding to the Si atom (indicated by the red circle) left behind after 3000 fs (see Fig. 10 in Ref. [52]).

后, 剩余的原子自动缝补上分离处的缺口, 最终形成稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 富勒烯壳状结构(见图13(a)所示的 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构的动力模拟过程). 与 $\text{Si}_{52}\text{C}_{60}$ 的富勒烯壳状结构相比(图13(a)最右边的壳状结构), 研究发现, 在 $\text{Si}_{64}\text{C}_{68}$ 壳层结构中由于有4个碳原子替换了4个硅原子, 除了在五环上有C—C键外, 在六环上也出现了C—C键(见图13(a)右边第二的壳状结构并由红色圈标记).

另一个例子是我们观察到了从 $\text{C}_{167-47}$ 中所生

成 $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 多壳层状结构(图14左一)经过自动愈合形成 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(图14右一)的机理. 当摘除了在经过高温下分离出的5个硅及5个碳原子后(图14左二红色圈内所示), 体系形成了具有一个8环的 $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$ 壳状结构(图14右二红色虚线圈内所示). 研究发现当在8环附近加入一个硅和一个碳原子时, 该体系在弛豫过程中自动愈合形成了只有5, 6环的稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(图14右一红色虚线圈内所示).

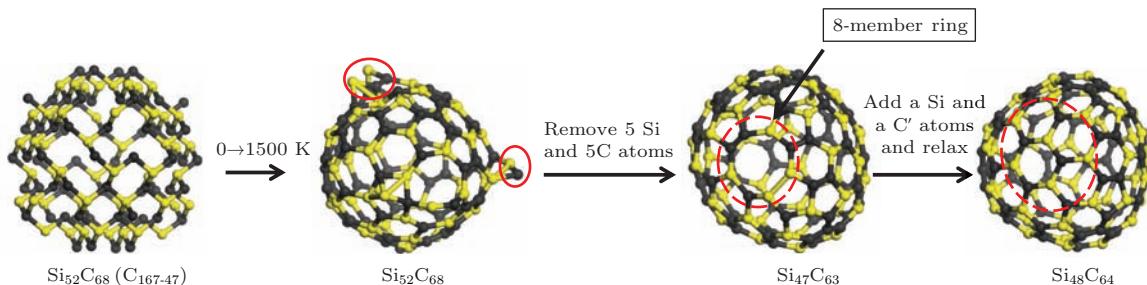


图14  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 壳层结构的自动愈合机理 左一,  $\text{C}_{167-47}$ 中所生成 $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 多壳层状结构; 左二,  $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$ 在经过1500 K高温下分离出的5个硅及5个碳原子(如红色圈内所示); 右二, 摘除分离出的5个硅及5个碳原子后体系形成了具有一个8环的 $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$ 壳状结构(如红色虚线圈内所示); 右一, 在8环附近加入一个硅和一个碳原子后, 体系自动愈合形成了只有5, 6环的稳定的 $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$ 笼状结构(如红色虚线圈内所示)(参见文献[52])图11

Fig. 14. “Mending” process in the self-assembly of the  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  cage structure; (a) the initial configuration  $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$  generated from  $\text{C}_{167-47}$ ; (b) a self-assembly cage-like structure of  $\text{Si}_{52}\text{C}_{68}$  formed at 1500 K with ten 3-member triangular rings (e.g., indicated by the red circles), 5 anchored by Si atoms and 5 anchored by C atoms; (c) after removing the 5 Si and 5 C anchoring atoms, the network eventually leads to a very stable  $\text{Si}_{47}\text{C}_{63}$  cage structure composed mainly of pentagons and hexagons with the exception of one single 8-member ring (indicated by the red dashed circle); (d) by adding a Si atom and a C atom in the vicinities of the 8-member ring, the 8-member ring was mended and a stable  $\text{Si}_{48}\text{C}_{64}$  cage structure with only pentagons and hexagons was self-assembled (see Fig. 11 in Ref. [52]).

以上的结果证明Si—C具有 $\text{sp}^2$ 成键属性, 并且较强的Si—C键能可以驱动硅、碳原子在具有一定的动能下自动愈合形成稳定的 $\text{sp}^2$ 键, 从而构成笼状团簇(详细的结构及讨论已发表在文献[52]中). 以上对有关 $\text{SiC}$ 二维结构,  $\text{Si}_n\text{C}_m$  buckey-diamond结构团簇及自组装形成的 $\text{Si}_n\text{C}_m$ 笼状结构的研究结果进一步展示了SCED-LCAO方法的可靠性及可预测性. 其高效率特征也可从我们对 $\text{Si}_n\text{C}_m$ 壳层结构进行大量的热力学动力模拟计算中再次得以证明.

## 4 SCED-LCAO哈密顿的进一步发展

### 4.1 对具有复杂成键特性的体系处理

正如前面所述, SCED-LCAO哈密顿不仅可描述电荷转移的自洽特性, 而且可描述由多中心相互作用引起的复杂环境因素的影响, 从而相比普通的

半经验理论可以更加准确、可靠地描述大尺度复杂体系的动力学过程, 并具有很好的预测性. 在具有较强的共价键体系内, 例如以碳、硅、锗元素构成的体系中都得到了很好的应用. 为了将SCED-LCAO哈密顿应用到更广泛的具有非共价键或复杂成键特性的体系, 我们进一步发展了SCED-LCAO哈密顿, 下面简单介绍其基本理论.

正如前面所述, SCED-LCAO哈密顿是建立在有限的原子轨道线性组合的框架下的, 这种组合包括原子轨道的占据态和非占据态. 在孤立原子时, 非占据态的组合系数为零, 而当原子聚集时, 由于原子之间的相互作用, 将会引起电子激发, 占据到激发轨道. 因此, 如果选取的有限轨道基函数线性组合较小(比如一个s及三个p基态轨道), 就会降低描述由于邻近原子的存在而引起电子跃迁到激发轨道现象的准确性, 这种现象在具有复杂成键特性的非局域性体系中尤为明显. 然而, 如果

扩大基函数的数目, 由于大量新参数函数的引入将会造成计算量的大幅增加。为解决由有限基函数造成的局限性, 从而扩展 SCED-LCAO 哈密顿应用范围, 我们在保持其原有基函数的数目下, 对原有 SCED-LCAO 哈密顿矩阵元采取了进一步扩展, 即加入对激发轨道占据的可能性。在轨道能级中不仅考虑相应轨道的基态, 而且考虑由相应轨道的激发态引起的共同效应。为模拟由环境关联而引起的能力移动, 我们引入了一个新的参数函数  $W_{i\alpha}(R_{ij}) = W_{i\alpha}^0 e^{-\alpha_{i\alpha,W} R_{ij}}$  使其与  $\varepsilon_{i\alpha}$  共同描述电子轨道占据特征。可以明显地看出  $W_{i\alpha}(R_{ij})$  具有短程效应, 随  $R_{ij}$  增大将逐渐消失。因此, 通过引入两个参数 ( $W_{i\alpha}^0$  和  $\alpha_{i\alpha,W}$ ) 可有效地描述由近邻原子相互作用而引起的对轨道能量的影响, 补充了由于有限轨道基函数引起的不足。

改进的 SCED-LCAO 哈密顿矩阵元形式如下:

$$\begin{aligned} H_{i\alpha,i\alpha}^{\text{SCED-LCAO}} &= \varepsilon_{i\alpha} + \sum_{k \neq i} W_{i\alpha}(R_{ik}) + (N_i - Z_i)U_i \\ &\quad + \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V_Z(R_{ik})), \quad (34) \\ H_{i\alpha,j\beta}^{\text{SCED-LCAO}} &= \frac{1}{2} \left\{ \left( \varepsilon'_{i\alpha} + \sum_{k \neq i} W_{i\alpha}(R_{ik}) \right) K(R_{ij}) \right. \\ &\quad + (N_i - Z_i)U_i \\ &\quad + \left. \sum_{k \neq i} (N_k V_N(R_{ik}) - Z_k V(R_{ik})) \right\} S_{i\alpha,j\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ \left( \varepsilon'_{j\beta} + \sum_{k \neq j} W_{j\beta}(R_{jk}) \right) K(R_{ij}) \right. \\ &\quad + (N_j - Z_j)U_j \\ &\quad + \left. \sum_{k \neq j} (N_k V_N(R_{jk}) - Z_k V(R_{jk})) \right\} S_{i\alpha,j\beta}. \quad (35) \end{aligned}$$

有关体系的总能量及原子受力的计算与(23)和(24)式相同。为了验证这一方法的有效性和通用性, 我们采取了一个十分特殊的例子, 即具有3中心-2电子成键特性的硼体系。

## 4.2 对复杂化学成键的硼体系描述

### 4.2.1 硼体系的 SCED-LCAO 哈密顿

众所周知, 硼元素是具有3个价电子的三价元素, 因其三个价电子可占据4个s, p价电子轨道, 其

化学成键可形成2中心的共价键, 也可形成3中心2电子的3中心键。正由于其成键的多样性, 造成硼元素可有众多的构成形态: 包括链状、平面状、准平面、环状、二十面体、准笼状、管状以及由二十面体构成的各种三维晶体。为了能准确地描述硼元素体系, 我们采用了改进的 SCED-LCAO 哈密顿((34)和(35)式)并在优化硼元素的参数过程中加入了各种不同成键体系的化学结构特征量作为优化数据参考库, 其中不仅包括了从  $B_2$ — $B_{12}$  团簇的各种结构的结合能和几何结构参量(见表7中列出的各种硼元素团簇), 也包含了二维( $\alpha$  sheet,  $\delta$  sheet)和三维( $\alpha$  boron)硼晶体的能量相图(见图15)。通过优化, 我们得到了硼元素的 SCED-LCAO 哈密顿所有参数(如表8)。

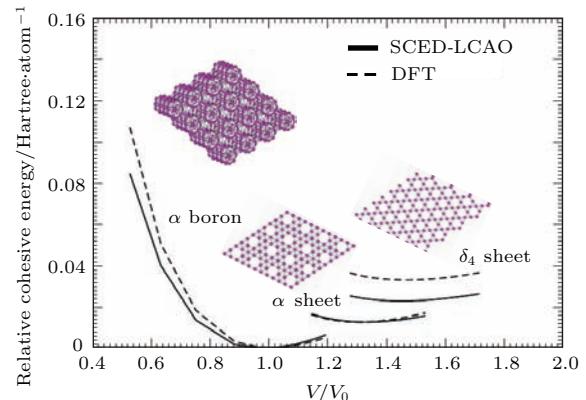


图15 二维( $\alpha$  sheet,  $\delta$  sheet)和三维( $\alpha$  boron)硼元素扩展体系的相对能量与相对原子体积( $V/V_0$ )关系相图, 其中  $V_0$  为  $\alpha$  boron 晶体的稳定态原子体积, 而相对能量为体系单原子能量与  $\alpha$  boron 晶体在稳定态  $V_0$  的单原子能量之差(参见文献[54]图1), 实线为 SCED-LCAO 的结果, 虚线为 DFT-GGA [16–18] 的结果

Fig. 15. The relative cohesive energy per atom versus the ratio of the atomic volume ( $V/V_0$ ) corresponding to different extended phases: (i) the bulk  $\alpha$  boron, (ii) the  $\alpha$  sheet, and (iii) the  $\delta_4$  sheet as calculated using the SCED-LCAO (solid curves) and the DFT-GGA (dashed curves) [16–18]. The relative energy per atom  $E_{\text{total}} - E_{\alpha}^0$  is defined as the difference between the total energy per atom of any extended phase ( $E_{\text{total}}$ ) with respect to that of the bulk  $\alpha$  boron phase at its equilibrium volume  $V_0$ . The optimized structures corresponding to the bulk  $\alpha$  boron phase (left), the  $\alpha$  sheet (middle), and the  $\delta_4$  sheet (right) are also shown (see Fig. 1 in Ref. [54]).

为了证明 SCED-LCAO 的鲁棒特性, 我们又对一些复杂体系进行了分子动力学模拟计算, 并与第一原理的计算结果进行充分比较(详细见文献[54])。下面列举两个特例。

表7 硼元素团簇 ( $N \leq 12$ ) 的各种结构的结合能和几何结构参量, 第二列为硼元素团簇的对称性 (Symmetry), 第三列为硼元素团簇的几何结构 (Structure) 及其几何参量, 第四列为由 SCED-LCAO 哈密顿计算的硼元素团簇的结合能及几何结构参量, 第五列为由 *ab initio* 计算的相应硼元素团簇的结合能及几何结构参量 [56] (参见文献 [54] 表 2)

Table 7. Comparisons of cluster properties (geometry and cohesive energies) of  $B_N$  ( $N \leq 12$ ) calculated from the SCED-LCAO method (the 4th column) and the CCSD(T)/aug-cc-PVTZ method [136] as implemented in the Gaussian package [56] (the 5th column). Note that for each cluster coordinates of only in-equivalent atoms are given (see Table 2 in Ref. [54]).

$B_N$	Symmetry	Structure	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values [56,136]
$B_2$	$D_{ih}$		$a = 0.882 \text{ \AA}$ $E = -1.082 \text{ eV}$	$a = 0.818 \text{ \AA}$ $E = -1.019 \text{ eV}$
$B_3$	$D_{3h}$		$a = 0.857 \text{ \AA}$ $E = -2.434 \text{ eV}$	$a = 0.890 \text{ \AA}$ $E = -2.747 \text{ eV}$
$B_4$	$D_{4h}$		$a = 1.039 \text{ \AA}$ $E = -2.968 \text{ eV}$	$a = 1.070 \text{ \AA}$ $E = -3.352 \text{ eV}$
$B_4$	$D_{2h}$		$a = 1.066 \text{ \AA}$ $b = 1.013 \text{ \AA}$ $E = -2.969 \text{ eV}$	$a = 1.193 \text{ \AA}$ $b = 0.939 \text{ \AA}$ $E = -3.361 \text{ eV}$
$B_5$	$C_{2v}$		$a_1 = 0.266 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.578 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.547 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.762 \text{ \AA}$ $E = -3.098 \text{ eV}$	$a_1 = 0.302 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.655 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.549 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.774 \text{ \AA}$ $E = -3.609 \text{ eV}$
$B_6$	$C_{5v}$		$a = 1.345 \text{ \AA}$ $b = 0.943 \text{ \AA}$ $E = -3.341 \text{ eV}$	$a = 1.365 \text{ \AA}$ $b = 0.932 \text{ \AA}$ $E = -3.741 \text{ eV}$
$B_6$	$C_{2h}$		$a = 0.853 \text{ \AA}$ $a_1 = 0.153 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.237 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.433 \text{ \AA}$ $b_2 = 1.491 \text{ \AA}$ $E = -3.273 \text{ eV}$	$a = 0.916 \text{ \AA}$ $a_1 = 0.220 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.252 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.452 \text{ \AA}$ $b_2 = 1.501 \text{ \AA}$ $E = -3.585 \text{ eV}$
$B_7$	$C_{2v}$		$a_1 = 0.498 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.576 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.607 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.812 \text{ \AA}$ $b_3 = 1.340 \text{ \AA}$ $E = -3.560 \text{ eV}$	$a_1 = 0.494 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.708 \text{ \AA}$ $b_1 = 1.654 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.809 \text{ \AA}$ $b_3 = 1.300 \text{ \AA}$ $E = -3.463 \text{ eV}$
$B_7$	$C_{2h}$		$a = 1.626 \text{ \AA}$ $a_1 = 1.433 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.385 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.770 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.852 \text{ \AA}$ $E = -3.537 \text{ eV}$	$a = 1.621 \text{ \AA}$ $a_1 = 1.427 \text{ \AA}$ $a_2 = 1.420 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.781 \text{ \AA}$ $b_2 = 0.797 \text{ \AA}$ $E = -3.405 \text{ eV}$
$B_8$	$D_{8h}$		$a = 2.031 \text{ \AA}$ $E = -3.158 \text{ eV}$	$a = 2.012 \text{ \AA}$ $E = -3.043 \text{ eV}$
$B_9$	$D_{7h}$		$a = 0.786 \text{ \AA}$ $b = 1.686 \text{ \AA}$ $E = -3.781 \text{ eV}$	$a = 0.853 \text{ \AA}$ $b = 1.755 \text{ \AA}$ $E = -3.721 \text{ eV}$

(表 7 续)

$B_N$	Symmetry	Structure	SCED-LCAO values	<i>ab initio</i> values <sup>[56,136]</sup>
$B_{12}$	$C_{3v}$		$a_1 = 0.429 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.552 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.955 \text{ \AA}$ $b_2 = 1.979 \text{ \AA}$ $b_3 = 2.284 \text{ \AA}$ $b_4 = 0.773 \text{ \AA}$ $E = -3.985 \text{ eV}$	$a_1 = 0.430 \text{ \AA}$ $a_2 = 0.559 \text{ \AA}$ $b_1 = 0.968 \text{ \AA}$ $b_2 = 2.023 \text{ \AA}$ $b_3 = 2.290 \text{ \AA}$ $b_4 = 0.774 \text{ \AA}$ $E = -4.020 \text{ eV}$
$B_{12}$	$D_{6d}$		$a = 0.726 \text{ \AA}$ $b = 1.613 \text{ \AA}$ $E = -3.890 \text{ eV}$	$a = 0.731 \text{ \AA}$ $b = 1.618 \text{ \AA}$ $E = -3.855 \text{ eV}$

表8 优化的硼元素的SCED-LCAO 哈密顿参数(Parameters)(参见文献[54]表1).

Table 8. The optimized SCED-LCAO Hamiltonian parameters for boron (see Table 1 in Ref. [54]).

Paramters	Values	Parameters	Values
$\epsilon_s$	-13.460 eV	$d_N$	-0.597 Å
$\epsilon_p$	-8.430 eV	$B_{ss\sigma}$	0.318 Å <sup>-1</sup>
$\epsilon'_s$	-16.411 eV	$\alpha_{ss\sigma}$	1.477 Å <sup>-1</sup>
$\epsilon'_p$	-14.529 eV	$d_{ss\sigma}$	0.520 Å
$W_s^0$	-0.921 eV	$B_{sp\sigma}$	0.466 Å <sup>-1</sup>
$W_p^0$	0.183 eV	$\alpha_{sp\sigma}$	1.819 Å <sup>-1</sup>
$\alpha_{s,W}$	2.172 Å <sup>-1</sup>	$d_{sp\sigma}$	1.118 Å
$\alpha_{p,W}$	1.225 Å <sup>-1</sup>	$B_{pp\sigma}$	-0.906 Å <sup>-1</sup>
$\alpha_K$	0.173 Å <sup>-1</sup>	$\alpha_{pp\sigma}$	3.634 Å <sup>-1</sup>
$U$	18.586 eV	$d_{pp\sigma}$	1.529 Å
$B_Z$	2.917 Å <sup>-1</sup>	$B_{pp\pi}$	-0.305 Å <sup>-1</sup>
$A_N$	-2.075 eV	$\alpha_{pp\pi}$	1.425 Å <sup>-1</sup>
$B_N$	-1.143 Å <sup>-1</sup>	$d_{pp\pi}$	0.326 Å
$\alpha_N$	2.502 Å <sup>-1</sup>	$R_{cut}$	7.0 Å

#### 4.2.2 $B_{36}$ 二维平面结构 (boronene)

从有关硼的二维单原子层结构的理论研究中, 人们发现当硼原子形成3中心键的三角形( $\delta_6$  sheet)构架时, 其平面结构并不稳定. 即使将部分硼原子从该结构中取出而形成 $\alpha$  sheet时, 发现最稳定的结构是具有翘曲形状的准二维结构. 我们用SCED-LCAO方法对这两种二维结构进行了分子动力学研究, 得到了同样的结果(见文献[54]图4). 近来Wang研究小组<sup>[137]</sup>发现了 $B_{36}$ 平面团簇,

并预测了由 $B_{36}$ 平面团簇组成的单原子二维平面(boronene)存在的可能性. 为了证实实验的设想, 我们对此结构进行了分子动力学模拟计算. 图16给出了 $B_{36}$ sheet 动态弛豫过程, 从结果中确实发现了稳定的 $B_{36}$ sheet 是平面结构而非翘曲结构, 从而在理论上支持了实验的预测, 也进一步验证了SCED-LCAO 哈密顿的鲁棒特性.

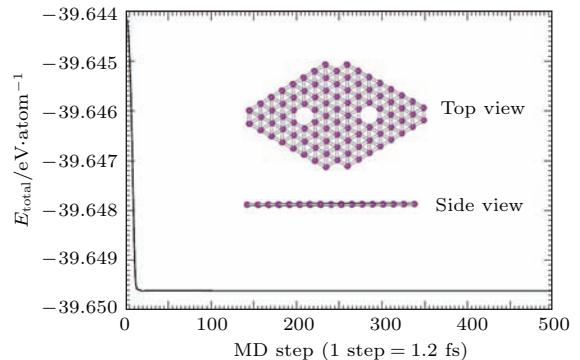


图16  $B_{36}$  sheet 动态弛豫过程, 内插图为弛豫后稳定的 $B_{36}$  sheet 平面结构的俯视和侧视图

Fig. 16. Total energy per atom as a function of MD step for the relation of  $B_{36}$  sheet (referred ad boronene<sup>[137]</sup>). The insets are the top view and side view of the finally relaxed flat  $B_{36}$ -sheet.

#### 4.2.3 $B_{80}$ buckyball 笼状结构的稳定性研究

研究 $B_{80}$ 巴基球(buckyball)的稳定性, 对SCED-LCAO半经验哈密顿来说是一个十分有意义的挑战. 因为有关其稳定性, 第一原理就一直存在很大的争议. 在2007年最初该体系被提出时,  $B_{80}$ 被认为是一个具有 $I_h$ 对称性的巴基球笼状结构<sup>[138]</sup>, 即在具有富勒烯框架的 $B_{60}$ 内的20个六环中心加入20个硼原子. 其机理归结为硼的3中心成键特性. 随后几年内, 人们通过进一步的研究发现

$B_{80}$  巴基球的  $T_h$  对称性结构(即 20 个在六环中心的硼原子向内倾斜)要比  $I_h$  对称性更稳定<sup>[139–143]</sup>, 而  $C_{2h}$  对称性(即 20 个在六环中心的硼原子交替地向内外倾斜)比  $T_h$  对称性更稳定<sup>[144]</sup>, 甚至  $C_{1s}$  结构能量更低<sup>[142]</sup>. 为搞清楚这些有争议性的结果之间的联系并验证我们发展的 SCED-LCAO 哈密顿的有效性, 我们专门对  $B_{80}$  巴基球进行了系统的研究. 如图 17 所示, 我们将具有  $I_h$  对称性的  $B_{80}$  巴基球进行了分子动力学弛豫. 研究发现具有  $I_h$  对称性的  $B_{80}$  巴基球确实不是一个稳定结构, 仅仅在 0.3 ps 内它就转变成具有  $T_h$  对称性的  $B_{80}$  巴基球, 这是一个相对稳定的结构, 但在持续了约 1.2 ps 后,  $B_{80}$  稳定在了  $C_{2h}$  对称性结构上. 这一动力学过程非常直接地展示了  $B_{80}$  巴基球的稳定性过程及对称性转变过程, 不仅验证了 SCED-LCAO 的鲁棒性功能, 也理清了第一原理计算的各种结论.

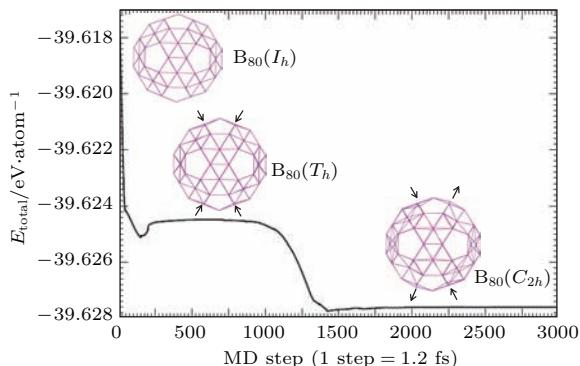


图 17  $B_{80}$  巴基球的分子动力学弛豫过程 该体系初始结构为  $I_h$  对称性(左上图), 但在经过了 0.3 ps 后转为  $T_h$  对称性(左下图), 在经过了 1.2 ps 后转为  $C_{2h}$  对称性(右下图)(参见文献 [54])图 2)

Fig. 17. Total energy per atom versus MD steps for  $B_{80}$  buckyball at 0 K. The buckyball with the initial  $I_h$  symmetry (top left) relaxes to the  $T_h$  symmetry (middle) in 0.3 ps, and it stays in the  $T_h$  symmetry for about 1.2 ps. It finally stabilizes to the  $C_{2h}$  symmetry (bottom right) after 2.1 ps. The direction of the arrow is used to denote whether the central atom of the boron hexagonal rings is protruded inwards or outwards (see Fig. 2 in Ref. [54]).

我们同时对具有  $C_{2h}$  对称性结构的  $B_{80}$  巴基球进行了热力学模拟. 研究发现, 如果将该  $B_{80}$  巴基球升温至 800 K 以下, 当缓慢降温至 0 K 时,  $B_{80}$  仍保持  $C_{2h}$  对称性, 但当温度升至 1000 K 后,  $B_{80}$  巴基球的  $C_{2h}$  对称被彻底破坏, 将其缓慢降至 0 K 时, 这个  $B_{80}$  笼已经变成一个致密星系(compact cluster)结构的硼团簇, 其平均单原子能量比  $C_{2h}$  对称

性的  $B_{80}$  巴基球低约 0.05 eV, 与具有  $C_s$  对称性的  $B_{80}$  的第一原理结果一致<sup>[142]</sup>. 从以上两个例子可以展示出 SCED-LCAO 哈密顿能准确描述复杂硼元素体系的功能, 因而可以应用到其他体系. 我们目前已扩展到对镓、锂、氮、磷等体系进行参数优化的运算.

## 5 结论与展望

本文详细叙述了适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的 SCED-LCAO 哈密顿方法及其宗旨.

通过引入电荷自治及多中心相互作用, SCED-LCAO 哈密顿方法成功地描述了  $C_{147}$ ,  $Si_{68}C_{79}$  和  $B_{80}$  等复杂体系电荷重组及环境因素对结构稳定的影响. 通过同时描述团簇体系及周期体系的各种算例, SCED-LCAO 哈密顿方法的通用性得到了证明. 特别是应用到极为复杂的大体系, 包括大尺度团簇、表面重组、管状、线状和二维层状结构等, 所得到的结果与第一原理相符合, 充分证明了 SCED-LCAO 的鲁棒特性, 以及优于其他半经验方法的预测性. 此外, 在研究碳管的热力学生长机理、大直径碳化硅纳米线的构型及能量稳定性以及  $Si_nC_m$  bucky-diamond 结构团簇和  $Si_nC_m$  笼状结构方面, 进一步验证了与第一原理相比 SCED-LCAO 哈密顿方法具有高效性能, 说明 SCED-LCAO 哈密顿方法可用于模拟复杂或大尺度的纳米结构或自由度较大的体系研究.

综上所述, 基于 SCED-LCAO 哈密顿发展起来的量子力学模拟方法, 在研究及模拟计算纳米复杂体系的结构特性、电子性能以及分子动力学过程方面具有优势, 是一个同时具有可靠性、准确性和预测性的计算方法, 并适用于研究确定结构、能量及相对稳定的复杂纳米结构体系, 包括无对称性及低对称性体系.

我们还将进一步扩展 SCED-LCAO 方法, 包括在 SCED-LCAO 哈密顿中加入 1) 自旋极化特性; 2) 电磁场的相互作用; 3) 弱相互作用. 这些发展有助于研究磁性和电性对纳米体系的影响, 并可对大分子体系和具有弱相互作用的软组织材料进行系统研究.

除了上述 SCED-LCAO 方法的唯象模型理论之外, 我们正在发展包含轨道基函数的 SCED-LCAO 方法. 通过对轨道基函数的优化重组, 可

直接通过积分得到交叠积分矩阵元。由于优化参数并没有明显增加,因此,可以扩展到d族及f族元素的应用。更重要的是通过轨道基函数的优化,可直接得到本征态的具体表达式,从而能够对电子的空间态分布、材料极化、跃迁概率、电荷分布等特性进行描述。

总之,SCED-LCAO方法具有很大的发展空间和可塑性。这种可以实现仿真的计算机模拟算法,是一种开发新型纳米材料的智能研究方法,在开发中能进行有预见性的大规模模拟实验,大大提高开发的准确性和速度,节省人力和资金。

感谢美国路易斯维尔大学物理系凝聚态理论组参与本研究的所有同事,包括Dr. Jayanthi C S, Dr. Leahy C, Dr. Tchernatinsky A, Dr. Tandy P, Dr. Chaudhuri I, Mr. Simrall H, Mr. Shen S G, Dr. Smith L, Mr. Kah C, Ms. Zhang C Y;同时感谢与我们保持合作及讨论的田维权教授和辛子华教授。

## 参考文献

- [1] Hehre W J, Radom L, Schleyer P V R, Pople J A 1986 *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (New York: John Wiley & Sons)
- [2] Szabo A, Ostlund N S 1996 *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (New York, Mineola: Dover Publications Inc.)
- [3] Jensen F 2006 *Introduction to Computational Chemistry* (New York: John Wiley & Sons)
- [4] Cramer C J 2004 *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (Chichester, England: John Wiley & Sons)
- [5] Møller Chr, Plesset M S 1934 *Phys. Rev.* **46** 618
- [6] Coester F 1958 *Nucl. Phys.* **7** 421
- [7] Coester F, Kümmel H 1960 *Nucl. Phys.* **17** 477
- [8] Čížek J 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4256
- [9] Kümmel H 1971 *Nucl. Phys. A* **176** 205
- [10] Kümmel H, Lührmann K H 1972 *Nucl. Phys. A* **191** 525
- [11] Svensson M, Humbel S, Forese R D J, Matsubara T, Sieber S, Morokuma K 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 19357
- [12] Dapprich S, Komáromi I, Byun K S, Morokuma K, Frisch M J 1999 *J. Molecular Structure (Theochem)* **462** 1
- [13] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [14] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [15] Parr R G, Yang W 1989 *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford: Oxford University Press)
- [16] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [17] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Pariser R, Parr R G 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 466
- [20] Pariser R, Parr R G 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 767
- [21] Pople J A 1953 *Trans. Faraday Soc.* **49** 1375
- [22] Dewar M J S, Thiel W 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 4899
- [23] Majewski J, Vogl P 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9666
- [24] Goringe C M, Bowler D R, Hernández E 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 1447
- [25] Andriotis A N, Menon M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15942
- [26] Frauenheim Th, Weich F, Kohler Th, Uhlmann S, Porezag D, Seifert G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11492
- [27] laudeck P, Frauenheim Th, Porezag D, Seifert G, Fromm E 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 6389
- [28] Frauenheim Th, Seifert G, Elstner M, Hajnal Z, Jungnickel G, Porezag D, Suhai S, Scholz R 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **217** 41
- [29] Menon M, Subbaswamy K R 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9231
- [30] Tang M S, Wang C Z, Chan C T, Ho K M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 979
- [31] Mehl M J, Papaconstantopoulos D A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14694
- [32] Ernstein N, Kairas E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10488
- [33] Esfarjani K, Kawazoe Y 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 8257
- [34] Leahy C, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2006 *Phys. Rev. B* **74** 155408
- [35] Yu M, Wu S Y, Jayanthi C S 2009 *Physica E* **42** 1
- [36] Goedecker S 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1085
- [37] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [38] Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Martin R M, Ordejón P, Sánchez-Portal D, Soler J M 2005 *Handbook of Materials Modeling* (Netherland: Springer) p77
- [39] Hernández E, Gillan M J, Goring C M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7147
- [40] Bowler D R, Miyazaki T, Gillan M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2781
- [41] Bowler D R, Choudhury R, Gillan M J, Miyazaki T 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 989
- [42] Gillan M, Bowler D R, Torralba A, Miyazaki T 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 14
- [43] Ozaki T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245101
- [44] Haynes P D, Shylaris C K, Mostofi A A, Payne M C 2006 *Phys. Status Solidi (b)* **243** 2489
- [45] Tsuchida E 2007 *J. Phys. Soc. Japan* **76** 034708
- [46] Takayama R, Hoshi T, Sogabe T, Zhang S L, Fujiwara T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115327
- [47] de Pablo P J, Moreno-Herrero F, Colchero J, Herrero J G, Herrero P, Baró A M, Ordejón P, Soler J M, Artacho E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4992
- [48] Otsuka T, Miyazaki T, Ohno T, Bowler D R, Gillan M J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 294201
- [49] Yu M, Chaudhuri I, Leahy C, Wu S Y, Jayanthi C S 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 184708
- [50] Chaudhuri I, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 115301

- [51] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2013 *J. Mater. Res.* **28** 57
- [52] Xin Z H, Zhang C Y, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2014 *Computat. Mater. Sci.* **84** 49
- [53] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2012 *Nanotechnology* **23** 235705
- [54] Tandy P, Yu M, Leahy C, Jayanthi C S, Wu S Y 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124106
- [55] Max B, Robert O J 1927 *Annalen der Physik* **389** 457
- [56] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2004 *Gaussian* 03, Revision C.02, 2004 (Wallingford CT: Gaussian, Inc.)
- [57] Mailhiot C, McMahan A K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11578
- [58] Yin M T, Cohen M L 1982 *Phys. Rev. B* **26** 5668
- [59] Wang S Q, Ye H Q 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 5307
- [60] McSkimin H J, Andreatch P 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2944
- [61] Dargys A, Kundrotas J 1994 *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs and InP* (Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers)
- [62] Papaconstantopoulos D A, Mehl M J, Erwin S C, Pederson M R, 1998 *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, edited by Turchi P E A, Gonis A, and Colombo L, *MRS Symposia Proceedings* **491** (Pittsburg: Materials Research Society) p221
- [63] Bermstein N, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Pananicolau N I, Bazant M Z, Kaxiras E 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4477
- [64] Feldman J L, Bernstein N, Papaconstantopoulos D A, Mehl M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165201
- [65] Menon M, Subbaswamy K R 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12754
- [66] Menon M, Subbaswamy K R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11577
- [67] Bernstein N, Kaxiras E 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10488
- [68] Northrup J E 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10032
- [69] Zhu Z, Shima N, Tsukada M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11868
- [70] Chadi D J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 43
- [71] Chadi D J 1979 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1290
- [72] Cho K, Kaxiras E 1997 *Europhys. Lett.* **39** 287
- [73] Cho K, Kaxiras E 1998 *Surf. Sci.* **396** L261
- [74] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi S, Takahashi M 1985 *Surf. Sci.* **164** 367
- [75] Takayanagi K, Tanishiro Y, Takahashi M, Takahashi S 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 1502
- [76] Chang C M, Wei C M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 033309
- [77] Sato T, Kitamura S, Iwatsuki M 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 960
- [78] Sato T, Kitamura S, Iwatsuki M 2000 *Surf. Sci.* **445** 130
- [79] Hwang I S, Ho M S, Tsong T T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 120
- [80] Raty J Y, Galli G, Bostedt C, van Buuren T W, Terminello L J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 037401
- [81] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [82] Laasonen K, Car R, Lee C, Vanderbilt D 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6796
- [83] Laasonen K, Pasquarello A, Lee C, Car R, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 10142
- [84] Wang Yue, Perdew John P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [85] Jayanthi C S, Wu S Y, Cocks J, Luo N S, Xie Z L, Menon M, Yang G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3799
- [86] Wu S Y, Jayanthi C S 2002 *Phys. Report* **358** 1
- [87] Tchernatinsky A, Leahy C, Migas D, Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2005 *Bull. Am. Phys. Soc.* **50** 1
- [88] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [89] Wang Z J, Yan D D, Gao Z L, Li W Z 1994 *Chin. Phys. Lett.* **11** 630
- [90] Pérez-Garrido A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6979
- [91] Mykhaylyk O O, Solonin Y, Batchelder D, Brydson R 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 074302
- [92] Kuzentsov V L, Butenko Y V 2006 *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications* (edited by Shenderova O A, Gruen D M) (New York: William Andrew Publishing) p405
- [93] Tian W Q, Yu M, Leahy C, Jayanthi C S, Wu S Y 2009 *J. Computat. Theor. Nanosci.* **6** 390
- [94] Journet C, Maser W K, Bernier P, Loiseau A, de la Lamy C M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J E 1997 *Nature* **388** 756
- [95] Dai H, Rinzler A G, Nikolaev P, Thess A, Colbert D T, Smalley R E 1996 *Chem. Phys. Lett.* **260** 471
- [96] Cassell A M, Raymakers J A, Kong J, Dai H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 6484
- [97] Franklin N R, Li Y, Chen R J, Jave A, Dai H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4571
- [98] Maruyama S, Kojina R, Miyauchi Y, Chiashi S, Kohno M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 229
- [99] Bronikowski M J, Willis P A, Colbert D T, Smith K A, Smalley R E 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1800
- [100] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee Y H, Kim S G, Rinzler S G, Colbert D T, Scuseria G E, Tománek D, Fischer J E, Smalley R E 1996 *Science* **273** 483
- [101] Takagi D, Homma Y, Hibio H, Suzuki S, Kobayashi Y 2006 *Nano Lett.* **6** 2642
- [102] Zhou W, Han Z, Wang J, Zhang Y, Jin Z, Sun X, Zhang Y, Yan C, Lo Y 2006 *Nano. Lett.* **6** 2928
- [103] Sharma R, Rez P, Treacy M M J, Stuart S J 2005 *J. Electron Microscopy* **54** 231
- [104] Rümmeli M H, Bachmatiuk Al, Börrnet F, Schäffel F, Ibrahim I, Cendrowski, Simha-Martynkova G, Plachá D, Borowiak-Palen E, Cuniberti G, Büchner B 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 1
- [105] Kumar M, Ando Y 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** 3739
- [106] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [107] Baker R T K, Baker M A, Harris P S, Feates F S, Waite R J 1972 *J. Catal.* **26** 51
- [108] Takagi D, Kobayashi Y, Homma Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6922
- [109] Takagi D, Homma Y, Hibio H, Suzuki S, Kobayashi Y 2007 *Nano Lett.* **7** 2272
- [110] Zhu Z, Lu Y, Qiao D, Bai S, Hu T, Li L, Zheng J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15698

- [111] Gavillet J, Loiseau A, Journet C, Willaime F, Ducastelle F, Charlier J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 275504
- [112] Charlier J C, de Vita A, Blase X, Car R 1997 *Science* **275** 646
- [113] Gavillet J, Loiseau A, Ducastelle F, Thair S, Bernier P, Stéphan O, Thibault J, Charlier J C 2002 *Carbon* **40** 1649
- [114] Lee Y H, Kim S G, Tománek D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2393
- [115] Raty J Y, Gygi F, Galli G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096103
- [116] Fan X, Buczko R, Puretzky A A, Geohegan D B, Howe J Y, Pantelides S T, Pennycook S J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 145501
- [117] Kanzow H, Ding A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11180
- [118] Ding F, Rosén A, Bolton K 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 309
- [119] Shibuta Y, Maruyama S 2003 *Eat Transfer-Asian Research* **32** 690
- [120] Shibuta Y, Maruyama S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 381
- [121] Shibuta Y, Maruyama S 2004 *Thermal Sci. Engineer.* **12** 79
- [122] Shibuta Y, Elliott J A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **427** 365
- [123] Shibuta Y, Maruyama S 2007 *Computat. Mater. Sci.* **39** 842
- [124] Elliott J A, Hamm M, Shibuta Y 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 034704
- [125] Maiti A, Brabec C J, Roland C, Bernholc J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14850
- [126] Maiti A, Brabec C J, Bernholc J 1997 *Phys. Rev. B* **55** R6097
- [127] Andriotis A N, Menon M, Froudakis G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3193
- [128] Yu M, Jayanthi C S, Wu S Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075407
- [129] Matsubara M, Massobrio C 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4415
- [130] Matsubara M, Kortus J, Parlebas J C, Massobrio C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 155502
- [131] Huda M N, Ray A K 2008 *Chem. Phys. Lett.* **457** 124
- [132] Srinivasan A, Huda M N, Ray A K 2006 *Eur. Phys. J. D* **39** 227
- [133] Song B, Yong Y, Hou J, He P 2010 *Eur. Phys. J. D* **59** 399
- [134] Wang R X, Zhang J D, Liu C B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 333
- [135] Pochet P, Genovese L, Caliste D, Rousseau I, Goedecker S, Deutsch T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035431
- [136] Gleb P, Natalia D, Elena B, Richard W, Leonid D 2011 *Scientific Reports* **1** 96
- [137] Piazza Zachary A, Hi H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nature Commun.* **5** 3113
- [138] Gonzalez S N, Sadrzadeh A, Yakobson B I 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 166804
- [139] Gopakumar G, Nguyen M T, Ceulemans A 2008 *Chem. Phys. Lett.* **450** 175
- [140] Ceulemans A, Tshishimbi J, Gopakumar G, Nguyen M T 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 226
- [141] Tunna B, Pederson Mark R, Zope Rajendra R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045408
- [142] De S, Willand A, Amsler M, Pochet P, Genovese L, Goedecker S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 225502
- [143] Gunasinghe R N, Kah C B, Quarles K D, Wang X Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261906
- [144] Gonzalez Szwacki N, Sadrzadeh A, Yakobson B I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 159901

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics****Material modeling for large scale and complex nanostructures: A semi-empirical Hamiltonian method\***Yu Ming<sup>†</sup> Wu Shi-Yu

(Department of Physics and Astronomy, University of Louisville, Kentucky 40292, USA)

(Received 23 March 2015; revised manuscript received 20 May 2015)

**Abstract**

The advent of the era of nano-structures has also brought about critical issues regarding the determination of stable structures and the associated properties of such systems. From the theoretical perspective, it requires to consider systems of sizes of up to tens of thousands atoms to obtain a realistic picture of thermodynamically stable nano-structure. This is certainly beyond the scope of DFT-based methods. On the other hand, conventional semi-empirical Hamiltonians, which are capable of treating systems of those sizes, do not possess the rigor and accuracy that can lead to a reliable determination of stable structures in nano-systems. During the last dozen years, extensive effort has been devoted to developing methods that can handle systems of nano-sizes on the one hand, while possess first principles-level accuracy on the other. In this review, we present just such a recently developed and well-tested semi-empirical Hamiltonian, referred in the literature as the SCED-LCAO Hamiltonian. Here SCED is the acronym for self-consistent/environment-dependent while LCAO stands for linear combination of atomic orbitals. Compared to existing conventional two-center semi-empirical Hamiltonians, the SCED-LCAO Hamiltonian distinguishes itself by remedying the deficiencies of conventional two-center semi-empirical Hamiltonians on two important fronts: the lack of means to determine charge redistribution and the lack of involvement of multi-center interactions. Its framework provides a scheme to self-consistently determine the charge redistribution and includes multi-center interactions. In this way, bond-breaking and bond-forming processes associated with complex structural reconstructions can be described appropriately. With respect to first principles methods, the SCED-LCAO Hamiltonian replaces the time-consuming energy integrations of the self-consistent loop in first principles methods by simple parameterized functions, allowing a speed-up of the self-consistent determination of charge redistribution by two orders of magnitudes. Thus the method based on the SCED-LCAO is no more cumbersome than the conventional semi-empirical methods on the one hand and can achieve the first principle-level accuracy on the other. The parameters and parametric functions for SCED-LCAO Hamiltonian are carefully optimized to model electron-electron correlations and multi-center interactions in an efficient fitting process including a global optimization scheme. To ensure the transferability of the Hamiltonian, the data base chosen in the fitting process contains large amount of physical properties, including (i) the binding energies, the bond lengths, and the symmetries of various clusters covering not only the ground state but also the excited phases, (ii) the binding energies as a function of atomic volume for various crystal phases including also the high pressure phases, and (iii) the electronic band structures of the crystalline systems. In particular, the data bases for excited phases of clusters and high pressure phases in bulk systems are more important when performing molecular dynamics simulations where correct transferable phases are required,

\* Project supported by the US National Science Foundation (Grant No. NSF-DMR-0112824), the US Department of Energy (Grant No. DE-FG02-00ER45832), the US Army (SMDC) (Grant No. W9113M-04-C-0024), and the Kentucky Science and Engineering Fundation (Grant No. KSEF-753-RED-007).

† Corresponding author. E-mail: m0yu0001@louisville.edu

such as the excited phases. The validity and the robustness of the SCED-LCAO Hamiltonian have been tested for more complicated Si-, C-, and B-based systems. The success of the SCED-LCAO Hamiltonian will be elucidated through the following applications: (i) the phase transformations of carbon bucky-diamond clusters upon annealing, (ii) the initial stage of growth of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs), (iii) the discovery of bulky-diamond SiC clusters, (iv) the morphology and energetics of SiC nanowires (NWs), and (v) the self-assembly of stable SiC based caged nano-structures. A recent upgrade of the SCED-LCAO Hamiltonian, by taking into account the effect on the atomic orbitals due to the atomic aggregation, will also be discussed in this review. This upgrade Hamiltonian has successfully characterized the electron-deficiency in trivalent boron element captured complex chemical bonding in various boron allotropes, which is a big challenge for semi-empirical Hamiltonians.

**Keywords:** semi-empirical Hamiltonian, charge self-consistency and redistribution, environment-dependent effect, large scale and complex nanostructures

**PACS:** 73.22.-f, 71.15.-m, 61.46.-w, 81.07.-b

**DOI:** [10.7498/aps.64.187302](https://doi.org/10.7498/aps.64.187302)

有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究

伊丁 武镇 杨柳 戴瑛 解士杰

Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface

Yi Ding Wu Zhen Yang Liu Dai Ying Xie Shi-Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 187305 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187305

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187305>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一性原理的广义梯度近似+U方法的纤锌矿 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 极化特性与 $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO$ 界面能带偏差研究

Polarization properties of wurtzite structure  $Zn_{1-x}Mg_xO$  and band offset at  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO$  interfaces: A GGA+U investigation

物理学报.2015, 64(18): 187304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187304>

类特异材料半导体复合结构中的电子Tamm态

Electronic Tamm states of metamaterial-like semiconductor composite structures

物理学报.2015, 64(10): 107302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107302>

基于混合周期栅网结构的频率选择表面设计研究

Design and study of frequency selective surface based on hybrid period metallic mesh

物理学报.2015, 64(6): 067302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067302>

拓扑绝缘体 $Bi_2Se_3$ 中层堆垛效应的第一性原理研究

Stacking effects in topological insulator  $Bi_2Se_3$ : a first-principles study

物理学报.2014, 63(18): 187303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187303>

InAIN材料表面态性质研究

Surface states of InAIN film grown by MOCVD

物理学报.2013, 62(17): 177302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177302>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

## 有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究\*

伊丁 武镇 杨柳 戴瑛 解士杰†

(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2015年4月15日收到; 2015年6月15日收到修改稿)

采用第一性原理计算的方法, 通过改变有机苯分子与密排六方Co(0001)面之间的不同接触方式, 研究了多种接触构型下有机分子界面的自旋极化。计算发现, Co原子的3d电子与苯的C原子的2p电子之间存在耦合, 导致费米能级处上下两种自旋的态密度不再相等, 苯分子自旋简并解除, 出现明显的自旋极化。自旋极化度随着分子与Co电极距离的变化, 呈现出反转的特性。

**关键词:** 有机铁磁界面, 自旋极化, 吸附, 第一性原理

**PACS:** 73.20.-r, 72.25.-b, 68.43.Bc, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.187305

## 1 引言

基于有机材料的(自旋)电子器件在过去几十年得到了迅速的发展<sup>[1,2]</sup>。有机自旋阀是将非磁的有机薄膜作为夹层置于两铁磁电极之间, 形成类似三明治结构的一种功能器件, 由于在其中观测到了明显的磁电阻效应而引起人们的广泛关注<sup>[3,4]</sup>。磁电阻效应与铁磁层向有机层的自旋极化注入以及自旋载流子在有机层中的输运两个过程都有密切关系。与传统的无机半导体材料相比, 有机半导体材料具有更长的自旋相干长度。这是因为有机材料主要由碳、氢、氧、氮等轻元素组成, 这就导致了与原子序数直接相关的自旋-轨道耦合作用非常弱<sup>[1]</sup>。此外, 有机层由于其软的特性, 不存在与金属电极接触界面处的晶格匹配问题<sup>[5]</sup>。因此, 有机材料被认为是自旋注入和输运的理想材料。

一般认为, 当两侧铁磁电极的磁化方向相同时, 器件的磁电阻较低; 而当其相反时, 磁电阻较高。通过调整外加磁场, 对于具有不同矫顽力的铁磁电极, 可以实现两侧电极的自旋极化同向或反向<sup>[6]</sup>。2004年, Xiong等<sup>[6]</sup>研究了La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>/Co这样一个有机自旋阀器

件的磁电阻效应, 但是发现了完全相反的结果, 即两侧电极的自旋极化方向相反时电阻更低。他们认为这个相反的磁电阻起源于Co电极的3d电子形成的能带的自旋极化特征, 即费米能级附近的自旋电子与Co电极总体的自旋极化方向相反。这主要是基于注入的自旋极化的电子主要分布在费米能级附近这一事实。2010年, Atodiresei等<sup>[7,8]</sup>采用第一性原理计算的方法研究了有机铁磁界面处的自旋相关性质, 他们发现非磁的有机分子对Fe(110)表面具有明显的修饰作用, 它过滤和反转了原本铁磁电极中传导电子的自旋取向。经过这一修饰, 注入到有机层内部的电子的自旋取向就又与Fe电极的自旋极化方向相同了。这一发现意味着在这样一种机理的影响下, 将会得到与Xiong等<sup>[6]</sup>实验完全相反的结果, 当然Fe与Co有着不同的能带结构, 也可能产生不同的效果。

人们普遍认为, 界面是影响器件功能的重要因素之一。无机器件中, 为了得到完好的界面, 一般选取晶格常数匹配的两种材料制备异质结。而有机器件不受这一限制, 分子的柔軟性和分子电极之间的弱相互作用可以使分子较好地吸附(或以成键形式)于金属电极<sup>[9]</sup>。为了

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174181, 11174180)和高等学校学科创新引智计划(111计划)(批准号: B13029)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: xsj@sdu.edu.cn

改善有机自旋器件的功能, Dediū 等<sup>[10]</sup>在 Co 和 Alq<sub>3</sub> 之间插入 1—2 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 绝缘层合成了器件 La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co。在室温下观测到了这个小分子器件明显的磁电阻效应。因此,研究分子/电极界面的物理结构对于改善有机分子界面,提高器件功能具有重要意义。

由于有机分子的柔软性和弱的分子/金属界面耦合,有机/铁磁界面的构型是复杂而多样化的,近年来已有一些这方面的研究<sup>[11–13]</sup>。我们知道,实验上制备有机器件多是以溶液甩膜或低温蒸镀获得,以免破坏分子的结构,这就可能使分子与金属电极的接触方式存在随机性,各种亚稳态的构型都是可以存在的。因此一般采用第一性原理通过结构优化找到体系能量最低状态之后再进一步研究的做法并不能充分反映这一界面处的复杂情况。不同的吸附情况都是有可能存在的<sup>[11]</sup>。因此,关注更多的吸附构型下的自旋极化情况,而非只研究所谓的结构优化得到的基态构型下的自旋相关性质就显得更加具有实际意义。

本文选取 benzene/Co 有机器件,采用第一性原理计算方法研究苯分子与密排六方(HCP)Co(0001)面接触形成的界面自旋电子性质,考虑了几种典型的吸附位。文章剩余部分结构如下:第二部分介绍采用的模型和方法,第三部分是结果和讨论,最后给出总结。

## 2 模型与方法

我们选取具有 5 层原子的 HCP Co(0001) 面作为苯分子的吸附衬底,吸附苯分子后的结构顶视图和侧视图见图 1。衬底中较低的三层 Co 原子固定位置,并采用 HCP Co 的实验数据以模拟其体相的结构,而较高的两层 Co 原子可以自由进行结构优化以模拟其表面的性质。由于计算时三个维度上都是周期性的,我们在垂直吸附面的方向引入了不小于 15 Å 的真空层用以模拟表面吸附。对于 HCP Co 的(0001)面,第一层原子之间的最近距离为 2.51 Å,而苯的间位原子之间的距离为 2.42 Å,相差仅为 3.6%,因此我们选择了苯分子间位的 3 个 C 原子位于第一层最近的 3 个 Co 原子的正上方这种顶位吸附方式,而另外三个 C 原子可以正好位于第二层 Co 原子的正上方,如图 1(a),也可以选择位于两层原子均未填充的空位上方,如图 1(c)。我们将两种吸附构型分别记为 T1T2 和 T1H12。

里 T1T2 指吸附位为第一层和第二层的顶位 (top), T1H12 指吸附位为第一层的顶位和一二两层共同的穴位 (hollow)。

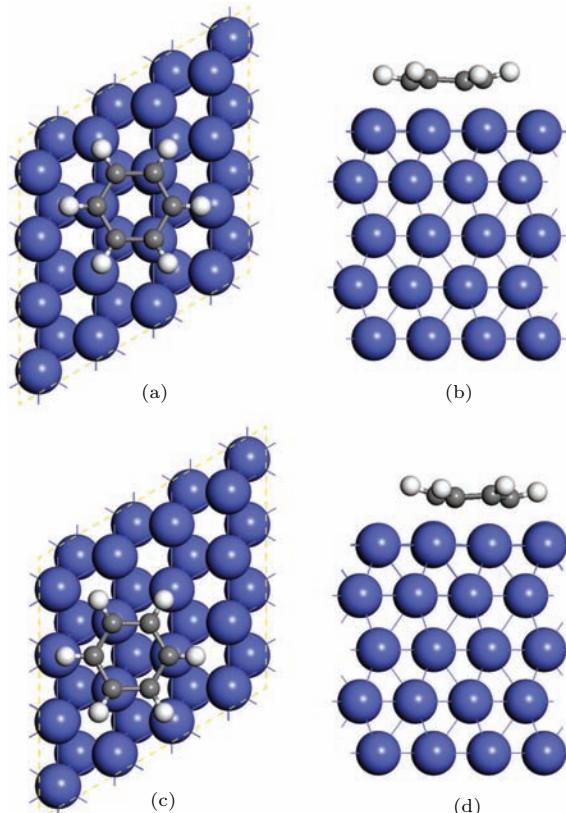


图 1 HCP Co 的(0001)面吸附苯分子时的结构示意图  
(a), (b) 分别为构型 T1T2 的顶视图和侧视图; (c), (d) 分别为构型 T1H12 的顶视图和侧视图

Fig. 1. Structures of a benzene molecule adsorbed on the HCP Co (0001) surface: (a) and (b) are the top and side view of configuration T1T2, respectively; (c) and (d) are the top and side view of configuration T1H12, respectively.

我们采用 Castep 软件包编写的基于密度泛函理论的第一性原理计算方法<sup>[14]</sup>, 电子与原子核之间的相互作用采用超软赝势<sup>[15]</sup>。交换关联泛函采用基于广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函<sup>[16]</sup>, 该泛函被广泛用于分子在金属表面吸附的计算中<sup>[17,18]</sup>。所有原子的平面波截断能设定为 300 eV.  $K$  点取样为  $3 \times 3 \times 1$ 。计算中, 在寻找体系基态时, 除了前面提到的固定原子外, 所有其他超晶胞内的原子都要分别满足能量为  $10^{-6}$  eV/atom, 受力为  $0.01$  eV/Å, 应力为  $0.05$  GPa, 以及位移为  $10^{-3}$  Å 的收敛精度。以得到的基态构型为基础, 在研究距离变化时, 原子只需满足能量为  $10^{-6}$  eV/atom 的收敛精度, 即只进行电子态的迭代。

### 3 结果与讨论

图1为两种构型经过结构优化后的结果。计算得到的两种构型下苯分子与衬底的距离都约为2.0 Å, 吸附能分别是−0.6028 eV和−0.5448 eV, 并伴有相当明显的净电荷和净自旋的转移, 说明苯分子确实吸附在了Co衬底的表面, 而且属于化学吸附。图2给出吸附前后表面Co原子的3d电子在费米能级附近的投影态密度(PDOS)情况, 其中图2(a)为没有吸附时表面一个Co原子的PDOS, 图2(b)为位于C原子正下方的Co原子的PDOS。比较可以看出, 由于C原子的 $p_z$ 电子与Co的3d电子成共价键, 费米能级附近自旋上下的两种电子态分布都有变化, 但是也可以看到, 这种变化对于自旋极化情况并无实质影响。从图中还可以看到Co电极中的总的自旋极化方向为上, 但是费米能级附近的自旋多子却是自旋向下的电子。这与Xiong等[6]的解释是一致的。

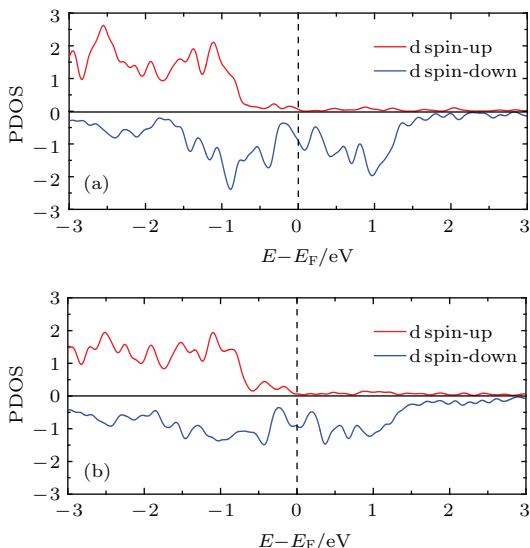


图2 (a) 未吸附苯分子时表面上的一个Co原子的d电子在费米能级附近的PDOS; (b) 吸附苯分子后, 处于C原子正下方的一个Co原子的d电子在费米能级附近的PDOS

Fig. 2. (a) PDOS of d electrons of a Co atom near the Fermi level without adsorption; (b) PDOS of d electrons of a Co atom below the C atom near the Fermi level when the benzene molecule is adsorbed.

下面讨论吸附上的苯分子的自旋极化情况。我们知道, 孤立的苯分子其自旋是简并的, 且能级是一条条分立的。然而吸附在铁磁金属Co表面后, 由于Co的自旋极化的3d电子与C的 $p_z$ 电子之间发生相互作用, 原本自旋简并的电子态被破坏。吸附

后的苯分子的p电子在费米能级附近的PDOS如图3所示, 其中图3(a)对应构型T1T2, 图3(b)对应构型T1H12。图中可以明显的看到, 上下两种自旋的简并状态已经被破坏, 特别是自旋向下的部分, 态密度的分布变得更加连续。比较费米能级附近的自旋极化可以发现, 两种构型费米能级附近都有一个较高的自旋向上的峰值, 特别是构型T1T2, 这就与Atodiresei等[7]计算得到的结论一致, 苯分子的费米能级附近占主导的电子自旋方向与铁磁电极处的相反。当然我们也应该注意到, 费米能级往下一定的能量范围内, 却是自旋向下的电子态占主导的。

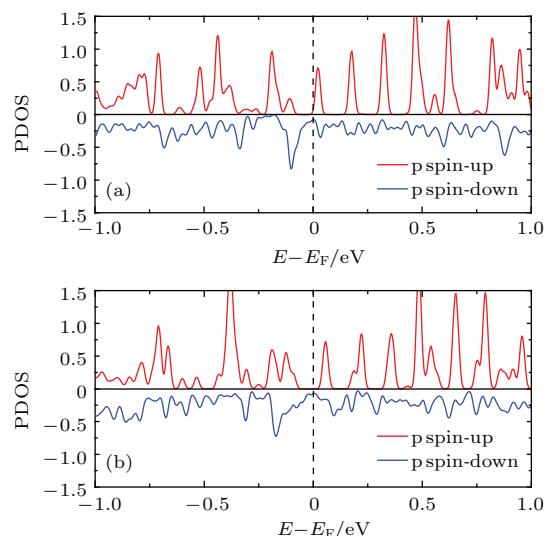


图3 构型 (a) T1T2 和 (b) T1H12 下, 苯分子中的p电子在费米能级附近的PDOS

Fig. 3. PDOS of p electrons of the benzene molecule near the Fermi level of (a) configuration T1T2 and (b) configuration T1H12.

前面提到, 在实验中有机自旋阀的制备过程将导致各种可能的吸附方式, 因此我们进一步研究距离变化对有机分子自旋极化的影响。选取在构型T1T2下得到的相关数据作为依据, 进行不同距离的计算。分别选取2.0 Å(优化结构时得到的基态下的距离), 2.2 Å和2.4 Å三个不同距离。与前面一样, 给出它们的PDOS, 如图4所示。在2.0 Å时(图4(a)), 我们得到了与图3(a)一致的物理图像, 即费米能级附近都有一个较高的自旋向上的峰值, 这也反映了自旋极化情况主要还是取决于苯分子的2p电子与Co的3d电子的耦合, 而耦合后的晶格畸变对其没有决定性的影响, 只是一些细节处的修饰。比较图4中的三幅PDOS图可以发现, 距离对于苯分子费米能级附近的自旋极化是有决定性作

用的。可以看到，随着距离的增加，自旋向上的峰值逐渐远离了费米能级；相反地，自旋向下的峰值却在靠近。费米能级附近自旋极化的方向由向上变为向下。

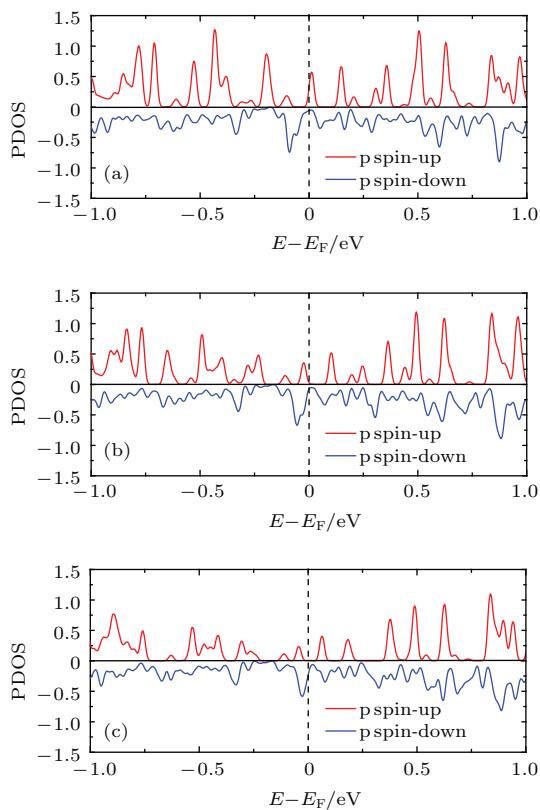


图4 芳香分子与Co衬底距离分别为(a) 2.0 Å, (b) 2.2 Å, (c) 2.4 Å时的芳香分子中的p电子在费米能级附近的PDOS

Fig. 4. PDOS of p electrons of the benzene molecule near the Fermi level when the distances of the benzene molecule and the Co surface are (a) 2.0 Å, (b) 2.2 Å, and (c) 2.4 Å, respectively.

为了更详细地分析芳香分子费米能级附近的自旋极化率随距离的变化，我们定义自旋极化率为： $P = (n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow)$ ， $n_\uparrow$  和  $n_\downarrow$  分别为芳香分子费米能级附近  $[-0.05 \text{ eV}, 0.05 \text{ eV}]$  区间自旋向上和向下电子的状态数。极化率随距离的变化如图5所示。可以看到随着距离的增加，极化率下降，并出现符号的变化，即随芳香分子与电极距离的增加，自旋极化出现由正到负的转变。计算中保持铁磁电极Co的极化方向不变。这一奇特的自旋反转现象反映了有机/铁磁界面上自旋极化的复杂性。

需要说明的是，在表面吸附的计算中，有时需要考虑范德瓦耳斯相互作用，即对交换关联泛函进行修正，这一修正对于分子间相互作用占主导的体系（没有成化学键）具有非常明显的影响，比如会

影响到吸附分子与衬底之间的距离，以及吸附能等<sup>[19]</sup>。但是对于强相互作用，影响则十分有限，在很多计算中都予以忽略<sup>[17,18,20,21]</sup>。在我们得到参考点位置（2.0 Å）的计算中，采用PBE泛函进行了结构优化，这时由于是化学吸附，这一泛函可以很好地描述吸附的情况。而之后的研究，我们更多的是关注不同距离下的吸附分子的自旋极化情况，因此范德瓦耳斯修正对于计算结果的意义不大。

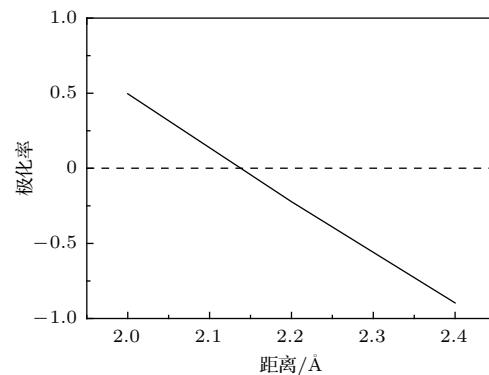


图5 芳香分子费米能级附近的自旋极化率随距离的变化关系  
Fig. 5. Spin-polarization of the benzene molecule near the Fermi level with the distance of the benzene molecule and the Co surface.

## 4 总 结

本论文研究了非磁的有机小分子芳香在铁磁金属HCP Co的(0001)面吸附时的自旋极化情况。考虑到实验中小分子与衬底接触时的随机性这一特点，我们先研究了两种比较典型的吸附构型，发现吸附在Co表面的芳香分子产生了明显的自旋极化，且费米能级附近的自旋多子方向与对应的Co上的相反，这就使得通过该分子再进一步注入到有机层的电子的自旋取向与直接通过Co的注入方向相反。之后我们又研究了芳香分子与Co表面距离不同的影响，发现芳香分子费米能级附近的自旋极化情况在很小的距离波动下，就会产生非常明显的变化。随着距离的增加，芳香分子在费米能级附近的自旋极化方向发生了反转。实际器件由于制备环境的不同可能导致界面构型的多样性，这就会造成界面自旋极化的变化，由此影响有机自旋阀器件的功能。

## 参考文献

- [1] Dedić V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nature Mater.* **8** 707

- [2] Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzehouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A 2010 *Nature Phys.* **6** 615
- [3] Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7967
- [4] Sun D, Yin L, Sun C, Guo H, Gai Z, Zhang X G, Ward T Z, Cheng Z, Shen J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 236602
- [5] Schulz L, Nuccio L, Willis M, Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Malik V K, Bernhard C, Pratt F L, Morley N A, Suter A, Nieuwenhuys G J, Prokscha T, Morenzoni E, Gillin W P, Drew A J 2011 *Nature Mater.* **10** 39
- [6] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [7] Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 066601
- [8] Sanvito S 2010 *Nature* **467** 664
- [9] Xie S J, Ahn K H, Smith D L, Bishop A R, Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 125202
- [10] Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, Riminiucci A, Borgatti F, Graziosi P, Newby C, Casoli F, De Jong M P, Taliani C, Zhan Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115203
- [11] Sanvito S 2010 *Nature Phys.* **6** 562
- [12] Raman K V, Kamerbeek A M, Mukherjee A, Atodiresei N, Sen T K, Lazić P, Caciuc V, Michel R, Stalke D, Mandal S K, Blügel S, Münzenberg M, Moodera J S 2013 *Nature* **493** 509
- [13] Steil S, Großmann N, Laux M, Ruffing A, Steil D, Wiesenmayer M, Mathias S, Monti O L A, Cinchetti M, Aeschlimann M 2013 *Nature Phys.* **9** 242
- [14] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [17] Wang X, Zhu Z, Manchon A, Schwingenschlögl U 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 111604
- [18] Callsen M, Caciuc V, Kiselev N, Atodiresei N, Blügel S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 106805
- [19] Javaid S, Lebègue S, Detlefs B, Ibrahim F, Djeghloul F, Bowen M, Boukari S, Miyamachi T, Arabski J, Spor D, Zegenhagen J, Wulfhekel W, Weber W, Beaurepaire E, Alouani M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155418
- [20] Yi D, Yang L, Xie S J, Saxena A 2015 *RSC Adv.* **5** 20617
- [21] Gong C, Lee G, Shan B, Vogel E M, Wallace R M, Cho K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 123711

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface\*

Yi Ding Wu Zhen Yang Liu Dai Ying Xie Shi-Jie<sup>†</sup>

(School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 15 April 2015; revised manuscript received 15 June 2015)

## Abstract

Study on organic/ferromagnetic interface is helpful for understanding the effects of magnetoresistance in organic spin-valve, because one of the reasons of leading to this phenomenon is due to the spin injection at the interface. However, the interactions at the organic/ferromagnetic interface are complicated and full of possibilities, and the effects are still under debate till now. One possible cause is that the adsorption of organic molecules on the ferromagnetic surface is random, which leads to various adsorbing configurations. Therefore, in this paper we select some typical adsorbing configurations of benzene/Co system to reveal the effect of spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface by using first-principles calculations. It is obtained that the spin degenerated electronic states of benzene molecule will be broken due to the coupling between the 3d electrons of Co atoms and the 2p electrons of benzene molecule. The density of states at the Fermi level becomes spin related and a spin polarization appears in the benzene molecule. For both of the configurations T1T2 and T1H12, from the projected density of states we can find that the majority-spin electrons of the benzene molecule is oriented in opposition to the direction of the ferromagnetic electrode at the Fermi level, which means that the organic molecules filter and reverse the original spin direction of the injected electrons from the ferromagnetic electrode. As mentioned above, the adsorbing configurations are different, so we consider three kinds of configurations with different adsorbing distances for further studying the spin polarization at the interface. On the basis of the configuration T1T2, distances of 2.0 Å, 2.2 Å and 2.4 Å are studied, where 2.0 Å is the equilibrium position we obtained with full relaxation. It should be noted that we do not relax the geometric structure of the system in this part of study. It is found that the spin polarization is sensitively dependent on the distance between benzene and Co surface. The spin-polarization near the Fermi level even changes its direction from positive to negative with the increase of the distance in such a small range. Our studies reflect the complexity of organic molecule/ferromagnetic electrode interfaces, and enrich the understanding of this field.

**Keywords:** organic-ferromagnetic interface, spin-polarization, adsorption, first-principles

**PACS:** 73.20.-r, 72.25.-b, 68.43.Bc, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.187305

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174181, 11174180) and the 111 Project of China (Grant No. B13029).

† Corresponding author. E-mail: xsj@sdu.edu.cn

燃烧系统的离散 Boltzmann 建模与模拟研究进展

许爱国 张广财 应阳君

Progress of discrete Boltzmann modeling and simulation of combustion system

Xu Ai-Guo Zhang Guang-Cai Ying Yang-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 184701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.184701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

流体力学拉氏守恒滑移线算法设计

Conservative sliding algorithms for hydrodynamics

物理学报.2015, 64(19): 194701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.194701>

干斜压大气拉格朗日原始方程组的半解析解法和非线性密度流数值试验

Semi-analytical solution of the dry baroclinic Lagrange primitive equation and numerical experiment of a non-linear density current

物理学报.2015, 64(19): 194702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.194702>

疏水表面减阻的格子 Boltzmann 方法数值模拟

Numerical investigation on drag reduction with hydrophobic surface by lattice Boltzmann method

物理学报.2015, 64(18): 184702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.184702>

液滴在梯度微结构表面上的铺展动力学分析

Spreading dynamics of liquid droplet on gradient micro-structured surfaces

物理学报.2015, 64(15): 154705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.154705>

脉动流在分叉管中通栓效果的晶格玻尔兹曼方法研究

Pulsation effect on thrombus in a bifurcation pipe by the lattice Boltzmann method

物理学报.2015, 64(14): 144701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.144701>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

## 燃烧系统的离散Boltzmann建模与模拟研究进展\*

许爱国<sup>1)2)3)†</sup> 张广财<sup>1)3)4)</sup> 应阳君<sup>1)</sup>

1)(北京应用物理与计算数学研究所计算物理重点实验室, 北京 100088)

2)(北京大学应用物理与技术研究中心和高能量密度物理数值模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

3)(理论物理国家重点实验室(中国科学院理论物理研究所), 北京 100190)

4)(爆炸科学与技术国家重点实验室(北京理工大学), 北京 100081)

(2015年2月4日收到; 2015年4月2日收到修改稿)

燃烧系统的诸多模拟依托于流体建模, 离散 Boltzmann 方法 (discrete Boltzmann method, DBM) 是近年来发展起来的一种新的流体介观建模方法。本文简要评述 DBM 发展的两个方向——Navier-Stokes 等偏微分方程的数值逼近解法和复杂系统的微介观动理学建模。主要介绍在燃烧系统模拟方面 DBM 已有的工作、新近的思路、与传统流体建模的异同以及近期的研究成果。本文重点传递的信息为: 作为复杂系统微介观动理学建模出现的 DBM 在模拟过程中同时给出“流动”及其相伴随的、关系最密切的那部分“热动”非平衡效应; 它为燃烧等复杂系统中各类非平衡行为的描述、非平衡信息的提取、非平衡程度的度量提供了一种简洁、有效的方法; 它所提供的热动非平衡测量量有两类: 一类是直接比较分布函数和平衡态分布函数的动理学矩关系得到的, 一类是来自于 Chapman-Enskog 多尺度分析给出的热传导和黏性项。基于第二类 DBM, 可以实现(燃烧等)一大类复杂流体系统的多尺度物理建模。

**关键词:** 离散 Boltzmann 方法, 非平衡效应, 燃烧, 复杂流体**PACS:** 47.11.-j, 47.40.Rs, 47.70.-n**DOI:** 10.7498/aps.64.184701

## 1 引 言

燃烧是燃料和氧气的剧烈化学反应, 并伴随着发光、发热等现象。燃烧反应的主要功能之一在于将燃料的化学能转化为热能。诸如锅炉、内燃机、燃气轮机、火箭发动机以及一些爆炸动力装置等都是能量转换设备, 均是以燃烧的形式实现化学能向热能、进而机械能的转换。目前, 世界上可用能源的 80% 来自于燃烧。在可预见的将来, 燃烧仍将是向人们提供能源的主要方式<sup>[1]</sup>。然而, 燃烧(特别是低效燃烧)带来的污染物已经开始严重影响空气质量, 甚至已经开始影响我们赖以生存的气候和环境。

自从人类学会使用火来取暖和烘烤食物以来, 人们对燃烧的思考就一直没有停止过。当下, 如何提高燃烧设备能量转换效率的问题已经提到了前所未有的高度, 成了人们重点思考的课题之一<sup>[2]</sup>。粗略地说, 燃料有两种: 核燃料和有机燃料。有机燃料泛指含碳氢化合物的矿物燃料、生物燃料及经过人工合成的相关燃料。为了获得低排放、贫油高速燃烧以及推进新的燃烧技术, 近年来人们提出了一系列新的燃烧概念<sup>[2,3]</sup>, 例如, 脉冲和旋转爆震 (pulsed and spinning detonation)<sup>[4,5]</sup>、微尺度燃烧 (microscale combustion)<sup>[6,7]</sup>、纳米推进剂 (nano propellant)<sup>[8,9]</sup>、部分预混和层流燃烧 (partially premixed and stratified combustion)<sup>[10]</sup>、等

\* 计算物理重点实验室基金、国家自然科学基金(批准号: 11475028, 11202003)、理论物理国家重点实验室(中国科学院理论物理研究所)开放课题(批准号: Y4KF151CJ1)和爆炸科学与技术国家重点实验室(北京理工大学)开放课题(批准号: KFJJ14-1M)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: Xu\_Aiguo@iapcm.ac.cn

离子体助燃(plasma assisted combustion)<sup>[11–13]</sup>、冷火焰(cool flame)<sup>[14]</sup>等。围绕着这些新概念,从科学和技术角度仍存在着一系列亟待解决的问题。例如:1)在旋转爆震方面,器壁曲率和预混程度对起爆和传播模式的影响;2)在高压层流燃烧方面,低温下起爆到爆轰的转变问题;3)在等离子体助燃方面,电子、激发态分子和中性分子之间的高度非平衡能量转换;4)在冷火焰方面,流体动力学、化学动理学及其相关的运输问题<sup>[1,15–17]</sup>。可见,所有这些新的燃烧概念均涉及到复杂的非平衡流体动理学、化学动理学及运输过程。

长期以来,人们认识燃烧过程的途径是实验和少量理论研究<sup>[18–24]</sup>。在最近50年里,燃烧问题的数值模拟取得了长足的进展<sup>[25–31]</sup>。在文献资料中常见的燃烧问题数值模拟一般由如下三个步骤组成:1)根据基本守恒定律和适当的简化构建物理模型;2)将控制方程离散化;3)数值实验和数据分析。常用的离散格式有有限差分、有限元、有限体积、有限分析、边界元、积分变换、谱方法等。值得一提的是,近年来,格子Boltzmann方法(lattice Boltzmann method, LBM)<sup>[32–38]</sup>也被加进了常用离散格式的行列。关于这一点,在后面讲到离散Boltzmann建模或方法(discrete Boltzmann model/method, DBM)时再做解释。

燃烧系统诸多行为的研究依托于流体建模。我们也可以从微观、介观和宏观三个层面对于一个燃烧系统进行描述。由于物质世界是无限可分的,所以对微观、介观、宏观的界定自然也是相对的。在流体系统描述方面,微观描述一般是指基于分子动力学的描述,模拟工具自然是分子动力学模拟;分子间相互作用势的建立是模型构建的关键。在这个层面上,人们可以通过模拟研究建立化学反应率方程。宏观描述一般是指含化学反应项的Euler方程或Navier-Stokes方程。在这个层面上,人们关注的主要是一“流动”(hydrodynamic)非平衡,即流体力学状态量在空间的不均匀及其引起的演化。介观描述一般是指基于非平衡统计力学理论的描述。其中,使用较普遍的是基于Boltzmann方程<sup>[39]</sup>

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = Q(f, f),$$

$$Q(f, f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (f^* f_1^* - f f_1) g \sigma d\Omega d\mathbf{v}_1 \quad (1)$$

的描述,如图1所示。其中,  $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ,  $f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$ ,  $f^* = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}^*, t)$  和  $f_1^* = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1^*, t)$  分别是  $t$  时刻位于  $\mathbf{r}$  位置的粒子速度为  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{v}_1$ ,  $\mathbf{v}^*$  和  $\mathbf{v}_1^*$

的(单体)分布函数;  $\mathbf{v}$  和  $\mathbf{v}_1$  为两粒子碰撞前的速度,  $\mathbf{v}^*$  和  $\mathbf{v}_1^*$  为两粒子碰撞后的速度;  $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$  为碰撞前两粒子相对速度的大小;  $\mathbf{a}$  为粒子的加速度;  $\sigma$  为微分碰撞截面;  $\Omega$  为碰撞的微分立体角。可见,与分子动力学描述相比,Boltzmann方程描述忽略了大量分子运动的细节,只保留了分子运动速度分布的部分统计特征;系统的动理学行为用分布函数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  的时空演化来描述。

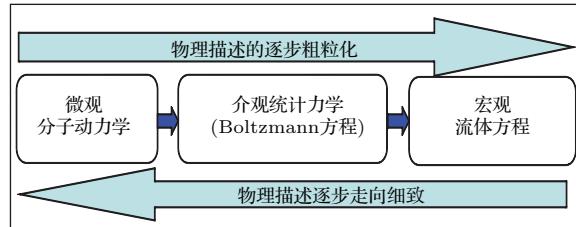


图1 流体系统的微观、介观和宏观建模示意图

Fig. 1. Schematic of modelings of fluid system in the microscopic, mesoscopic and macroscopic scales.

流体力学状态量密度  $\rho$ 、动量  $\rho\mathbf{u}$ 、能量  $E_T$  与分布函数  $f$  的关系为

$$\mathbf{W} = \int f \Psi d\mathbf{v}, \quad (2)$$

其中,

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= [\rho, \rho\mathbf{u}, E_T = \rho T + \rho\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}/2 \\ &\quad = \rho T + \rho u^2/2]^T, \\ \Psi &= [1, \mathbf{v}, \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2 = v^2/2]^T, \end{aligned} \quad (3)$$

即分别为分布函数  $f$  相对于粒子速度  $\mathbf{v}$  的零阶矩、一阶矩和二阶矩对角分量之和的一半。压强张量  $\mathbf{P}$  与分布函数  $f$  的关系为

$$\mathbf{P} = \int f (\mathbf{v} - \mathbf{u}) (\mathbf{v} - \mathbf{u}) d\mathbf{v}. \quad (4)$$

即为分布函数  $f$  的二阶中心矩。热流  $\mathbf{q}$  与分布函数  $f$  的关系为

$$\mathbf{q} = \int f \frac{1}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{u}) (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{u}) d\mathbf{v}. \quad (5)$$

能量流  $E_T \mathbf{u}$  与分布函数  $f$  的关系为

$$E_T \mathbf{u} = \int f \frac{1}{2} \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} d\mathbf{v}. \quad (6)$$

相对于 Boltzmann 方程描述,在 Navier-Stokes 方程描述中,分子运动的细节被进一步忽略,分布函数  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  也不再出现,出现的是分布函数  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  的守恒矩——密度、动量、能量和少量非守恒矩——动量流、能量流以及黏性项和热传导项;内能和压强之间的关系由状态方程来确定。如果进一步忽略黏性项和热传导项所代表的运输效应,就可得到

Euler 方程描述。所以，从分子动力学到 Boltzmann 方程，再到 Navier-Stokes 方程、Euler 方程是一个物理描述逐步粗粒化、所含物理信息量逐步减少的过程。模型的逐级转换对应的是所描述的系统越来越靠近“热动”(thermodynamic) 平衡，系统的行为越来越简单，越来越可以使用更少的参量来确定；对于一个确定的非平衡系统，模型的逐级转换对应的是观测系统所用的空间-时间尺度越来越大，越来越多的小结构和快模式被忽略，即逐级转换的模型描述的是系统中越来越大的结构和越来越慢的行为。Boltzmann 方程描述在这里起到一个“承上启下”，“连接微观与宏观”的桥梁作用。通过这一介观描述，人们可以同时研究“流动”非平衡和与之相伴随的、关系最密切的那部分“热动”非平衡行为。

## 2 流体系统的离散 Boltzmann 建模

从 Boltzmann 方程描述到离散 Boltzmann 模型的建立，需要经过两次重要的粗粒化物理建模。

### 2.1 第一次粗粒化——碰撞项的线性化

由于宏观流体描述牵涉的变量少，从而简单，所以大量工程应用采用宏观流体描述。而现实中有许多复杂流体系统，仅靠 Navier-Stokes 模型描述是不够的。例如，等离子体物理领域存在大量热动非平衡系统（例如三温系统，其中离子、电子和光子各自具有不同的温度）；再例如，微管道流动系统中的 Knudsen 数较高，非平衡效应较强；另外，冲击波、爆轰波等的精细物理结构往往需要分布函数  $f$  二阶矩的非对角分量、甚至更高阶的矩来描述。对于这类问题，往往需要借助 Boltzmann 方程来描述。但在很多情形下，Boltzmann 方程极其复杂的碰撞项给其有效使用带来了不便。为了能够方便、有效地使用，方法之一就是通过引入一个局域平衡态分布函数  $f^{\text{eq}}$  将原来复杂的碰撞项用一个线性化模型来取代。这类线性化 Boltzmann 模型可以写成统一的形式<sup>[40]</sup>：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{1}{\tau} (f - f^{\text{eq}}), \quad (7)$$

其中  $\tau$  称为松弛时间。这些粗粒化建模所依赖的基本假设如下：碰撞项的主要特征完全可以通过对所有碰撞的效应做统计平均来获得，而对某个具体碰撞的细节与效应不敏感。这些线性化碰撞算符构造的基本要求是：我们所关心的流体力学量使用简化

后和简化前的模型进行计算，所得结果一致，即

$$\int -\frac{1}{\tau} (f - f^{\text{eq}}) \Psi' d\mathbf{v} = \int Q(f, f) \Psi' d\mathbf{v}, \quad (8)$$

其中

$$\Psi' = [1, \mathbf{v}, \mathbf{v}\mathbf{v}, \mathbf{v}\mathbf{v}\mathbf{v}, \dots]^T. \quad (9)$$

显然， $\Psi'$  取的项数越多，则线性化模型与原始碰撞模型在提供动理学矩方面的一致性就越高。根据  $\Psi'$  取的项数不同，可以获得不同形式的  $f^{\text{eq}}$ 。 $\Psi'$  取的项数越多， $f^{\text{eq}}$  的具体形式越复杂。根据  $f^{\text{eq}}$  取不同的形式，该线性化模型分别称为 Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) 模型<sup>[41]</sup>、椭圆统计 BGK 模型<sup>[42]</sup>、Shakhov 模型（单原子气体模型）<sup>[40]</sup>、Rykov 模型（双原子气体模型）<sup>[43]</sup>、Liu 模型<sup>[44]</sup> 等。其中，BGK 模型由于简单，从而获得的应用最为广泛。

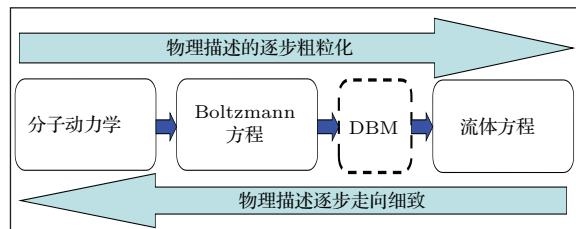


图 2 离散 Boltzmann 方法在流体系统不同层次描述中的位置

Fig. 2. Position of discrete Boltzmann method in descriptions of fluid system in various scales.

### 2.2 第二次粗粒化——粒子速度空间的离散化

引入介观描述的目的有二：1) 在冲击波、爆轰波、边界层等附近宏观量梯度较大的区域，传统流体模型不能令人满意时，可以借助 Boltzmann 方程来获得对原始模型方程的修正；2) 可以根据需要，通过“进一步粗粒化物理建模”构造物理描述能力介于 Boltzmann 方程和 Navier-Stokes 等宏观模型之间的“介观”模型。本文重点介绍的离散 Boltzmann 模型

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v_{i\alpha} \frac{\partial f_i}{\partial r_\alpha} = -\frac{1}{\tau} (f_i - f_i^{\text{eq}}) \quad (10)$$

或

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial t} + v_{i\alpha} \frac{\partial f_i}{\partial r_\alpha} \\ = -M_{il}^{-1} \left[ \hat{R}_{lk} (\hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}}) + \hat{A}_l \right], \end{aligned} \quad (11)$$

就是将粒子速度空间做了特殊离散化的“粗粒化”模型。其中， $i = 1, 2, \dots, N$  为离散速度的编号， $N$  为离散速度的数目； $\alpha = x, y, z$ ；

$f_i = f_i(r, \mathbf{v}_i, t)$ ,  $f_i^{\text{eq}} = f_i^{\text{eq}}(r, \mathbf{v}_i, t)$ ;  $\hat{f}_k = M_{ki}f_i$ ,  $\hat{f}_k^{\text{eq}} = M_{ki}f_k^{\text{eq}}$  是  $f_i$  和  $f_i^{\text{eq}}$  的动理学矩;  $\hat{R}_{lk} = \text{diag}(R_1, \dots, R_k, \dots, R_N)$  为碰撞参数, 描述  $\hat{f}_k$  趋于平衡态值  $\hat{f}_k^{\text{eq}}$  的快慢;  $\hat{A}_l$  为保证离散 Boltzmann 模型能够描述正确的宏观行为(例如在连续极限下包含正确的宏观流体模型)而做的必要修正. 模型(11)又称多松弛因子离散 Boltzmann 模型. 模型(10)可以看作是模型(11)的特例; 或者模型(11)可以看作是模型(10)的推广. 由于只涉及粒子速度  $\mathbf{v}$  空间中数量很少的  $N$  个离散点  $\mathbf{v}_i$ , 所以相对于离散化之前的 Boltzmann 方程, 它肯定丢失了很多信息. 但相对于 Navier-Stokes 方程等宏观描述, 通过合理建模, 它仍然可以包含更多的微介观动理学信息, 并且包含的是与我们关注的宏观流动行为关系最密切的那部分动理学信息<sup>[36,37]</sup>. 前面提到, 燃烧新概念的提出与研究带来了一系列(非平衡流体动理学、化学动理学等方面的新挑战、新课题. 在这些复杂动理学行为的研究方面, 离散 Boltzmann 方法或模型将是个有益的工具.

### 2.3 离散 Boltzmann 发展简史

早期版本的离散 Boltzmann 方法并不是按照上述思路由 Boltzmann 方程经过两次粗粒化建模(碰撞算符线性化和粒子速度空间离散化)而得到的, 而是由更早期的格子气(lattice gas)模型<sup>[45]</sup>逐步发展而来的, 并且保留了“在一个时间步内, 粒子只能从一个格点沿着运动方向移动到相邻的格点”的简单图像和算法, 所以在文献中经常被称为格子 Boltzmann 模型或方法<sup>[46–49]</sup>. 格子气模型的早期研究可以追溯到 20 世纪 60 年代. 为了能够模拟连续流体系统, 特别是为了让那些在微观层次上破缺的对称性在宏观上得到恢复, 格子气模型的构造必须遵从一定的条件(包括对称性约束)<sup>[50]</sup>.

人们习惯上将 1986 年的 Frisch-Hasslacher-Pomeau 模型<sup>[41]</sup>作为现代格子气模型、格子 Boltzmann 方法研究的起点. 在这个二维模型中, 使用三角网格来描述空间, 分布在网格点上的粒子只有沿着网格的六个运动方向, 这六个方向分别用  $\alpha = 1, 2, \dots, 6$  来表示. 在一个时间演化步内, 粒子的运动和粒子间的相互作用通过一个“传播”算符加上一个“碰撞”算符来描述. 这个模型的控制方程参见图 3 中的第一行. 其中, 右侧  $C_\alpha$  表示“碰撞”的贡献,  $n_\alpha(\mathbf{r}, t)$  表示在  $t$  时刻位于网格点  $\mathbf{r}$  位置运动方向为第  $\alpha$  个离散方向的粒子数. 在数值

模拟过程中, 首先,  $t$  时刻位于格点  $\mathbf{r}$  运动方向为  $\alpha$  的粒子在  $t + \Delta t$  时刻运动到了新的网格点位置  $\mathbf{r} + \mathbf{e}_\alpha \Delta t$ , 运动方向保持不变, 这个过程称为“传播”; 然后, 在粒子分布数  $n_\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{e}_\alpha \Delta t, t + \Delta t)$  中加入粒子“碰撞”的贡献  $C_\alpha$ . 从格子气到离散 Boltzmann 的发展主要经历了如下几个阶段(如图 3 所示): 在 1986 年人们开始使用分布函数  $f_\alpha(\mathbf{r}, t)$  取代粒子数  $n_\alpha(\mathbf{r}, t)$ <sup>[51]</sup>; 1989 年引入平衡分布函数  $f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)$ , 实现了碰撞算符的线性化<sup>[52]</sup>; 在 20 世纪 90 年代初期, 进一步将碰撞算符简化为 Boltzmann 方程的 BGK 模型形式<sup>[46–48]</sup>; 在 1997 年, 人们发现格子 Boltzmann 方法可以看作是 Boltzmann-BGK 方程的特殊离散化<sup>[49]</sup>; 在 2012 年, 人们进一步找到了通过离散 Boltzmann 建模来研究系统内热动非平衡行为的具体方案<sup>[36]</sup>. 到这里, (由格子气模型经过一系列改进逐步发展而来的) 离散 Boltzmann 方法已经不再仅仅是一种偏微分方程数值逼近解法, 而且成为一种全新的复杂系统非平衡行为建模方法<sup>[37]</sup>.

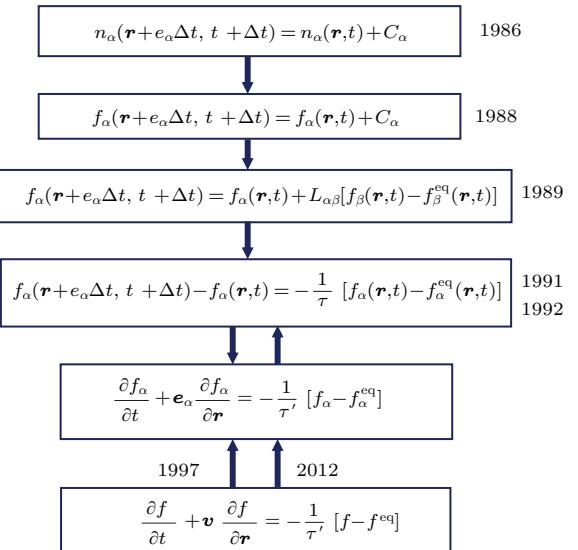


图 3 从格子气模型到离散 Boltzmann-BGK 模型的发展

Fig. 3. Development from lattice gas model to discrete Boltzmann-BGK model.

容易看出, 初期格子 Boltzmann 方法当中的“传播+碰撞”模式实际上是时间导数和空间导数有限差分算法的一种特例. 除了这种特殊的有限差分离散格式之外, 基于其他形式的有限差分离散格式、以及其他非有限差分离散格式的离散 Boltzmann 方法也获得了一些尝试与发展. 这样, 初期的格子 Boltzmann 被称为标准格子 Boltzmann; 后面出现的这些格子 Boltzmann 方法分别被称为有限差分格子 Boltzmann、有限体积格子 Boltzmann、有

限元格子 Boltzmann 等。需要指出的是, 在这些方法的名称中虽然保留了“格子”的称谓, 但在有些具体的算法(例如有限差分离散 Boltzmann)中已经不再使用“传播+碰撞”的简单处理。从发表的研究论文来看, 除了标准格子 Boltzmann 方法之外, 有限差分格子 Boltzmann 方面的工作最多<sup>[38,53]</sup>。

现代版本的离散 Boltzmann 建模直接从 Boltzmann-BGK 方程粒子速度空间的离散化开始。我们以没有外力和化学反应等非理想气体效应、在连续极限下以 Navier-Stokes 方程为宏观对应模型的最简单情形为例来说明。其基本思路如下: 1) Chapman-Enskog 多尺度分析告诉我们, 传统流体描述只包含了 Boltzmann 方程描述的部分信息; 2) 因为 Navier-Stokes 方程只涉及了 Boltzmann 方程中平衡态分布函数  $f^{\text{eq}}$  的前 7 个矩关系 (Chapman-Enskog 多尺度分析的更多细节和这 7 个矩关系将在后面给出), 所以在将粒子速度  $\mathbf{v}$  空间进行离散化的过程中, 只要保证这 7 个矩关系仍然能够满足, 那么离散化的 Boltzmann 方程就仍然能够描述 Navier-Stokes 方程能够描述的系统; 3) 需要指出的是, 恢复 Navier-Stokes 方程仅是这一离散 Boltzmann 方程的功能之一! 在这前 7 个动理学矩关系当中, 只有前 3 个中的  $f^{\text{eq}}$  可以被  $f$  所取代。因为这前 3 个描述的是守恒矩(密度、动量和能量)。 $f^{\text{eq}}$  可以被  $f$  所取代, 描述的是三个基本守恒定律, 含义是: 系统在趋于或者远离热动平衡的过程当中, 系统的质量、动量、能量守恒。其余的 4 个描述的是非守恒矩; 系统在趋于或者远离热动平衡的过程当中它们不守恒。所以, 在其余的 4 个动理学矩关系式中, 如果将  $f^{\text{eq}}$  用  $f$  来取代, 那么方程的左右两侧可能就不再相等。这种不等或者差异正是系统偏离热动平衡之后的宏观效应! 所以, 我们可以分别使用  $f$  和  $f^{\text{eq}}$  计算动理学矩, 这两个矩的差异描述的就是系统偏离热动平衡的具体状态。

将这些动理学矩写成坐标分量形式, 就会发现: 在 2 维情形, 连续极限下给出 Navier-Stokes 方程的离散 Boltzmann 模型可以提供 18 个描述热动非平衡效应的物理量, 其中 11 个是独立的。这 11 个独立的非平衡效应量实际上是分别从 11 个不同的角度或侧面来描述系统偏离热动平衡的状态或系统偏离热动平衡的程度<sup>[36,37]</sup>。由这 11 个非平衡效应量可以进一步构建更加方便我们分析和使用的非平衡效应量。在 3 维情形, 等级别的离散 Boltzmann 模型可以提供的非平衡效应量有 45 个, 其中 24 个是独立的。

由于在模拟的每一步  $f$  和  $f^{\text{eq}}$  都要计算, 而宏观守恒量和非平衡量分别是分布函数  $f$  的低阶矩和高阶矩, 所以离散 Boltzmann 模拟同时给出宏观流动特征及其相伴随的(部分)非平衡效应。由于在建模过程中要求所构建的离散 Boltzmann 模型在连续极限下给出 Navier-Stokes 方程, 所以这类离散 Boltzmann 模型给出的那部分非平衡效应恰恰是与我们关注的(Navier-Stokes 方程所描述的)宏观行为关系最密切的那一部分。另外, Chapman-Enskog 多尺度分析告诉我们: Euler 方程描述根本没有考虑热动非平衡效应; 与 Euler 方程相比, Navier-Stokes 方程多出的也只有黏性项和热传导项。其中, 热传导项和黏性项描述的就是部分(热动)非平衡效应。所以, 根据离散 Boltzmann 建模与模拟, 我们可以有两种方法描述系统偏离热动平衡的状态或程度: 一种方法是直接比较分布函数  $f$  和平衡态分布函数  $f^{\text{eq}}$  的动理学矩; 另一种方法是直接使用 Chapman-Enskog 多尺度分析得到的热传导项和黏性项。前者描述的是热动非平衡的具体状态, 是局域的; 后者描述的是这些局域热动非平衡效应对宏观控制方程的影响, 是非局域的。从物理描述精度上讲, 前者“细致”, 后者“粗糙”。

非平衡系统的行为极其丰富、极其复杂。是否能将非平衡行为研究推向深入, 在很大程度上取决于能否找到有效的方法。离散 Boltzmann 建模为复杂系统非平衡行为的描述、非平衡信息的提取、非平衡程度的度量提供了一种全新的、便于使用的思路和方法。这可以看作是离散 Boltzmann 建模为非平衡统计物理学基本描述方法的贡献。在非平衡效应较强、Navier-Stokes 方程需要修正的情形, 在模型构建时, 可以根据物理系统本身的特点适当增加需要满足的动理学矩关系来获得更合理的模拟结果(包括更准确的密度、流速、温度、压强以及各非平衡效应描述量); 另外, 基于分子动力学等更小尺度模拟得到的统计信息容易通过非平衡效应建模进入离散 Boltzmann 模型。在 Navier-Stokes 方程自身不需要修正的情形, 也可以通过适当增加需要满足的动理学矩关系来提高非平衡效应的描述精度。其代价自然是需要使用更多的离散速度。在实际应用过程中, 需要在物理描述需求和运算代价之间进行合理的平衡。

可见, 从 Boltzmann 方程这一“特殊离散化”出发可以派生出两个不同的研究方向, 这两个方向代表了离散 Boltzmann 方法研究现有的两种不同的建模目的和思路。一种是将其作为一种全新的数

值求解 Navier-Stokes 等流体方程的离散方法, 进而将其思路进行推广, 用于求解其他类型的偏微分方程; 另一种是将其作为一种全新的包含更多动理学信息的微介观动理学模型构建方法。数值解法研究和物理建模研究的主要区别在于: 前者必须忠诚于原始模型(由控制方程描述); 而后者必须具有部分超越原始模型的功能。由于这两类模型构建的目的不同, 所以在构建过程中需要使用的物理判据也就不同。在目前已经发表的关于格子 Boltzmann 方法或模型的文献中, 绝大部分工作都是基于第一种建模思路的。既然是数值解法, 那么人们关注的就是它的数值精度(即对原始控制方程的忠诚度)和运算效率等; 只要计算的结果正确, 具体计算细节是否有物理对应、对应的合理程度如何可以不予深究。但如果将离散 Boltzmann 方法看作是比 Navier-Stokes 方程描述包含更多微介观动理学信息的物理模型, 那么对其建模过程所要遵循的物理要求自然会提高一些; 提高到什么程度, 视具体问题研究的需求而定。例如, 在有些 LBM 构建过程中, 使用  $\Delta t = \varepsilon$  或  $\Delta t = \tau$  这一处理方法。这里  $\varepsilon$  是 Knudsen 数, 其定义为分子的平均间距  $l$  与某一宏观空间尺度  $L$ (例如系统的空间尺度)之比或者热力学弛豫时间  $\tau$  与上述宏观尺度对应的时间尺度  $t_L$  之比, 即

$$\varepsilon = \frac{l}{L} = \frac{\tau}{t_L}. \quad (12)$$

在后一种处理方法( $\Delta t = \tau$ )中, 通常认为 Knudsen 数  $\varepsilon$  已被吸收在松弛时间  $\tau$  当中, 所以二者原则上是等价的。因为这些模型的构建研究目的是模拟或求解某类偏微分方程, 其含义是当时间步长  $\Delta t$  趋于零时, LBM 模拟结果将与被求解方程趋于一致<sup>[54]</sup>。这在数学上是合理的。但如果用物理模型的标准来看,  $\Delta t$  是数值积分的时间步长, 其大小对应数值模拟精度的高低; 而如果将  $L$  视为系统或系统内某一介观结构的空间尺度, 则  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r}, t)$  描述的是分子的疏密状态随空间和时间的变化, 代表的是系统的动理学状态;  $\tau$  描述的是系统由热动非平衡态趋于热动平衡态的时间尺度, 是由系统自身的动理学特性决定的。 $\varepsilon$  和  $\tau$  都是客观的, 是不能随着数值积分步长  $\Delta t$  的改变而改变的。再例如, 在有些 LBM 构建过程中, 为了模拟含温度场的流体方程组, 系统的密度  $\rho$  和流速  $\mathbf{u}$  使用一个分布函数来描述, 而温度  $T$  则使用另外一个分布函数来描述<sup>[38,53]</sup>。显然, 这里的分布函数已经不是统计物理学中所定义的分布函数了。只是因为构建这些

LBM 的目的是模拟相应的偏微分控制方程组, 所以只要其最终的数值结果与原始控制方程组相符即可。

鉴于抛开了原始格子气模型的“传播+碰撞”这一简单操作之后, “格子(lattice)” Boltzmann 的名称就失去了直观的含义; 同时鉴于在文献中格子 Boltzmann 方法已经被广泛接受为求解 Navier-Stokes 等偏微分方程的一种数值方法, 所以在本文后面的主要叙述中我们做如下约定: 在介绍将离散 Boltzmann 作为偏微分方程数值算法的工作时, 仍沿用文献中的习惯叫法“格子 Boltzmann 方法”或 LBM; 在介绍将离散 Boltzmann 作为复杂系统微介观粗粒化物理建模的工作时, 直接使用简单名称“离散 Boltzmann 建模”, “离散 Boltzmann 方法”或 DBM。这里的“离散”指的不是时间和空间的离散, 而是指粒子速度空间的特殊离散化处理。

离散 Boltzmann 的诞生已有近 30 年的历史, 其理论和应用研究已渗透到诸多学科和研究领域。时至今日, 仍然是国际热点研究课题之一。

## 2.4 作为数值解法的 LBM 研究进展概述

在最近的 30 年当中, LBM 作为一种新的计算流体力学工具引发了广泛的兴趣, 取得了突飞猛进的进展。如果使用 google scholar 输入“Lattice Boltzmann”进行搜索, 立即会发现约 41 万余条信息(搜索时间: 2014 年 12 月 22 日 18:22)。2013 年 11 月 19 日的搜索结果为 282000 条信息, 平均每个月增加 1 万条信息。其中, 以等温低速不可压流体系统模拟为代表, LBM 已经广泛应用于各类复杂流体系统<sup>[55–80]</sup>(这里列出的参考文献仅是少数实例)。这些研究也分为两类: 一类是构造相应系统控制方程的 LBM 算法, 一类是通过使用 LBM 方法模拟原始控制方程来研究物理问题。相当一部分研究论文二者兼顾: 以物理研究为目的, 但在方法方面也有所改进。

## 2.5 作为微介观粗粒化物理建模的 DBM 研究进展概述

从物理建模的角度看, 格子气、元胞自动机模型本身就是为研究复杂系统中的复杂行为而提出的一种微介观、粗粒化物理建模。作为非平衡统计物理学基本方程——Boltzmann 方程特殊离散化的离散 Boltzmann 方法理应也是复杂系统的一种微介观、粗粒化模型, 非平衡效应研究理应是其

重要内容之一。这一信念一直存在，但由于缺乏有效的方案，在近30年的时间里离散 Boltzmann 方法仅仅在第一条思路——作为偏微分方程数值求解方法方面获得了广泛研究和使用。近年来，有些工作尝试使用离散 Boltzmann 方法模拟微管道流、边界层流等问题（相对于宏观连续流体系统，那里的 Knudsen 数相对较高），有些突破传统流体连续介质建模成立的范围。这个研究方向不在本文的讨论范围之内。在本文中我们关心的是含有较多界面和微介观结构的多尺度复杂流体系统，这类系统的尺度远大于微管道流的管径和边界层的厚度。最早基于离散 Boltzmann 建模来发展非平衡行为描述方法，给出从模拟结果中提取非平衡效应具体方案的工作出现于 2012 年的一篇综述<sup>[36]</sup>。随后，在燃烧与爆轰系统<sup>[81–83]</sup>、多相流系统<sup>[84,85]</sup>、Richtmyer-Meshkov 不稳定性系统<sup>[86,87]</sup>、Rayleigh-Taylor 不稳定性系统<sup>[37,88,89]</sup>、Kelvin-Helmholtz 不稳定性系统<sup>[37,90]</sup>得到了逐步的推广与应用。

这里，我们简单地比较一下离散 Boltzmann 模拟与传统流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 模拟的异同。我们以最简单的理想气体系统为例来说明。1) 传统 CFD 需要先确定控制方程的具体形式，然后根据控制方程的特点设计算法；而 DBM 是 Boltzmann 方程的二次粗粒化物理建模，原则上它无需准确地知道宏观流体控制方程的具体细节，可以在未知宏观流体控制方程的情形下给出物理上合理的结果。例如，只要我们在离散化粒子速度空间时考虑足够多的动理学矩关系，就能保证 DBM 给出的结果在物理上是合理的。2) 恢复宏观流体控制方程仅是 DBM 的功能之一。从物理上讲，在连续极限下 DBM 相当于一个宏观流体模型外加一个热动非平衡效应的粗粒化模型。3) 基于 DBM 建模思路，可以较容易地实现一大类复杂系统的多尺度物理建模。例如，我们可以根据局域 Knudsen 数来构建开关函数，在局域 Knudsen 数接近于零的情形，使用最简单（离散速度数目最少）的离散速度模型（来自于恢复 Euler 方程所要求的前 5 个动理学矩关系）；在局域 Knudsen 数大一些时，使用稍复杂（离散速度数目稍多一些）的离散速度模型（来自于恢复 Navier-Stokes 方程所要求的前 7 个动理学矩关系）；在局域 Knudsen 数再大一些时，使用再复杂（离散速度数目再多一些）的离散速度模型（满足的动理学矩关系再适当增加一些）。反过来，当局域 Knudsen 数降低到一定程度后，该 DBM 自适应地换回较简单的离散速度模型。在离散速

度模型调换的第一步，可以使用粗粒化物理建模  $f = f^{\text{eq}}$ 。

### 3 燃烧系统的离散 Boltzmann 建模与模拟

#### 3.1 作为数值解法的 LBM 研究进展

由于燃烧问题的重要性，燃烧系统的 LBM 模拟很早就引起人们的关注。但在早期的工作中，LBM 是作为相应燃烧系统控制方程的一种新的模拟方法而出现的。最早的尝试是由 Succi 等在 1997 年完成的<sup>[91]</sup>。他们在化学反应极快、热量释放率极低的冷火焰假设下就甲烷和空气的层流火焰模拟出一些基本行为。随后，几个典型的 LBM 工作分别来自 Filippova 等<sup>[92–94]</sup>，Yu 等<sup>[95]</sup>，Yamamoto 等<sup>[96–98]</sup>，Lee 等<sup>[99]</sup>，Chiavazzo 等<sup>[100–102]</sup> 和 Chen 等<sup>[103–110]</sup>。由于在这些工作中，LBM 的作用是模拟原始控制方程，所以与物理建模改进无关；其研究内容自然是基于原始物理建模的，是原始控制方程（借助于其他的数值离散方法）也可以做的。并且，由于早期的 LBM 主要是针对等温低速近似不可压流体系统而设计的，所以后来为了能够模拟含温度场的流体系统，部分工作引入了双分布函数 LBM。在这类 LBM 中，一般处理方法是：整个系统的密度和流速用一个分布函数来描述，而温度用另外一个分布函数来描述；有些模型甚至干脆忽略化学反应热对流场的影响。在 2012 年之前出现的所有燃烧问题的 LBM 研究都是将 LBM 视为原始控制方程的一种数值求解方法，并且模拟的都是一些相对简单的情形；高马赫燃烧的 LBM 模拟一直未见报道，爆轰问题的 LBM 建模与模拟更是从未涉及。近年来，Chen 等<sup>[103–110]</sup> 使用他们所构造的 LBM 就低马赫燃烧问题进行模拟研究，取得一些有意义的结果。

#### 3.2 作为微介观粗粒化模型的 DBM 出现的背景

作为燃烧的一种特例，爆炸是一个伴有大量能量释放的化学反应传输过程。它经常引发事故和灾难，但受控的爆炸已经成为一门高科技，广泛应用于国防技术与工业生产当中。例如，爆炸喷涂、爆炸清洗、爆炸加工、爆炸推进、爆炸开采、爆炸掘进等。爆轰，又称爆震，其反应区前沿为一以超声速运动的冲击波，称为爆轰波。爆轰波扫过后，介

质成为高温高压的爆轰产物。鉴于燃烧与爆轰技术在科学和工程领域的广泛应用, 其理论和实验研究很早就引起人们的广泛兴趣。早在19世纪末20世纪初, Chapman<sup>[18]</sup> 和 Jouguet<sup>[19]</sup> 就提出了著名的CJ理论。这一理论将爆轰波视为一个强间断, 即在爆轰波扫过后化学反应瞬间完成。在20世纪初, Zeldovich<sup>[20]</sup>, Neumann<sup>[21]</sup> 和 Doering<sup>[22]</sup> 发展了著名的ZND模型。这个模型的重要贡献之一在于它指出了在爆轰波前沿存在一个von Neumann峰; 反应物首先经过冲击波的预压缩, 然后在冲击波后紧接着有一个连续的反应区。在反应区内部系统的密度、温度、压强和流速到达最大值。

尽管爆轰研究已有100多年的历史, 但时至今日, 它仍然是国际热点研究问题之一。到目前为止, 几乎所有获得广泛应用的化学反应模型均是唯象的或半唯象的<sup>[111]</sup>。例如, Arrhenius反应率、forest fire燃烧模型、两步模型、Cochran反应率模型<sup>[112]</sup>, Lee-Tarver模型<sup>[113]</sup>等。在实际应用过程中需要根据具体问题选择合适的化学反应模型。能够发生爆轰的系统可以是气相、液相、固相或气-液、气-固和液-固等混合相组成的系统。本文只涉及流体建模适用的系统。当将“燃烧”与“爆轰”两个名词放在一起进行讨论时, “燃烧”便只描述“爆轰”以外的其他燃烧形式。

在相当一部分燃烧过程中, 化学反应速率和能量转换率对燃烧过程起着重要影响(例如, 着火、熄灭、火焰传播等均与化学反应动力学过程密切相关), 并且化学反应过程决定了所有燃烧过程中污染物的生成与破坏。实际的燃烧过程涉及广泛的时间和空间尺度。典型的时间尺度从 $10^{-13}$  s 到 $10^{-3}$  s, 跨越10个数量级, 典型的空间尺度涉及从 $10^{-10}$  m 到 1 m, 也是跨越10个数量级<sup>[114]</sup>。所以, 我们需要从微观、介观和宏观的多个层面来对燃烧问题进行分解与整合研究。

传统流体力学已经用于研究燃烧和爆轰多年, 但除了上面提到的几种极端或理想情形之外, 以前的LBM尚不具备模拟那些既定控制方程的能力, 物理模型改进更无从谈起。其中, 很重要的原因之一就是以前发展的比较成功的LBM均是针对等温低速不可压流体系统的。要模拟高马赫燃烧与爆轰问题, 第一个技术瓶颈就是需要将离散Boltzmann模拟的范围推广到马赫数大于1的可压流体系统。近年来, 我们课题组在这方面进行了大量探索, 取得了一系列进展, 使得冲击与爆轰问题的模拟成为可能<sup>[36,37,115–123]</sup>。其中, 既包含作为高速可压流

体方程组数值解法的探索, 也包含作为高速可压流体系统微介观动理学建模的探索; 既包含单松弛因子模型, 又包含多松弛因子模型。所构建的离散 Boltzmann 模型均实现了用同一个分布函数同时描述密度  $\rho$ 、温度  $T$ 、流速  $\mathbf{u}$ 、压强  $P$  以及相关的高阶矩; 既适用于高速可压流体, 又适用于低速近似不可压流体。

为了模拟高马赫数燃烧和爆轰问题, 下面我们讨论如何从微介观粗粒化物理建模的角度构建离散 Boltzmann 模型。正如前面所述, 与传统流体模型相比, 这类模型具有更加坚实的动理学基础, 在连续极限下恢复传统流体控制方程仅是其功能之一。

### 3.3 燃烧系统的 Boltzmann 建模

最近30年来爆轰问题的模拟得到了迅速的发展, 但两个技术问题仍然在困扰着宏观物理建模, 一是爆轰波阵面的合理描述, 一是化学反应放能过程中非平衡效应的描述。就第一个问题, 传统方法可以处理间断面, 但不易忠实地描述波阵面的精细物理结构; 就第二个问题, 有些反应放能过程会引发热动非平衡行为, 而宏观流体 Navier-Stokes 建模并未充分描述这部分非平衡效应。由于前面已经提到的原因, 我们可以从 Boltzmann 方程出发构建与 Navier-Stokes 相比包含更多微介观动理学信息的介观描述。

下面以包含化学反应项的 Boltzmann-BGK 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = -\frac{1}{\tau}(f - f^{\text{eq}}) + C \quad (13)$$

为例来讨论燃烧系统的动理学建模问题。其中  $f$  ( $f^{\text{eq}}$ ) 为(平衡态)分布函数;  $\tau$  为松弛时间;  $\mathbf{v}$  为粒子速度;  $C$  为化学反应项, 描述由于化学反应而引起的分布函数  $f$  的变化率。我们考虑如下假设成立的情形。

1) 系统中只有两种介质: 反应物和产物, 其密度分别为  $\rho_R$  和  $\rho_P$ 。整个流场可以用一个单粒子分布函数  $f$  来描述, 松弛时间  $\tau$  对密度和温度的依赖可以暂时忽略。

2) 热辐射可以忽略。

3) 化学反应的时间尺度  $t_C$  远大于分子热力学弛豫的时间尺度  $\tau$  (即  $\tau \ll t_C$ , 例如, 常温常压条件下氢气系统的热力学弛豫时间为  $10^{-10}$  s 量级, 而氢气爆燃或爆轰的时间尺度为  $10^{-5}$  s 量级), 以至于可以近似认为: 在整个化学反应过程中系统始终

处于热动平衡态. 这样, 我们有

$$\begin{aligned} C &= -\frac{1}{\tau}(f^{\text{eq}} - f^{*\text{eq}}), \\ f^{\text{eq}} &= f^{\text{eq}}(\rho, \mathbf{u}, T), \\ f^{*\text{eq}} &= f^{*\text{eq}}(\rho, \mathbf{u}, T^*). \end{aligned} \quad (14)$$

4) 化学反应不可逆, 反应进程由下面的反应率方程来描述:

$$\frac{d\lambda}{dt} = F(\lambda), \quad (15)$$

其中  $\lambda = \rho_P/\rho$  是化学反应进程参数. 这样,

$$T^* = T + \tau Q F(\lambda), \quad (16)$$

其中  $Q$  为单位质量的反应物发生反应后可以释放出的热量.

由关系式(14)–(16)可见, 化学反应项  $C$  的相对强弱不仅取决于化学反应的速率, 而且受单位质量反应物燃烧后放出的热量  $Q$  的影响. 即便是化学反应速率很快, 但如果  $Q \approx 0$ , 那么化学反应项  $C$  的贡献也可能较小. 为便于分析, 可以将反应热  $Q$  吸收到反应率方程  $G(\lambda) = QF(\lambda)$  中去. Chapman-Enskog 多尺度分析表明, 该 Boltzmann 模型在连续极限下均包含如下的 Navier-Stokes 模型:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla(P \mathbf{I} + \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \\ + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u}) \mathbf{I} - \mu(\nabla \mathbf{u})^T - \mu \nabla \mathbf{u}] = \mathbf{0}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \rho E + \frac{1}{2} \rho u^2 \right) + \nabla \left[ \rho \mathbf{u} \left( E + \frac{1}{2} u^2 + \frac{P}{\rho} \right) \right] \\ - \nabla \left[ \kappa \nabla E + \mu \mathbf{u} \cdot (\nabla \mathbf{u}) - \mu \mathbf{u} (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \frac{1}{2} \mu \nabla u^2 \right] \\ = \rho Q F(\lambda), \end{aligned} \quad (19)$$

其中  $\mu (= P\tau)$  和  $\kappa (= 2P\tau)$  分别为黏性和热传导系数.

### 3.4 燃烧系统的离散 Boltzmann 建模

由于粒子速度  $\mathbf{v}$  空间的连续性, 燃烧系统的 Boltzmann 模型仍不便于直接做模拟. 与没有化学反应的流体系统一样, 我们需要将 Boltzmann 模型在粒子速度空间中做离散化. 由于单松弛因子模型是多松弛因子模型的特例, 所以燃烧系统的离散 Boltzmann 模型可以统一用下式描述<sup>[83]</sup>:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + v_{i\alpha} \frac{\partial f_i}{\partial r_\alpha}$$

$$\begin{aligned} &= -M_{il}^{-1} \left[ \hat{R}_{lk} \left( \hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}} \right) + \hat{A}_l \right] + C_i, \\ C_i &= \frac{df_i}{dt} \Big|_{\text{C}}, \end{aligned} \quad (20)$$

在单松弛因子情形,  $R_1 = R_2 = \dots = R_N = 1/\tau$ , 修正项  $\hat{A}_l = 0$ ,  $C_i = \frac{1}{\tau} (f_i^{*\text{eq}} - f_i^{\text{eq}})$ ,  $f^{*\text{eq}} = f^{*\text{eq}}(\rho, \mathbf{u}, T + \tau Q F(\lambda))$ ,  $f^{\text{eq}} = f^{\text{eq}}(\rho, \mathbf{u}, T)$ . 在多松弛因子模型情形, Chapman-Enskog 多尺度分析按如下方式展开:

$$\begin{cases} f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots, \\ A_i = A_{1i}, \\ C_i = C_{1i}, \\ \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\partial}{\partial t_2} + \dots, \\ \frac{\partial}{\partial r_\alpha} = \frac{\partial}{\partial r_{1\alpha}}. \end{cases} \quad (21)$$

修正项  $A_i$  必须是 Knudsen 数  $\varepsilon$  的一阶项, 即  $A_{1i} = O(\varepsilon)$ .

#### 3.4.1 单松弛因子模型

我们先介绍两个单松弛因子模型. 2013 年我们课题组给出燃烧和爆轰系统的第一离散 Boltzmann 模型<sup>[81]</sup>, 这是一个基于笛卡尔坐标系的简单模型. 在该模型中, 流体行为使用我们以前发展的一个高速可压流体离散 Boltzmann 模型<sup>[116]</sup> 描述, 化学反应使用目前应用较多的反应率模型之一——Lee-Tarver 模型<sup>[113]</sup> 描述. 相对于以前的 LBM 燃烧模型, 该模型实现了密度  $\rho$ 、流速  $\mathbf{u}$ 、温度  $T$ 、压强  $P$  以及相关的高阶矩皆使用同一个分布函数  $f_i$  来描述的物理要求, 实现了化学反应放能过程与流体动力学过程的自然耦合.

##### Lee-Tarver 反应率模型

$$\frac{d\lambda}{dt} = I(1-\lambda)^x \eta^r + G(1-\lambda)^x \lambda^y P^z \quad (22)$$

由两项构成: 点火项和成长项. 前者多用于研究各种热点的形成和随后的生长, 后者多用于描述化学反应的成长过程. 其中,  $\eta = (V_0/V) - 1$  为相对压缩度;  $V_0$  和  $V$  分别为反应前后的比体积, 与相应密度  $\rho$  的关系分别为  $V_0 = 1/\rho_0$ ,  $V = 1/\rho$ ;  $I$ ,  $G$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $r$  为模型参数, 其中  $G$ ,  $x$ ,  $y$  描述的是反应率对燃烧面积等的依赖度, 参数  $G$  也依赖于入射冲击波的压力;  $P^z$  描述的是局域压力对反应率的影响方式.

该离散 Boltzmann 模型使用如下形式的离散

速度模型:

$$\begin{cases} \mathbf{v}_0 = 0, \\ \mathbf{v}_{ki} = \mathbf{v}_k \left[ \cos\left(\frac{i\pi}{4}\right), \sin\left(\frac{i\pi}{4}\right) \right], \\ (k=1, 2, 3, 4; i=1, 2, \dots, 8), \end{cases} \quad (23)$$

它有 33 个速度分量, 下标  $k$  和  $i$  分别表示第  $k$  层第  $i$  个方向, 如图 4 所示。

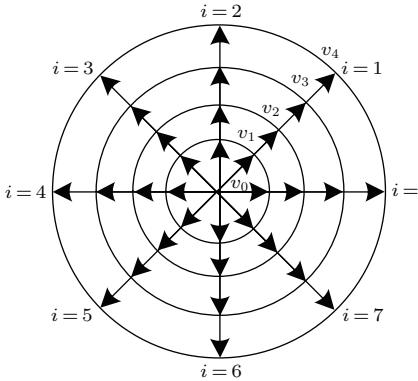


图 4 离散速度模型示意图

Fig. 4. Schematic of the discrete velocity model.

平衡态分布函数通过如下的 Taylor 展示来计算:

$$\begin{aligned} f_{ki}^{\text{eq}} = & \rho F_k \left[ \left( 1 - \frac{u^2}{2T} + \frac{u^4}{8T^2} \right) + \frac{v_{ki\epsilon} u_\epsilon}{T} \left( 1 - \frac{u^2}{2T} \right) \right. \\ & + \frac{v_{ki\epsilon} v_{ki\pi} u_\epsilon u_\pi}{2T^2} \left( 1 - \frac{u^2}{2T} \right) \\ & + \frac{v_{ki\epsilon} v_{ki\pi} v_{ki\vartheta} u_\epsilon u_\pi u_\vartheta}{6T^3} \\ & \left. + \frac{v_{ki\epsilon} v_{ki\pi} v_{ki\vartheta} v_{ki\xi} u_\epsilon u_\pi u_\vartheta u_\xi}{24T^4} \right], \end{aligned} \quad (24)$$

上式中  $T$  为局域温度, 权重系数  $F_k$  和  $F_0$  的计算公式如下:

$$\begin{aligned} F_k = & \frac{1}{v_k^2(v_k^2 - v_{k+1}^2)(v_k^2 - v_{k+2}^2)(v_k^2 - v_{k+3}^2)} \\ & \times \left[ 48T^4 - 6(v_{k+1}^2 + v_{k+2}^2 + v_{k+3}^2)T^2 \right. \\ & + (v_{k+1}^2 v_{k+2}^2 + v_{k+2}^2 v_{k+3}^2 + v_{k+3}^2 v_{k+1}^2)T^2 \\ & \left. - \frac{v_{k+1}^2 v_{k+2}^2 v_{k+3}^2}{4} T \right], \end{aligned} \quad (25)$$

$$k = 1, 2, 3, 4; \quad (25)$$

$$F_0 = 1 - 8(F_1 + F_2 + F_3 + F_4); \quad (26)$$

$$\{k+l\} = \begin{cases} k+l, & \text{if } k+l \leq 4, \\ k+l-4, & \text{if } k+l > 4. \end{cases} \quad (27)$$

我们选取  $v_0 = 0$  和四个非零的  $v_k$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ). 这个模型的构建要求: 平衡态分布函数  $f$  前 7 个动

理学矩关系的积分形式可以写为求和形式. 具体如下:

$$\sum_{ki} f_{ki}^{\text{eq}} = \rho, \quad (28)$$

$$\sum_{ki} \mathbf{v}_{ki} f_{ki}^{\text{eq}} = \rho \mathbf{u}, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ki} \frac{1}{2} v_{ki}^2 f_{ki}^{\text{eq}} &= e_{\text{therm}} + \frac{1}{2} \rho u^2 = \rho T + \frac{1}{2} \rho u^2 \\ &= P + \frac{1}{2} \rho u^2, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\sum_{ki} v_{ki\alpha} v_{ki\beta} f_{ki}^{\text{eq}} = e_{\text{therm}} \delta_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ki} v_{ki\alpha} v_{ki\beta} v_{ki\gamma} f_{ki}^{\text{eq}} &= e_{\text{therm}} (u_\gamma \delta_{\alpha\beta} + u_\alpha \delta_{\beta\gamma} + u_\beta \delta_{\gamma\alpha}) \\ &+ \rho u_\alpha u_\beta u_\gamma, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\sum_{ki} \frac{1}{2} v_{ki\alpha}^2 f_{ki}^{\text{eq}} = 2e_{\text{therm}} u_\alpha + \frac{1}{2} \rho u^2 u_\alpha, \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ki} \frac{1}{2} v_k^2 v_{ki\alpha} v_{ki\beta} f_{ki}^{\text{eq}} &= \left( 2T + \frac{1}{2} u^2 \right) e_{\text{therm}} \delta_{\alpha\beta} + \left( 3e_{\text{therm}} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \rho u^2 \right) u_\alpha u_\beta, \end{aligned} \quad (34)$$

式中右边为平衡态分布函数动理学矩关系的积分形式, 已经直接表示为宏观量的表达式;  $e_{\text{therm}}$  为热力学内能. 作为这类工作的开始和模型构建的例子, 我们只考虑了最简单情形的反应率模型: 令  $x = y = 1$ ,  $a = I\eta^r$ ,  $b = GP^z$ . 这样, Lee-Tarver 模型简化为

$$\frac{d\lambda}{dt} = \begin{cases} a(1-\lambda) + b(1-\lambda)\lambda, & T \geq T_{\text{th}} \text{ 且 } 0 \leq \lambda \leq 1, \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (35)$$

其中  $T_{\text{th}}$  为燃烧发生的临界温度. 由于化学反应的速率比流动过程要快得多, 所以成功模拟的一个关键技术为分裂算子思想的使用. 从物理上, 可将上述反应率方程理解为反应产物所占份额的变化由两部分构成: 1) 局域流动导致的变化, 2) 化学反应导致的变化. 即在满足反应条件 ( $T \geq T_{\text{th}}$ ) 时,

$$\begin{cases} \frac{\partial \lambda}{\partial t} + u \nabla \lambda = 0, \\ \frac{\partial \lambda}{\partial t} = a(1-\lambda) + b(1-\lambda)\lambda. \end{cases} \quad (36)$$

局域流动导致的变化使用一阶迎风格式计算:

$$\frac{\lambda_j^{n+1} - \lambda_j^n}{\Delta t} = - \begin{cases} \frac{u(\lambda_j^n - \lambda_{j-1}^n)}{\Delta x} & u \geq 0, \\ \frac{u(\lambda_{j+1}^n - \lambda_j^n)}{\Delta x} & u < 0. \end{cases} \quad (37)$$

化学反应导致的变化使用解析解:

$$\lambda = \frac{e^{(a+b)t} + \frac{a(\lambda - 1)}{a + b\lambda}}{e^{(a+b)t} + \frac{b(1 - \lambda)}{a + b\lambda}}. \quad (38)$$

其中下标  $j-1, j, j+1$  为  $x$  或  $y$  方向的网格点编号. 在实际模拟中, 系统的局域总内能变化率为

$$\dot{e} = \dot{e}_{\text{therm}} + \dot{e}_{\text{chem}}, \dot{e}_{\text{chem}} = R(\lambda) \rho Q, \quad (39)$$

其中,  $e = \rho E$ . 化学反应过程与流动过程的耦合流程如下: 化学反应放热导致局域内能增加, 局域内能增加导致局域压强增大, 局域压强的增大进一步影响局域流场的行为. 这样, 放能过程与流动过程实现了自然耦合. 在该模型中化学反应的引入并没有引起所需动理学矩关系的增多, 从而所需离散速度数目并没有增多.

模型的有效性通过如下一些典型问题获得验证和确认: 1) 黏性爆轰的活塞问题; 2) 热起爆问题; 3) 爆轰波与冲击波的碰撞问题; 4) 爆轰波的规则与马赫反射; 5) Richtmyer-Meshkov 不稳定性问题; 6) 黏性爆轰的相图. 作为应用的一个实例, 我们研究了一维稳定爆轰波问题. 为了展现离散 Boltzmann 建模的优势, 我们将注意力集中在反应区及其邻域, 重点研究其中的热动非平衡行为. 研究表明: 一般情形下, 化学反应区从 von Neumann

压强峰之前开始, 跨越 von Neumann 压强峰. 在 von Neumann 压强峰之前只存在升温机理, 在 von Neumann 压强峰之后, 化学反应放热引起的升温与反应产物膨胀引起的降温机理并存. von Neumann 压强峰不是温度的极大值点. 温度的峰值一般在 von Neumann 压强峰之后. 密度、流速、温度、压强等物理量最大值点(峰值点)的不重合是系统在 von Neumann 压强峰处无法完全恢复到热动平衡的原因. 系统黏性的增大有两个效应: 一是系统在 von Neumann 压强峰处更加接近热动平衡态, 二是在 von Neumann 压强峰前后系统偏离热动平衡的幅度加大. 在化学反应速率极低的情形下, 与纯粹冲击情形的区别是: 从化学反应启动到跨过 von Neumann 压强峰, 进一步到化学反应结束之前的这一较宽区域内, 温度一直在升高. 温度从上升到最后的稳定, 不存在极大值点. 所以, 从冲击响应过程开始到化学反应结束, 系统始终处在热动非平衡态. 在反应速率极高的情形下, 在压强上升到 von Neumann 峰之前化学反应已经结束. 在此情形下, von Neumann 压强峰后不再有升温机理.

为了模拟柱状轴向均匀系统的内爆和外爆问题, 2014 年我们课题组给出了一个基于极坐标的离散 Boltzmann 模型<sup>[82]</sup>. 该模型的离散速度模型和边界条件设置如图 5 所示.

在这个模型中, 使用的是 Cochran 反应率函数<sup>[111,112]</sup>:

$$R(\lambda) = \omega_1 P^m (1 - \lambda) + \omega_2 P^n \lambda (1 - \lambda), \quad (40)$$

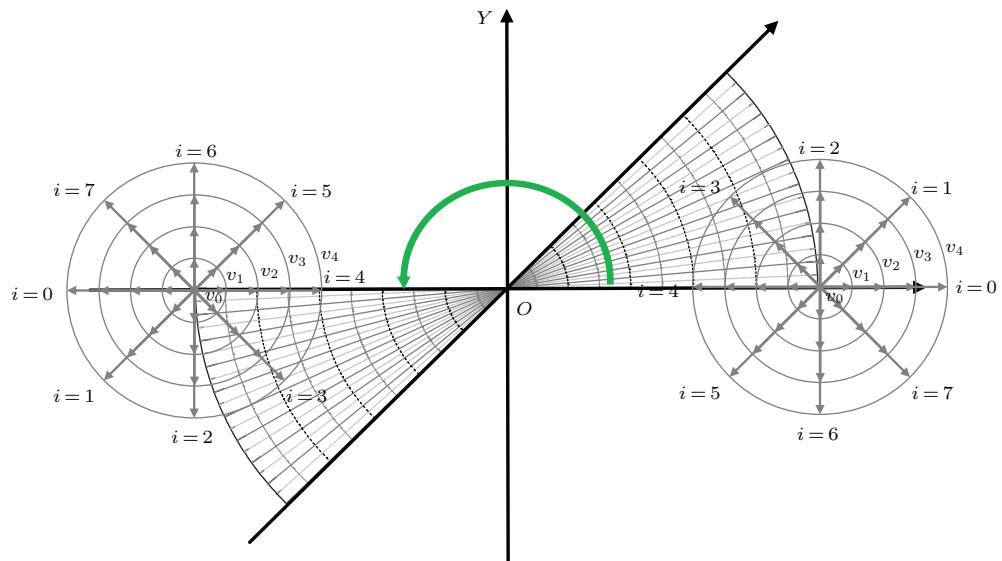


图 5 离散速度模型与周期边界条件设置示意图

Fig. 5. Schematic of the discrete velocity model and the periodic boundary conditions.

其中, 第一项为热点形成项, 第二项为增长项; 系数  $P^m$  和  $P^n$  描述的压强对是反应率的影响;  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $m$  和  $n$  是可调参数. 点火条件为  $T > T_{\text{th}}$ . 不失一般性, 这里我们取  $m = n = 1$ ,  $T_{\text{th}} = 1.1$ . 为方便起见, 引入参数  $a = \omega_1 P^m$ ,  $b = \omega_2 P^n$ ,  $\lambda = \lambda_{i_r} = \lambda_{i_\theta} = \lambda(i_r, i_\theta, t)$ . 其中,  $i_r$  和  $i_\theta$  分别为径向和角向的网格点编号. 具有一阶精度的 Cochran 反应进程方程为

$$\begin{aligned}\lambda^{t+\Delta t} = & \frac{(a+b\lambda)e^{(a+b)\Delta t} - a(1-\lambda)}{(a+b\lambda)e^{(a+b)\Delta t} + a(1-\lambda)} \\ & + \lambda_{i_r}^* + \lambda_{i_\theta}^*,\end{aligned}\quad (41)$$

其中,

$$\lambda_{i_r}^* = \begin{cases} -\frac{u_r(\lambda_{i_r} - \lambda_{i_r-1})}{\Delta r} \Delta t, & \text{for } u_r \geq 0, \\ -\frac{u_r(\lambda_{i_r+1} - \lambda_{i_r})}{\Delta r} \Delta t, & \text{for } u_r < 0, \end{cases} \quad (42)$$

$$\lambda_{i_\theta}^* = \begin{cases} -\frac{u_\theta(\lambda_{i_\theta} - \lambda_{i_\theta-1})}{r \Delta \theta} \Delta t, & \text{for } u_\theta \geq 0, \\ -\frac{u_\theta(\lambda_{i_\theta+1} - \lambda_{i_\theta})}{r \Delta \theta} \Delta t, & \text{for } u_\theta < 0. \end{cases} \quad (43)$$

在数值实验中,  $\lambda$ ,  $\mathbf{u}$ ,  $P$  由分布函数  $f_{ki}$  获得. 同样, 这一离散 Boltzmann 模型在连续极限下包含基于极坐标的传统流体模型即含化学反应的 Navier-Stokes 方程组. 除了使用典型算例对新模型进行校

验以外, 我们还将新模型用于燃烧或爆炸过程中非平衡行为的研究. 图 6 给出了下面的初始条件

$$\left\{ \begin{array}{l} (\rho, T, u_r, u_\theta, \lambda)_i = (1, 1, 0, 0, 0), \\ (\rho, T, u_r, u_\theta, \lambda)_o \\ = (1.5, 1.55556, -0.666667, 0, 1), \end{array} \right. \quad (44)$$

引发的内爆过程中不同时刻的宏观量和一个非平衡量  $\Delta_{2,rr}^*$  的空间分布. 这里爆轰波前区域在内部:  $0 \leq r \leq 0.098$ , 爆轰波后区域在外部:  $0.098 < r \leq 0.1$ . 其他参数如下:  $\tau = 2 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-6}$ ,  $\omega_1 = 1$ ,  $\omega_2 = 50$ . 从图 6 中可以看到由于几何效应而导致的与一维稳定爆轰情形的明显区别: 1) 整个过程可以大体分为两个阶段, 在第一阶段, 爆轰波向内传播, 波后的密度、温度、压强由于几何汇聚效应而升高, 当爆轰波到达中心处那一瞬间, 密度、温度、压强达到极大值, 而速度降低到 0; 随后是压缩波的向外传播; 2) 非平衡效应是由也存在着一个向圆心运动, 发生碰撞后发射向外传播的过程; 3) 在化学反应结束后, 爆轰波退变为纯粹的冲击波, 站在冲击波前沿上看, 波前粒子速度向内, 波后粒子速度向外; 4) 在高度对称的系统中, 在中心处系统始终处于热动平衡态.

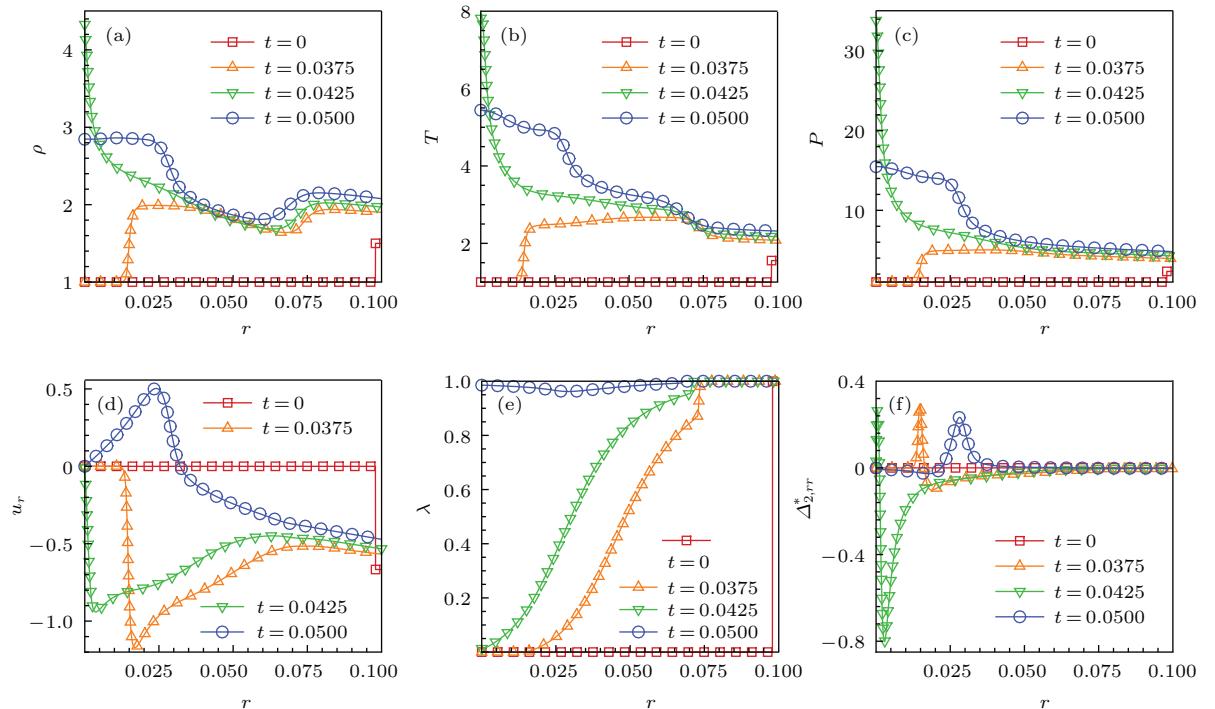


图 6 内爆过程不同时刻的宏观量和非平衡量

Fig. 6. Macroscopic quantities and nonequilibrium quantity at various times in the implosion process.

通过该模型, 我们在外爆过程中观测到了熄爆、双向爆轰和稳定爆轰等现象, 并对其原因进行了初步分析. 图7—图9给出了如下初始条件

$$\begin{cases} (\rho, T, u_r, u_\theta, \lambda)_i = (1.5, 1.55556, 0.666667, 0, 1) \\ (\rho, T, u_r, u_\theta, \lambda)_o = (1, 1, 0, 0, 0) \end{cases} \quad (45)$$

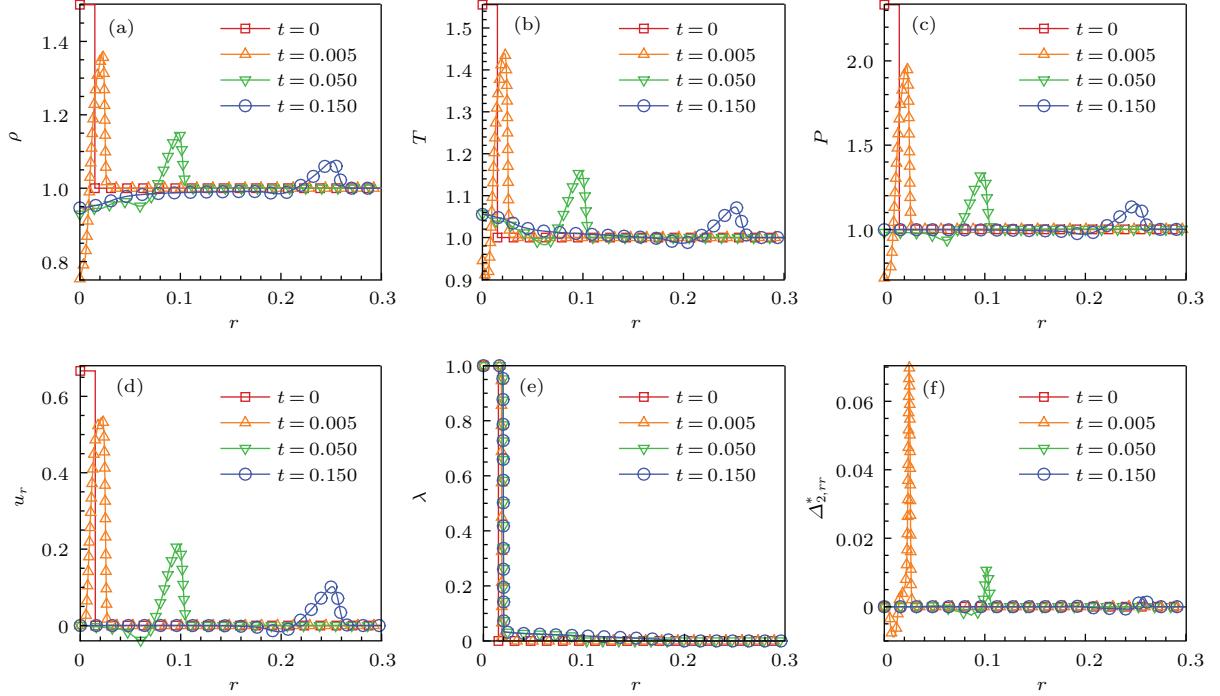


图7 外爆过程中不同时刻的宏观量和非平衡量

Fig. 7. Macroscopic quantities and nonequilibrium quantity at various times in the explosion process.

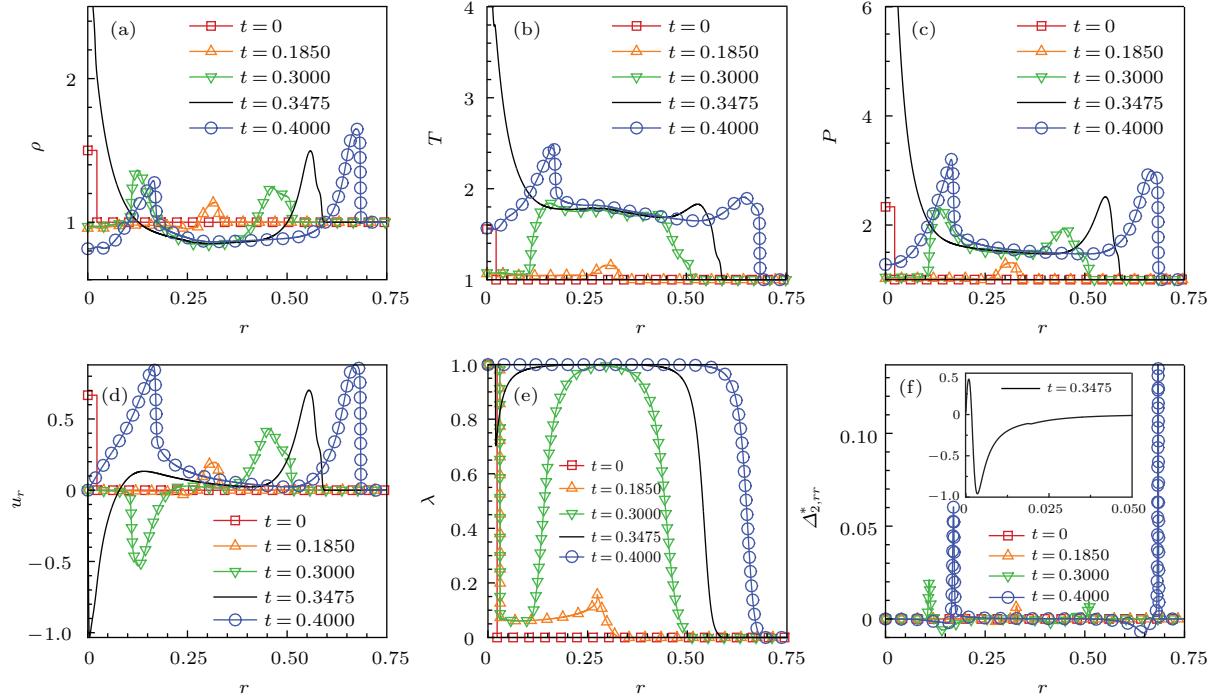


图8 外爆过程中不同时刻的宏观量与非平衡量

Fig. 8. Macroscopic quantities and nonequilibrium quantity at various times in the explosion process.

引发的外爆过程。参数如下:  $0 \leq r \leq R_1$  为已起爆区域,  $R_1 < r \leq R$  为爆轰波前区域;  $\tau = 2 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-6}$ ,  $\omega_1 = 1$ ,  $\omega_2 = 50$ 。从图 7—图 9, 位于中心的预先起爆区域逐渐增大。具体来说, 在图 7 中  $R_1 = 0.015$ ,  $R = 0.3$ ; 在图 8 中  $R_1 = 0.023$ ,  $R = 0.75$ ; 在图 9 中  $R_1 = 0.050$ ,  $R = 1.2$ 。在外爆过程中, 随着爆轰波向外传播, 爆轰波阵面的面积越来越大, 所以内能变得越来越分散。这种几何发散效应有降低局部温度的作用。在图 7 中, 由于预先起爆的区域太小, 化学反应释放的热量太少, 在向外传播的过程中几何发散效应导致波阵面附近温度低于起爆温度而熄火。而图 8 给出的是一个

化学反应先减弱, 后增强, 进而发展为向内、向外双向爆轰的情形(例如图中所示  $t = 0.3000$  时刻的情形)。在向内的爆轰过程中, 随着化学反应的结束, 爆轰波退变为纯粹的冲击波。冲击波在中心汇聚、碰撞产生瞬间高温、高密、高压(例如图中所示  $t = 0.3475$  时刻的情形)。在  $t = 0.4000$  时刻, 密度、温度、压强、粒子速度曲线均出现明显的双峰结构。在双峰附近, 系统偏离热动平衡的程度最高。在图 9 所示的情形, 由于预先爆轰的区域足够大, 释放出的热量足以克服几何发散效应而引发稳定爆轰。在爆轰波位置附近, 系统偏离热动平衡程度最高。

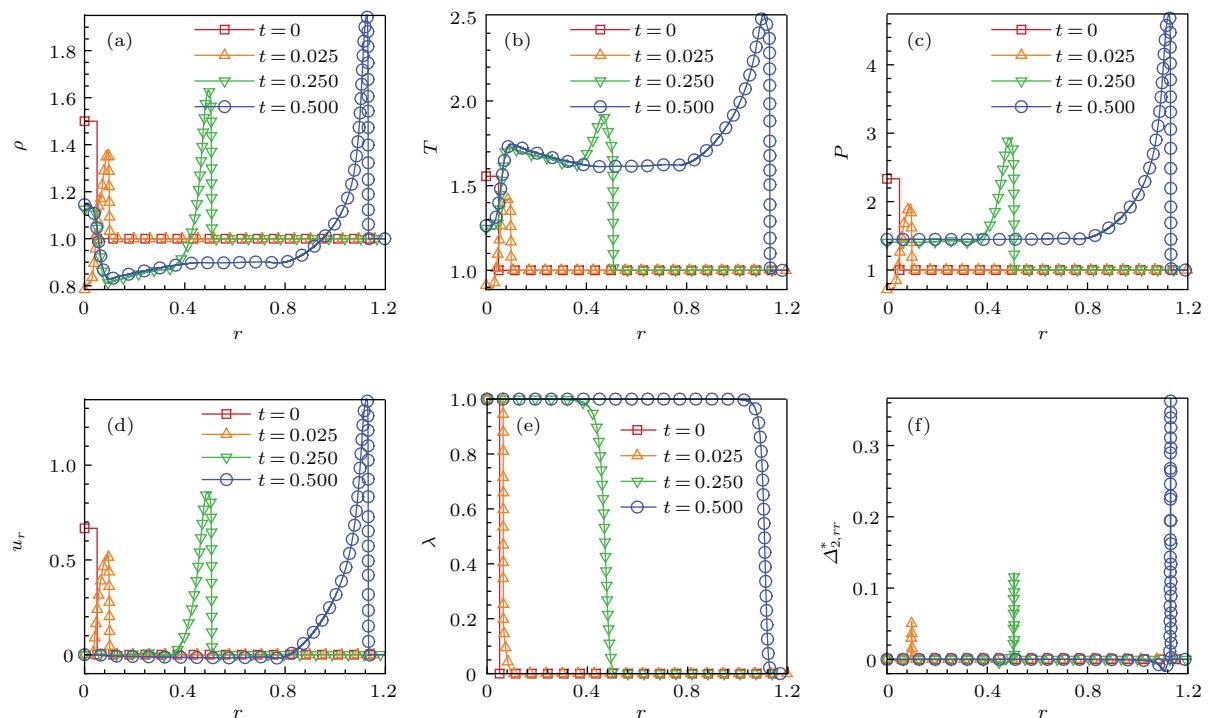


图 9 外爆过程中不同时刻的宏观量与非平衡量

Fig. 9. Macroscopic quantities and nonequilibrium quantity at various times in the explosion process.

显然, 在外爆过程中, 存在着化学反应、宏观物质运输、热传导和几何发散效应的竞争。化学反应释放的热量使得系统局部温度升高, 而热传导和几何发散效应使得系统局部温度降低。如果之前的化学反应热足够多, 则化学反应得以维持; 如果热传导和几何发散效应占优势, 则会出现熄爆现象。随着爆轰波向外传播, 几何发散效应逐渐减弱, 发生熄爆的可能性降低。另外, 在高度对称的系统中, 圆盘中心始终处于热动平衡态。围绕着爆轰波前

沿, 不同自由度上的内能不再均分。该工作还研究了压强对化学反应率的影响、冲击强度和反应率对系统偏离热动平衡程度的影响。

### 3.4.2 多松弛因子模型

下面介绍我们课题组最近提出的一个多松弛因子燃烧系统离散 Boltzmann 模型<sup>[83]</sup>。模型的控制方程由(20)描述。在该模型中,  $\hat{A}_l$  是矢量  $\hat{\mathbf{A}} = (0, \dots, 0, \hat{A}_8, \hat{A}_9, 0, \dots, 0)^T$  的第  $l$  个分量, 是对碰撞算符  $\hat{R}_{lk} (\hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}})$  的修正。其中,

$$\hat{A}_8 = \rho T \frac{R_5 - R_8}{R_5} \left[ 4u_x \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{1}{D+I} \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) - \frac{1}{D+I} \frac{\partial u_y}{\partial y} \right] + 2u_y \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right), \quad (46)$$

$$\hat{A}_9 = \rho T \frac{R_7 - R_9}{R_7} \left[ 4u_y \left( \frac{\partial u_y}{\partial y} - \frac{1}{D+I} \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) - \frac{1}{D+I} \frac{\partial u_y}{\partial y} \right] + 2u_x \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right). \quad (47)$$

需要添加该修正的理由如下: 尽管从数学角度来说,  $(\hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}})$  前的松弛因子  $\hat{R}_{lk}$  可以独立调节; 但从物理角度来说, 不同动理学模式之间可能存在耦合. 我们需要通过 Chapman-Enskog 多尺度分析, 通过检测所恢复的宏观流体方程的合理性来找回丢失的关联<sup>[37]</sup>. 为方便描述起见, 引入  $A_i = M_{il}^{-1} \hat{A}_l$ . 我们考虑二维系统 ( $D = 2$ ), 假设粒子质量为单位质量. 离散后的平衡态分布函数  $f_i^{\text{eq}}$  满足如下动理学矩关系:

$$\sum f_i^{\text{eq}} = \rho = \sum f_i, \quad (48)$$

$$\sum f_i^{\text{eq}} v_{i\alpha} = \rho u_\alpha = \sum f_i v_{i\alpha}, \quad (49)$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) = \rho [(D+I)T + u^2] \\ &= \sum f_i (v_i^2 + \eta_i^2), \end{aligned} \quad (50)$$

$$\sum f_i^{\text{eq}} v_{i\alpha} v_{i\beta} = \rho (\delta_{\alpha\beta} T + u_\alpha u_\beta), \quad (51)$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) v_{i\alpha} = \rho u_\alpha [(D+I+2)T + u^2], \\ & \quad (52) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} v_{i\alpha} v_{i\beta} v_{i\chi} \\ &= \rho (u_\alpha \delta_{\beta\chi} + u_\beta \delta_{\chi\alpha} + u_\chi \delta_{\alpha\beta}) T + \rho u_\alpha u_\beta u_\chi, \quad (53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) v_{i\alpha} v_{i\beta} \\ &= \rho \delta_{\alpha\beta} [(D+I+2)T + u^2] T \\ & \quad + \rho u_\alpha u_\beta [(D+I+4)T + u^2], \quad (54) \end{aligned}$$

$$\sum f_i^{\text{eq}} \eta_i^2 v_{i\alpha} v_{i\beta} = \rho \delta_{\alpha\beta} IT^2 + \rho u_\alpha u_\beta IT, \quad (55)$$

$$\sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) \eta_i^2 = \rho IT [u^2 + (D+3I)T], \quad (56)$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) v_i^2 v_{i\alpha} \\ &= \rho u_\alpha [u^4 + (D+2)(D+I+4)T^2 \\ & \quad + (2D+I+8)u^2 T], \quad (57) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum f_i^{\text{eq}} (v_i^2 + \eta_i^2) \eta_i^2 v_{i\alpha} \\ &= \rho u_\alpha IT [u^2 + (D+3I+2)T]. \quad (58) \end{aligned}$$

其中, 参数  $\eta_i$  用于表征分子平动之外的  $I$  个额外自由度. 单位体积的系统内能为  $E' = \rho(D+I)T/2$ . 上面 11 个矩关系表达式可以统一写为

$$M \mathbf{f}^{\text{eq}} = \hat{\mathbf{f}}^{\text{eq}}, \quad (59)$$

其中  $\mathbf{f}^{\text{eq}} = (f_1^{\text{eq}}, f_2^{\text{eq}}, \dots, f_N^{\text{eq}})^T$  和  $\hat{\mathbf{f}}^{\text{eq}} = (\hat{f}_1^{\text{eq}}, \hat{f}_2^{\text{eq}}, \dots, \hat{f}_N^{\text{eq}})^T$  为  $N$  维列矢量. 矩阵  $M = (M_1, M_2, \dots, M_N)^T$ , 其中  $M_i = (m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{iN})$ ,  $m_{1i} = 1$ ,  $m_{2i} = v_{ix}$ ,  $m_{3i} = v_{iy}$ ,  $m_{4i} = v_i^2 + \eta_i^2$ ,  $m_{5i} = v_{ix}^2$ ,  $m_{6i} = v_{ix} v_{iy}$ ,  $m_{7i} = v_{iy}^2$ ,  $m_{8i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_{ix}$ ,  $m_{9i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_{iy}$ ,  $m_{10i} = v_{ix}^3$ ,  $m_{11i} = v_{ix}^2 v_{iy}$ ,  $m_{12i} = v_{ix} v_{iy}^2$ ,  $m_{13i} = v_{iy}^3$ ,  $m_{14i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_{ix}^2$ ,  $m_{15i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_{ix} v_{iy}$ ,  $m_{16i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_{iy}^2$ ,  $m_{17i} = \eta_i^2 v_{ix}^2$ ,  $m_{18i} = \eta_i^2 v_{ix} v_{iy}$ ,  $m_{19i} = \eta_i^2 v_{iy}^2$ ,  $m_{20i} = (v_i^2 + \eta_i^2) \eta_i^2$ ,  $m_{21i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_i^2 v_{ix}$ ,  $m_{22i} = (v_i^2 + \eta_i^2) v_i^2 v_{iy}$ ,  $m_{23i} = (v_i^2 + \eta_i^2) \eta_i^2 v_{ix}$ ,  $m_{24i} = (v_i^2 + \eta_i^2) \eta_i^2 v_{iy}$ . 相应地,  $\hat{f}_1^{\text{eq}} = \rho$ ,  $\hat{f}_2^{\text{eq}} = \rho u_x$ ,  $\hat{f}_3^{\text{eq}} = \rho u_y$ ,  $\hat{f}_4^{\text{eq}} = \rho [(D+I)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_5^{\text{eq}} = \rho (T + u_x^2)$ ,  $\hat{f}_6^{\text{eq}} = \rho u_x u_y$ ,  $\hat{f}_7^{\text{eq}} = \rho (T + u_y^2)$ ,  $\hat{f}_8^{\text{eq}} = \rho u_x [(D+I+2)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_9^{\text{eq}} = \rho u_y [(D+I+2)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_{10}^{\text{eq}} = 3\rho u_x T + \rho u_x^3$ ,  $\hat{f}_{11}^{\text{eq}} = \rho u_y T + \rho u_x^2 u_y$ ,  $\hat{f}_{12}^{\text{eq}} = \rho u_x T + \rho u_x u_y^2$ ,  $\hat{f}_{13}^{\text{eq}} = 3\rho u_y T + \rho u_y^3$ ,  $\hat{f}_{14}^{\text{eq}} = \rho [(D+I+2)T + u^2] + \rho u_x^2 [(D+I+4)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_{15}^{\text{eq}} = \rho u_x u_y [(D+I+4)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_{16}^{\text{eq}} = \rho [(D+I+2)T + u^2] + \rho u_y^2 [(D+I+4)T + u^2]$ ,  $\hat{f}_{17}^{\text{eq}} = \rho IT^2 + \rho u_x^2 IT$ ,  $\hat{f}_{18}^{\text{eq}} = \rho u_x u_y IT$ ,  $\hat{f}_{19}^{\text{eq}} = \rho IT^2 + \rho u_y^2 IT$ ,  $\hat{f}_{20}^{\text{eq}} = \rho IT [u^2 + (D+3I)T]$ ,  $\hat{f}_{21}^{\text{eq}} = \rho u_x [u^4 + (D+2)(D+I+4)T^2 + (2D+I+8)u^2 T]$ ,  $\hat{f}_{22}^{\text{eq}} = \rho u_y [u^4 + (D+2)(D+I+4)T^2 + (2D+I+8)u^2 T]$ ,  $\hat{f}_{23}^{\text{eq}} = \rho u_x IT [u^2 + (D+3I+2)T]$ ,  $\hat{f}_{24}^{\text{eq}} = \rho u_y IT [u^2 + (D+3I+2)T]$ .

与单松弛因子模型类似, 我们这里也假设松弛因子  $R_k (k = 1, 2, \dots, N)$  可以近似取为常数. 为了使得该模型的比热比  $\gamma$ , Prandtl 数  $Pr$  灵活可调, 我们考虑了分子内部自由度的贡献. 此时, Maxwell 平衡态分布函数为

$$\begin{aligned} f^{\text{eq}} &= \rho \left( \frac{1}{2\pi T} \right)^{D/2} \left( \frac{1}{2\pi IT} \right)^{1/2} \\ & \times \exp \left[ - \frac{(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2T} - \frac{\eta^2}{2IT} \right], \end{aligned} \quad (60)$$

再结合关系式  $E' = \rho(D+I)T/2$  可得化学反应项如下:

$$C_i = f_i^{\text{eq}} Q \frac{-(1+D)IT + I(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2 + \eta_i^2}{I(D+I)T^2} F(\lambda). \quad (61)$$

在二维笛卡尔坐标情形, 矩关系(48)–(58)式可以写为24个关于 $f_i^{\text{eq}}(i=1, 2, \dots, 24)$ 的方程. 所以该模型需要至少24个离散速度. 该模型所选用离散速度模型如下:

$$\bar{\mathbf{v}}_i = \begin{cases} \text{cyc: } (\pm 1, 0) & \text{for } 1 \leq i \leq 4, \\ \text{cyc: } (\pm 1, \pm 1) & \text{for } 5 \leq i \leq 8, \end{cases}$$

$$\mathbf{v}_i = \begin{cases} v_a \bar{\mathbf{v}}_i & \text{for } 1 \leq i \leq 8, \\ v_b \bar{\mathbf{v}}_{i-8} & \text{for } 8 \leq i \leq 16, \\ v_c \bar{\mathbf{v}}_{i-16} & \text{for } 17 \leq i \leq 24. \end{cases}$$

$$\eta_i = \begin{cases} \eta_a & \text{for } 1 \leq i \leq 8, \\ \eta_b & \text{for } 8 \leq i \leq 16, \\ \eta_c & \text{for } 17 \leq i \leq 24. \end{cases}$$

其中cyc表示循环排列, 如图10所示. 在本工作中离散Boltzmann模型中空间导数的计算采用NND (nonoscillatory and nonfree-parameters dissipative)有限差分格式. 同样地, 化学反应进程控制方程中的空间导数也使用NND格式求解, 而时间演化采用解析求解. 矩阵 $\mathbf{M}$ 是一个 $24 \times 24$ 的矩阵. 在编程模拟之前, 我们可以将离散速度模型的定义式代入, 使用软件Matlab2011计算出其逆矩阵 $\mathbf{M}^{-1}$ 的解析解. 在程序中 $\mathbf{M}^{-1}$ 的矩阵元直接使用解析表达式进行计算. 需要指出的是, 尽管 $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{M}^{-1}$ 的矩阵元表达式看起来有些复杂, 但在实际计算过程中, 在进行主循环之前, 参数 $v_a, v_b, v_c, \eta_a, \eta_b, \eta_c$ 均被具体数值取代. 所以, 在进行主循环之前,  $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{M}^{-1}$ 的矩阵元已经被具体的数值所取代, 并不存在矩阵 $\mathbf{M}$ 数值求逆的问题.

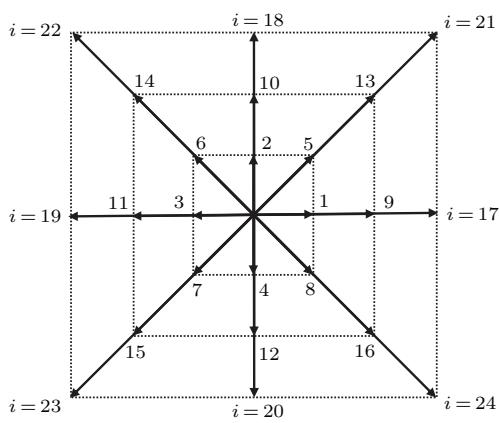


图10 离散速度模型示意图

Fig. 10. Schematic of the discrete velocity model.

由Chapman-Enskog多尺度分析可知, 该模型

在连续极限下可以给出如下的Navier-Stokes方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} = 0, \quad (62)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_x}{\partial t} + \frac{\partial(P + \rho u_x^2)}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_x u_y}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{2\rho T}{R_5} \left[ \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{1}{D+I} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \right] \right\} \\ & \quad + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\rho T}{R_6} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right], \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho u_y}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_x u_y}{\partial x} + \frac{\partial(P + \rho u_y^2)}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\rho T}{R_6} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{2\rho T}{R_7} \left[ \frac{\partial u_y}{\partial y} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{D+I} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E_T}{\partial t} + \frac{\partial(E_T + P)u_x}{\partial x} + \frac{\partial(E_T + P)u_y}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ c_p \frac{\rho T}{R_8} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\rho T}{R_5} \left[ \left( u_y - \frac{2u_x}{D+I} \right) \right. \right. \\ & \quad \times \left. \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + 2u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} \right] \right\} \\ & \quad + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ c_p \frac{\rho T}{R_9} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\rho T}{R_7} \left[ \left( u_x - \frac{2u_y}{D+I} \right) \right. \right. \\ & \quad \times \left. \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + 2u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} \right] \right\} \\ & \quad + \rho F(\lambda) Q, \end{aligned} \quad (65)$$

这里 $c_p = (D+I+2)/2$ 是等压比热, 等体积比热可定义为 $C_r = (D+I)/2$ .

进一步讨论如下: 系数 $\hat{\mathbf{R}}$ 代表的是 $\hat{\mathbf{f}}$ 趋于平衡态值 $\hat{\mathbf{f}}^{\text{eq}}$ 的快慢. 质量、动量、能量守恒定律要求 $\hat{f}_1 = \hat{f}_1^{\text{eq}}, \hat{f}_2 = \hat{f}_2^{\text{eq}}, \hat{f}_3 = \hat{f}_3^{\text{eq}}, \hat{f}_4 = \hat{f}_4^{\text{eq}}$ . 所以, 系数 $R_1, R_2, R_3$ 和 $R_4$ 的取值对模拟结果没有影响. 同时, 系统的动理学输运特征是各向同性的. 这就告诉我们, 其余的松弛系数也并不是完全独立的<sup>[36,37]</sup>. 具体来说: 1)  $R_5, R_6, R_7$ 描述系统的黏性, 当 $R_5 = R_6 = R_7 = R_\mu$ 时黏性系数 $\mu = \rho T / R_\mu$ ; 2)  $R_8$ 和 $R_9$ 描述系统的热传导特性, 当 $R_8 = R_9 = R_\kappa$ 时, 热传导系数 $\kappa = c_p \rho T / R_\kappa$ . 这样, 在能量方程(65)中的黏性系数与动量方程(63)和(64)中的黏性系数是自洽的. 系统的比热比

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{D+I+2}{D+I}, \quad (66)$$

和Prandtl数

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\kappa} = \frac{R_\kappa}{R_\mu} \quad (67)$$

都是灵活可调的。当  $R_5 = R_6 = R_7 = R_\mu$ ,  $R_8 = R_9 = R_\kappa$  时, 上面的 Navier-Stokes 方程组 (62)–(65) 可写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_\alpha}{\partial r_\alpha} = 0, \quad (68)$$

$$\frac{\partial \rho u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial \rho u_\alpha u_\beta}{\partial r_\beta} = -\frac{\partial P'_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta}, \quad (69)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E_T}{\partial t} + \frac{\partial (E_T + P) u_\alpha}{\partial r_\alpha} \\ &= \rho F(\lambda) Q + \frac{\partial}{\partial r_\beta} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial r_\beta} - P'_{\alpha\beta} u_\alpha \right). \end{aligned} \quad (70)$$

其中,

$$\mu_B = \mu \left( \frac{2}{3} - \frac{2}{D+I} \right), \quad (71)$$

$$\begin{aligned} P'_{\alpha\beta} = & -\mu \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_\chi}{\partial r_\chi} \delta_{\alpha\beta} \right) \\ & - \mu_B \frac{\partial u_\chi}{\partial r_\chi} \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (72)$$

再具体一点,

$$P_{xx} = \hat{f}_5^{(1)},$$

$$P_{xy} = P_{yx} = \hat{f}_6^{(1)},$$

$$P_{yy} = \hat{f}_7^{(1)}.$$

除了直接分析黏性项和热传项导致的效应, 系统的热动非平衡行为也可以由  $f_i$  和  $f_i^{\text{eq}}$  的非守恒动理学矩 [即  $\mathbf{M}(f_i)$  与  $\mathbf{M}(f_i^{\text{eq}})$ ] 的差异来描述。在多松弛因子离散 Boltzmann 模型中, 我们定义

$$\Delta_k = \hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}}. \quad (73)$$

由于在碰撞过程中, 密度、动量、能量守恒, 所以当  $k = 1, 2, 3, 4$  时,  $\Delta_k = 0$ 。其余的 20 个  $\Delta_k$  均具有确定的物理含义, 均从自己的角度度量系统偏离热动平衡的程度, 描述系统偏离热动平衡之后的效应。这些非平衡效应  $\Delta_k$  放大  $R_k$  倍后以  $R_k \Delta_k$  的形式进入系统演化方程, 影响系统演化。除了直接分析每个  $\Delta_k$  的大小与含义之外, 我们还可以引入一个“到平衡态距离”或“热动非平衡强度”

$$d = \sqrt{\sum_1^N \Delta_k^2} \quad (74)$$

来获得一个对系统热动非平衡程度的更加粗粒化的描述。显然, 在使用这个定义之前, 需要将  $\Delta_k$  做无量纲化处理。

在具体研究过程中, 我们可以根据实际需要将上述  $\Delta_k$  适当组合, 构造出满足特定需求的非

平衡量。为了对爆轰过程中的部分非平衡效应进行初探, 这里, 我们引入如下定义:  $\Delta_{v_x v_x} = \Delta_5$ ,  $\Delta_{v_x v_y} = \Delta_6$ ,  $\Delta_{v_y v_y} = \Delta_7$ ,  $\Delta_{\eta^2} = \Delta_4 - \Delta_5 - \Delta_7$ ,  $\Delta_{(v^2 + \eta^2)v_x} = \Delta_8$ ,  $\Delta_{(v^2 + \eta^2)v_y} = \Delta_9$ ,  $\Delta_{v_x v_x v_x} = \Delta_{10}$ ,  $\Delta_{v_x v_x v_y} = \Delta_{11}$ ,  $\Delta_{v_x v_y v_y} = \Delta_{12}$ ,  $\Delta_{v_y v_y v_y} = \Delta_{13}$ 。模型验证与校验的算例包括一个一维稳态爆轰、三个 Riemann 问题、一个冲击波反射、一个 Couette 流。在后三类算例中, 反应热  $Q = 0$ 。在 Couette 流算例中, 比热比  $\gamma$  和 Prandtl 数  $Pr$  是可调的。

就一维稳态爆轰情形, 图 11 给出了如下初始条件

$$\begin{cases} (\rho, T, u_x, u_y, \lambda)_L \\ = (1.38837, 1.57856, 0.577350, 0, 1) \\ (\rho, T, u_x, u_y, \lambda)_R = (1, 1, 0, 0, 0) \end{cases} \quad (75)$$

引起的在  $t = 0.39$  时刻 von Neumann 压强峰前后相关物理量的空间分布。其中下标“L”和“R”分别代表左 ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 和右 ( $0.2 < r \leq 1$ ) 两部分。图 11(a)–(e) 分别给出  $\rho$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $u_x$ ,  $\lambda$  在  $x$  方向的分布。图中分别给出 DBM 模拟结果(带点的红色实线), CJ 理论的结果(绿色虚线)和 ZND 理论的结果(蓝色实线)。可见, 三者在 von Neumann 压强峰后相互验证; 但在 von Neumann 压强峰前沿表现出差异。因为 CJ 理论没有考虑反应区的厚度, 所以没有 von Neumann 峰。除了化学反应进程参数外, 其余物理量的分布与纯冲击波情形极为相似。峰后 DBM 模拟结果为  $(\rho, T, u_x, u_\theta, \lambda) = (1.38997, 1.57597, 0.577874, 0, 1)$ , 与 CJ 理论结果符合得很好。因为 ZND 理论考虑了反应区的存在, 合理描述了 von Neumann 压强峰的存在, 所以在 von Neumann 压强峰后反应区内 DBM 模拟结果与 ZND 结果符合得很好。但 ZND 理论没有考虑冲击波的厚度, 所以在 von Neumann 压强峰前的压缩阶段, DBM 模拟结果在物理上更加合理。随着黏性和热传导系数的减小, 冲击波的厚度逐渐减小, 与 ZND 理论的差异逐渐减小。图 12 给出了三个不同时刻 ( $t = 0.29, t = 0.34, t = 0.39$ ) 压强  $P$  沿  $x$  方向的分布。根据 DBM 模拟结果, 爆轰波速为  $v_D = 2.055$ , 而解析结果为  $v_D = 2.06395$ ; 相对误差为 0.43%。

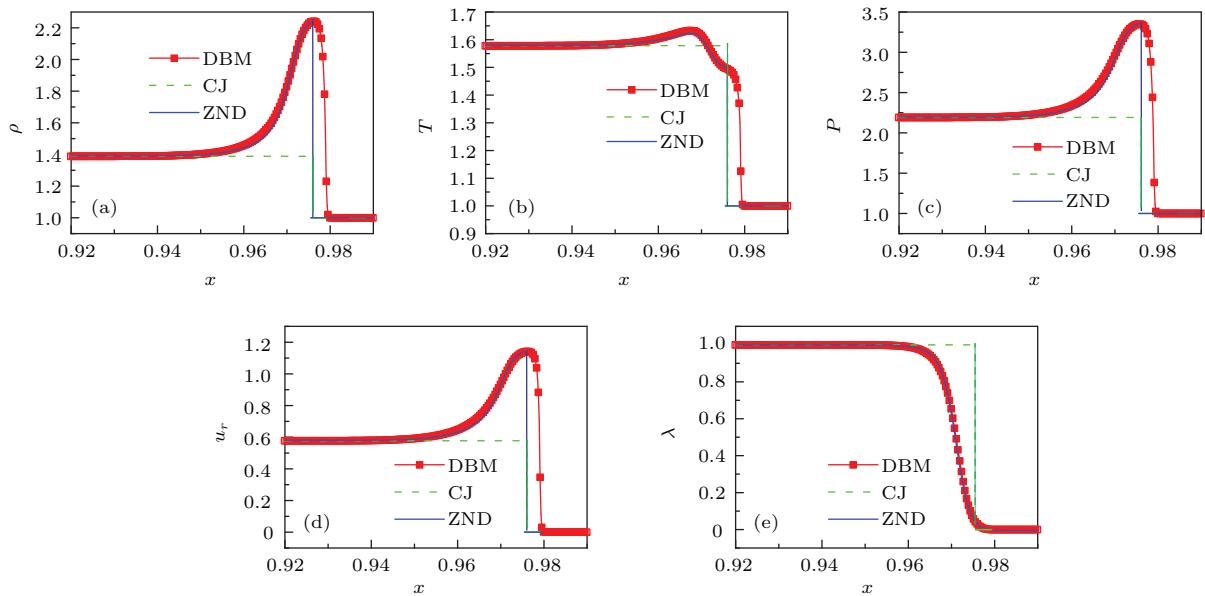
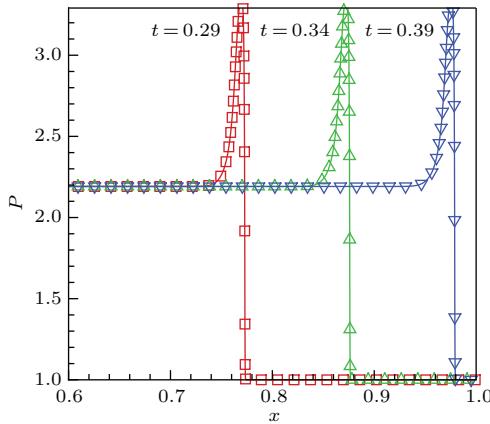


图 11 一维稳态爆轰物理量分布图

Fig. 11. The profiles of physical quantities in the one-dimensional steady detonation.

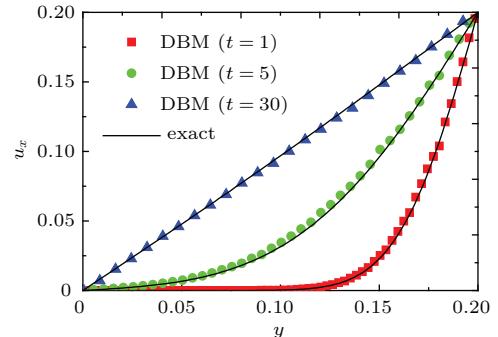
图 12 一维稳态爆轰过程中不同时刻压强  $P$  的空间分布  
Fig. 12. The profiles of pressure  $P$  at various times in the evolution of the steady detonation process.

鉴于篇幅, 激波管问题和冲击波反射问题的数值校验不在这里展示. 为了展示本模型对低速近似不可压流体的适用性以及比热比  $\gamma$ 、Prandtl 数  $Pr$  可调的功能, 我们模拟两组低速 Couette 流的算例. 上下两壁之间的距离为  $H = 0.2$ . 上壁以流速  $u_0$  运动, 下壁保持静止. 在左右两侧使用周期边界条件. 上下壁采用非平衡外插边界条件.

在第一组中只有一个算例. 初始条件为  $\rho = 1$ ,  $T = 1$ ,  $u_x = u_y = 0$ . 黏性剪切应力将动量从上边界逐渐输运到系统内部. 图 13 给出了水平速度分量  $u_x$  在时刻  $t = 1, 5, 30$  时的分布. 可见, 模拟结果与下面解析结果

$$u = \frac{y}{H} u_0 + \frac{2}{\pi} u_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n} \exp \left( -n^2 \pi^2 \frac{\mu t}{\rho H^2} \right) \times \sin \left( \frac{n \pi y}{H} \right) \right] \quad (76)$$

符合较好.

图 13 Couette 流不同时刻的水平流速分布  
Fig. 13. Horizontal velocity profiles at various times in the Couette flow.

第二组有四个算例. 图 14 给出了这 4 次 Couette 流的模拟结果, 图中同时给出  $t = 0.01$  时刻不同比热比  $\gamma$  和不同 Prandtl 数  $Pr$  条件下的 DBM 结果和解析结果. 为了尽快地获得稳态流模拟结果, 我们使用了如下的初始温度场:

$$T = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{x}{H} + \frac{\mu}{2\kappa} u_0^2 \frac{x}{H} \left( 1 - \frac{x}{H} \right), \quad (77)$$

其中,  $T_1 (= 1.0)$  和  $T_2 (= 1.01)$  分别为下壁和上壁的温度. 初始速度轮廓取为

$$u = u_0 y / H. \quad (78)$$

图 14(a) 和 (b) 分别对应  $\gamma = 1.4$  和  $\gamma = 1.5$  两种情形. 在图 14(a) 和 (b) 中又分别给出  $Pr = 0.2$  和  $Pr = 5.0$  两种情形的结果. 由图 14(a) 和 (b) 可见, 模拟结果均与解析结果一致.

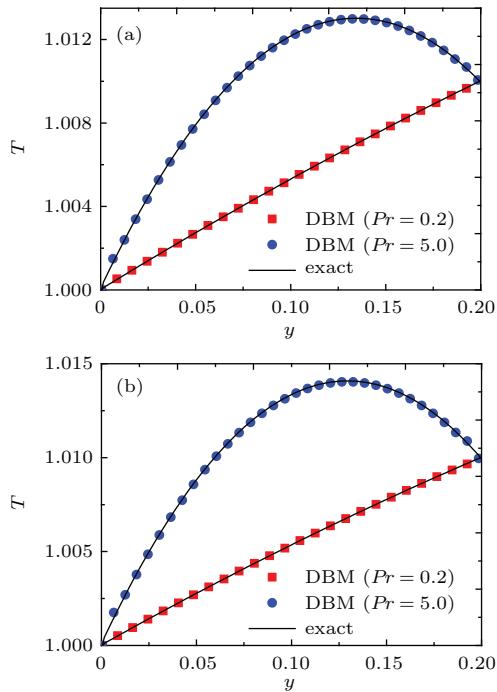


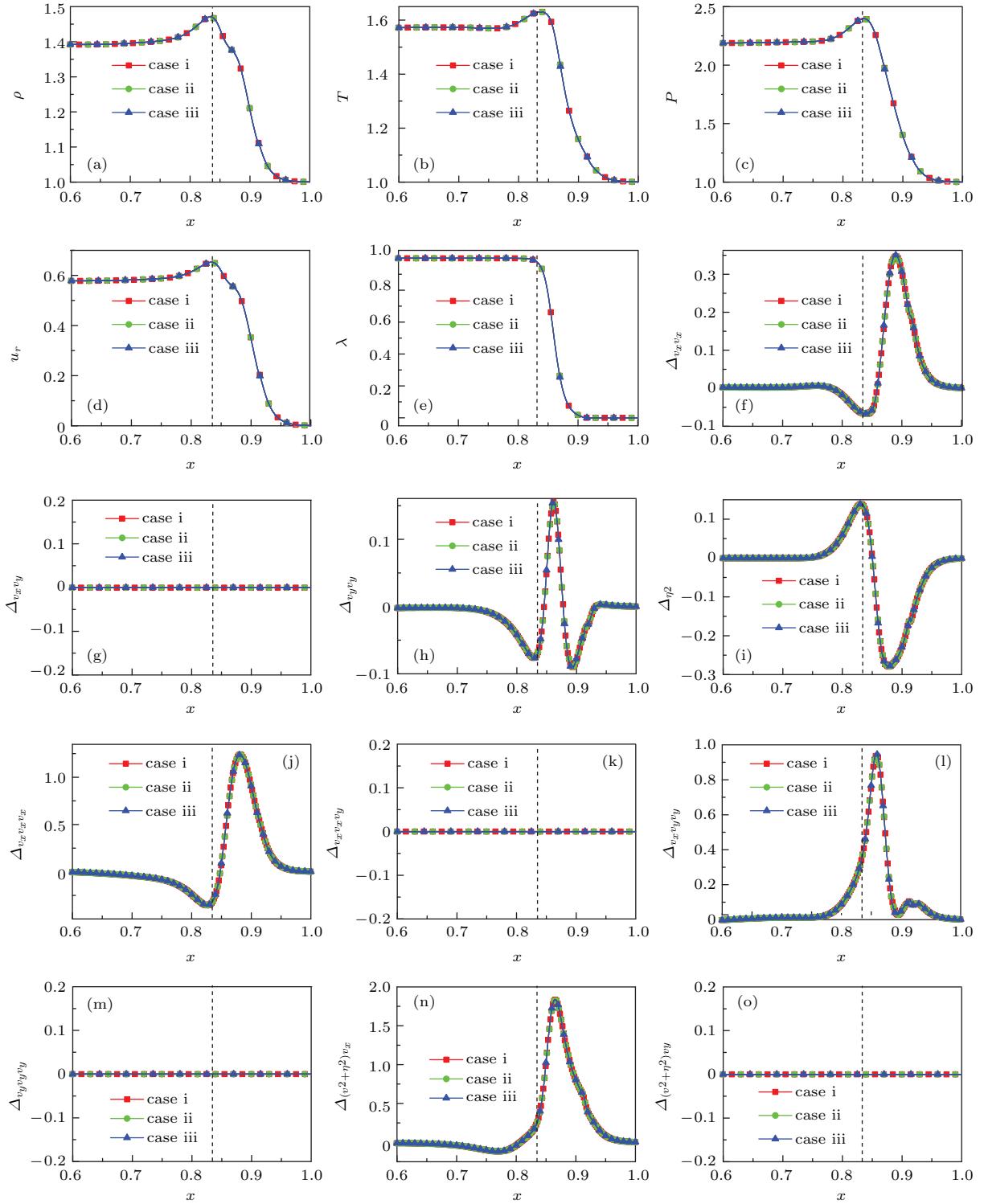
图 14 Couette 流中的温度分布

Fig. 14. Temperature profiles in the Couette flow.

需要强调的是, 在数值实验过程中, 所选用的时间和空间步长必须足够小, 以至于数值黏性远小于物理黏性. 这样, 真实结果才不会被数值误差所淹没. 一种检测方法就是, 逐步减小时间和空间步长, 直至再减小数值结果已经几乎不再改变. 在图 15 所示的算例中, 物理量  $(\rho, T, u_x, u_y, \lambda)$  的初始值与前面模拟一维稳态爆轰时的算例相同, 即由 (75) 式确定. 图 15(a)–(o) 分别给出  $t = 0.35$  时刻下列物理量沿  $x$  方向的分布:  $\rho, T, p, u_x, \lambda, \Delta_{v_x v_x}, \Delta_{v_x v_y}, \Delta_{v_y v_y}, \Delta_{\eta^2}, \Delta_{v_x v_x v_x}, \Delta_{v_x v_x v_y}, \Delta_{v_x v_y v_y}, \Delta_{v_y v_y v_y}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_x}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_y}$ . 在每个分图中竖直虚线标注的是压强峰值的位置  $x = 0.8345$ . 这里,  $v_a = 2.7, v_b = 2.2, v_c = 1.2, \eta_a = 1.5, \eta_b = 0.5, \eta_c = 5.0, I = 3, Q = 1$ , 碰撞参数皆取为  $R_i = 100$ . 图中给出三种时间、空间步长的模拟结果: (i)  $\Delta x = \Delta y = 10^{-3}$ ,

$\Delta t = 10^{-5}$ ; (ii)  $\Delta x = \Delta y = 10^{-3}, \Delta t = 10^{-6}$ ; (iii)  $\Delta x = \Delta y = 10^{-4}, \Delta t = 10^{-6}$ . 显然, 三种情形下的模拟结果已没有明显差异. 这一方面说明, 时间、空间步长的第一种选取方式已经足够小; 同时, 它说明了模拟所得非平衡行为是物理上合理的.

对图 15 所示的模拟结果做如下说明. 1) 在  $t = 0.35$  时刻, 系统尚未达到稳定爆轰状态, 在 von Neumann 压强峰处的压强值还将继续增加. 而在图 12 所示的情形, 在  $t = 0.35$  时刻, 爆轰已经到达稳定状态. 其原因是: 这里的物理黏性比图 12 所示情形大得多. 系统的黏性越大, 由同一初态出发, 演化到稳定状态所需要的时间越长. 2) 图 15(a)–(e) 表明, 在该算例中, 密度、温度、压强和流速在爆轰波运行方向上的峰值点并不重合. 这里, 我们将 von Neumann 峰定义为压强曲线的峰. 压强峰出现在  $0 < \lambda < 1$  之间即化学反应快完毕之前. 3) 由图 15(f), (h), (i) 可见, 非平衡量  $\Delta_{v_x v_x}, \Delta_{v_y v_y}$  和  $\Delta_{\eta^2}$  的模拟结果满足关系式:  $\Delta_{v_x v_x} + \Delta_{v_y v_y} + \Delta_{\eta^2} = 0$ . 从物理上来说, 当系统偏离热动平衡时, 系统在不同自由度上的内能便不再均分, 但各自由度内能偏离其平衡态值的和自然为零. 这里, 松弛因子  $R_5$  和  $R_7$  描述的是  $x$  和  $y$  自由度上内能趋于其平均值的快慢. 4) 非平衡量  $\Delta_{v_x v_x}$  和  $\Delta_{\eta^2}$  在反应区内表现出一个峰和一个谷,  $\Delta_{v_y v_y}$  表现出一个峰和两个谷. 在爆轰波通过时,  $\Delta_{v_x v_x}$  先逐渐达到峰值, 然后开始下降, 直到谷底, 然后回升. 而  $\Delta_{\eta^2}$  则表现出相反的行为.  $\Delta_{v_y v_y}$  的峰出现在两个谷之间. 从物理上来说, 在冲击压缩过程中, 相对于其他自由度, 压缩波所在自由度即  $x$  自由度上的内能先增加. 在这三个非平衡量  $\Delta_{v_x v_x}, \Delta_{v_y v_y}$  和  $\Delta_{\eta^2}$  中, 第一个量  $\Delta_{v_x v_x}$  的幅度最大. 5) 由图 15(g), (k), (m) 和 (o) 可见, 非平衡量  $\Delta_{v_x v_y}, \Delta_{v_x v_x v_y}, \Delta_{v_y v_y v_y}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_y}$  皆为零. 从物理上来说,  $\Delta_{v_x v_y}$  描述的是剪切效应,  $\Delta_{v_x v_x v_y}, \Delta_{v_y v_y v_y}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_y}$  描述的是沿  $y$  方向的“非组织能流”. 因为该模拟系统实际上是一维系统, 在  $y$  方向是均匀的, 所以在  $y$  方向的剪切和“非组织能流”均为零. 6) 由图 15(j), (l), (n) 可见,  $\Delta_{v_x v_x v_x}, \Delta_{v_x v_y v_y}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_x}$  的大小不容忽视. 从物理上来说,  $\Delta_{v_x v_x v_x}, \Delta_{v_x v_y v_y}, \Delta_{(v^2 + \eta^2)v_x}$  描述的是沿  $x$  方向的非组织能流. 尽管化学能释放是连续的, 但作用在反应区上的压强却是先增后减. 这些效应使得化学反应区内分子的速度分布函数围绕平均流速不再对称.

图 15 三种情形下  $t = 0.35$  时刻物理量的空间分布Fig. 15. Physical quantities versus  $x$  at time  $t = 0.35$  in three cases.

关于不同碰撞参数条件下爆轰行为之间的异同, 图 16 给出三种不同碰撞参数条件下  $t = 0.35$  时刻压强  $P$  和  $\Delta_{v_x v_x}$  沿  $x$  方向的分布。左中右三列分别对应  $R_i = 10^2$ ,  $R_i = 10^3$  和  $R_i = 10^4$  三种情形。如果我们用  $(x_m, P_m)$  表示  $x-P$  二维空间中的

压强最大值点, 则在图 16(a)–(c) 中三个压强最大值点分别为  $(0.8345, 2.39850)$ ,  $(0.8635, 3.01522)$  和  $(0.8745, 3.27748)$ 。在每个分图中有三条竖直虚线: 中间一条标注的是压强最大值位置  $x_m$ , 两侧的两条虚线粗略界定爆轰波的宽度。在最右边竖线的

右侧, 系统处于反应率为零的亚稳态; 在最左边竖线的左侧, 系统处于爆轰波后的稳态。围绕着爆轰波峰, 系统处于热动非平衡状态。图 16(d)–(f) 分别对应图 16(a)–(c)。可见: 1) 图 16(a)–(f) 皆表明, 随着碰撞参数  $R_i$  的增加, 爆轰波的厚度变窄, 特别是在冲击预压阶段, 这是因为系统的物理黏性与  $R_\mu$  成反比, 黏性的作用是使冲击波的厚度变宽, 随着爆轰波厚度的变宽, 热动非平衡区域的厚度变宽; 2) 图 16(a)–(c) 表明, 从左到右,  $x_m$  和  $P_m$  均逐渐增大, 这表明, 随着碰撞参数增大, 即系统黏性减小, 从冲击开始到稳定爆轰的距离在减小, 同时,

von Neumann 峰变得更加锐利; 3) 在图 16(d)–(f) 中, 被曲线  $\Delta_{v_x v_x}(x)$  和直线  $\Delta_{v_x v_x} = 0$  封闭的部分的面积从一个侧面描述爆轰波附近区域的整体非平衡效应, 可见, 随着碰撞参数  $R_i$  的增加, 整体非平衡效应逐渐变弱; 4) 在图 16(d)–(f) 中,  $\Delta_{v_x v_x}$  的极小值分别为  $-0.06759$ ,  $-0.07112$  和  $-0.01437$ , 极大值分别为  $0.34753$ ,  $0.42051$  和  $0.10255$ ,  $R = 10^3$  情形的极小值最小, 极大值最大; 5) 随着  $R_i$  增加,  $\Delta_{v_x v_x} = 0$  的位置朝着 von Neumann 峰的位置移动, 反应区的宽度变窄。

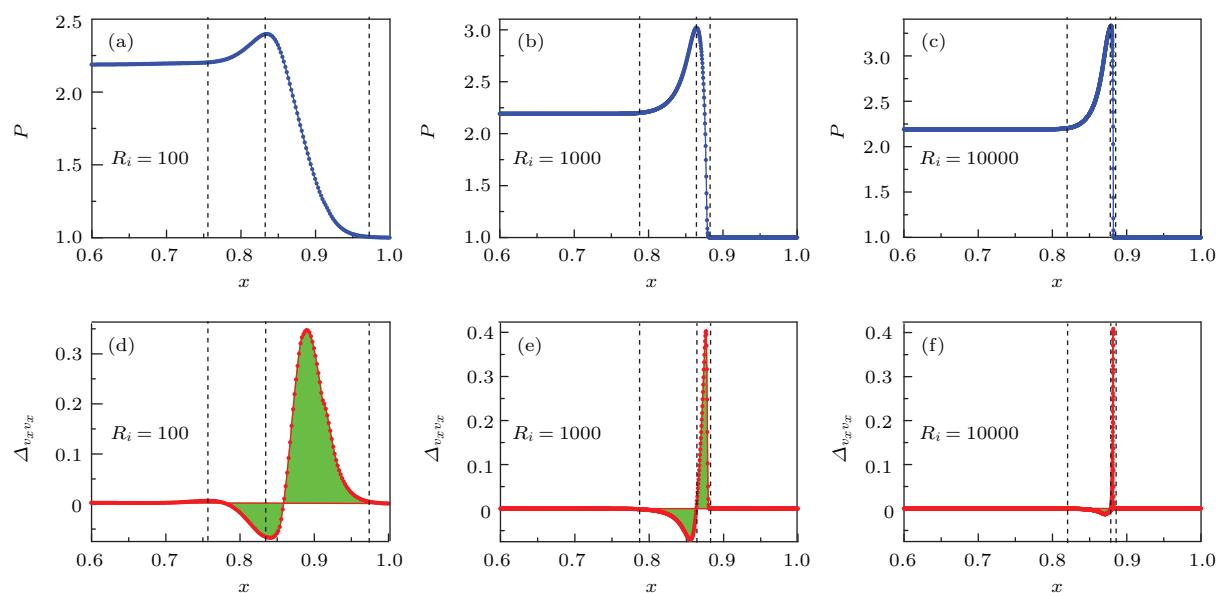


图 16 三套不同碰撞参数下  $t = 0.35$  时刻  $p$  和  $\Delta_{v_x v_x}$  沿  $x$  的分布

Fig. 16. The physical quantities  $p$  and  $\Delta_{v_x v_x}$  versus  $x$  at time  $t = 0.35$  for three sets of collision parameters.

需要指出的是, 多松弛因子模型也可以按如下思路构建:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_i}{\partial t} + v_{i\alpha} \frac{\partial f_i}{\partial r_\alpha} \\ &= -M_{il}^{-1} \left[ \hat{R}_{lk} \left( \hat{f}_k - \hat{f}_k^{\text{eq}} \right) + C_i + \hat{A}_l \right], \\ & C_i = \hat{R}_{lk} \left( \hat{f}_k^{\text{eq}} - \hat{f}_k^{*\text{eq}} \right). \end{aligned} \quad (79)$$

在这种思路下, 模型所需要的离散速度数目可以降低; 模型所提供的用于描述热动非平衡效应的非守恒矩的数目也随着降低。

#### 4 结论与展望

爆轰过程中产生的压强可以达到数十万个大气压, 是多数固体材料屈服应力的几十倍。当如此强的冲击波在固体材料(包括炸药)内进行传播时,

波后物质表现出流体行为, 相当一部分动力学、动理学特征可采用流体模型来描述, 所以燃烧系统的流体建模具有广泛的普适性。离散 Boltzmann 方法是近年来发展起来的一种新的流体介观建模。本文评述离散 Boltzmann 方法发展的两个方向( Navier-Stokes 等偏微分方程的数值逼近解法和微介观粗粒化物理建模)在燃烧系统建模和模拟方面的进展; 重点在第二个研究方向。本文所重点传递的信息为: 在燃烧和爆轰等复杂流体系统建模与模拟方面, 作为微介观动理学粗粒化建模出现的(即第二类)离散 Boltzmann 模型, 从数学建模上来讲, 它由离散 Boltzmann 方程和唯象反应率方程来构成; 从物理建模上来讲, 它等效于一个传统流体模型外加一个关于热动非平衡行为的粗粒化模型。它可以同时给出宏观流动特征及其相伴随的、与宏观流动关系最密切的那部分非平衡效应; 它为燃烧等

复杂系统中非平衡行为的描述、非平衡信息的提取、非平衡程度的度量提供了一条思路; 为同时关注流动和热动两个层面的非平衡以及不同非平衡行为之间的相互作用与相互影响提供了一个微介观动理学模型。它所提供的非平衡测量量有两类: 一类是直接比较分布函数和平衡分布函数的动理学矩得到的, 一类是来自于Chapman-Enskog多尺度分析得到的热传导和黏性项。

容易适时俘获非平衡效应和容易并行分别是第二类离散Boltzmann模型在物理描述和算法设计方面的两个典型特征。在内含大量微介观结构的燃烧、爆轰等复杂流体系统中, 在微介观结构附近局域Knudsen数较高, 以至于Navier-Stokes方程描述的合理性受到挑战, 更合理的宏观控制方程尚未获得的情形下, 第二类离散Boltzmann建模表现出更多优势: 可以通过使用满足更多动理学矩关系的离散速度模型来给出更加合理的物理结果; 可以根据局域Knudsen数来自适应地调整离散速度模型而实现多尺度物理建模。另外, 基于分子动力学等更小尺度模拟结果的统计信息可以通过非平衡效应建模进入离散Boltzmann模型。

总体来讲, 这方面研究(包括更加具体的建模研究和物理问题研究)还处于起步阶段。例如, 多分布函数离散Boltzmann模型<sup>[124]</sup>、化学反应过程中热动非平衡效应不能忽略的快反应系统的离散Boltzmann模型、松弛时间自适应离散Boltzmann模型、与分子动力学耦合的离散Boltzmann模型等尚在研究过程中。离散Boltzmann建模与模将在燃烧等复杂流体系统研究方面有更多的贡献。这些研究一方面可以帮助我们从更多的角度和层面、更准确地了解燃烧系统的动理学行为, 另一方面它可以为燃烧系统宏观模型的改进提供物理参考。

感谢李华教授、琚治光教授、陈正教授、王健平教授、蓝可教授、罗开红教授、张鹏教授、王成教授、张永豪教授、秦荣山教授、林传栋、赖惠林、甘延标、闫铂、张玉东等的建议、讨论和各类帮助!

## 参考文献

- [1] Ju Y 2014 *Adv. Mech.* **44** 201402
- [2] Chu S, Majumdar A 2012 *Nature* **488** 294
- [3] Jangswang W, Fungtammasan B, Kerdswan S 2005 *Energ. Convers. Manage.* **46** 3137
- [4] Schott G L 1965 *Phys. Fluids* **8** 850

- [5] Bykovskii F A, Zhdan S A, Vedernikov E F 2006 *Journal of Propulsion and Power* **22** 1204
- [6] Ju Y, Maruta K 2011 *Progress in Energy and Combustion Science* **37** 669
- [7] Fernandez-Pello A C 2002 *Proceedings of the Combustion Institute* **29** 883
- [8] Sabourin J L, Dabbs D M, Yetter R A, Dryer F L, Aksay I A 2009 *ACS Nano* **3** 3945
- [9] Ohkura Y, Rao P M, Zheng X 2011 *Combust. Flame* **158** 2544
- [10] Dec J E 2009 *Proc. Combust. Inst.* **32** 2727
- [11] Starikovskiy A, Aleksandrov N 2012 *Progress in Energy and Combustion Science* **39** 61
- [12] Uddi M, Jiang N, Mintusov E, Adamovich I V, Lempert W R 2009 *Proceedings of the Combustion Institute* **32** 929
- [13] Sun W, Chen Z, Gou X, Ju Y 2010 *Combust. Flame* **157** 1298
- [14] Won S H, Windom B, Jiang B, Ju Y 2014 *Combust. Flame* **161** 475
- [15] Ombrello T, Qin X, Ju Y, Gutsol A, Fridman A, Carter C 2006 *AIAA Journal* **44** 142
- [16] Sun W, Uddi M, Won S H, Ombrello T, Carter C, Ju Y 2012 *Combust. Flame* **159** 221
- [17] Sun W, Ju Y 2013 *J Plasma Fusion Res.* **89** 208
- [18] Chapman D L 1899 *Philos. Mag.* **47** 90
- [19] Jouguet E J 1905 *J. Math. Pures Appl.* **1** 347
- [20] Zeldovich Ya B 1940 *J. Exp. Theor. Phys.* **10** 542
- [21] von Neumann J 1942 *Theory of Detonation Waves* (New York: Macmillan)
- [22] Doering W 1943 *Ann. Phys.* **43** 421
- [23] Fickett W, Davis W C 2000 *Detonation: Theory and Experiment* (Mineola, New York: Dover Publications, INC.)
- [24] Chen Z 2009 *Ph. D Dissertation* (Princeton: Princeton University)
- [25] Dai P, Chen Z, Chen S, Ju Y 2015 *Proc. Combust. Inst.* **35** 3045
- [26] Yu H, Han W, Santner J, Gou X, Sohn C H, Ju Y, Chen Z 2014 *Combust. Flame* **161** 2815
- [27] Bai B, Chen Z, Zhang H, Chen S 2013 *Combust. Flame* **160** 2810
- [28] Ren Z Y, Lu Z, Hou L Y, Lu L 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 1495
- [29] Huang X F, Li S J, Zhou D H, Zhao G J, Wang G Q, Xu J R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 178802 (in Chinese) [黄雪峰, 李盛姬, 周东辉, 赵冠军, 王关晴, 徐江荣 2014 物理学报 **63** 178802]
- [30] Yang J C, Xia Z X, Hu J X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 074701 (in Chinese) [杨晋朝, 夏智勋, 胡建新 2013 物理学报 **62** 074701]
- [31] Shi Y B, Ying Y J, Li J H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6911 (in Chinese) [施研博, 应阳君, 李金虹 2007 物理学报 **56** 6911]
- [32] Benzi R, Succi S, Vergassola M 1992 *Phys. Reports* **222** 145
- [33] Succi S 2001 *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond* (New York: Oxford University Press)

- [34] Succi S, Karlin I V, Chen H 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 1203
- [35] Chen H, Kandasamy S, Orszag S, Shock R, Succi S, Yakhot V 2003 *Science* **301** 633
- [36] Xu A, Zhang G, Gan Y, Chen F, Yu X 2012 *Front. Phys.* **7** 582
- [37] Xu A G, Zhang G C, Li Y J, Li H 2014 *Prog. Phys.* **34** 136 (in Chinese) [许爱国, 张广财, 李英骏, 李华 2014 物理学进展 **34** 136]
- [38] Guo Z, Shu C 2013 *Lattice Boltzmann Method and Its Applications in Engineering (advances in computational fluid dynamics)* (Singapore: World Scientific Publishing Company)
- [39] Chen S 2010 *Non-equilibrium Statistical Mechanics* (Beijing: Scientific Press) (in Chinese) [陈式刚 编著 2010 非平衡统计力学 (北京: 科学出版社)]
- [40] Shokhov E M 1968 *Fluid Dyn.* **3** 95
- [41] Bhatnagar P, Gross E P, Krook M 1954 *Phys. Rev.* **94** 511
- [42] Holway Jr L H 1966 *Phys. Fluids* (1958–1988) **9** 1658
- [43] Rykov V A 1975 *Fluid Dyn.* **10** 959
- [44] Liu G 1990 *Phys. Fluids A: Fluid Dyn.* (1989–1993) **2** 277
- [45] Frisch U, Hasslacher B, Pomeau Y 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1505
- [46] Koelman J 1991 *EPL* **15** 603
- [47] Chen S, Chen H, Martinez D, Matthaeus W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3776
- [48] Qian Y, d'Humieres D, Lallemand P 1992 *EPL* **17** 479
- [49] He X Y, Luo L S 1997 *Phys. Rev. E* **55** R6333
- [50] Nie X B 1988 *M.S. Dissertation* (Beijing: Graduate School, China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [聂小波 1988 硕士学位论文 (北京: 中国工程物理研究院研究生部)]
- [51] MeNamara G R, Zanetti G 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2332
- [52] Higuera F L, Jimenez J 1989 *EPL* **9** 663
- [53] He Y L, Wang Y, Li Q 2009 *Lattice Boltzmann Method: Theory and Applications* (Beijing: Scientific Press) (in Chinese) [何雅玲, 王勇, 李庆 2009 格子 Boltzmann 方法的理论及应用 (北京: 科学出版社)]
- [54] Yan B 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [闫铂 2013 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [55] Gonnella G, Orlandini E, Yeomans J M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1695
- [56] Denniston C, Yeomans J M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 275505
- [57] Toth G, Denniston C, Yeomans J M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 105504
- [58] Shan X, Chen H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1815
- [59] Chen S, Doolen G D 1998 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30** 329
- [60] Kang Q, Zhang D, Chen S, He X 2002 *Phys. Rev. E* **65** 036318
- [61] Fang H, Wang Z, Lin Z, Liu M 2002 *Phys. Rev. E* **65** 051925
- [62] Dawson S, Chen S, Doolen G D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1514
- [63] Weimar J R, Boon J P 1996 *Physica A* **224** 207
- [64] Zhang R, Xu Y, Wen B, Sheng N, Fang H 2014 *Sci. Reports* **4** 5738
- [65] Chen S, Martinez D, Mei R 1996 *Phys. Fluids* **8** 2527
- [66] Lai H, Ma C 2011 *Phys. Rev. E* **84** 046708
- [67] Xu A, Gonnella G, Lamura A 2006 *Phys. Rev. E* **74** 011505
- [68] Xu A, Gonnella G, Lamura A, Amati G, Massaioli F 2005 *EPL* **71** 651
- [69] Xu A, Gonnella G, Lamura A 2006 *Physica A* **362** 42
- [70] Xu A, Gonnella G, Lamura A 2004 *Physica A* **344** 750
- [71] Xu A, Gonnella G, Lamura A 2004 *Physica A* **331** 10
- [72] Xu A, Gonnella G, Lamura A 2003 *Phys. Rev. E* **67** 056105
- [73] Gan Y, Xu A, Zhang G, Li Y 2012 *Front. Phys.* **7** 481
- [74] Gan Y, Xu A, Zhang G, Li Y 2012 *Commun. Theor. Phys.* **57** 681
- [75] Gan Y, Xu A, Zhang G, Wang J, Yu X, Yang Y 2014 *Int. J. Mod. Phys. C* **25** 1441002
- [76] Gan Y, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Phys. Rev. E* **83** 056704
- [77] Gan Y, Xu A, Zhang G, Zhang P, Li Y 2012 *EPL* **97** 44002
- [78] Gan Y, Xu A, Zhang G, Li Y, Li Y 2011 *Phys. Rev. E* **84** 046715
- [79] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Phys. Lett. A* **375** 2129
- [80] Pan X F, Xu A, Zhang G, Jiang S 2007 *Int. J. Mod. Phys. C* **18** 1747
- [81] Yan B, Xu A, Zhang G, Ying Y, Li H 2013 *Front. Phys.* **8** 94
- [82] Lin C, Xu A, Zhang G, Li Y 2014 *Commun. Theor. Phys.* **62** 737
- [83] Xu A, Lin C, Zhang G, Li Y 2015 *Phys. Rev. E* **91** 043306
- [84] Xu A, Zhang G, Gan Y 2014 *arXiv:1403.3744*
- [85] Gan Y, Xu A, Zhang G, Succi S 2015 *Soft Matter* **11** 5336
- [86] Chen F, Xu A, Zhang G, Wang Y 2014 *Front. Phys.* **9** 246
- [87] Lin C, Xu A, Zhang G, Li Y, Succi S 2014 *Phys. Rev. E* **89** 013307
- [88] Lai H 2015 *Postdoctoral Research Report* (Beijing: Institute of Applied Physics and Computational Mathematics) (in Chinese) [赖惠林 2015 博士后出站报告 (北京: 应用物理与计算数学研究所)]
- [89] Lai H, Xu A, Zhang G, Gan Y, Ying Y, Succi S 2015 *arXiv:1507.01107*
- [90] Gan Y B, Xu A G, Zhang G C 2015 *Guest Professor Research Report* (Beijing: Institute of Applied Physics and Computational Mathematics) (in Chinese) [甘延标, 许爱国, 张广财 2015 Kelvin-Helmholtz 不稳定性离散 Boltzmann 建模、模拟与非平衡效应研究 (北京: 北京应用物理与计算数学研究所客座研究报告)]
- [91] Succi S, Bella G, Papetti F 1997 *J. Sci. Comput.* **12** 395
- [92] Filippova O, Hanel D 1998 *Int. J. Mod. Phys. C* **9** 1439
- [93] Filippova O, Hanel D 2000 *J. Comput. Phys.* **158** 139

- [94] Filippova O, Hanel D 2000 *Comput. Phys. Commun.* **129** 267
- [95] Yu H, Luo L, Girimaji S 2002 *Int. J. Comput. Eng. Sci.* **3** 73
- [96] Yamamoto K, He X, Doolen G 2002 *J. Stat. Phys.* **107** 367
- [97] Yamamoto K 2003 *Int. J. Mod. Phys. B* **17** 197
- [98] Yamamoto K, Takada N, Misawa M 2005 *Proc. Comb. Inst.* **30** 1509
- [99] Lee T, Lin C, Chen L 2006 *J. Comput. Phys.* **215** 133
- [100] Chiavazzo E, Karlin I V, Gorban A N, Boulouchos K 2009 *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment* P06013
- [101] Chiavazzo E, Karlin I V, Gorban A N, Boulouchos K 2010 *Combust. Flame* **157** 1833
- [102] Chiavazzo E, Karlin IV, Gorban A N, Boulouchos K 2011 *Int. J. Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* **21** 494
- [103] Chen S, Liu Z, Zhang C, He Z, Tian Z, Shi B, Zheng C 2007 *Appl. Math. Comput.* **193** 266
- [104] Chen S, Liu Z, Tian Z, Shi B, Zheng C 2008 *Comput. Math. Appl.* **55** 1424
- [105] Chen S, Krafczyk M 2009 *Int. J. Therm. Sci.* **48** 1978
- [106] Chen S 2010 *Int. J. Hydrogen Energ.* **35** 1401
- [107] Chen S, Li J, Han H, Liu Z, Zheng C 2010 *Int. J. Hydrogen Energ.* **35** 3891
- [108] Chen S, Han H, Liu Z, Li J, Zheng C 2010 *Int. J. Hydrogen Energ.* **35** 4736
- [109] Chen S, Zheng C 2011 *Int. J. Hydrogen Energ.* **36** 15403
- [110] Chen S, Mi J, Liu H, Zheng C 2012 *Int. J. Hydrogen Energ.* **37** 5234
- [111] Sun J S, Zhu J S 1995 *Theoretical Explosion Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) (in Chinese)  
[孙锦山, 朱建士 1995 理论爆轰物理 (北京: 国防工业出版社)]
- [112] Cochran S G, Chan J 1979 *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCID-18024*
- [113] Lee E L, Tarver C M 1980 *Phys. Fluids* **23** 2362
- [114] Gou X, Sun W, Chen Z, Ju Y 2010 *Combust. Flame* **157** 1111
- [115] Pan X, Xu A, Zhang G, Jiang S 2007 *Int. J. Mod. Phys. C* **18** 1747
- [116] Gan Y, Xu A, Zhang G, Yu X, Li Y 2008 *Physica A* **387** 1721
- [117] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y, Succi S 2010 *EPL* **90** 54003
- [118] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Commun. Theore. Phys.* **55** 325
- [119] Gan Y, Xu A, Zhang G, Yang Y 2013 *EPL* **103** 24003
- [120] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Commun. Theore. Phys.* **56** 333
- [121] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Theore. & Appl. Mech. Lett.* **1** 052004
- [122] Gan Y, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Commun. Theore. Phys.* **56** 490
- [123] Chen F, Xu A, Zhang G, Li Y 2011 *Commun. Theore. Phys.* **55** 325
- [124] Lin C, Xu A, Zhang G, Li Y 2014 *arXiv:1405.5500*

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics**

# Progress of discrete Boltzmann modeling and simulation of combustion system\*

Xu Ai-Guo<sup>1)2)3)†</sup> Zhang Guang-Cai<sup>1)3)4)</sup> Ying Yang-Jun<sup>1)</sup>

1) (*National Laboratory for Science and Technology on Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

2) (*Center for Applied Physics and Technology, MOE Key Center for High Energy Density Physics Simulations, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

3) (*State Key Laboratory of Theoretical Physics, Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

4) (*State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 4 February 2015; revised manuscript received 2 April 2015)

## Abstract

Detonation is a kind of self-propagating supersonic combustion where the chemical reaction is rapid and violent under an extreme condition. The leading part of a detonation front is pre-shocked by a strong shock wave propagating into the explosive and triggering chemical reaction. The combustion system can be regarded as a kind of chemical reactive flow system. Therefore, the fluid modeling plays an important role in the studies on combustion and detonation phenomena. The discrete Boltzmann method (DBM) is a kind of new fluid modeling having quickly developed in recent thirty years. In this paper we review the progress of discrete Boltzmann modeling and simulation of combustion phenomena.

Roughly speaking, the discrete Boltzmann models can be further classified into two categories. In the first category the DBM is regarded as a kind of new scheme to numerically solve partial differential equations, such as the Navier-Stokes equations, etc. In the second category the DBM works as a kind of novel mesoscopic and coarse-grained kinetic model for complex fluids. The second kind of DBM aims to probe the trans- and supercritical fluid behaviors or to study simultaneously the hydrodynamic non-equilibrium (HNE) and thermodynamic non-equilibrium (TNE) behaviors. It has brought significant new physical insights into the systems and promoted the development of new methods in the fields. For example, new observations on fine structures of shock and detonation waves have been obtained; The intensity of TNE has been used as a physical criterion to discriminate the two stages, spinodal decomposition and domain growth, in phase separation; Based on the feature of TNE, some new front-tracking schemes have been designed. Since the goals are different, the criteria used to formulate the two kinds of models are significantly different, even though there may be considerable overlaps between them. Correspondingly, works in discrete Boltzmann modeling and simulation of combustion systems can also be classified into two categories in terms of the two kinds of models. Up to now, most of existing works belong to the first category where the DBM is used as a kind of alternative numerical scheme. The first

\* Project supported by the Science Foundations of National Laboratory for Science and Technology on Computational Physics, the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11475028, 11202003), the Open Project Program of State Key Laboratory of Theoretical Physics, Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y4KF151CJ1), and the Opening Project of State Key Laboratory of Explosion Science and Technology (Beijing Institute of Technology) (Grant No. KFJJ14-1M).

† Corresponding author. E-mail: Xu\_Aiguo@iapcm.ac.cn

DBM for detonation [Yan, et al. 2013 *Front. Phys.* **8** 94] appeared in 2013. It is also the first work aiming to investigate both the HNE and TNE in the combustion system via DBM. In this review we focus mainly on the development of the second kind of DBM for combustion, especially for detonation. A DBM for combustion in polar-coordinates [Lin, et al. 2014 *Commun. Theor. Phys.* **62** 737] was designed in 2014. It aims to investigate the nonequilibrium behaviors in implosion and explosion processes. Recently, the multiple-relaxation-time version of DBM for combustion [Xu, et al. 2015 *Phys. Rev. E* **91** 043306] was developed. As an initial application, various non-equilibrium behaviors around the detonation wave in one-dimensional detonation process were preliminarily probed. The following TNE behaviors, exchanges of internal kinetic energy between different displacement degrees of freedom and between displacement and internal degrees of freedom of molecules, have been observed. It was found that the system viscosity (or heat conductivity) decreases the local TNE, but increases the global TNE around the detonation wave. Even locally, the system viscosity (or heat conductivity) results in two competing trends, i.e. to increase and decrease the TNE effects. The physical reason is that the viscosity (or heat conductivity) takes part in both the thermodynamic and hydrodynamic responses to the corresponding driving forces. The ideas to formulate DBM with the smallest number of discrete velocities and DBM with flexible discrete velocity model are presented.

As a kind of new modeling of combustion system, mathematically, the second kind of DBM is composed of the discrete Boltzmann equation(s) and a phenomenological reactive function; physically, it is equivalent to a hydrodynamic model supplemented by a coarse-grained model of the TNE behaviors. Being able to capture various non-equilibrium effects and being easy to parallelize are two features of the second kind of DBM. Some more realistic DBMs for combustion are in progress. Combustion process has an intrinsic multi-scale nature. Typical time scales cover a wide range from  $10^{-13}$  to  $10^{-3}$  second, and typical spatial scales cover a range from  $10^{-10}$  to 1 meter. The hydrodynamic modeling and microscopic molecular dynamics have seen great achievements in combustion simulations. But for problems relevant to the mesoscopic scales, where the hydrodynamic modeling is not enough to capture the nonequilibrium behaviors and the molecular dynamics simulation is not affordable, the modeling and simulation are still keeping challenging. Roughly speaking, there are two research directions in accessing the mesoscopic behaviors. One direction is to start from the macroscopic scale to smaller ones, the other direction is to start from the microscopic scale to larger ones. The idea of second kind of DBM belongs to that of the first direction. It will contribute more to the studies on the nonequilibrium behaviors in combustion phenomena.

**Keywords:** discrete Boltzmann model/method, non-equilibrium effects, combustion, complex fluids

**PACS:** 47.11.-j, 47.40.Rs, 47.70.-n

**DOI:** [10.7498/aps.64.184701](https://doi.org/10.7498/aps.64.184701)

低维纳米材料量子热输运与自旋热电性质——非平衡格林函数方法的应用

陈晓彬 段文晖

Quantum thermal transport and spin thermoelectrics in low-dimensional nano systems: application of nonequilibrium Green's function method

Chen Xiao-Bin Duan Wen-Hui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 186302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.186302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ba/Ag 双掺杂对  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  基热电氧化物热传输性能的影响

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

Sr掺杂钙钛矿型氧化物  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  的溶胶 - 凝胶制备及电阻率温度关系研究

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide  $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

复合兰姆波声子晶体中超宽部分禁带

Large partial band-gaps for Lamb waves in multiple phononic crystals thin plates

物理学报.2012, 61(19): 196301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.196301>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# 低维纳米材料量子热输运与自旋热电性质 ——非平衡格林函数方法的应用\*

陈晓彬 段文晖<sup>†</sup>

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2015年5月18日收到; 2015年6月20日收到修改稿)

低维材料不断涌现的新奇性质吸引着科学工作者的目光。除了电子的量子输运行为之外, 人们也陆续发现和确认了热输运中显著的量子行为, 如热导低温量子化、声子子带、尺寸效应、瓶颈效应等。这些小尺度体系的热输运性质可以很好地用非平衡格林函数来描述。本文首先介绍了量子热输运的特性、声子非平衡格林函数方法及其在低维纳米材料中的研究进展; 其次回顾了近年来在一系列低维材料中发现的热-自旋输运现象。这些自旋热学现象展现了全新的热电转换机制, 有助于设计新型的热电转换器件, 同时也给出了用热产生自旋流的新途径; 最后介绍了线性响应理论以及在此理论框架下结合声子、电子非平衡格林函数方法进行的一些有益的探索。量子热输运的研究对热效应基础研究以及声子学器件、能量转换器件的发展有着不可替代的重要作用。

**关键词:** 量子热输运, 自旋热学, 自旋热电, 非平衡格林函数**PACS:** 63.22.-m, 73.23.Ad, 72.20.Pa, 85.80.Lp**DOI:** 10.7498/aps.64.186302

## 1 引言

随着电子器件的逐步小型化、集成化, 芯片热功率密度以指数形式迅猛增长<sup>[1]</sup>。摩尔定律指出“集成电路上可容纳的晶体管数目, 大约每隔24个月便会增加一倍”。尽管目前集成度已高达每平方毫米百万个晶体管, 但是人们预计这一定律还将作用到2020年<sup>[2]</sup>。2011年英特尔公司推出了世界第一个22 nm的三维晶体管, 并用于第三代英特尔酷睿处理器中。相比于2007年的45 nm高介电常数金属栅极, 这是一个巨大的突破。而今科学家们又向着14 nm晶体管进军, 但不得不面对的事实是芯片功率密度随着年份呈现出指数增长的趋势。据估计, 一个8 nm大小的器件可能会产生高达10万瓦/cm<sup>2</sup>的局域热流密度<sup>[3]</sup>。这样的密度甚至比太阳表面的功率密度( $\sim$ 7000 W/cm<sup>2</sup>)高出十倍以上。

如果不对集成器件的热输运性质进行优化, 这样的高功率密度将会严重影响器件运行的稳定性并阻碍集成密度的进一步增加。因此, 不管是集成电路还是其他微型化器件的发展, 都急切地要求人们探索与控制低维纳米体系的热输运性质。

另一方面, 随着当今社会的飞速发展, 能源消耗日益增加, 能源供应却日趋紧张。据世界能源组织估计, 2035年的能源使用量将从2009年的120亿吨石油当量增长到180亿吨石油当量。与此同时, 二氧化碳全球排放量也将从每年290亿吨上涨到每年360—430亿吨<sup>[4]</sup>。除了不可再生化石能源的大量消耗、温室气体巨量排放之外, 还有严峻的能源浪费问题。世界能源九成左右由热机产生, 而热机只以30%—40%的效率对外做功, 其余能量则以废热的形式散失到环境当中<sup>[5]</sup>。人们迫切需要开发新的可再生、无污染的能源, 与此同时, 废热却是现成的巨大的能量来源。热电效应可以将环境热能转换

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921901, 2011CB606405) 和国家自然科学基金(批准号: 11334006) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: dwh@phys.tsinghua.edu.cn

成电能,为此,人们对热电器件尤其是低维纳米热电器件寄予了厚望<sup>[6]</sup>.

低维材料指的是这样的材料:其粒子波函数至少在一个方向上受限,即其在此方向上的尺度比其量子特征长度(退相干长度、平均自由程或德布罗意波波长等)小或可比拟,一般为1—100 nm.典型的材料有零维富勒烯、量子点,准一维纳米管、纳米线、纳米带,二维石墨烯、氮化硼薄膜,一维或二维超晶格材料等.受限方向的量子限域效应会使体系的性质发生巨大改变.对电子而言,量子限域效应通常会使电子能级间距变大,能隙变大,出现量子子带.那么,对声子而言,其声子结构及输运性质是否也会出现量子化行为?一系列实验表明答案是肯定的.2000年初,Schwab等<sup>[7]</sup>用悬空的绝缘纳米材料(氮化硅薄膜)在极低温下(<1 K)观察到了量子化热导;随后不久,Hone等<sup>[8]</sup>在单壁碳纳米管体系中观测到了声子的量子子带.量子化热导的实验是20世纪末理论预测的介观体系<sup>[9–11]</sup>和一维体系<sup>[12,13]</sup>普适的低温热导量子化行为的有力证据.随后系统的理论计算显示,一维碳纳米管的声子热导和电子热导在低温下都会量子化,并且与其手性、直径皆无关<sup>[14]</sup>.

量子热输运的研究可以帮助人们理解和预测低维体系中声子输运的特性,有助于寻找高热导的材料以开发全新的散热器件,更有助于寻找低热导材料以期得到热电优值足够高的材料或器件<sup>[15]</sup>.近年来人们在磁性结构中发现了许多与热相关的全新的现象,有希望借助于新机制得到高热电材料或新型纳米器件.

以下内容主要分成两部分:在第一部分,简单介绍量子热输运的基本特点,引入声子非平衡格林函数理论框架以及相关的理论研究;在第二部分,回顾自旋热学中有关自旋热电的实验发现,重点介绍线性响应理论以及相关的自旋热电理论探索.

## 2 量子热输运

### 2.1 量子热输运

我们知道,在经典极限下热传导服从傅里叶定律,即热流密度正比于温度梯度:

$$\mathbf{J}_Q = -\kappa \nabla T, \quad (1)$$

其比例系数 $\kappa$ 为一常数,称为热导率.热导率表征材料的本征性质,与温度有关,但与材料的尺寸无

关.这描述的是经典的扩散输运行为.当逐渐减小体系尺度 $L$ ,使其小于声子平均自由程 $l_{\text{MFP}}$ ,那么声子将出现量子弹道输运现象<sup>[16]</sup>,即声子在通过 $L$ 的范围内几乎不受散射.这时候体系的热导 $\sigma$ 取决于传导的声子数目而与体系尺寸无关,相应的热导率 $\kappa = \sigma \times L/S$ ( $S$ 为横截面面积)则正比于体系长度 $L$ ,不再是个尺寸无关的常数.这表明傅里叶定律在纳米体系是失效的.傅里叶定律给出了热传导的基本方程,但没有严格的理论证明这个经验定律是普适的.事实上,关于其在低维体系里是否成立以及何时成立已历经了十几年的理论探索<sup>[17–28]</sup>.实验上的反例来自于2008年Zettl研究组测量的单根多壁碳纳米管和氮化硼纳米管的室温热导率<sup>[29]</sup>.他们测量了直径10—33 nm的纳米管,得到的热导率值明显有别于体材料,又依赖于长度,并且在纳米管长度 $L$ 比声子的平均自由程 $l_{\text{MFP}}$ 大得多时也仍有长度依赖行为.后续的分子动力学研究支持了这一观测<sup>[30]</sup>,还发现石墨烯纳米带热导率也依赖于长度<sup>[31]</sup>.2014年,Xu等<sup>[32]</sup>测量了二维石墨烯,证实了二维材料热导率的尺寸依赖性.

除了宏观定律失效之外,由于纳米线和纳米颗粒的体表比远大于体材料,一个很自然的想法是:纳米材料的边界散射作用会大大增强.1999年,Volz和Chen<sup>[33]</sup>用分子力学模拟的办法研究了直径1—5 nm的硅纳米线的热导率,指出窄的硅纳米线的热导率可以比体硅小两个量级.这一预测在2003年Majumdar研究组<sup>[34]</sup>的实验中得到证实.实验显示,硅纳米线越细,其热导率越低.对直径50 nm的纳米线,其热导率约为体热导率的1/5.后续实验表明,经表面粗糙化之后热导率可进一步降至体材料热导率的一百分之一,从而使表面粗糙的硅纳米线的热电优值 $ZT$ 提高100倍<sup>[5]</sup>.与此相应的却是二维石墨烯<sup>[35–38]</sup>和一维碳纳米管<sup>[39–44]</sup>极高的热导率.和纳米线不同的是,纳米管保持了横向的周期性,没有横向边界也不受横向边界散射,所以其平均自由程不受管径限制.实验测量2.76 μm长的悬空的单根单壁碳纳米管的热导与弹道极限热导十分相近,直径1 nm的样品拥有高达 $1 \times 10^4$  W/(m·K)的热导率;所测的三个样品在110—330 K的温度范围内都没有声子-声子相互作用的迹象<sup>[41]</sup>.据此推断,单壁碳纳米管的平均自由程至少在微米量级.

此外,值得一提的是在纳米管和纳米线发现的额外的声学支<sup>[7,45,46]</sup>:体材料只有三支声学支,但

是纳米管和纳米线有一支扭转模、一支膨胀膜以及两支弯曲模, 总共四支。鉴于声学支的数目对应着声学求和规则的数目, 一维材料额外的声学支来自于轴向的旋转对称性。因此, 单根单壁碳纳米管的低温热导极限是4个量子热导。

可以看到, 低维纳米材料中声子的输运性质有很大的变化, 主要受到以下两类因素的影响:

1) 声子结构的变化, 如量子限域效应引起的量子化子带、频移, 额外的声学支等;

2) 散射机制与强度的变化, 如宏观热传导定律失效的弹道输运极限, 在纳米体系中作用显著增强的边界散射等。

如表1所列, 常见的声子输运研究方法有介观的连续性模型<sup>[10,47,48]</sup>和转移矩阵或散射矩阵方法<sup>[49]</sup>、玻尔兹曼输运方程<sup>[50–55]</sup>、分子动力学模拟<sup>[56–61]</sup>和非平衡格林函数(NEGF)方法<sup>[62]</sup>等。

虽然NEGF方法很早就用在了电子输运问题的研究上, 但从2001年Ozpineci和Ciraci<sup>[63]</sup>的工作开始才逐步应用到声子输运问题上<sup>[63–66]</sup>。值得一提的是, 纳米尺度下热输运的研究有根本的难点, 比如, 体系是否能处在局域的热平衡上? 温度如何定义? 电子温度和晶格温度是否一样? 因为温度事实上是一个平衡态的性质, 在非平衡输运过程中, 一般必须假设体系至少处于局域热平衡中<sup>[67,68]</sup>。NEGF方法的优势是可以严格而精确地处理量子效应, 把各种相互作用作为自能引入, 便于探讨各种机制如非谐相互作用<sup>[69]</sup>, 同时也可以处理非平衡输运以及介于弹道输运与扩散输运之间的弹道-扩散输运问题<sup>[70]</sup>。以下我们首先引入NEGF的基础计算框架, 然后以本研究组的一些工作为主回顾声子NEGF方法在若干低维纳米材料中进行的热输运理论研究。

表1 热输运性质的常见算法  
Table 1. Methods for calculating thermal transport properties.

算法	适用范围	优势	不足
连续介质模型 +转移矩阵/散射矩阵	长波极限或晶格常数 比较大的体系, 如超晶格 <sup>[47]</sup>	可给出低温量子化热导	高温不适用
经典分子动力学 <sup>1</sup> +Green-Kubo公式/热导定义	经典热传导 <sup>[67]</sup> <sup>2</sup>	非谐相互作用自然引入	没有量子效应 <sup>[71]</sup> 会超过量子极限 <sup>[17]</sup> 温度难以严格定义 <sup>[72]</sup>
玻尔兹曼方程	扩散输运 <sup>[67]</sup>	得到扩散极限热导率	不能处理弹道情形下的热导率 纳米尺度下不一定适用 <sup>[67]</sup>
非平衡格林函数	量子输运	精确的弹道输运行为 可引入多体相互作用	非谐处理复杂 <sup>[67]</sup> 含时处理复杂 <sup>[73]</sup>

注1: 经典分子动力学方法可以通过重整温度<sup>[74]</sup>、使用朗之万热浴<sup>[71]</sup>等引入量子效应。

注2: 即温度大于德拜温度, 各声子模式都被激发。

## 2.2 声子非平衡格林函数方法

对于固体中的振动问题, 常见的做法是用简谐近似将哈密顿量展开, 写成二次型, 从而把振动问题分解成若干个互相独立的简谐振子。简谐振子的能量间隔为 $\hbar\omega_{n,\mathbf{k}}$ , 其中 $n$ 和 $\mathbf{k}$ 分别标记声子能带和波矢;  $\omega_{n,\mathbf{k}} = \omega_n(\mathbf{k})$ 即为声子色散关系。以 $\mathbf{x}_m$ 表示 $m$ 位点处原子相对于平衡位置的位移矢量, 引入新的坐标变量 $\mathbf{u}_m = \sqrt{M_m}\mathbf{x}_m$ (其中 $M_m$ 为 $m$ 位点原子的质量), 则哈密顿量可以写成<sup>[65,66]</sup>

$$H = \frac{1}{2} \sum_m \dot{\mathbf{u}}_m^\dagger \dot{\mathbf{u}}_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \mathbf{u}_m^\dagger \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}_m^\dagger \partial \mathbf{u}_n} \Big|_0 \mathbf{u}_n$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{m;\alpha=x,y,z} \dot{u}_{m\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{m,n,\alpha,\beta} u_{m\alpha} D_{m\alpha,n\beta} u_{n\beta}, \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} D_{m\alpha,n\beta} &= \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{m\alpha} \partial u_{n\beta}} \right|_0 \\ &= \frac{1}{\sqrt{M_m M_n}} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{m\alpha} \partial x_{n\beta}} \right|_0. \end{aligned} \quad (3)$$

构成动力学矩阵 $\mathbf{D}$ , 而由 $(\partial^2 \Phi / \partial x_{m\alpha} \partial x_{n\beta})|_0$ 构成的矩阵习惯上称之为力常数矩阵。对于最简单的以劲度系数为 $f$ 的弹簧相连的原子质量为 $M$ 的一维单原子链,  $D_{m,n} = -(f/M)\delta_{m=n\pm 1} + (2f/M)\delta_{mn}$ , 相应的动力学矩阵是一个带状矩阵:

$$\mathbf{D} = \frac{f}{M} \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & & \\ \ddots & 2 & -1 & \\ & -1 & 2 & -1 & \\ & & -1 & 2 & \ddots \\ & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4)$$

这和电子情形的紧束缚哈密顿量是完全类似的。事实上电子的NEGF方法可以类比推广到声子框架下。对于周期性结构，动力学矩阵可用于求解本征振动频率；对于输运体系，动力学矩阵可以用来计算热流。稳态下，体系的声子推迟格林函数可以写为频谱空间的函数，即

$$G^r(\omega) = [(\omega + i0^+)^2 \mathbf{I} - \mathbf{D}]^{-1}, \quad (5)$$

其中  $\mathbf{I}$  为单位矩阵， $\omega$  为声子振动频率。实际计算中，力常数矩阵  $\mathbf{D}$  可以利用第一性原理计算得到，也可以利用经验势如 Brenner 势<sup>[75]</sup>、玻恩-冯卡曼力常数模型<sup>[76]</sup> 等来得到。第一性原理计算的力常数通常需做对称化处理以得到合理的低频散射行为<sup>[77]</sup>（零频声学支对应的模式是整体的旋转或平移，理论上应该不受局域点缺陷的影响，即透射函数在  $\omega \rightarrow 0$  时的值不受影响），而 Brenner 势的好处是无需做此处理。为了计算一个材料的热输运性质，就像用电极测电流一样，我们需要用“热极”连接材料（见图 1）。热极可以看作是无限大的热库，里面的声子温度不受输运影响。左右热极温度的不同就提供了材料两端的温度差。在两端温差足够小即线性响应极限下可以计算特定温度下的热导。作为热库，热极一般选取为半无限大的理想晶格。



图 1 常见的左热极 (L)/中间区 (C)/右热极 (R) 构型设定

Fig. 1. Conventional setup for a two-probe thermal transport system: left thermal contact (L) / central region (C) / right thermal contact (R).

在此设置下，(5) 式中的  $\mathbf{D}$  矩阵是一个无限维的矩阵，可以分块写成

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{LL} & D_{LC} & & \\ D_{CL} & D_{CC} & D_{CR} & \\ & D_{RC} & D_{RR} & \end{pmatrix}. \quad (6)$$

这个分块矩阵中对应于热极 L 与热极 R 相互作用的部分为 0，即热极之间没有相互作用，以简化理

论处理；实际计算中只需确保中心区足够大就可以了。无限维矩阵求逆不好操作，为了方便后续的计算，可以把热极的影响以自能的方式引入到中间区，

$$\Sigma_\alpha^r(\omega) = D_{C\alpha} g_\alpha^r(\omega) D_{\alpha C}, \quad \alpha = L, R, \quad (7)$$

其中  $g_\alpha^r(\omega)$  为孤立的半无限大热极  $\alpha$  的格林函数<sup>[17]</sup>。这是一个  $N \times N$  ( $N$  为中间区的振动自由度，三维情况下为中间区总原子数的三倍) 的有限维矩阵。相应的中间区的推迟格林函数为

$$G_C^r(\omega) = \left[ (\omega + i0^+)^2 \mathbf{I} - D_{CC} - \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_R^r(\omega) \right]^{-1}, \quad (8)$$

此处  $\mathbf{I}$  为  $N \times N$  的有限维单位矩阵。这样算出来的中间区格林函数与将无限维矩阵直接求逆（即 (5) 式）后得到的中间区格林函数是等价的。借由  $G_C^r$  和热极的自能，我们可以得到稳态下的声子透射谱为  $\Xi(\omega) = \text{Tr}[\Gamma_L(\omega) G_C^r(\omega) \Gamma_R(\omega) G_C^a(\omega)]$ ，其中带宽函数  $\Gamma_{L,R} = -2\text{Im}\Sigma_{L,R}^r$  来自于自能函数的虚部，表征着中间区与热极的耦合。相应的热导可以借由 Landauer 公式求得<sup>[14,64]</sup>：

$$\sigma_{ph} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \hbar\omega \cdot \Xi(\omega) \cdot \frac{\partial f_{BE}}{\partial T} \cdot d\omega = \frac{k_B^2 T}{2\pi\hbar} \int_0^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \Xi\left(\frac{k_B T x}{\hbar}\right) \cdot dx, \quad (9)$$

其中  $x = \hbar\omega/(k_B T)$ ， $\hbar$  是约化普朗克常数， $k_B$  是玻尔兹曼常数， $T$  是绝对温度， $f_{BE}$  是玻色-爱因斯坦分布。图 2 简单概括了以上流程。

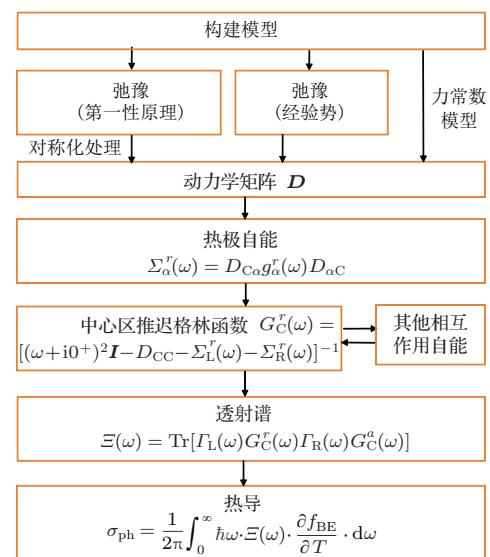


图 2 声子热导的 NEGF 计算流程示意图

Fig. 2. Computational workflow of a NEGF calculation for lattice conductance.

可以证明在弹道输运的周期性体系中, 透射谱与简单数带法得出的是完全一样的结果 [71]. 此外, 上式令透射谱为1以模拟弹道输运, 并假设截止频率  $\hbar\omega_D \gg k_B T$  使得透射谱可近似从0至 $\infty$ 恒为1, 可以积分得到

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 = \pi^2 k_B^2 T / 3h \approx 9.464 T \times 10^{-13} \text{ W/K}^2 \quad (10)$$

即为理论预测的单个声子支可以支持的量子热导极限 [9–13]. 在极低温下, 只有最低的声学声子支被激发, 且有  $\hbar\omega_D \gg k_B T$ , 所以可以观察到量子化热导. 由于此结论的前提假设只有弹道输运(无散射)和低温, 所以低温量子化热导与材料组成无关 [13]; 实际上, 电子热导与光子热导也有低温量子化现象 [78,79], 也就是说低温量子化热导也与粒子的统计性质无关.

对声子弹道输运的材料, 热导与尺寸无关, 是一个意义明确的物理量. 以上基于简谐近似的声子非平衡格林函数框架, 可以描述准弹道输运的情形, 即考虑由杂质、缺陷、结构扭曲等引起散射的情形. 若要考虑声子-声子、电子-声子相互作用, 仍然可以自能的形式引入(8)式, 从而保持算法的框架不变 [66,70] (但此框架下要求热极不包含相互作用, 只能把相互作用项加到中心区, 或者考虑重整后的无相互作用的准粒子能级).

## 2.3 研究进展

### 2.3.1 纳米声子器件

在纳米电子学中, 从石墨烯出发可以卷出纳米管, 蚀刻出量子点、纳米带、纳米结等同质器件. 这样的器件可以克服传统器件中接触电阻和接触势垒的问题. 类似地, 声子器件也可以借助石墨烯得到各种需要的同质结, 如图3所示.

利用声子NEGF方法进行的系统计算表明, 由石墨烯直接蚀刻得到的同质纳米结构, 在接触处的热阻很低(室温下只有  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ), 比石墨与其他材料间的接触热阻至少小一个量级. 此外, 同质结热导受接触区具体结构的影响不大, 而是主要受限于体系最窄区——可称之为“瓶颈效应”; 双界面纳米结的热阻也只比单界面稍高一点. 这些性质与宏观电阻的串联行为很不一样. 有趣的是, 小连接角的纳米结热导更低但电导更高, 也就是说, 纳米结里的电子输运与声子输运行为有着截然不同甚至相反的行为 [80].

纳米声子器件可作为声子波导传热, 也可以用于阻热. Zhang等 [81] 用二近邻紧束缚哈密顿量研究S形石墨烯纳米带中垂直面外振动的声学模式的热输运, 发现有依赖于构型的低频禁带区. 禁带区的存在有助于实现热的绝缘体. 除了导热和阻热之外, 负微分热阻器件、热的二极管、热的逻辑门、热存储等一系列热控制器件都有望借助纳米体系实现 [56].

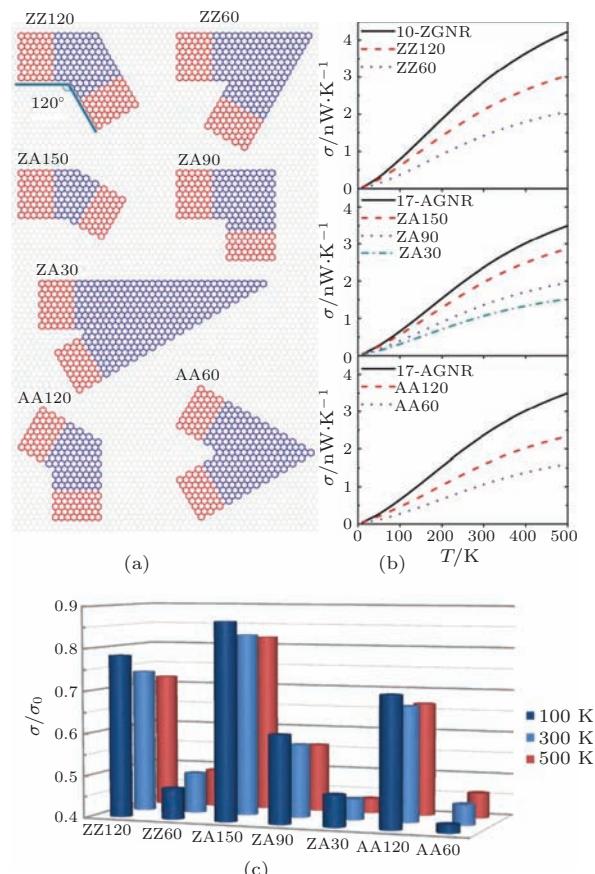


图3 纳米声子器件 (a) 各种连接角的石墨烯纳米同质结, 可用作声子输运器件; (b), (c) 小连接角器件热导更低 [80]

Fig. 3. Nanoscale phononic devices: (a) grapheme nanojunctions of different connection angles; (b), (c) junctions with smaller connection angles have lower thermal conductance. Adapted from Ref. [80].

### 2.3.2 本征各向异性热导

对无限大的二维石墨烯而言, 热导由于体系的对称性, 应该是各向同性的. 在碳纳米管中, 手性对碳纳米管热导率的影响并不大 [82]. 但是对失去了横向周期性边界条件的石墨烯纳米带而言, 其热导却有着本征的各向异性. 如图4所示, zigzag型石墨烯纳米带的室温比热导(热导除以横截面积)可以比armchair型高出30%. 将计算结果外推

可以得知, 室温下热导各向异性会在纳米带的宽度超过 100 nm 之后消失。这种各向异性热导与外场无关, 其根源在于边界条件的改变, 所以是本征的<sup>[83]</sup>。以上结合经验势与 NEGF 计算得到的各向异性与此后 Tan 等<sup>[84]</sup>用第一性原理计算的力常数结合 NEGF 方法得到的结果是一致的。

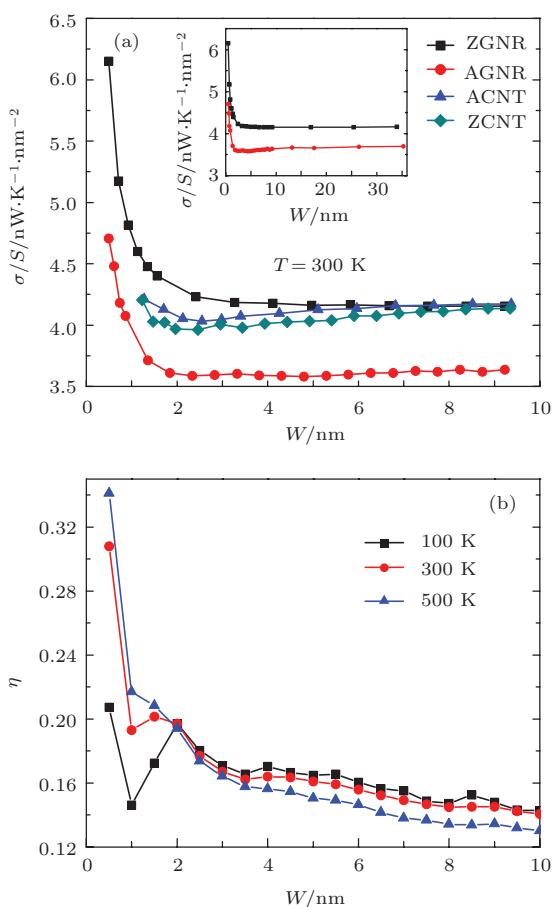


图4 石墨烯纳米带热导的本征各向异性<sup>[83]</sup> (a) 不同手性(Z, zigzag; A, armchair)石墨烯纳米带(GNR)与碳纳米管(CNT)的比热导( $\sigma/S$ )随宽度的变化关系; (b) 石墨烯纳米带热导的各向异性因子随宽度的变化趋势

Fig. 4. Anisotropy of thermal conductance in graphene nanoribbons (GNRs): (a) reduced thermal conductance of GNRs and carbon nanotubes (CNTs) of different chiralities (Z, zigzag; A, armchair) versus width; (b) anisotropy factor of GNRs versus width. Adapted from Ref. [83].

在氢化石墨烷(graphane)<sup>[85]</sup>和石墨炔(grapheyne)<sup>[86]</sup>中也观察到了类似的热导本征各向异性。石墨烷的弹道输运热导更低、热导各向性更强, 而引入氢空位可以显著地降低热导的同时增强热导各向异性。这种由材料维度的降低和边界条件变化导致的各向异性, 也体现了低维纳米材料热输运的特殊之处。

### 2.3.3 曲率

碳纳米管拥有与金刚石——自然界热导率最高的材料——相当的高热导率<sup>[39]</sup>, 并且相对传统的金属材料, 还具有高柔韧性和独特的电学性质<sup>[87,88]</sup>, 是实现全碳电路的一种很有前景的材料。碳纳米管在和其他材料接触时, 无可避免地会产生一定的形变。实验上利用沉积过程、衬底或原子力显微镜针尖也可以使碳纳米管产生弯曲<sup>[89]</sup>。研究形变对纳米管热输运的影响对于碳纳米管投入实际应用是必不可少的。理想的碳纳米管是完美的声子波导, 那么弯曲的碳纳米管呢? 计算发现<sup>[90]</sup>, 即使在相当大的径向压力下, 只要碳纳米管保持基本的sp<sup>2</sup>结构, 即没有新的C—C成键, 热导就不会有太大的下降, 而且在整个弹性区内热导线性依赖于应变的大小(图5)。其热导下降对施压区域的大小不敏感; 下降速度随管径增大而增大, 与碳纳米管

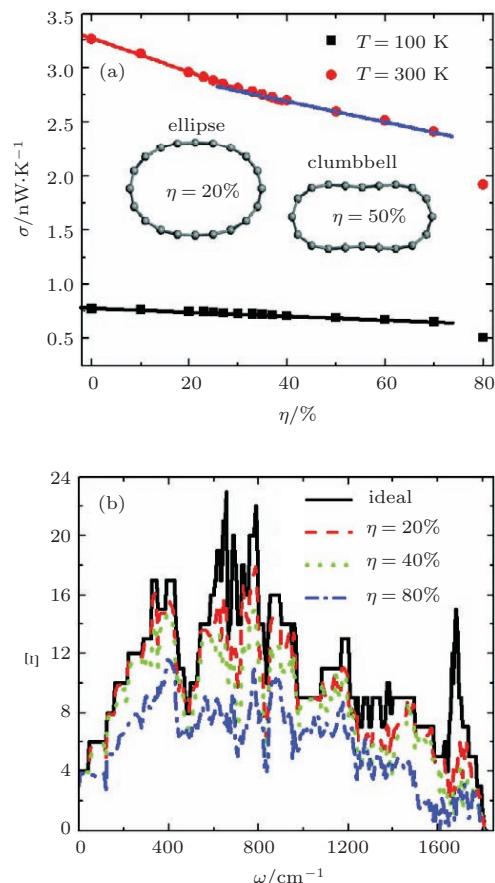


图5 弯曲碳纳米管中的热输运 (a) (10,0) 碳纳米管在 100 K 和 300 K 下热导随应变  $\eta$  的变化趋势; (b) 在不同应变  $\eta$  下的透射谱<sup>[90]</sup>

Fig. 5. Thermal transport in radially deformed carbon nanotubes: (a) thermal conductance as a function of radial strain  $\eta$  under 100 K and 300 K; (b) transmission function under different radial strain. Adapted from Ref. [90].

的手性只有轻微关联。这些性质和实验观察相符合<sup>[91]</sup>, 皆表明碳纳米管具有抗径向形变的高热导。此研究表明弹性径向应变在声子输运中只对低频声子起到微扰的作用。至于热导随着径向应变的稳定的线性关系, 则可以方便地用于调节碳纳米管的热输运能力大小。

在石墨烯纳米带中也发现热导线性依赖于折叠的角度<sup>[92]</sup>以及随弯曲的角度增加而减小的行为<sup>[93]</sup>, 此时热导的下降主要源于低频声子受到的散射<sup>[94]</sup>。

### 2.3.4 界面

实际应用中不可避免地还有界面的产生, 界面热阻是阻值的一大来源。半开口碳纳米管作为一种无缝连接的同质纳米结, 拥有可类比于纳米管/纳米带的界面。如前所述, 纳米管与纳米带由于横向边界条件的不同产生了声子结构显著的不同, 比如

热导各向同性与各向异性的差别<sup>[83]</sup>, 以及纳米带垂直平面运动的声学模式在纳米管中则为光学呼吸模<sup>[45]</sup>。半开口碳纳米管的开口界面没有晶格失配和原子连接的问题, 是研究界面热输运的极佳体系。利用声子NEGF方法的计算显示<sup>[95]</sup>, 半开口碳纳米管热导变化的普适规律是对中心切开区域的宽度有一个近乎完美的线性标度律, 而随着切开长度则呈现出指数衰减规律, 而且是衰减至非零常数值。线性标度律可以归结于热导的瓶颈效应<sup>[80]</sup>, 决定于中间窄区可提供的声子通道数; 指数衰减律则是由于不匹配的声子模式在界面处受到了强烈的散射; 匹配的声子模式受到的散射较少提供了残留的热导项。这个理论在单原子链模型中得到了有力的证据支持, 参见图6。此研究初步探究了界面处的声子输运行为, 同时也提供了调制碳纳米管体系热导的另一种有效的方法。

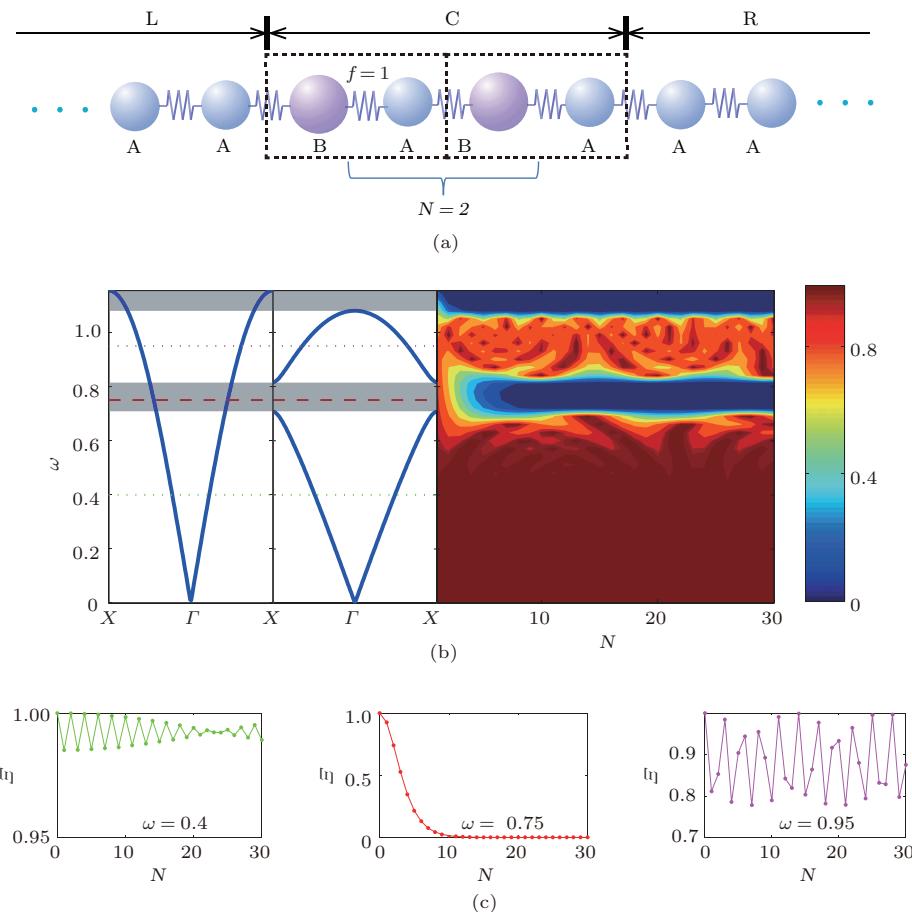


图6 一维原子链中的界面散射 (a) 考虑两条半无限大的单原子链与双原子链相连; (b) 理想单原子链、双原子链的声子谱, 以及声子透射谱作为声子频率及中间双原子链元胞数  $N$  的函数的等高线图; (c) 不同频段的透射谱随  $N$  变化的不同变化行为。基于一维原子链的声子输运计算可以看到声子禁带的指数率透射行为和允许区域的调制透射行为<sup>[95]</sup>

Fig. 6. Interfacial phonon scattering in a 1D chain: (a) a diatomic chain is connected to two semi-infinite single-atom chain; (b) phonon dispersion of a single-atom chain (left panel), a diatomic chain (middle panel), and contour plot (right panel) of phonon transmission versus phonon frequency ( $\omega$ ) and the number atom pairs ( $N$ ) in the central region. Adapted from Ref. [95].

另一种相似的界面是无限大石墨烯与有限大石墨烯纳米带的双界面结<sup>[96]</sup>. 这样的界面结中也发现了体系热导随中间区长度增加而下降, 并且在长度足够长之后, 热导不再变化, 以及热导随中间区宽度增加近线性增加的行为. 另外如2.3.1节所述, 界面热导的叠加定律也显示出一定的量子特性, 比如有两个界面的同质结的热阻并不等于单界面同质结的两倍, 而只是稍大于单界面情形的热阻<sup>[97]</sup>.

### 2.3.5 晶界

由于长波声子对局域缺陷并不敏感, 由局域缺陷引起的低温热导下降是十分有限的(温度的高低是相对德拜温度而言, 所以对碳体系而言, 室温也算是低温). 通过在石墨烯纳米带中引入扩展态缺陷即晶界, 改变热输运方向与扩展态缺陷之间的相对取向以及缺陷具体的成键结构, 可以大幅度地调节石墨烯纳米带的热导: 其室温热导改变可高达50%<sup>[98]</sup>. 此时热导的调节实际上依赖于两种不同的机制, 即通过晶界取向调节声子能带结构和利用不同的缺陷成键结构改变声子受散射的程度. 有趣的是, Chen等<sup>[99]</sup>发现五八环扩展态缺陷对armchair石墨烯纳米带热导的影响要比对zigzag纳米带的影响大. Guo等<sup>[100]</sup>则采用横向周期性条

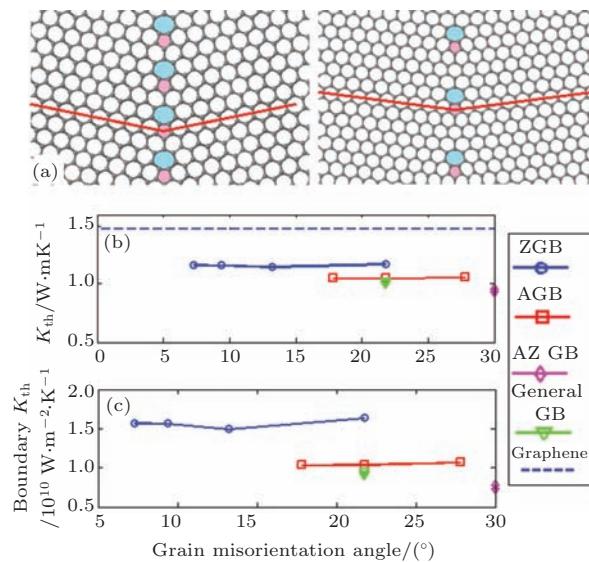


图7 晶界热输运 (a)典型的石墨烯晶界体系; (b)热导和(c)界面热导几乎不受晶界角度影响<sup>[100]</sup>

Fig. 7. Thermal transport across grain boundaries (GBs): (a) two graphene systems with GBs; (b) thermal conductance and (c) interfacial thermal conductance are little effected by GB angles. Adapted from Ref. [100].

件模拟了无限大晶界的情形, 所研究的几种晶界体系的热导与晶界角度(即晶界两边的取向角度之差)的依赖关系很弱(见图7), 其中两边都是zigzag晶向的体系热导相对更高. 他们同时指出了垂直面外振动的模式对石墨体系低温热导的主导地位在晶界体系下也成立.

### 2.3.6 缺陷与掺杂

缺陷与掺杂对调制电子性质是必不可少的, 对声子输运亦然<sup>[101]</sup>. 在Yamamoto等<sup>[65]</sup>早期的研究中单空位缺陷和SW缺陷可以使(10,10)碳纳米管的室温热导下降约10%. Yamamoto等<sup>[102]</sup>还发现含SW缺陷的石墨烯纳米带在一些特定的频率处会有围绕SW缺陷的环流. Wang等<sup>[103]</sup>结合波匹配(mode-matching)方法与声子NEGF方法计算含SW缺陷的碳纳米管的4支声学模式各自的透射谱, 揭示了透射率与群速度之间的相关性, 即低群速声子更易受散射. Chen等<sup>[104]</sup>的研究显示, 含侧端附加结构的石墨烯纳米带的声子热导由于侧端结构的散射也有明显降低. Jiang和Wang<sup>[105]</sup>利用NEGF与第一性原理计算研究了空位与替位硅掺杂对石墨烯纳米带热导的影响. 他们提出了将远

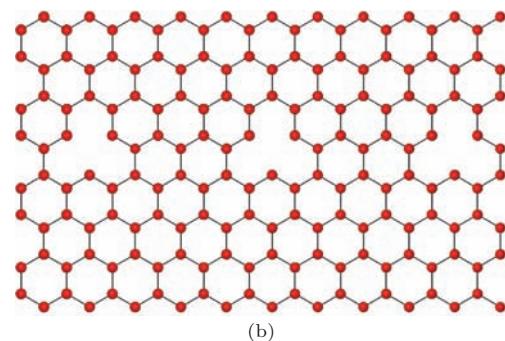
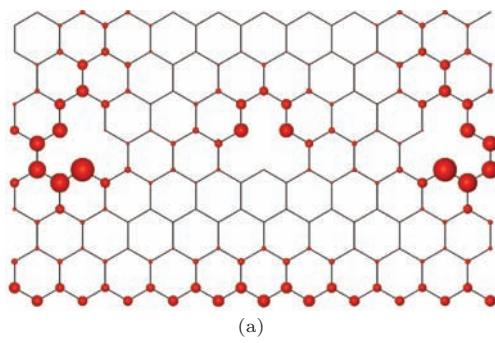


图8 空位缺陷与声子: 含空位的zigzag形石墨烯纳米带在 $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$ 时 (a) 面外模式和 (b) 面内模式的声子态密度分布<sup>[106]</sup>

Fig. 8. Phonon and vacancies: (a) out-of-plane and (b) in-plane phonon density of states of a ZGNR with a vacancy at  $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$ . Adapted from Ref. [106].

程相互作用重整化到最近邻相互作用项的办法来减小计算量。结果显示，空位会散射所有频段的声子，且边缘空位的影响小于内部空位；而替位硅掺杂对热导的影响就小得多，也与位置关系不大。这一研究也印证了此前研究的结果，即键合结构的变化对热导会有显著的影响<sup>[90]</sup>。Deng 和 Chen<sup>[106]</sup>还分别计算了石墨烯纳米带面内模式与面外模式的透射行为，确认了空位对低频面外弯曲模(flexual)的散射要远大于对低频面内模式的散射，而这可以从实空间声子态密度分布来理解，如图8所示，即空位缺陷导致的局域声子态密度使得声子更容易受散射，这与 Wang 等<sup>[107]</sup>和 Scuracchio 等<sup>[108]</sup>的研究结果相一致。

### 2.3.7 同位素无序

在简单的弹簧模型中，系统振动频率约  $\sqrt{f/M}$ ，其中  $f$  是弹簧的劲度系数， $M$  是弹簧牵引的物体的约化质量；改变  $f$  或者  $M$  都可以改变振动频率。同位素之间有着相同的电子结构而有着不同的质量，所以同位素杂质对声子输运的影响远大于对电子输运的影响。理论计算发现同位素超晶格碳纳米管可以出现整体的拉曼谱红移和限域光子声子模式<sup>[109]</sup>；分子动力学模拟显示同位素掺杂可以使碳纳米管和硅纳米线的热导率下降分别高达 60%<sup>[110]</sup> 和 27%。实验测量发现 50% <sup>13</sup>C 掺杂的石墨烯的热导率只有纯石墨烯的一半<sup>[37,111]</sup>。Li 等<sup>[112]</sup>用 vertex correction 理论结合 NEGF 计算质量无序对热导的影响，从而免去构型平均所需的大量计算量，可以看到质量无序对低频声学声子影响很小，而对高频光学声子影响极大。使传热性能下降的显而易见的一个原因是原子质量变重导致的声子模式变软和杂质散射。杂质散射分相干与不相干散射，对平均自由程高达微米量级的碳纳米管，其相干的多杂质散射引起的局域化行为有没有可能也是热导大幅度下降的原因？Mingo 等<sup>[113]</sup>利用 NEGF 和构型平均研究了同位素无序的碳纳米管和硼氮纳米管中声子的相干输运。研究表明，中低频透射谱可以分成弹道与扩散输运两部分之和，高频透射谱则主要为扩散输运，呈现局域化特征，如图9所示。

但是由于纳米管中非谐相互作用弛豫长度与局域长度相当，因此很可能不会出现局域行为；就算有声子局域化，准弹道与扩散声子对热导的贡献仍然是主导的，所以局域化造成的热导下降十分有

限，基本可以忽略不计。换言之，可观测的热导率下降主要源于扩散散射，故通过热导率的测量很难界定是否存在声子局域化。对电子体系而言，电导随无序体系尺度的增加通常呈现指数下降的趋势，那是因为对电导有贡献的只是费米面附近  $k_B T$  能量范围内的电子，而这部分电子都处于局域化状态。相比之下，声子体系不同频段的不同行为，增加了热导的复杂性以及与电导行为的不同。

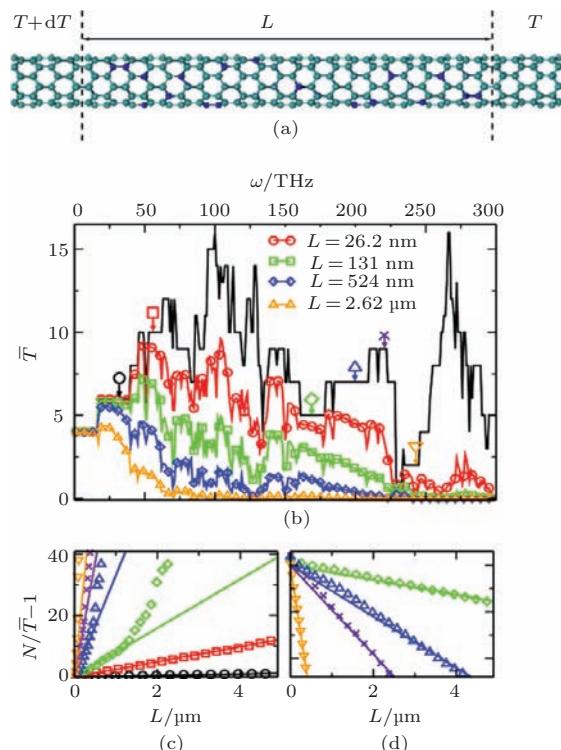


图9 同位素对热输运的影响 (a) 长为  $L$  的中间区含无序同位素的纳米管；(b), (c), (d) 构型平均的声子透射谱及其散射区长度的依赖性<sup>[113]</sup>

Fig. 9. Isotope effects: (a) a carbon nanotube with isotope impurities in the central region; (b), (c), (d) configuration-averaged transmission function and its dependence with the length of central region. Adapted from Ref. [113].

除此之外，还有许多有趣的热输运现象，如声学对称性破缺引起的低温热导下降<sup>[17]</sup>，多端器件中的热输运问题<sup>[104,114–116]</sup>，非对称结构中的热整流<sup>[117–119]</sup>，电场或磁场的影响<sup>[120,121]</sup>，小分子吸附<sup>[122]</sup>，衬底的作用<sup>[123–125]</sup>等。这些现象都值得继续深入研究，在此不再一一讨论。

## 3 自旋热电

量子热输运理论研究对于热输运理论的基本理解不可或缺，对于开发高效的纳米热电器件也

大有裨益。借助热电效应将热能转换为电能是将废热转换成有用能量的有效途径。热电器件的热电转换效率由热电优值  $ZT$  来表征，其定义是  $ZT = GS^2T/\kappa$ ，其中  $T$  是绝对温度， $G$  是电导， $S$  是塞贝克(Seebeck)系数， $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$  是体系的热导，包含电子电导和晶格热导<sup>[126]</sup>。因为  $ZT$  越大，热电能量转换效率越高，所以几个世纪以来，人们不断地寻找  $ZT$  高的材料以及提高材料  $ZT$  的方法。但是体材料最高  $ZT$  值一直徘徊在 1 左右，很难突破。在金属中，Wiedemann-Franz Law<sup>[127]</sup> 告诉我们， $G \propto \kappa_e$ ，所以电导的提高并不能保证  $ZT$  也有同样的增长；而在半导体中，体系的晶格热导比电子热导大，功率因子  $S^2G$  的值又很有限，因此  $ZT$  也高不起来。在体材料中长时间搜寻无果之后，人们开始关注纳米结构和纳米材料，期望借着减小纳米体系的晶格热导来得到较大的  $ZT$ <sup>[6,128]</sup>。除了利用纳米结构材料来降低晶格热导，纳米材料的另一个优势是丰富而易于调制的电子结构。根据莫特关系式<sup>[129–131]</sup>，线性响应情形下塞贝克系数  $S \approx (-\pi^2 k_B^2 T / 3|e|) [\ln \mathcal{T}(\varepsilon)]'_{\varepsilon=\mu}$ ，其中  $\mathcal{T}(\varepsilon)$  则为电子的透射谱函数， $[\ln \mathcal{T}(\varepsilon)]'_{\varepsilon=\mu}$  是  $\ln \mathcal{T}(\varepsilon)$  的一阶导数在费米能  $\mu$  处的值。可以预见，透射谱上在费米能附近的一个尖锐的峰对应着  $S$  的一对极值，从而也对应着  $ZT$  的一对极大值<sup>[132,133]</sup>。低热导、迅速变化的电导、适中的带隙对优化  $ZT$  都很有好处。纳米材料或器件得有  $ZT > 3$  才可与传统热电材料相媲美<sup>[134]</sup>。热电性质由于介观或微观体系产生增益已有相当多的理论研究，比如由于电子结构的变化<sup>[15,135–141]</sup> 或由于晶格热导的降低<sup>[142–150]</sup>，在此我们不做详细展开，而是关注热电性质在自旋依赖的体系里的新拓展。

众所周知，自旋流一般可以在自旋极化体系如磁隧穿结、自旋霍尔效应体系中通过自旋极化电输运得到，也可以利用光激发<sup>[151,152]</sup>、旋转的磁场<sup>[153]</sup> 和铁磁体共振进动的自旋<sup>[154]</sup>。但是能不能通过热驱动的方式呢？2008 年观测到的自旋塞贝克效应<sup>[155]</sup> 正是发现了由温度梯度造成的自旋累积。自此之后，有关热、电、自旋的交叉领域焕发出勃勃生机，一个新的分支学科渐渐成形：2010 年，Bauer, Maekawa 及 MacDonald 等正式将此系列的磁-热现象统称为“自旋热学”(spin caloritronics)<sup>[156–159]</sup>。自旋热学主要分成三类<sup>[156]</sup>：第一类是集体激发的效应，比如 2008 年发现的与磁振子有关的自旋塞贝克效应；第二类是与电输运的自旋

依赖性有关的，如自旋依赖的塞贝克效应和自旋依赖的帕尔帖效应，是巨磁阻、隧穿磁阻等电学效应的热学延伸；第三类是与相对论效应相关的电学效应的热学类比，如热的磁各向异性、反常量子霍尔效应、自旋霍尔效应等。由于自旋关联尺度较小，因此涉及的热-自旋输运体系多数是量子热输运体系。上一节中我们详细介绍了量子热输运以及格林函数方法在量子热输运中的应用，现在我们将综合考虑电、磁、热之间的相互作用，先围绕赛贝克效应介绍自旋热学中相关的自旋热电效应，再展开讨论相关的理论探索以及电子、声子 NEGF 方法在自旋热电上的应用。

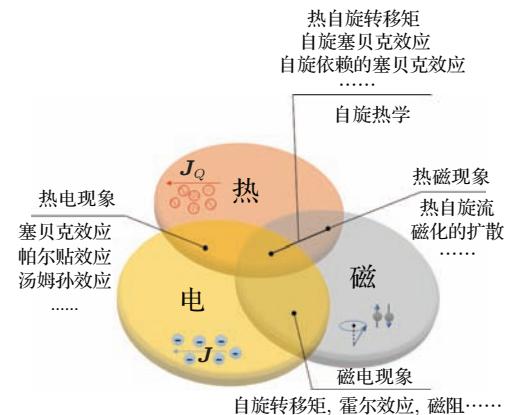


图 10 热、电、磁有着丰富的交叉现象

Fig. 10. Abundant thermal-electrical-magnetic phenomena.

### 3.1 自旋热电

#### 3.1.1 自旋塞贝克效应(Seebeck effect)

1823 年，Seebeck 报告了他的实验发现：将两个不同的导体材料接在一起，在一个连接点处加热，那么此回路附近的指南针就会发生偏转。塞贝克错误地把这个现象归结成了磁现象，与此同时探索了大量材料的  $S\sigma$  (塞贝克系数与电导率的乘积)，其中还包括了一些半导体。1821 年，他所找到的材料里最多可以实现 3% 的热电转换效率，这个效率与当年效率最高的蒸汽机是相当的<sup>[126,160]</sup>。后来，人们意识到磁针的偏转是由电路中产生的电流导致，而塞贝克所发现的效应即为“温差电效应”，或称为塞贝克效应。塞贝克系数用于衡量材料的温差电转换能力，定义为开路条件下单位温度梯度所引起的电势差大小：

$$S = -\left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{J=0}. \quad (11)$$

其绝对值又称“热电势”(thermopower). 常见的商用热电材料碲化铋  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的塞贝克系数约为  $230 \mu\text{V/K}$ <sup>[161]</sup>.

自旋塞贝克效应则指的是温度梯度在铁磁体中产生自旋压, 使得自旋流可以在宏观尺度毫米量级的范围内从铁磁体注入到临近的非磁材料中的这样一种效应<sup>[162]</sup>. 2008年, Saitoh研究组首次在实验上观测到自旋塞贝克效应. 他们在金属铁磁体 ( $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) 沿着磁化方向的两端加上温差, 并用顺磁性的铂紧贴样品表面, 结果在铂垂直温度梯度的方向上测量到了非零电压差, 并且这个电压值随着铂的位置不同而不同, 是其沿温度梯度方向上的位置的线性函数, 在样品中心附近为0<sup>[155]</sup>. Saitoh等一开始认为这是由于两个自旋通道彼此独立(参见图11), 温度又造成了自旋的累积, 使得两个自旋的电子有着不同的化学势, 产生了等效的“自旋压”(spin bias), 这个自旋压线性依赖于位置坐标, 驱动自旋横向扩散<sup>[155]</sup>.

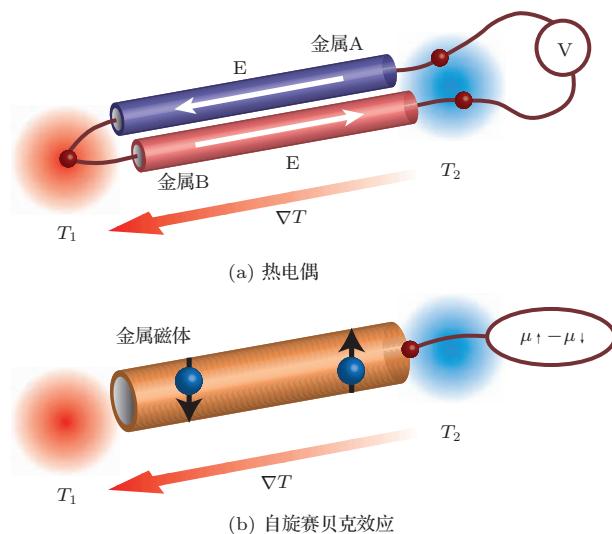


图11 自旋塞贝克效应的最初理论解释 (a) 一个热电偶由两个导体(金属A与金属B)联结而成, 因为A与B的塞贝克系数不同, 所以输出端会产生电压差  $V$ ; (b) 在金属磁体中, 自旋上与自旋下电子的塞贝克系数不一样, 这样, 当导体两端存在温度差时, 自旋累积就会产生自旋压  $\mu_\uparrow - \mu_\downarrow$ <sup>[155]</sup>

Fig. 11. Original interpretation of the spin Seebeck effect: (a) a thermocouple composed of two conductors (metal A and metal B); (b) independent spin up and spin down states in metallic magnet can be considered as two channels of a thermocouple. When temperature bias exists across the metal, spin accumulation in the system results in spin bias. Adapted from Ref. [155].

自旋流进入紧贴样品的铂之后, 在逆自旋霍尔效应下就会转换成既与温度梯度垂直又与自旋流

方向垂直的横向电压信号. 这个电压信号明确了由铁磁体流向普通金属的自旋流的存在. 但实验中观察到这个电压信号在几个毫米的长度上都与位置呈近线性关系, 远大于材料本征的自旋关联尺度, 并不支持自旋累积的理论. 2010年, Xiao等<sup>[163]</sup>将此现象解释为铁磁体与非磁体界面处发生的自旋注入, 这个自旋注入与界面的自旋混合电导成正比、与磁关联体积成反比、与铁磁体中磁振子与普通金属里的电子的温度差成正比, 是由磁振子引起的自旋塞贝克效应.

此后, 2010年Saitoh研究组在铁磁绝缘体  $\text{LaY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ <sup>[164]</sup>, 2011年在半金属性的霍伊斯勒化合物  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pt}$  薄膜中<sup>[165]</sup>也发现了类似的现象. 与此相应的是, 2011年Heremans研究组<sup>[166]</sup>报道了他们在铁磁半导体  $\text{GaMnAs}$  中观测到的自旋塞贝克效应. 可以看到, 这些材料的共同之处是有磁性, 但是其导电性质可以是金属性、半导体性、半金属性, 或是绝缘的. 这与磁振子理论相符. 至于位置依赖关系, Heremans等在  $\text{GaMnAs}$  中的测量结果显示, 就算把铁磁样品切小, 这个长度依赖关系也不会变. 这意味着位置依赖关系与自旋或磁振子的扩散无关, 只能是由非磁衬底  $\text{GaAs}$  里的声子传输造成的. Uchida等<sup>[167]</sup>用玻璃(声子局域化的材料)作衬底后, 电压信号的依赖性就没有了, 但是自旋流仍然可以观测得到, 从而证实了声子传播在位置依赖性中的作用.

除了以上依靠扩散作用从铁磁体向非磁体非局域地注入自旋流之外(此自旋流方向与温度梯度方向是垂直的), 还可以用沿着温度梯度方向即热流方向直接向非磁体注入自旋流, 即以热驱动的办法直接从 FM 绝缘体(如 YIG) 向普通金属转移角动量, 称之为纵向自旋塞贝克效应(longitudinal spin-Seebeck effect)<sup>[168–170]</sup>. 与横向效应相比, 纵向效应产生的注入自旋流是与温度场方向共线的. 值得一提的是, 自旋塞贝克效应揭示了一种全新的热电转换机制, 其理论机制与潜在应用都还在持续探索之中.

### 3.1.2 自旋依赖的塞贝克效应

在简单介绍自旋塞贝克效应之后, 我们将着重介绍自旋依赖塞贝克效应(spin-dependent Seebeck effect)的实验及相关的理论进展. 顾名思义, 这个效应指的是在温度场的驱动下, 由于自旋上电子与自旋下电子输运的相对独立性在材料两端造成自旋累积(参见图11)或在界面另一端引起自旋注入.

考虑到自旋是电子的一种内秉自由度, 不同自旋的电子在输运中相对独立似乎是很自然的事情。但是由于各种可以使自旋翻转的散射的存在, 积累的自旋会逐渐弛豫掉。只有在小于自旋翻转弛豫长度(spin-flip relaxation length)  $\lambda_s$  的尺度内, 我们才能看到两个自旋通道的相对独立性。 $\lambda_s$ 一般比较小, 比如铜在室温下的自旋弛豫长度为350 nm<sup>[171]</sup>, 所以纳米材料是自旋依赖效应显现的必要条件。

得益于多层纳米线, Gravier等<sup>[172]</sup>在2006年发现垂直多层纳米线输运的两个自旋通道可以独立地传导热流。2010年, Slachter等<sup>[173]</sup>报道了他们的实验(参见图12): 一块磁体FM<sub>1</sub>(Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), 沿着y方向磁化, 同时加热。其x方向接上一个非磁体(铜), 非磁体再在y方向上接一个磁体FM<sub>2</sub>(Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>), 这样就形成了一个L形的磁结构。加热可以导致热流从FM<sub>1</sub>到FM<sub>2</sub>的流动, 同时累积电子——因为磁体的缘故, 主要自旋会有净累积。这就实现了从磁体到非磁体的自旋注入。如果没有自旋注入, 探测磁体FM<sub>2</sub>与非磁体之间的电压不会随着磁体FM<sub>1</sub>的磁化方向的变化而变化, 所以实验测量结果显示的变化证明了自旋注入的存在。基于实验数据, 他们处理得到的铁磁体坡莫合金Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>自旋关联塞贝克系数为 $S_s = -3.8 \mu\text{V/K}$ , 约为其普通塞贝克系数的五分之一, 而远大于Uchida等<sup>[155]</sup>测得的数据(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>室温自旋塞贝克系数 $\sim -2 \text{nV/K}$ ), 这是机制不同造成的。

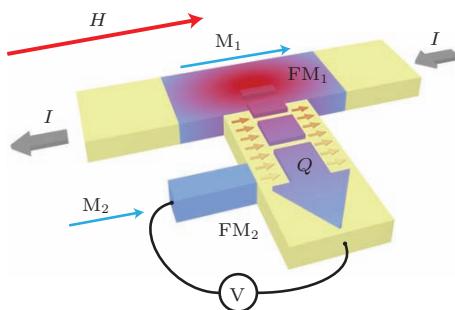


图12 由温度梯度驱动的自旋流 电流I通过铁磁体FM<sub>1</sub>产生焦耳热; 热流 $J_Q$ 从FM<sub>1</sub>流向普通金属NM的过程中造成界面自旋累积, 从而产生自旋注入<sup>[173]</sup>

Fig. 12. Thermally driven spin current: current  $I$  is sent into a ferromagnetic material FM<sub>1</sub> for generating Joule heat. Thermal current  $J_Q$  flows from FM<sub>1</sub> to a normal metal NM and causes spin accumulation at the interface, which further injects spin into the adjacent NM material. Adapted from Ref. [173].

紧接着, Flipse等<sup>[174]</sup>也在类似材料中观测到了自旋关联的帕尔贴效应, 又测得坡莫合金

Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>及Co的自旋关联系数分别为 $-4.5 \mu\text{V/K}$ 与 $-1.8 \mu\text{V/K}$ <sup>[175]</sup>。两种自旋的电子除了塞贝克系数可以不同之外, 其温度也可以依赖于自旋<sup>[171]</sup>。此处在FM/NM/FM(即铁磁体/普通金属/铁磁体结)中是依靠热扩散产生的自旋累积来向非磁体注入自旋。

2011年, Jansen等<sup>[176]</sup>在磁隧穿结Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si中观察到了由铁磁体造成的自旋累积。他们先利用温差产生大小依赖于自旋的电流, 再依靠自旋极化隧穿流来使非磁体产生自旋累积。偏压可以很容易地诱导磁隧穿结中的自旋极化电流<sup>[177]</sup>, 而温度梯度则作为偏压的另一种选择来产生自旋极化的电流。但与偏压情形很不一样的是, 由于自旋依赖的塞贝克系数可有符号不同, 上自旋电流和下自旋电流的方向可以相反, 使净电荷流为0而净自旋流非零, 因此热驱动在不产生净电荷流的情况下也可以产生自旋注入。

### 3.1.3 磁控塞贝克系数

磁结构中的热电现象, 除了利用非零自旋依赖的塞贝克系数产生自旋注入之外, 人们还关心塞贝克系数随磁构型不同产生的变化。 $S$ 随磁构型的变化的效应, 被称之为磁塞贝克效应(magneto-Seebeck effect)<sup>[178]</sup>, 热磁效应(thermomagnetic effects)<sup>[179]</sup>等; 这样的 $S$ 则被称为磁热电势(magnetothermoelectrical power, MTEP或magnetothermopower)<sup>[172,180]</sup>。这个效应多见于磁阻材料, 是自旋依赖塞贝克效应的自然延拓。这时人们关心的是传统的塞贝克系数, 即电流为0时测得的两端电压差与温差之比的负值:

$$S = -\left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{I=0} = -\left. \frac{\nabla V}{\nabla T} \right|_{I=0},$$

可以证明, 在包含自旋的情况下, 塞贝克系数是各自旋通道的塞贝克系数的加权平均:

$$S = \frac{G_\uparrow S_\uparrow + G_\downarrow S_\downarrow}{G_\uparrow + G_\downarrow}.$$

为了衡量塞贝克系数对磁场或者磁构型的依赖关系, 人们类比磁阻定义了磁塞贝克比(the magneto-Seebeck ratio ( $S_{MS}$ ))<sup>[178]</sup>), 以平行( $S_P$ )与反平行( $S_{AP}$ )磁构型下的塞贝克系数之差除以二者中的小量:

$$S_{MS} = (S_P - S_{AP}) / \min(|S_P|, |S_{AP}|). \quad (12)$$

由于塞贝克系数可正可负, 所以 $S_{MS}$ 与磁阻一般而言并不一样。也因为这个原因,  $S_{MS}$ 可以发散。

Gravier 等<sup>[172,181]</sup>则用下列的定义来衡量磁场的影响:

$$\text{MTEP} = (S_{\text{P}} - S_{\text{AP}})/S_{\text{AP}} = (V_{\text{P}} - V_{\text{AP}})/V_{\text{AP}}. \quad (13)$$

纳米体系的温度分布难以测量, 因此很难得到塞贝克系数的准确值, 但是这些表征塞贝克系数的随磁场变化的量,  $S_{\text{MS}}$  或 MTEP, 只需要测量电压信号, 相对而言精度更高, 也更容易测量和重复.

Gravier 等<sup>[172]</sup> 2006 年测量全金属结 Co/Cu 多层膜, 得到 MTEP 为  $-20\% \sim -17\%$ , 与巨磁电阻 (GMR) 的数值相近. 2011 年 4 月, Heiliger 等<sup>[182]</sup> 用第一性原理方法模拟计算 Fe/MgO/Fe 纳米隧穿结的塞贝克系数  $S$ , 计算表明  $S$  强烈依赖于温度甚至随温度的变化而改变符号, 在 1000 K 的高温下可以大于 150  $\mu\text{V}/\text{K}$ . 由于  $S$  随温度连续变化且可以变号, 因此可以找到  $S$  为零的温度, 这个温度上 MTEP 就会发散. Heiliger 等<sup>[178]</sup> 结合实验与第一性原理模拟研究了  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  磁隧穿结中的热电性质, 首次发表了 MgO 隧穿结塞贝克效应的实验测量结果. 他们研究了体系塞贝克系数随着磁结构、温度、磁场、时间等的变化. 由于纳米结太小以致无法精确测定温度分布, 因此他们用有限元方法 (COMSOL 软件) 模拟得到界面温度差, 再结合实验测量得到的电压差以得到在平行 (P) 与反平行 (AP) 磁构型下分别有  $S_{\text{P}} = -108 \mu\text{V}/\text{K}$ ,  $S_{\text{AP}} = -99 \mu\text{V}/\text{K}$ . 基于第一性原理 Korrmga-Kohn-Rostoker 方法及非平衡格林函数模拟得到体系透射谱之后, 他们用线性响应理论计算出  $S$ . 结果显示, 界面的组成成分对  $S$  的大小影响非常大. 同时他们的研究显示,  $S$  的变化与隧穿磁阻 (TMR) 没有直接联系, 而 MTEP 可以高达 300%. 实际上,  $|S|$  的实验测量值高于理论预期而 MTEP 则远远低于理论预期. 同年 Serrano-Guisan 等<sup>[180]</sup> 也测量了  $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$  磁隧穿结的塞贝克系数, 并以有限元模拟的办法确定温度分布. 他们的测量显示, MTEP 不必与 TMR 相同且小于 TMR, 而塞贝克系数约为 230  $\mu\text{V}/\text{K}$ , 远大于此前的理论预测值<sup>[178,182]</sup>. 2012 年, Lin 等<sup>[183]</sup> 则在  $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$  磁隧穿结中发现了高达 1 mV/K 的塞贝克系数. 在磁构型变化的情况下, 塞贝克系数也随着变化, 变化幅度与磁阻相当, 在反平行磁构型下的值约比平等磁构型下高出 40%, 即  $\text{MTEP} \sim 40\%$ . 由于样品太小以致无法直接测量得到样品两端的温差, 他们只能通过热

电偶判断出温差在 1 K 以下, 从而得知  $S_{\text{AP}}$  至少是 mV/K 的量级. 2014 年, Teixeira 等利用微波法直接测量  $\text{CoFeB}/\text{MgO}$  (0.7—1.35 nm)/CoFeB 隧穿结的塞贝克系数. 结果显示在 MgO 厚度增加之后,  $S$  逐渐从正变负, 当绝缘层 MgO 为 0.85 nm 时测得的  $S_{\text{MS}}$  高达 1189%.

随着实验的不断深入与发展, 磁热电势的灵敏度或许可以媲美磁阻. 快速寻找  $S_{\text{MS}}$  发散或者很大的材料正是理论计算的优势. 此外, 实验测量发现有些  $S_{\text{MS}}$  与 GMR 相近<sup>[172,183,184]</sup>, 有些却不一样<sup>[178,180]</sup>. 这是否有什么内在联系? 其他的磁性材料或异质结中的磁响应又会有何不同? 实验所采用的温度分布大多来自准经典模拟, 这与实际温度分布差别多大? 这对结果分析有无实质性影响? 目前这些问题还缺乏相应的理论研究.

### 3.2 线性响应理论

线性响应指的是体系物理性质的变化与外加扰动大小成正比. 在线性响应的框架下, 流量与驱动力大小成正比, 即

$$\mathbf{J} = L\mathbf{X}, \quad (14)$$

其中  $\mathbf{J}$  是单位时间内通过单位截面所输运的物理量, 可以是分子数、电荷量、动量和能量等, 而  $\mathbf{X}$  是引起物理量输运的某种梯度<sup>[185]</sup>. 驱动力可以是温度不均匀造成的温度梯度, 电势不均匀导致的势能梯度(即电场), 化学势不均匀造成的电势梯度, 或者粒子数不均匀造成的浓度梯度. 对于有多种驱动力共存的情形, 则有可能出现交叉现象, 即某种驱动力可以同时引起各种输运流. 考虑体系中存在温度及电势不均匀的情形, 此时体系会存在热流  $\mathbf{J}_Q$  和粒子流  $\mathbf{J}_n$ . 选取驱动力为  $-\nabla\mu/T$  和  $\nabla(1/T)$ <sup>[185]</sup>, 则有

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_n \\ \mathbf{J}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla\mu/T \\ \nabla(1/T) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

昂萨格倒易关系式指出, 这些线性响应系数之间有对称关系,

$$L_{12} = L_{21}, \quad (16)$$

即温度梯度引起的粒子数输运与电势梯度引起的热流输运是对称的. 1987 年, Johnson 和 Silsbee<sup>[186]</sup> 第一次综合考虑输运结或界面中电、热、磁的交叉响应, 即电荷流、热流、磁化流在电势梯度、温度梯度、磁场梯度交叉驱动下的线性响应, 把体

材料的热电概念推广到了电-热-磁交叉响应以及界面热电效应.

在线性响应理论中可以很方便地引入自旋自由度. 在一个两极体系中, 自旋为 $\sigma$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) 的电流可以写成

$$I_\sigma = e^2 \delta V_\sigma \cdot L_{0\sigma} + \frac{\delta T}{T} \cdot e L_{1\sigma}, \quad (17)$$

其中  $e (< 0)$  为电子电荷, 而各个自旋感受到的电势  $V_\sigma$  以及系数  $L_{n\sigma}$  分别为

$$e\delta V_\uparrow \equiv \mu_{L\uparrow} - \mu_{R\uparrow}, \quad e\delta V_\downarrow \equiv \mu_{L\downarrow} - \mu_{R\downarrow}, \quad (18)$$

$$L_{n\sigma} \equiv \frac{1}{h} \int dE \cdot (E - \mu)^n T_\sigma(E) (-f'_E), \\ n = 0, 1, 2, \quad (19)$$

式中  $h$  为普朗克常数,  $\mu$  为化学势,  $T_\sigma(E)$  为自旋为  $\sigma$  的电子的透射谱,  $f$  为费米分布函数. 此处假设了自旋上与自旋下电子在两个电极处的温度是一样的, 但这并不是一个必要的假设. 相应的热流表达式为

$$Q_\sigma = \frac{1}{h} \int (E - \mu) T_\sigma(E) (f_L - f_R) dE \\ = e\delta V_\sigma \cdot L_{1\sigma} + \frac{\delta T}{T} \cdot L_{2\sigma}. \quad (20)$$

事实上, 热流的表达式仍然可以写成傅里叶扩散热流与帕尔帖热的和, 即

$$\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T + \Pi_\uparrow \mathbf{I}_\uparrow + \Pi_\downarrow \mathbf{I}_\downarrow. \quad (21)$$

以上各式总结成矩阵形式如下:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{I}_\uparrow \\ \mathbf{I}_\downarrow \\ \mathbf{Q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^2 L_{0\uparrow} & 0 & e L_{1\uparrow}/T \\ 0 & e^2 L_{0\downarrow} & e L_{1\downarrow}/T \\ e L_{1\uparrow} & e L_{1\downarrow} & (L_{2\uparrow} + L_{2\downarrow})/T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta V_\uparrow \\ \delta V_\downarrow \\ \delta T \end{pmatrix}. \quad (22)$$

在此线性响应的框架下, 我们可以得到各响应系数基于  $L_{n\sigma}$  的表达式. 其中  $L_{n\sigma}$  ((19) 式) 所需的透射谱可以借由电子 NEGF 理论计算得到, 而热电系数所需的晶格热输运性质则可以依照上一节所介绍的声子格林函数方法计算得到. 这就是 NEGF 方法在此框架下的基本应用. 下面我们来看自旋热学引入的一些新的物理量.

**自旋关联/电荷塞贝克系数的定义** 仿照传统的塞贝克系数的定义, 我们可以这么定义含磁体系的自旋关联/电荷塞贝克系数: 在一个体系的两端加上温度梯度, 然后测量体系两端积累的电荷或自旋造成的电压与自旋压, 从而得到自旋关联/电荷塞贝克系数:

$$S_s = -\left. \frac{\delta V_s}{\delta T} \right|_{I_c=0, I_s=0}, \quad S_c = -\left. \frac{\delta V_c}{\delta T} \right|_{I_c=0, I_s=0}, \quad (23)$$

其中  $I_c = I_\uparrow + I_\downarrow$ ,  $I_s = I_\uparrow - I_\downarrow$  分别为总电荷流和自旋流; 二者为零意味着测量时的开路条件.

接下来, 体系的有效电压与自旋压可以分别取为

$$eV_s = e\delta V_\uparrow - e\delta V_\downarrow = (\mu_{L\uparrow} - \mu_{L\downarrow}) - (\mu_{R\uparrow} - \mu_{R\downarrow}), \quad (24)$$

$$eV_c = \mu_L - \mu_R = \frac{1}{2} (\mu_{L\uparrow} + \mu_{L\downarrow} - \mu_{R\uparrow} - \mu_{R\downarrow}). \quad (25)$$

那么结合 (22)–(25) 式, 以及  $I_c$  与  $I_s$  的定义, 就可以得到

$$S_s = S_\uparrow - S_\downarrow, \quad (26)$$

$$S_c = \frac{1}{2} (S_\uparrow + S_\downarrow), \quad (27)$$

其中

$$S_\sigma = \frac{1}{eT} \frac{L_{1\sigma}}{L_{0\sigma}}. \quad (28)$$

$S_s$  与  $S_c$  的定义包含了实验测量条件, 可以与实验测量直接对应.  $S_s$  有时也被称作自旋塞贝克系数, 但是为了不和自旋塞贝克效应中特指的由自旋波引起的塞贝克系数混淆, 后来一般将之称为自旋依赖或自旋关联塞贝克系数<sup>[156]</sup>. 实验测量得到的坡莫合金  $S_s = -3.8 \mu\text{V/K}$ <sup>[173]</sup>, 铜为  $S_s = -1.8 \mu\text{V/K}$ <sup>[175]</sup>.  $S_s$  还有很多其他的定义方式. 比如, Takezoe 等<sup>[187]</sup> 曾定义  $S_s = (G_\uparrow S_\uparrow - G_\downarrow S_\downarrow)/(G_\uparrow - G_\downarrow)$ . 这个定义的不合理之处是, 当  $G_\uparrow = G_\downarrow$  时,  $S_s$  发散. 而 Świrkowicz 等<sup>[181]</sup> 则定义  $S_s = (S_\uparrow - S_\downarrow)/2$  以使之与  $S_c$  对称. 应该说, 这些定义都各有其合理或不合理之处. (23) 式的定义则与实验测量相一致<sup>[156, 188–191]</sup>.

**自旋电导与电荷电导** 与  $S_s$ ,  $S_c$  相应, 我们还可以依照欧姆定律类似地定义自旋电导  $G_s$  和电荷电导  $G_c$ :

$$I_s = G_s V_c, \quad (29)$$

$$I_c = G_c V_c. \quad (30)$$

与 (22) 式对比, 可知

$$G_s = G_\uparrow - G_\downarrow, \quad (31)$$

$$G_c = G_\uparrow + G_\downarrow, \quad (32)$$

其中

$$G_\sigma = e^2 L_{0\sigma}. \quad (33)$$

相应地, 可以把 (22) 式改写为用自旋量和电荷量表达的形式:

$$\begin{pmatrix} I_c \\ I_s \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_c & G_s & (G_{\uparrow}S_{\uparrow} + G_{\downarrow}S_{\downarrow})T \\ G_s & G_c & (G_{\uparrow}S_{\uparrow} - G_{\downarrow}S_{\downarrow})T \\ eT(G_{\uparrow}S_{\uparrow} + G_{\downarrow}S_{\downarrow}) & eT(G_{\uparrow}S_{\uparrow} - G_{\downarrow}S_{\downarrow}) & (\kappa_e + TS_{\uparrow}^2G_{\uparrow} + TS_{\downarrow}^2G_{\downarrow})T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_c \\ V_s/2 \\ \delta T/T \end{pmatrix}. \quad (34)$$

### 3.3 自旋热电的增强机制

在自旋塞贝克效应发现一年之后, 2009年, Dubi与Ventra<sup>[189]</sup>考虑由温度差产生自旋流的过程, 类比传统热电优值定义了自旋热电优值:

$$Z_s T = |G_s S_s^2 T| / \kappa, \quad (35)$$

其中  $G_s = G_{\uparrow} - G_{\downarrow}$  为自旋热导,  $S_s = -(\delta V_s / \delta T)|_{I_s=0}$  为自旋流为0时产生的自旋压与温度的比值,  $T$  为温度,  $\kappa$  为热导. 为了使  $Z_s T$  为正数, 上式对分子取了绝对值. 同年, Swirkowicz等<sup>[181]</sup>对此定义进行了进一步的探讨. 他们利用NEGF方法研究了单能级量子点与非线性铁磁电极的体系, 讨论了库仑阻塞以及自旋累积对热输运和电输运的影响, 并且在文章中进行了详细论述, 尝试使自旋热电优值的定义合理化. 但是由于他们没有从能量转换的角度进行论证, 这样的类比仍然只是停留在表面. 虽然缺少严格的定义与演绎, 但是自旋热电优值仍然不失为一个衡量热-自旋转换效率的有益指标. 与此相应, 由  $G_c$  和  $S_c$  定义的电荷热电优值  $Z_c T = G_c S_c^2 T / \kappa$  实际上适用于只有纯电荷流的情形. 所以如果是关注热能-电能的转换效率, 那么仍然应该沿用传统的  $ZT$  定义(对于由自旋波引起的热电转换, 其效率公式参见文献[192](综合)与文献[193](纵向自旋塞贝克效应)).

#### 3.3.1 量子点模型

以此为基础, 人们用量子点模型进行了许多探索, 用量子点的好处是可以只探讨各种机制对电子结构及输运的影响. 首先看量子点与铁磁电极相连的体系.

对双能级量子点, 考虑库仑阻塞作用之后的自旋塞贝克系数可以达到几个  $k_B/|e|$  的量级 ( $1 k_B/|e| \sim 86 \mu\text{V/K}$ )<sup>[191, 194]</sup>. 在双量子点与非线性铁磁电极相连的体系中, 人们发现Rashba自旋轨道耦合作用可以增强自旋热电性质<sup>[195]</sup>; 但是在近藤温度下, 很小的自旋-轨道相互作用就会显著压制  $Z_s T$ <sup>[196]</sup>. Rashba相互作用与在位库仑排斥能同时存在时, 二者对输运都有显著的影响<sup>[197]</sup>. 如果引入随时间变化的外磁场, 量子点自旋的进动可以改变量子点的库仑带隙, 从而改变自旋热电<sup>[198]</sup>.

而在量子点上加上微波辐射, 即考虑随时间周期变化的电场对量子点能级的影响, 也可以大幅度地优化自旋热电<sup>[73]</sup>, 如图13所示.

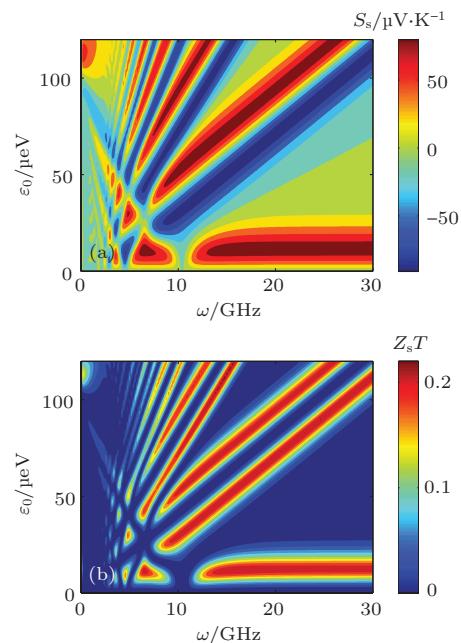


图13 微波辐射量子点 (a)  $S_s$  与 (b)  $Z_s T$  随微波频率  $\omega$  与量子点能级  $\epsilon_0$  的依赖关系. 低温下用适宜频率  $\omega$  的微波辐射量子点可以显著增强体系的自旋热电性质<sup>[73]</sup>

Fig. 13. Quantum dot under microwave radiation: (a)  $S_s$  and (b)  $Z_s T$  as functions of microwave frequency  $\omega$  and the level position of the quantum dot (QD)  $\epsilon_0$ ; microwave radiation with proper frequency at low temperature significantly enhances the spin thermoelectric performance of a QD system. Adapted from Ref. [73].

其次看量子点与非磁电极相连的情形, 这种情况下需要引入其他机制来除去自旋简并. 在量子点上加磁场是一种选择, 即考虑能级的塞曼能劈裂; 此时微波场辐射稳态下可以得到可控的纯自旋流和高度自旋极化的电流<sup>[199]</sup>. 如果中间选为拓扑绝缘体, 那么由于其螺旋(helical)边缘态的存在, 中间屏蔽势自然而然地依赖于自旋, 从而可用温度梯度产生纯自旋流<sup>[200]</sup>.

#### 3.3.2 器件模拟

除了用理论模型演绎之外, 人们也寻求具体材料的自旋热电性质. 具体的材料计算可以用声子NEGF方法直接得到晶格热导, 相比忽略晶格

热导或假设一个常数热导值来计算  $Z_s T$ , 这样得到的  $Z_s T$  更合理。由于实验测量得到的  $S_s$  普遍很小, 因此寻找高  $S_s$  的材料显得很有意义; 此外类比传统热电, 人们也希望寻找  $Z_s T$  大的体系<sup>[189]</sup>。处于铁磁激发态的 zigzag 形石墨烯纳米带的  $S_s$  可达  $k_B/e$  的量级, 会受温度、铁磁交换作用劈裂能和安德孙无序的影响, 并且很小的无序度就可以明显降低  $S_s$ <sup>[201]</sup>。特别地, 对于量子反点石墨烯纳米带构型, 若加磁场使体系处于铁磁态, 那么自旋塞贝克系数可以高达 1 mV/K 而自旋热电优值在 100 K 下可以达到 50<sup>[202]</sup>(此处按(26)式与(35)式定义进行了换算处理)。而在极窄的硅烯纳米带中也可以得到 mV/K 的自旋塞贝克系数<sup>[203]</sup>。zigzag 形石墨烯纳米带中引入链状硼氮原子对作为替位缺陷, 其  $S_s \sim k_B/e$ <sup>[204]</sup>。zigzag  $\alpha$ -石墨炔纳米窄带边缘用 B 或 N 掺杂, 其激发态铁磁态在极低温下可有  $S_s \sim 150 \mu\text{V}/\text{K}$ , 并且在一些特定温度下可以实现纯自旋流; 有趣的是, 波函数对称性造成

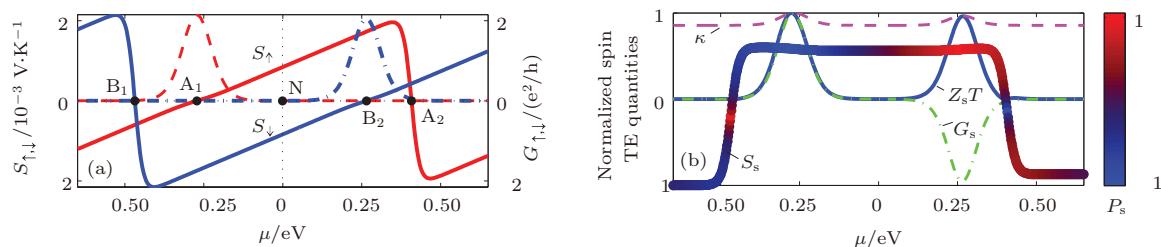


图 14 锯齿形(5,4)石墨烯纳米带室温下的自旋热电性质 (a) 分自旋塞贝克系数随化学势位置的变化; (b) 归一后的体系总热导、自旋塞贝克系数、自旋热电优值及自旋电导随化学势的变化关系<sup>[210]</sup>

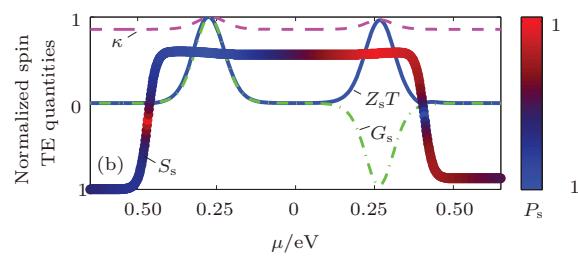
Fig. 14. Room-temperature spin thermoelectric properties of a sawtooth-like graphene nanoribbons: (a) spin-dependent Seebeck coefficients as a function of chemical potential; (b) normalized total thermal conductance, spin Seebeck coefficient, spin  $ZT$ , and spin conductance as a function of chemical potential. Adapted from Ref. [210].

## 4 结论与展望

本文主要分成两部分探讨了低维纳米材料和结构中的声子热输运性质和热-自旋输运性质。

对于前者, 傅里叶定律在纳米体系失效以及一维体系的热导率发散问题从一开始就吸引了大批研究者的关注。除了文中提到的纳米体系中的声子子带、声学支、反常热导率、界面热阻不满足串联定律、总热导的瓶颈效应等, 低维纳米体系热输运的特性还在持续探索之中。对于具体的材料, 声子非平衡格林函数能够方便地给出材料热导的弹道极限与准弹道输运性质, 这有助于找到优良的纳米散热材料, 也有助于寻找和设计各种声子学器件。那

透射谱的奇偶振荡也同样反映到自旋热电性质当中<sup>[205]</sup>。以单原子铁链为电极连接的二茂铁分子链, 其塞贝克系数强烈依赖于分子链的长度, 其室温  $S_s$  可达 0.8 mV/K 左右<sup>[206]</sup>。蓝磷石墨烯纳米带在边缘进行单氢饱和或不饱和时其基态为自旋半导体, 低温(100 K)时  $S_s$  可达 1 mV/K<sup>[207]</sup>。此外也有关于氮氧自由基通过苯基硫醚基团与左右金电极相连<sup>[208]</sup>, 石墨烯纳米带与非共线性铁磁晶格相连<sup>[209]</sup>的体系的研究。目前找到的自旋热电性质最好的是锯齿形状的石墨烯纳米带<sup>[210]</sup>。这种在费米面处有窄带的半导体材料, 兼具有窄带和适中的带隙这两个优秀热电材料的常见特征, 而且其基态为稳定的自发铁磁, 无需外加磁场磁化。室温下其优化  $S_s$  与  $Z_s T$  可以分别高达 3.4 mV/K 与 119, 且其自旋塞贝克系数在能隙之中几乎是个常数, 也就是说  $S_s$  对体系化学势小范围变化很不敏感(参见图 14)。这一点对实验测量  $S_s$  以及用于产生稳定的热-自旋输出是非常有利的。



么, 对于电子-声子或声子-声子相互作用比较强的体系如 SnSe 和 PbTe, 当维度受限时这些相互作用对体系热输运性质的影响如何呢? 还有弱关联的范德瓦尔斯体系<sup>[211-213]</sup>(如多层石墨烯或异质层状材料堆叠)、拓扑材料、相变材料<sup>[214,215]</sup>和众多的 Dirac 电子体系<sup>[216,217]</sup>等, 其热输运又会有什么样的有趣性质? 这些问题有待进一步研究。

对于后者, 热-自旋输运实验给人们带来全新的视野。声子除了单纯的热输运之外, 也可以用于驱动别的准粒子。由此, 热能可以直接转换成电能或者磁化能。但是在我们所介绍的线性响应框架下, 声子作为准粒子的作用并没有突显出来。当前研究得比较清楚的是自旋轨道耦合、电声相互作用和库仑阻塞等机制对电子部分的影响。我们的

问题是, 声子与其他自由度、其他载流子或服从不同统计性质的准粒子的相互作用如何? 比如有谷(valley)自由度的体系, 声子、光子、电子、自旋波共存的体系, 存在 Majorana 费米子的体系等, 这些体系还鲜有涉足。

总而言之, 低维热输运与热-自旋输运是充满活力的新领域, 可以预见在不久的将来, 人们还将揭示出更多新奇的性质和新的应用。我们也期待非平衡格林函数方法能借此潮流继续向前发展。

## 参考文献

- [1] Pop E, Sinha S, Goodson K 2006 *Proc. IEEE* **94** 1587
- [2] Wikipedia [https://en.wikipedia.org/wiki/Main\\_Page](https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page) [2015-4-21]
- [3] Hu M, Kebelinski P, Wang J S, Raravikar N 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083503
- [4] Chu S, Majumdar A 2012 *Nature* **488** 294
- [5] Hochbaum A, Chen R, Delgado R, Liang W, Garnett E, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [6] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R G, Lee H, Wang D Z, Ren Z F, Fleury J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [7] Schwab K, Henriksen E, Worlock J, Roukes M 2000 *Nature* **404** 974
- [8] Hone J, Batlogg B, Benes Z, Johnson A, Fischer J 2000 *Science* **289** 1730
- [9] Pendry J 1983 *J. Phys. A: Math. Gen.* **16** 2161
- [10] Angelescu D, Cross M, Roukes M 1998 *Superlattice. Microstruct.* **23** 673
- [11] Blencowe M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4992
- [12] Maynard R, Akkermans E 1985 *Phys. Rev. B* **32** 5440
- [13] Rego L G C, Kirczenow G 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 232
- [14] Yamamoto T, Watanabe S, Watanabe K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 075502
- [15] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [16] Siemens M E, Li Q, Yang R, Nelson K A, Anderson E H, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Nat. Mater.* **9** 26
- [17] Xu Y 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [徐勇 2010 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [18] Liu S, Xu X, Xie R, Zhang G, Li B 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 1
- [19] Lepri S, Livi R, Politi A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1896
- [20] Garrido P L, Hurtado P I, Nadrowski B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5486
- [21] Li B, Wang L, Hu B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 223901
- [22] Narayan O, Ramaswamy S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 200601
- [23] Livi R, Lepri S 2003 *Nature* **421** 327
- [24] Saito K 2003 *Europhys. Lett.* **61** 34
- [25] Michel M, Mahler G, Gemmer J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 180602
- [26] Zhao H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 140602
- [27] Bricmont J, Kupiainen A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 214301
- [28] Dhar A, Lebowitz J L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 134301
- [29] Chang C, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 75903
- [30] Yang N, Zhang G, Li B 2010 *Nano Today* **5** 85
- [31] Guo Z, Zhang D, Gong X G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163103
- [32] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Tinh Bui C, Xie R, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Özyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [33] Volz S G, Chen G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2056
- [34] Li D, Wu Y, Kim P, Shi L, Yang P, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934
- [35] Chen S, Moore A L, Cai W, Suk J W, An J, Mishra C, Amos C, Magnuson C W, Kang J, Shi L, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 321
- [36] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [37] Chen S, Wu Q, Mishra C, Kang J, Zhang H, Cho K, Cai W, Balandin A A, Ruoff R S 2012 *Nat. Mater.* **11** 203
- [38] Pop E, Varshney V, Roy A K 2012 *Mrs. Bull.* **37** 1273
- [39] Hone J, Whitney M, Piskoti C, Zettl A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2514
- [40] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [41] Yu C, Shi L, Yao Z, Li D, Majumdar A 2005 *Nano Lett.* **5** 1842
- [42] Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502
- [43] Li Q, Liu C, Wang X, Fan S 2009 *Nanotechnology* **20** 145702
- [44] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H 2006 *Nano Lett.* **6** 96
- [45] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College)
- [46] Munoz E, Lu J, Yakobson B 2010 *Nano Lett.* **10** 1652
- [47] Chen K Q, Duan W, Gu B L, Gu B Y 2002 *Phys. Lett. A* **299** 634
- [48] Peng X F, Wang X J, Gong Z Q, Chen K Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233105
- [49] Li W X, Chen K Q, Duan W, Wu J, Gu B L 2003 *Phys. Lett. A* **308** 285
- [50] Mahan G D 1987 *Phys. Rep.* **145** 251
- [51] Donadio D, Galli G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 255502
- [52] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [53] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125407
- [54] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 161402
- [55] Lindsay L, Broido D, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115427
- [56] Li N, Ren J, Wang L, Zhang G, Hägggi P, Li B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1045

- [57] Zhang G 2013 *Nanoscale Energy Transport and Harvesting: A Computational Study* (Singapore: Pan Stanford Publishing)
- [58] Cao B Y, Li Y W 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 024106
- [59] Wei N, Xu L, Wang H Q, Zheng J C 2011 *Nanotechnology* **22** 105705
- [60] Cao H Y, Guo Z X, Xiang H, Gong X G 2012 *Phys. Lett. A* **376** 525
- [61] Yao W J, Cao B Y, Yun H M, Chen B M 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 408
- [62] Xu Y, Li Z, Duan W 2014 *Small* **10** 2182
- [63] Ozpineci A, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125415
- [64] Mingo N, Yang L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245406
- [65] Yamamoto T, Watanabe K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 255503
- [66] Wang J S, Wang J, Zeng N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033408
- [67] Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Merlin R, Phillpot S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 793
- [68] Dubi Y, Di Ventra M 2009 *Phys. Rev. E* **79** 042101
- [69] Hopkins P E, Norris P M, Tsegaye M S, Ghosh A W 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063503
- [70] Xu Y, Wang J S, Duan W, Gu B L, Li B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224303
- [71] Wang J S, Wang J, Lü J 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 381
- [72] Dubi Y, Di Ventra M 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 131
- [73] Chen X, Liu D, Duan W, Guo H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085427
- [74] Hu J, Ruan X, Chen Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2730
- [75] Brenner D, Shenderova O, Harrison J, Stuart S, Ni B, Sinnott S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783
- [76] Jishi R A, Venkataraman L, Dresselhaus M S, Dresselhaus G 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 77
- [77] Mingo N, Stewart D A, Broido D A, Srivastava D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033418
- [78] Ren J, Hänggi P, Li B, Chiatti O, Nicholls J T, Proskuryakov Y Y, Lumpkin N, Farrer I, Ritchie D A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056601
- [79] Meschke M, Guichard W, Pekola J P 2006 *Nature* **444** 187
- [80] Xu Y, Chen X, Wang J S, Gu B L, Duan W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195425
- [81] Zhang D, Liu L, Bao Z, Xiao H, Zhang Y 2013 *Physica E* **53** 110
- [82] Mingo N, Broido D A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096105
- [83] Xu Y, Chen X, Gu B L, Duan W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233116
- [84] Tan Z, Wang J, Gan C 2011 *Nano Lett.* **11** 214
- [85] Li D, Xu Y, Chen X, Li B, Duan W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 143108
- [86] Ouyang T, Chen Y, Liu L M, Xie Y, Wei X, Zhong J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235436
- [87] Zhou G, Duan W, Gu B 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 344
- [88] Zhou G, Duan W, Gu B 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 095504
- [89] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, Chi V, Brooks F P, Washburn S, Superfine R 1997 *Nature* **389** 582
- [90] Zhu H, Xu Y, Gu B L, Duan W 2012 *New J. Phys.* **14** 013053
- [91] Chang C W, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 045901
- [92] Ouyang T, Chen Y, Xie Y, Stocks G M, Zhong J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233101
- [93] Li D, Li B, Luo M, Feng C, Ouyang T, Gao F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 071908
- [94] Yang N, Ni X, Jiang J W, Li B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093107
- [95] Chen X, Xu Y, Zou X, Gu B L, Duan W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155438
- [96] Huang Z, Fisher T S, Murthy J Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 114310
- [97] Xu Y, Chen X, Wang J S, Gu B L, Duan W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195425
- [98] Huang H, Xu Y, Zou X, Wu J, Duan W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205415
- [99] Tan S H, Tang L M, Xie Z X, Pan C N, Chen K Q 2013 *Carbon* **65** 181
- [100] Lu Y, Guo J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 043112
- [101] Zhang G, Li B 2010 *Nanoscale* **2** 1058
- [102] Morooka M, Yamamoto T, Watanabe K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033412
- [103] Wang J, Wang J S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 063509
- [104] Xie Z X, Tang L M, Pan C N, Li K M, Chen K Q, Duan W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 073105
- [105] Jiang J W, Wang B S, Wang J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 113114
- [106] Peng X F, Chen K Q 2014 *Carbon* **77** 360
- [107] Wang J, Li L, Wang J S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 091905
- [108] Scuracchio P, Costamagna S, Peeters F M, Dobry A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 035429
- [109] Cheng Y Q, Zhou S Y, Zhu B F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035410
- [110] Zhang G, Li B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [111] Yang N, Zhang G, Li B 2008 *Nano Lett.* **8** 276
- [112] Ni X, Leek M L, Wang J S, Feng Y P, Li B W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 045408
- [113] Savic I, Mingo N, Stewart D A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165502
- [114] Li W X, Chen K Q, Duan W, Wu J, Gu B L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 822
- [115] Zhang D, Bao Z, Su J, Tang C, Zang C, Zhang Y 2012 *Physica B* **407** 4333
- [116] Peng X F, Xiong C, Wang X J, Chen L Q, Luo Y F, Li J B 2013 *Comp. Mater. Sci.* **77** 440
- [117] Chang C, Okawa D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Science* **314** 1121
- [118] Yang N, Zhang G, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033107
- [119] Xie Z X, Li K M, Tang L M, Pan C N, Chen K Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 183110
- [120] Zhang J Z, Zhu B F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 013707
- [121] Chen Y, Regnault N, Ferreira R, Zhu B F, Bastard G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235314
- [122] Padgett C W, Brenner D W 2004 *Nano Lett.* **4** 1051
- [123] Seol J, Jo I, Moore A, Lindsay L, Aitken Z, Pettes M, Li X, Yao Z, Huang R, Broido D 2010 *Science* **328** 213

- [124] Guo Z X, Zhang D, Gong X G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075470
- [125] Ong Z Y, Pop E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075471
- [126] Ioffe A 1957 *Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch ltd.)
- [127] Murphy P, Mukerjee S, Moore J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 161406
- [128] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [129] Cutler M, Mott N F 1969 *Phys. Rev.* **181** 1336
- [130] Paulsson M, Datta S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 241403
- [131] Reddy P, Jang S Y, Segalman R A, Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568
- [132] Mazzamuto F, Hung Nguyen V, Apertet Y, Caér C, Chassat C, Saint-Martin J, Dollfus P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235426
- [133] Saha K K, Markussen T, Thygesen K S, Nikolić B K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 041412
- [134] Majumdar A 2004 *Science* **303** 777
- [135] Hicks L D, Harman T C, Sun X, Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R10493
- [136] Harman T, Taylor P, Walsh M, LaForge B 2002 *Science* **297** 2229
- [137] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [138] Lin Y M, Dresselhaus M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 075304
- [139] Liu J, Sun Q F, Xie X 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245323
- [140] Zhou J, Yang R, Chen G, Dresselhaus M S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 226601
- [141] Lü H Y, Lu W J, Shao D F, Sun Y P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085433
- [142] Boukai A, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J, Goddard III W, Heath J 2008 *Nature* **451** 168
- [143] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D, Muto A, Vashaee D, Chen X, Liu J, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z 2008 *Science* **320** 634
- [144] Mingo N 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2652
- [145] Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 055502
- [146] Ni X, Liang G, Wang J S, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 192114
- [147] Sevinçli H, Cuniberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113401
- [148] Gunst T, Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155449
- [149] Huang W, Wang J S, Liang G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045410
- [150] Zou X, Chen X, Huang H, Xu Y, Duan W 2015 *Nanoscale* **7** 8776
- [151] Bhat R R, Nastos F, Najmaie A, Sipe J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 096603
- [152] Chen J, Hu Y, Guo H, Chen X 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 016003
- [153] Wang B, Wang J, Guo H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092408
- [154] Brataas A, Tserkovnyak Y, Bauer G E W, Halperin B I 2002 *Phys. Rev. B* **66** 060404
- [155] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshiba W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [156] Bauer G E W, Saitoh E, Wees B J 2012 *Nat. Mater.* **11** 391
- [157] Boona S R, Myers R C, Heremans J P 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 885
- [158] Johnson M 2010 *Solid State Commun.* **150** 543
- [159] Zheng J S, Zheng J C 2014 *Mater. Sci.* **4** 175 (in Chinese) [郑建森, 郑金成 2014 材料科学 **4** 175]
- [160] Rowe D M 1995 *CRC Handbook of Thermoelectrics*
- [161] Goyal V, Teweldebrhan D, Balandin A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 133117
- [162] Hiroto A, Ken-ichi U, Eiji S, Sadamichi M 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 036501
- [163] Xiao J, Bauer G, Uchida K, Saitoh E, Maekawa S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 214418
- [164] Uchida K, Xiao J, Adachi H, Ohe J, Takahashi S, Ieda J, Ota T, Kajiwara Y, Umezawa H, Kawai H, Bauer G E W, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Nat. Mater.* **9** 894
- [165] Bosu S, Sakuraba Y, Uchida K, Saito K, Ota T, Saitoh E, Takanashi K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 224401
- [166] Jaworski C M, Yang J, Mack S, Awschalom D D, Heremans J P, Myers R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 898
- [167] Uchida K, Adachi H, An T, Ota T, Toda M, Hillebrands B, Maekawa S, Saitoh E 2011 *Nat. Mater.* **10** 737
- [168] Uchida K, Adachi H, Ota T, Nakayama H, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 172505
- [169] Weiler M, Althammer M, Czeschka F D, Huebl H, Wagner M S, Opel M, Imort I M, Reiss G, Thomas A, Gross R, Goennenwein S T B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 106602
- [170] Niizeki T, Kikkawa T, Uchida K I, Oka M, Suzuki K Z, Yanagihara H, Kita E, Saitoh E 2015 *AIP Adv.* **5** 053603
- [171] Dejene F K, Flipse J, Bauer G E W, Wees B J 2013 *Nat. Phys.* **9** 636
- [172] Gravier L, Serrano-Guisan S, Reuse F, Ansermet J P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 052410
- [173] Slachter A, Bakker F, Adam J, van Wees B 2010 *Nat. Phys.* **6** 879
- [174] Flipse J, Bakker F L, Slachter A, Dejene F K, Wees B J 2012 *Nat. Nano* **7** 166
- [175] Dejene F, Flipse J, van Wees B 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024436
- [176] Le Breton J, Sharma S, Saito H, Yuasa S, Jansen R 2011 *Nature* **475** 82
- [177] Waldron D, Timoshevskii V, Hu Y, Xia K, Guo H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 226802
- [178] Walter M, Walowski J, Zbarsky V, Münenberg M, Schäfers M, Ebke D, Reiss G, Thomas A, Peretzki P, Seibt M, Moodera J S, Czerner M, Bachmann M, Heiliger C 2011 *Nat. Mater.* **10** 742
- [179] Teixeira J M, Costa J D, Ventura J, Fernandez-Garcia M P, Azevedo J, Araujo J P, Sousa J B, Wisnioski P, Cardoso S, Freitas P P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 212413
- [180] Liebing N, Serrano-Guisan S, Rott K, Reiss G, Langer J, Ocker B, Schumacher H W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177201
- [181] Swirkowicz R, Wierzbicki M, Barnas J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195409
- [182] Czerner M, Bachmann M, Heiliger C 2011 *Phys. Rev. B* **83** 132405

- [183] Lin W, Hehn M, Chaput L, Negulescu B, Andrieu S, Montaigne F, Mangin S 2012 *Nat. Commun.* **3** 744
- [184] Jain S, Lam D D, Bose A, Sharma H, Palkar V R, Tomy C V, Suzuki Y, Tulapurkar A A 2014 *AIP Adv.* **4** 127145
- [185] Wang Z 2007 *Thermal Dynamics·Statistical Physics* (3rd Ed.) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [汪志诚 2007 热力学·统计物理学(第三版)(北京:高等教育出版社)]
- [186] Johnson M, Silsbee R H 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4959
- [187] Takezoe Y, Hosono K, Takeuchi A, Tatara G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094451
- [188] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [189] Dubi Y, Di Ventra M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 081302
- [190] Slachter A, Bakker F, Adam J, van Wees B 2010 *Nat. Phys.* **6** 879
- [191] Rejec T, Žitko R, Mravlje J, Ramšak A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085117
- [192] Cahaya A B, Tretiakov O A, Bauer G 2015 *arXiv preprint arXiv:1504.02002*
- [193] Liao T, Lin J, Su G, Lin B, Chen J 2015 *Nanoscale* DOI: 10.1039/c5nr01738f
- [194] Wierzbicki M, Świrkowicz R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 165334
- [195] Zheng J, Chi F, Guo Y 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 265301
- [196] Jiang F, Xie H, Yan Y 2014 *Phys. Lett. A* **378** 1854
- [197] Ghosh A, Frota H 2014 *Eur. Phys. J. B* **87** 1
- [198] Liu J, Cheng J, Wang S 2014 *Phys. Scripta* **89** 085701
- [199] Dong S, Niu Z P 2015 *Phys. Lett. A* **379** 443
- [200] Hwang S Y, López R, Lee M, Sánchez D 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115301
- [201] Chen S G 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 385302
- [202] Wierzbicki M, Świrkowicz R, Barnaś J 2013 *Phys. Rev. B* **88** 235434
- [203] Zberecki K, Świrkowicz R, J B 2014 *Phys. Rev. B* **89** 165419
- [204] Liu Y S, Zhou W Q, Feng J F, Wang X F 2015 *Chem. Phys. Lett.* **625** 14
- [205] Zhai M X, Wang X F, Vasilopoulos P, Liu Y S, Dong Y J, Zhou L, Jiang Y J, You W L 2014 *Nanoscale* **6** 11121
- [206] Yang X, Liu Y, Zhang X, Zhou L, Wang X, Chi F, Feng J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 11349
- [207] Liu Y, Zhang X, Yang X, Hong X, Feng J, Si M, Wang X 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10462
- [208] Wu Q, Zhao P, Su Y, Liu D, Chen G 2015 *RSC Adv.* **5** 20699
- [209] Zhou B, Zhou B, Zeng Y, Zhou G, Ouyang T 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 104305
- [210] Chen X, Liu Y, Gu B L, Duan W, Liu F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 121403
- [211] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [212] Chen X, Tian F, Persson C, Duan W, Chen N X 2013 *Sci. Rep.* **3** 3046
- [213] Lui C H, Ye Z, Ji C, Chiu K C, Chou C T, Andersen T I, Means-Shively C, Anderson H, Wu J M, Kidd T, Lee Y H, He R 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165403
- [214] Ren J, Hänggi P, Li B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 170601
- [215] Xiao M, Ma G, Yang Z, Sheng P, Zhang Z Q, Chan C T 2015 *Nat. Phys.* **11** 240
- [216] Wang J, Deng S, Liu Z, Liu Z 2015 *Natl. Sci. Rev.* **2** 22
- [217] Li Y, Chen X 2015 *2D Mater.* **1** 031002

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Quantum thermal transport and spin thermoelectrics in low-dimensional nano systems: application of nonequilibrium Green's function method\*

Chen Xiao-Bin Duan Wen-Hui<sup>†</sup>

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 18 May 2015; revised manuscript received 20 June 2015)

## Abstract

Emerging novel properties of nanomaterials have been attracting attention. Besides quantum electronic transport properties, the breakdown of classical Fourier's law and other significant quantum thermal behaviors such as quantized thermal conductance, phonon subbands, size effects, the bottleneck effect, and even interaction between heat and spin degrees of freedom have also been revealed over the past two decades. These phenomena can be well captured by the nonequilibrium Green's function (NEGF) method, which is pretty simple under ballistic or quasi-ballistic regimes. In this review, we mainly focus on two aspects: quantum phonon transport and thermal-spin transport in low-dimensional nanostructures. First, we present a brief history of researches on thermal transport in nanostructures, summarize basic characteristics of quantum thermal transport, and then describe the basic algorithm and framework of the phonon NEGF method. Compared with other methods, the NEGF method facilitates numerical calculations and can systematically incorporate quantum many-body effects. We further demonstrate the power of phonon NEGF method by recent research progress: from the phonon NEGF method, distinct behaviors of phonon transport compared with those of electrons, intrinsic anisotropy of phonon transport, radial strain within elastic regime as quantum perturbation, two kinds of interfacial transport behaviors, defect-induced localization of local phonon density of states, unobservable phonon localization, etc, have been discovered in some particular low-dimensional nanomaterials or nanostructures. Second, the new concept of "spin caloritronics", which is devoted to the study of thermally induced spin-related transport in magnetic systems and offers a brand-new way to realize thermal-spin or thermoelectric energy conversion, is also introduced. After concisely discussing the spin Seebeck effect, spin-dependent Seebeck effect, and magneto-Seebeck effect, we present the linear response theory with spin degree of freedom and show that by combining with linear response theory, NEGF method is also applicable for studying spin caloritronics, especially spin thermoelectrics. Finally, recent research on quantum dot models or numerical calculation of real materials give hints to the searching for high- $ZT$  materials. With the ever-increasing demand for energy and increasing power density in highly integrated circuits, quantum thermal transport properties are not only of fundamental interest, but also crucial for future developing electronic devices. Relevant researches also pave the way to spin thermoelectrics, which has vast potential in thermoelectric spintronic devices and energy harvesting.

**Keywords:** quantum thermal transport, spin caloritronics, spin thermoelectrics, nonequilibrium Green's function

**PACS:** 63.22.-m, 73.23.Ad, 72.20.Pa, 85.80.Lp

**DOI:** [10.7498/aps.64.186302](https://doi.org/10.7498/aps.64.186302)

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB921901, 2011CB606405), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11334006).

† Corresponding author. E-mail: [dwh@phys.tsinghua.edu.cn](mailto:dwh@phys.tsinghua.edu.cn)

5d 过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究

杜永平 刘慧美 万贤纲

Novel properties of 5d transition metal oxides

Du Yong-Ping Liu Hui-Mei Wan Xian-Gang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 187201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Mg-Y-Zn 合金三元金属间化合物的电子结构及其相稳定性的第一性原理研究](#)

[First-principles study of electronic structures and phase stabilities of ternary intermetallic compounds in the Mg-Y-Zn alloys](#)

物理学报.2015, 64(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187102>

[高温氢退火还原 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究](#)

[Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> annealed in H<sub>2</sub>/Ar ambience](#)

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

[金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究](#)

[Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal--insulator transition characteristics of them](#)

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

[下电极对 ZnO 薄膜电阻开关特性的影响](#)

[Effects of bottom electrode on resistive switching characteristics of ZnO films](#)

物理学报.2013, 62(7): 077202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077202>

[二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究](#)

[VO<sub>2</sub> low temperature deposition and terahertz transmission modulation](#)

物理学报.2013, 62(1): 017202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017202>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

## 5d过渡金属氧化物中的奇异量子物性研究\*

杜永平<sup>1)</sup> 刘慧美<sup>1)</sup> 万贤纲<sup>1)2)†</sup>

1)(南京大学物理学院, 南京大学固体微结构国家实验室, 南京 210093)

2)(南京大学人工微结构与量子调控协同创新中心, 南京 210093)

(2015年6月30日收到; 2015年8月18日收到修改稿)

相比于3d和4d过渡金属元素, 5d过渡金属元素既具有很强的自旋轨道耦合相互作用, 同时它们的电子关联作用也不可忽略。因而5d过渡金属氧化物体系具有许多奇异的量子特性。这篇综述主要介绍我们在5d过渡金属氧化物中的一些理论进展。首先介绍烧绿石结构铱氧化物( $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $A=\text{Y}$ 或稀土元素)中的Weyl拓扑半金属性。我们确定出 $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 这一类具有阻挫结构材料的磁基态, 并预言其是Weyl半金属; 其Weyl点受到拓扑保护而稳定, 而且它的表面态在费米能级形成特别的费米弧。其次预言尖晶石结构锇氧化物( $\text{AOs}_2\text{O}_4$ ,  $A=\text{Ca}, \text{Sr}$ )是具有奇异磁电响应的Axion绝缘体; 然后分析了电子关联、自旋轨道耦合对钙钛矿结构的锇氧化物( $\text{NaOsO}_3$ )的影响, 并成功定出它的基态磁构型, 最终确定其为Slater绝缘体。最后介绍了 $\text{LiOsO}_3$ 中铁电金属性的成因。

**关键词:** Weyl半金属, Axion绝缘体, Slater绝缘体, 铁电金属

**PACS:** 72.80.Ga, 71.20.-b, 85.75.-d, 03.65.Vf

**DOI:** 10.7498/aps.64.187201

现出很多奇异的量子特性<sup>[14]</sup>。

## 1 引言

众所周知, 在含有3d和4d过渡金属元素的体系中, 电子关联对它们的电子结构和物理性质起着非常重要的作用<sup>[1]</sup>。这些体系也表现出非常丰富而特别的物理性质: 金属-绝缘体转变<sup>[2]</sup>、铁电性<sup>[3]</sup>、巨磁电阻<sup>[4-6]</sup>、高温超导等<sup>[7]</sup>。相比于这些体系, 5d过渡金属元素的5d电子在实空间的轨道半径更大, 它的电子受到更强的屏蔽作用, 电子间库仑关联作用较小。但是, 最近的理论和实验结果都表明, 在5d体系中, 电子关联扮演着非常重要的角色, 并不可忽略<sup>[8-12]</sup>。另一方面, 5d过渡金属的原子序数很大, 因此它们都具有很强的自旋轨道耦合相互作用<sup>[13]</sup>。因此, 在强自旋轨道耦合和不可忽略的电子关联的相互竞争、相互作用下, 5d体系往往会表

现出很多奇异的量子特性<sup>[14]</sup>。这篇综述主要总结了我们在5d过渡金属氧化物中的理论进展。第二小节系统地讨论了烧绿石结构的铱氧化物( $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $A=\text{Y}$ 或稀土元素)<sup>[15,16]</sup>, 成功预言了这一体系的基态磁结构为全进/全出非共线公度的磁结构, 并进一步预言该体系是Weyl半金属, 其Weyl点受到拓扑保护, 微扰只能移动而不会消除Weyl点, 并且它的表面态在费米能级形成奇特的费米弧; 第三小节研究了尖晶石结构的锇氧化物( $\text{AOs}_2\text{O}_4$ ,  $A=\text{Ca}, \text{Sr}$ ), 并且预言它们是具有特别磁电响应的Axion绝缘体<sup>[17]</sup>; 第四小节系统地讨论了钙钛矿结构的 $\text{NaOsO}_3$ , 分析了它的电子结构和磁结构, 成功地确定了它的磁基态, 并最终确定它是Slater绝缘体<sup>[18]</sup>; 第五小节讨论铁电金属 $\text{LiOsO}_3$ , 发现高度各向异性电子屏蔽是该金属体系表现类铁电结构相变的微观原因<sup>[19]</sup>。

\* 国家自然科学基金(批准号: 11374137, 11174124)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [xgwan@nju.edu.cn](mailto:xgwan@nju.edu.cn)

## 2 Weyl 半金属和烧绿石铱氧化物

有着烧绿石结构的铱氧化物—— $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $A=\text{Y}$ 或者稀土元素)<sup>[20–30]</sup>, 其结构具有高度的几何阻挫. 实验上发现, 随着  $A$  位元素的变化,  $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  表现出丰富的电子性质<sup>[20–26]</sup>:  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  是一个绝缘体<sup>[20]</sup>, 随着  $A$  位原子半径的增大,  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  表现出金属行为<sup>[21]</sup>,  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  表现出 Kondo 效应并且具有自发的霍尔效应<sup>[26]</sup>. 同时, 实验也发现这类体系在温度的变化下发生金属-绝缘体转变. 并且随着金属-绝缘体转变, 磁性发生反常, 而结构却没有变化<sup>[21]</sup>. 为了研究  $A$  位原子的效果, 我们采用全势全电子线性 Mufftin-tin 轨道方法<sup>[31]</sup>, 通过控制轨道杂化方法分析了 4f 电子轨道的影响<sup>[32,33]</sup>. 计算结果表明, 稀土元素对费米面附近能带结构的影响可以忽略不计. 因此, 下面主要基于  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  来讨论  $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  体系的奇异性.

### 2.1 All-in/all-out 磁构型

在  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  中, 每个 Ir 原子被六个氧包围, 形成 Ir-O 八面体. 在这个八面体晶场中, Ir 的 5d 轨道劈裂成两度简并的  $e_g$  轨道和三度简并的  $t_{2g}$  轨道. 由于 Ir-5d 轨道在实空间的半径比较大, 它感受的八面体晶场也比较大, 因此  $e_g$  和  $t_{2g}$  之间的劈裂也会很大. 我们的计算结果发现,  $e_g$  能带比费米能级高出 2 eV 左右, 所以费米能级附近的能带主要是 Ir 的  $t_{2g}$  带. 对于 5d 过渡金属元素, 自旋轨道耦合很强, 这使得简并的 Ir- $t_{2g}$  能带发生劈裂. 理论和实验结果都表明, 在 5d 体系中电子关联很重要<sup>[8–11]</sup>, 例如层状材料  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{Ba}_2\text{IrO}_4$ <sup>[12]</sup>, 铱氧化物中电子关联  $U$  的数值大约为 1.4–2.4 eV 之间. 局域自旋密度近似 (LSDA)+SO+ $U$  ( $U=2$  eV) 对  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  铁磁构型的计算得到具有较大费米面的金属态. 按照经验, 加大电子关联会打开能隙. 但是如果保持铁磁结构的设置, 把  $U$  加大到 5 eV 也不会使得该体系变为绝缘体.

在  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  中, Ir 原子构成的子格是由共顶点的四面体连接起来的网络, 这个结构具有很大的几何阻挫, 其磁结构尤为复杂. 为了寻找其磁基态, 研究磁结构对电子结构的影响, 我们首先设置了几

类磁结构. (001), (110), (120), (111) 方向的铁磁结构和四面体中两个 Ir 原子沿着这四个方向, 另外两个 Ir 原子沿着相反方向的反铁磁结构. 计算结果表明, 以上设置的磁结构都表现出金属态, 而实验结果是绝缘体<sup>[22–25]</sup>. 另一方面, 它们都具有不可忽略的净磁矩, 这一点和实验结果也是不相符合的<sup>[22–25]</sup>. 仔细检查计算结果, 我们发现所有前文提出的线性磁结构在收敛的过程中, 磁矩都会向着四面体中心旋转. 根据这些结果, 我们设置非线性磁结构的计算. 我们设置了三类磁结构, 分别是: “all-in/all-out”(AIAO)——所有的磁矩指向/指离四面体中心, 如图 1 所示; “2-in/2-out”——其中两个原子的磁矩指向四面体中心, 另外两个指离四面体中心, 也就是自旋冰的磁构型<sup>[34,35]</sup>; “3-in/1-out”——三个原子的磁矩指向四面体中心, 另外一个的磁矩指离四面体中心. 和其他的磁构型不同, AIAO 磁构型在自洽的过程中一直很稳定, 这就表明它处于能量极小值. 至于其他的磁构型, 虽然能量收敛了但是磁矩还是慢慢地旋转, 也就是说磁构型处于不稳定状态. AIAO 磁构型的能带在  $U=2$  eV 时, 打开能隙变成绝缘体, 如图 2 所示, 这一点和实验符合得很好. 而其他磁构型却是金属态. 另一方面, 实验测得的体系的净磁矩为零<sup>[25]</sup>, AIAO 的磁构型没有净磁矩而其他的磁构型都有净磁矩. 为了探寻  $q$  不为零的磁构型, 我们也计算了其费米面. 局域密度近似 (LDA)+SO 计算结果没有发现强的费米面嵌套行为. 基于磁力理论和线性

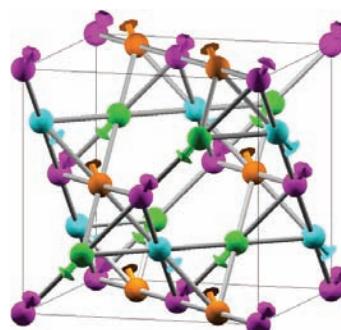


图 1 烧绿石结构的  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  中 Ir 原子构成的共顶点的四面体网络结构, 箭头表示 all-in/all-out 的磁结构, 这个磁结构是四面体的 Ir 原子的磁矩全部指向/指离四面体中心 (引自参考文献 [15])

Fig. 1. The pyrochlore crystal structure showing the Ir corner sharing tetrahedral network. The configuration that is predicted to occur for iridates with all-in/all-out magnetic order (from Ref. [15]).

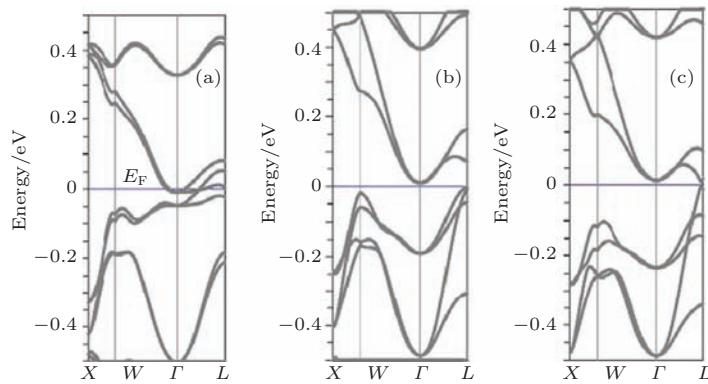


图2 LSDA+SO+U 计算得到  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的能带结构随着  $U$  的变化而演化 (a)  $U = 0$  eV 的能带, 它是一个金属; (b)  $U = 1.5$  eV 时的能带; (c)  $U = 2$  eV 时的能带, 是一个绝缘体; Weyl 点出现在图 (b), 但是不在高对称线上 (引自参考文献 [15])

Fig. 2. Evolution of electronic band structure of  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  shown along high-symmetry directions, calculated using the LSDA + SO +  $U$  method with three different values of  $U$  equal (a) 0 (metallic), (b) 1.5 eV, and (c) 2 eV (insulator with small gap). The Weyl point that is present in case (b), is not visible along high-symmetry lines (from Ref. [15]).

响应理论<sup>[36]</sup>, 也计算了与波矢  $\mathbf{q}$  相关的磁交换作用  $J(\mathbf{q})$ , 发现这个量在  $\mathbf{q} = 0$  处有极值. 综合上面的理论结果分析, 我们预期烧绿石结构的铱氧化物的基态磁构型为 AIAO 公度的长程序.

烧绿石结构具有很强的几何阻挫, 另外 5d 电子也有很大的巡游性, 所以只考虑自旋的有效磁模型很可能不适合描述烧绿石结构的铱氧化物<sup>[37]</sup>. 因此, 如何确定这大类材料基态磁构型一直是一个难题<sup>[38]</sup>. 我们预言的 AIAO 的磁构型被多个实验结果验证<sup>[39–42]</sup>. 特别需要提及的是, 我们的这一结果对定出其他烧绿石结构的磁构型也有启示作用. 比如长期以来人们一直没有定出  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  的基态磁构型<sup>[38]</sup>, 所以一直不能证实  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  确实是第一个(而且也是到 2011 年前人们知道的惟一一个)三维的 Slater 绝缘体<sup>[43]</sup>. 在我们的工作之后, 2012 年,  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  的磁构型也被发现是 AIAO<sup>[44]</sup>, 该体系也因此被确认为 Slater 绝缘体.

尽管磁构型对  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  在费米面附近的能带影响很大, 但是如表 1 所列, 不同磁结构的总能差

却很小. 可以预期, 外加磁场对  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的导电性有很大影响. 当体系从 AIAO 的绝缘体变到线性磁结构的金属时, 体系会表现出很大的磁阻效应. 数值计算结果验证了这一推论. 从 AIAO 基态磁构型出发, 沿着 (001) 方向外加一个磁场. 计算结果表明外加的磁场会旋转磁矩方向, 但是磁矩大小改变得很小. 在 (001) 方向施加 5 T 大小的外磁场, 会使得体系具有  $0.07 \mu_B$  的净磁矩, 同时费米面附近也有不可忽略的态密度. 实验测得  $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  在 4 T 外磁场下会有  $0.05 \mu_B$  的总磁矩<sup>[25]</sup>, 和我们的理论计算结果相近. 当外加磁场达到 40 T 时, 数值计算结果表明, 会有能带穿过费米面使得体系发生金属-绝缘体转变. 正是因为基态和激发态的能量差很小(如表 1 所列), 对于同一体系的  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ , Taira 等<sup>[25]</sup> 观测到这一体系不具备铁磁序, 而 Yanagishima 等却声称这一体系有一个净磁矩<sup>[22–24]</sup>. 同样我们也可以理解由温度导致的金属-绝缘体转变以及零场降温 (ZFC) 和加场降温 (FC) 磁化曲线之间的较大的差异.

表 1 利用 LSDA+SO +  $U$  ( $U = 1.5$  eV) 计算  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  几种不同磁构型的结果, 其中  $\langle S \rangle$  和  $\langle O \rangle$  分别表示 Ir 离子上的自旋磁矩和轨道磁矩,  $E_{\text{tot}}$  是总能, 基态能量设为零 (引自参考文献 [15])

Table 1. The spin  $\langle S \rangle$  and orbital  $\langle O \rangle$  moment (in  $\mu_B$ ) and the total energy  $E_{\text{tot}}$  per unit cell (in meV) for several selected magnetic configurations of  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  as calculated using the LSDA+ SO+  $U$  method with  $U = 1.5$  eV ( $E_{\text{tot}}$  is defined relative to the ground state) (from Ref. [15]).

磁构型	(001) 铁磁	(111) 铁磁	2-in/2-out	IDM	AIAO
$\langle S \rangle/\mu_B$	0.08	0.10	0.09	0.06	0.13
$\langle O \rangle/\mu_B$	0.09	0.10	0.07	0.06	0.12
$E_{\text{tot}}/\text{meV}$	5.47	1.30	3.02	2.90	0

## 2.2 Weyl半金属

根据前文的分析, 费米能级附近的能带主要由Ir的 $t_{2g}$ 轨道贡献。六重简并(考虑自旋)的 $t_{2g}$ 轨道在自旋轨道耦合作用下劈裂为四度简并的 $J_{\text{eff}} = 3/2$ 和两度简并的 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的能带, 其中 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的能带的能量高于前者<sup>[8,9]</sup>。从另一个角度出发分析也可以得到相同的结果。首先考虑自旋轨道耦合对5d轨道的作用。自旋轨道耦合把10度简并的5d轨道分解为四度简并的 $J = 3/2$ 和六度简并的 $J = 5/2$ 的能带。再考虑立方对称的晶体场的劈裂, 六度简并的 $J = 5/2$ 能带劈裂成两度简并的 $\Gamma_7$ 和四度简并的 $\Gamma_8$ 。在 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 中, Ir的价态为+4价, 所以Ir离子有5个d电子。 $J = 3/2$ 的能带被全填满, 而两度简并的 $\Gamma_7$ 带只填充了一个电子为半满的带。这个半满的窄带在很小的电子关联 $U$ 的作用下会打开一个能隙<sup>[8,9]</sup>。

基于紧束缚模型, 理论预言烧绿石结构铱氧化物的非磁相是拓扑绝缘体<sup>[45,46]</sup>。与简单的有效模型计算不一致, 我们用LDA+SO计算得到的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的非磁态是金属。通过分析 $\Gamma$ 点费米能级附近的8条窄带我们可以理解这两个结论之间的差异。在文献[45]中, 这8条能带按能量从低到高的顺序排列简并度依次为4, 2, 2。所以填充4个电子以后, 得到绝缘体。而LDA+SO的计算发现这8条带的简并度依次为2, 4, 2。所以填充4个电子以后, 中间的能带为半填充, 因此体系呈现出金属行为。如果想得到绝缘体解, 需要出现磁序或者结构相变<sup>[47]</sup>。基于我们得到的AIAO磁构型, 进行了LSDA+SO计算, 结果如图2(a)所示, 体系依然为

金属。所以仅仅依靠磁序是打不开能隙的。接着将电子关联考虑进来, 进行了LSDA+SO+ $U$ 计算, 结果如图2(b)和图2(c)所示。从图中可以看出, 加上电子关联以后,  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 沿着高对称线打开能隙变为绝缘体。我们知道, LDA+ $U$ 方法对电子关联的Coulomb排斥是用Hartree Fock平均场方法近似, 一般而言, 能隙随着 $U$ 的增加总是增加<sup>[48]</sup>。有趣的是, 如图2(b)和图2(c)所示, 在 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 中, 能隙随着 $U$ 的增加反而减小。

因为AIAO的磁结构不打破中心反演对称性, 所以可以通过能带的宇称来探究能带结构的演化和能带反常带来的可能的新奇性质。在时间反演不变点, 可以用宇称的本征值 $\xi = \pm 1$ 来标记能带。在面心立方的布里渊区中, 时间反演不变点依次为 $\Gamma(0, 0, 0)$ ;  $X, Y, Z(2\pi/a(1, 0, 0)$ 和相应的对称点), 以及四个 $L$ 点( $\pi/a(1, 1, 1)$ 和相应的对称点)。表2所列是费米能级以下四条带的宇称。需要注意的是, 虽然从对称性分析四个 $L$ 点是等价的, 但是选择某个Ir原子为反演中心会把其中一个 $L'$ 点和剩余的三个 $L$ 点区分开来。所以 $L'$ 和其他三个 $L$ 点的宇称相反(如表2所列)。当 $U > U_c \sim 1.8$  eV时, 具有AIAO磁结构的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的宇称保持不变。当 $U$ 减小时, 宇称发生了变化, 说明体系出现了相变。如表2所列, 在 $L$ 点, 有着相反宇称的占据态和非占据态发生了翻转。可以证明, 这两个相中只有一个相是绝缘体相(具体讨论见参考文献[15,16])。当 $U$ 很大时, 体系是Mott绝缘体相, 所以当 $U$ 很小的时候, 体系属于金属相。在这个相变点的微扰分析结果显示有24个由导带和价带接触形成能量简并点(具体讨论见参考文献[15,16])。

表2 计算得到的 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 在时间反演不变点的宇称, 表中给出4个占据 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 带的宇称(从左向右能级能量增加)(引自参考文献[15])

Table 2. Calculated parities of states at TRIMs for several electronic phases of the iridates. Only the top four filled levels are shown, in order of increasing energy (from Ref. [15]).

相	$\Gamma$	$X, Y, Z$	$L'$	$L \times 3$
$U = 2.0$ eV, AIAO(Mott)	+++	+ - +	+ - -	- + ++
$U = 1.5$ eV, AIAO(Weyl)	+++	+ - +	+ - -	- + -

因为体系没有时间反演对称性, 所以形成交点的能带都是非简并的。那么在交点附近的低能有效哈密顿量可以写为 $H_w = \sum_{i=1}^3 \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q} \sigma_i$ , 费米能级设置为零, 其中 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ,  $\sigma_i$ 是Pauli矩阵。速度矢

量 $\mathbf{v}_i$ 是线性独立的。所以在交点附近, 体系具有一个锥形的线性色散关系 $\Delta E = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^3 (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q})^2}$ 。这个方程和粒子物理中的Weyl方程形式一样<sup>[49]</sup>, 我们也可以定义一个手征(手性电荷) $c = \pm 1$ 。此

处手性电荷为:  $c = \text{sign}(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)$ . 两个有中心反演联系的交点具有相反的手征. 和四分量的 Dirac 费米子不一样, 这里的 Weyl 费米子是两分量的, 所以不可能引入质量项使得体系打开能隙. 只有当两个相反手征的 Weyl 点相遇, 才会使得 Weyl 点湮没从而使体系打开能隙.

Weyl 点的稳定性可以通过下面的方式来讨论. 对于两能带的系统, 有效哈密顿量可写为

$$H = \begin{pmatrix} A(k) & B(k) + iC(k) \\ B(k) - iC(k) & -A(k) \end{pmatrix},$$

它的本征值为  $E(k) = \pm \sqrt{A^2(k) + B^2(k) + C^2(k)}$ . 从这个表达式中可以看出, 如果出现交点则需要  $A(k) = 0, B(k) = 0, C(k) = 0$  这 3 个方程成立. 在一个三维的系统中, 可变的参数有三个 ( $k_x, k_y, k_z$ ). 这虽然不能保证一定出现能量交点, 但是一旦出现了交点, 这个交点就会很稳定. 微扰只会改变交点的位置, 不会打开能隙, 因为调整三个参数 ( $k_x, k_y, k_z$ ) 总会满足上述三个条件<sup>[50]</sup>. 除非两个手性相反的 Weyl 点相遇, 这时 Weyl 点才能消失.

得到 Weyl 点的关键是非简并的能带, 所以为了得到 Weyl 点, 需要打破时间反演<sup>[15,16]</sup> 或者空间反演对称性<sup>[51–53]</sup>. 在三维空间里, Weyl 费米子和 Dirac 费米子很不一样. 如上面所述 Weyl 点受到拓扑保护而稳定存在, 微扰不会破坏 Weyl 点. 而对于三维的 Dirac 点, 还需要额外的晶格对称性才会保持稳定<sup>[54–57]</sup>.

对于烧绿石结构的铱氧化物, 在每个  $L$  点附近都有三个由三度旋转对称联系的 Weyl 点, 它们具有相同的手征. 再加上由空间反演联系的相反手征的 Weyl 点, 一共可以有 24 个 Weyl 点分布在布里渊区. 在这 24 个点附近, 能带的色散关系是线性的. 由于对称性, 所有的 Weyl 点都在同一个能量点上, 所以费米能级会穿过这些点. 因此, 在合适的电子关联  $U$  的作用下,  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的基态是 Weyl 半金属. 在零温和零频的条件下, 费米面附近的小的态密度使得它变成绝缘体. 在 LSDA+SO+ $U$  ( $U = 1.5$  eV) 计算得到的能带中, 三维的能带交点出现在  $k = (0.52, 0.52, 0.30)2\pi/a$ . 同时有另外 23 个有对称性联系的 Weyl 点落在  $L$  点附近. 当电子关联  $U$  提高时, 这些 Weyl 点相互靠近, 直到  $U = 1.8$  eV 时, 这些点都在  $L$  点相遇并相消, 体系

因此从 Weyl 半金属演化成 Mott 绝缘体. 另外当  $U$  减少到 1 eV 时, 两个相反手征的 Weyl 点在  $X$  点相遇, 并且相消. 如果体系依然变为绝缘体, 这时就进入了 Axion 绝缘体相, 如图 5 所示. 可惜的是, 在 LSDA+SO+ $U$  ( $U < 1$  eV) 的计算下, 有其他能带通过费密面体系表现出金属态. 对于 Ir-5d 电子, 真实的电子关联  $U$  的值应该在 1–2 eV 之间. 所以  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  体系应该处于拓扑半金属相, 而不是 Mott 绝缘体相. 如前文所述, 如果对体系加上外场, 这两个相都会变成普通金属.

### 2.3 表面态——费米弧

下面我们来讨论 Weyl 半金属  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的表面态. Weyl 点在动量空间里的行为相当于磁单极子, 它的“磁荷”由手征决定, 它们是 Berry 曲率的源点<sup>[58]</sup>. 在动量空间中, “矢势”Berry 连接定义为  $\mathbf{A}(k) = \sum_{n=1}^N i \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle$ , 其中  $N$  是占据的能带数. 这里 Berry 曲率是  $F = \nabla_k \times \mathbf{A}$ .

现在我们来证明 Weyl 半金属具有新奇的表面态. 在布里渊区取一个圆柱面包含 Weyl 点, 如图 3(a) 所示. 在此圆柱面上, 取  $\mathbf{k} = (k_\lambda, k_z)$ , 其中  $k_\lambda = (k_x(\lambda), k_y(\lambda))$ , 而  $\lambda$  沿着顺时针从  $0$ – $2\pi$  变化. 在这个圆柱面上, 哈密顿量可以写成  $H(\lambda, k_z) = H(k_\lambda, k_z)$ , 这个哈密顿量可以看成二维绝缘系统的哈密顿量. 在这个圆柱面上  $\lambda$  和  $k_z$  都具有周期性, 所以这个圆柱面可以看成闭合曲面. 这个二维体系的陈数是 Berry 曲率的积分

$$C = \frac{1}{2\pi} \int F dk_z d\lambda.$$

根据 Stokes 定理, 这个陈数就是闭合曲面包含的 Weyl 点的“磁”荷的总和. 如果圆柱面包含一个 Weyl 点, 这个二维子体系的陈数为 1, 即为量子霍尔绝缘体. 如果这个系统在  $z = 0$  有开边界, 量子霍尔效应要求在这个子体系中有一个手性的金属边缘态, 如图 3(b) 所示. 如果圆柱面在动量空间中变化, 包含零个 Weyl 点或者两个手性相反的 Weyl 点, 这个圆柱面形成的二维体系的陈数为零, 这时上述受拓扑保护的金属边缘态就会消失. 这样就证明了表面态在费米能级形成一个费米弧, 这个费米弧与常见的费米面不一样, 是一条不闭合的线段, 如图 3(c) 所示. 这个开放的线段连接着两个手性相反的 Weyl 点在这个表面的投影.

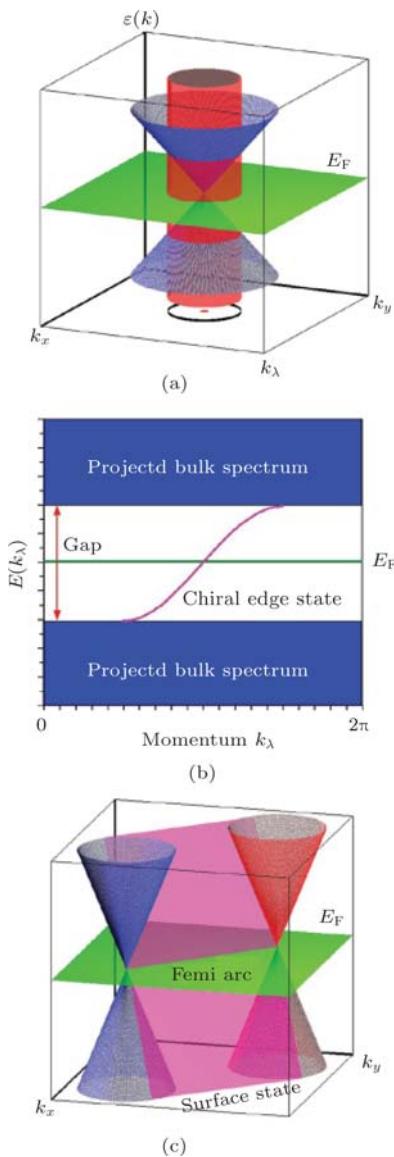


图3 Weyl半金属的表面态 (a) 圆锥是体系的 Weyl 点, 圆柱是布里渊区里面的一个闭合曲面; (b) 把圆柱面展开成有开边界的二维子系统  $H(\lambda, k_z)$ , 由于体系具有非零的陈数, 在体带中间有一条具有手征的表面态; (c) 图中显示表面态和费米弧, 费米弧从一个 Weyl 点出发, 终于另一个手征相反的 Weyl 点 (引自参考文献 [15])

Fig. 3. Illustration of surface states arising from bulk Weyl points: (a) the bulk states as a function of  $(k_x, k_y)$  (and arbitrary  $k_z$ ) fill the inside of a cone, a cylinder whose base defines a one-dimensional circular Brillouin zone is also drawn; (b) the cylinder unrolled onto a plane gives the spectrum of the two-dimensional subsystem  $H(\lambda, k_z)$  with a boundary, on top of the bulk spectrum, a chiral state appears due to the nonzero Chern number; (c) meaning of the surface states back in the three-dimensional system, the chiral state appears as a surface connecting the original Dirac cone to a second one, and the intersection between this plane and the Fermi level gives a Fermi arc connecting the Weyl points (from Ref. [15]).

对于  $U = 1.5$  eV,  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  中的 Weyl 点落在动量  $(0.52, 0.52, 0.30)2\pi/a$  和它的对称点。这些点可以构成一个立方体, 立方体的每个边上都有一对手性相反的 Weyl 点。比如  $(0.52, 0.52, 0.30)2\pi/a$  和  $(0.52, 0.52, -0.30)2\pi/a$ 。所以在  $U = 1.5$  eV 时, 这个立方体的边长为  $0.52(4\pi/a)$ 。可以看到在  $(111)$  面和  $(110)$  面上有拓扑保护的费米弧, 这些费米弧连接投影在这个面上的具有不同手征的 Weyl 点, 如图 4 所示。如果考虑垂直于  $(001)$  方向的面, 手性相反的两个 Weyl 点会投影到同一个点, 所以在这个面上没有拓扑保护的费米弧。

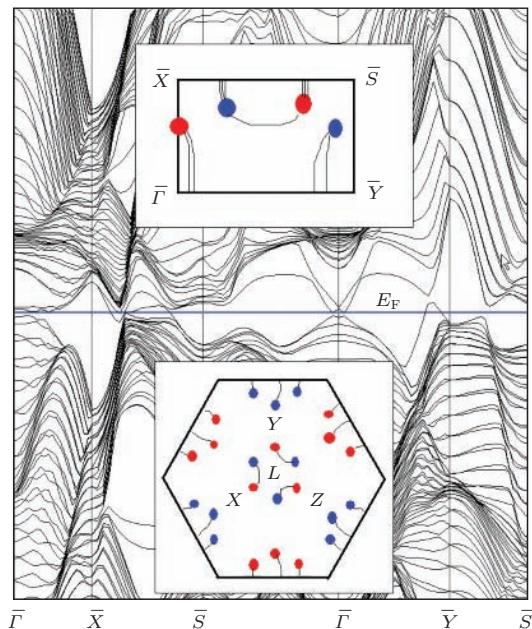


图4 紧束缚模型计算得到  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的  $(110)$  面的表面态以及费米弧, 所用过的紧束缚模型可以模拟出 LSDA+ $U$ +SO 计算得到的体能带, 图中表面态是基于 128 个原子的原子层计算得到的上下两个面的表面态, 上面的插图为  $(110)$  表面连接手征相反的体 Weyl 点的投影的费米弧, 下面的插图为  $(111)$  表面上连接手征相反的体 Weyl 点的投影的费米弧, 红点和蓝点代表手性不同的 Weyl 点在这些面上的投影点 (引自参考文献 [15])

Fig. 4. Surface states. The calculated surface energy bands correspond to the  $(110)$  surface of the pyrochlore iridate  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ . A tight-binding approximation has been used to simulate the bulk band structure with three-dimensional Weyl points as found by our LSDA +  $U$  + SO calculation. The plot corresponds to diagonalizing 128 atoms slab with two surfaces. The upper inset shows a sketch of the deduced Fermi arcs connecting projected bulk Weyl points of opposite chirality. The inset below sketches the theoretically expected surface states on the  $(111)$  surface at the Fermi energy (surface band structure not shown for this case) (from Ref. [15]).

为了检验上面的理论, 我们构造了一个紧束缚模型来分析  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  的表面态。这个紧束缚模型只考虑  $\text{Ir}-t_{2g}$  轨道。铱原子形成共点的四面体网格(如图1所示), 所以最近邻的铱原子形成 $\sigma$ 和 $\pi$ 键, 它们的跃迁系数分别为 $t$ 和 $t'$ 。如果模型需要模拟 Weyl 点, 则必须考虑次近邻的跃迁( $t''$ )。令  $t = 0.2$ ,  $t' = 0.5t$ ,  $t'' = -0.2t$ , 另外自旋轨道耦合强度为  $2.5t$ 。为了模拟 AIAO 磁构型, 对于不同的铱原子取指向/指离正四面体中心为量子化轴, 并且加入了强度为  $0.1t$  的 Zeeman 裂裂。这些参数可以描述 Weyl 半金属。为了计算表面态, 构建一个沿着(110)面含有 128 个原子的晶层。这个晶层的表面态如图 4 所示。图中显示了晶层上表面和下表面的费米弧, 所以费米弧的数量是单个表面的两倍, 图中下方插图是(111)面的费米弧。而(001)面没有特别的表面态。

在 AIAO 的磁构型下根据能带计算和有效模型分析,  $U$  从小到大变化, 体系经历金属( $U$  很小)—Weyl 半金属( $U \sim 1.5$  eV)—Mott ( $U > 2$  eV) 绝缘体等不同的相。如果按照  $U$  的变化把不同的相对应出来就可以得到烧绿石结构的铱氧化物的相图, 如图 5, 横轴是电子关联  $U$  的强度, 纵轴是施加的外磁场。当外磁场大于临界值时, 体系变为普通金属。对体系加压或者进行元素替换都会改变电子屏蔽以及能带宽度, 从而改变其电子关联强度。所以我们期望未来的实验可以观测到前文提到的不同的相。

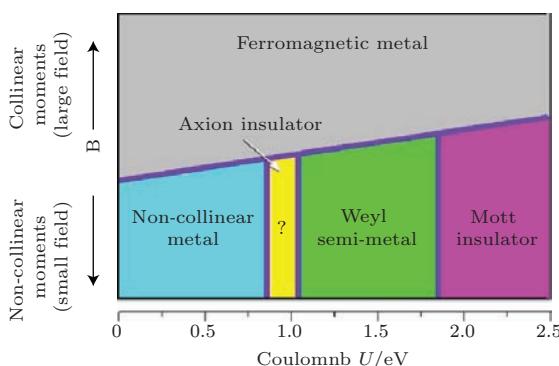


图 5 烧绿石结构铱氧化物( $A_2\text{Y}_2\text{O}_7$ )的相图: 横轴为电子关联, 纵轴为外磁场(引自参考文献[15])

Fig. 5. Sketch of the predicted phase diagram for pyrochlore iridates. The horizontal axis corresponds to the increasing interaction among Ir 5d electrons while the vertical axis corresponds to external magnetic field, which can trigger a transition out of the noncollinear “all-in/all-out” ground state, which has several electronic phases (from Ref. [15]).

### 3 Axion 绝缘体和尖晶石铱氧化物

在三维固体中, 电子轨道的运动会产生电磁耦合  $\theta$ , 这个  $\theta$  就是 Axion 电动力学拉格朗日量  $(L_\theta = \frac{\theta e^2}{2\pi\hbar} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B})$  中的  $\theta$ <sup>[59–65]</sup>。由这个拉氏量可以看出电场会导致磁化, 而磁场也会导致电极化。线性的电极化张量  $\alpha_{ij}$  定义为:

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mathbf{M}_j}{\partial \mathbf{E}_i} \right|_{B=0} = \left. \frac{\partial \mathbf{P}_j}{\partial \mathbf{B}_i} \right|_{E=0},$$

其中  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{B}$  分别为电场和磁场, 而  $\mathbf{P}$  和  $\mathbf{M}$  分别为电极化矢量和磁化矢量。  $\alpha_{ij}$  也可以写为:  $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \frac{\theta e^2}{2\pi\hbar} \delta_{ij}$ 。所以这个无量纲的 Axion 场  $\theta$  对于磁电耦合是一个非常重要的参数。拉氏量  $L_\theta$  中  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$  在时间反演下是奇函数, 而当  $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$ , 拉氏量保持不变<sup>[60,62]</sup>。所以具有时间反演不变的绝缘体可以根据  $\theta$  ( $\theta = 0, \pi$ ) 分为两类, 一类是拓扑绝缘体( $\theta = \pi$ ), 另一类是普通绝缘体( $\theta = 0$ )<sup>[60,62]</sup>。而拉氏量  $L_\theta$  在非正当转动下是奇的, 比如镜面对称和中心反演对称。所以  $\theta = \pi$  的绝缘体不仅可以是时间反演不变的体系, 也可以是没有时间反演但是具有中心反演或者镜面对称的体系。当时间反演对称或者空间对称性被打破,  $\theta$  不再是量子化的<sup>[63–65]</sup>。对于常规的一些材料  $\theta$  都比较小, 比如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ , 它们的  $\theta$  分别为  $10^{-3}, 10^{-4}$ <sup>[63–65]</sup>。所以寻找具有非常大的  $\theta$  的材料是一个挑战性课题<sup>[66]</sup>。

理想的磁性拓扑绝缘体结合了能带拓扑和内在的磁序, 从而会有比较大的表面能隙。许多已知或者预言的拓扑绝缘体都是 p 电子体系, 它们的电子关联都很小, 而且都是非磁的。3d 和 4d 过渡族金属元素有很大的电子关联, 但是它们的自旋轨道耦合比较小。而包含 4f 和 5f 元素的体系具有很大的电子关联和强自旋轨道耦合, 但是它们的能带都很窄, 所以这些性质也使得它们很难实现拓扑绝缘体<sup>[67]</sup>。

前文已经讨论过, 5d 体系具有强自旋轨道耦合和不可忽略的电子关联。所以 5d 过渡金属氧化物是寻找 Axion 绝缘体的理想材料。如图 5 所示, 在弱关联区域( $U \sim 1$  eV),  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  中 Weyl 点在布里渊区的 X 点相遇并且相消。但是这时有其他的能带穿过费米面, 所以  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  是金属而不是 Axion 绝缘体。和烧绿石结构的  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  一样, 尖晶石结

构的化合物  $AB_2O_4$ ,  $B$  位过渡金属离子也具有共顶点的四面体网络结构. 相比于烧绿石结构的 5d 化合物, 尖晶石结构的 5d 化合物更容易被压力, 外场和掺杂调控. 因此我们研究了  $AOs_2O_4$  ( $A$  是碱土金属: Mg, Ca, Sr, Ba).

表 3 理论计算得到的  $AOs_2O_4$  的结构信息, 作为对比也把  $Y_2I_2O_7$  的结构列出, 其中 Os—Os 和 Os—O 键长是指最近邻的 Os—Os 和 Os—O 的键长 (引自参考文献 [17])  
Table 3. Theoretically determined lattice parameters of spinel osmates. Angle denotes the Os—O—Os bond angle; Os—O and Os—Os denote the nearest neighbor Os—O bond length and Os—Os bond length, respectively (from Ref. [17]).

	Os—O—Os 键角 / $^{\circ}$	Os—Os 键长/ $\text{\AA}$	Os—O 键长/ $\text{\AA}$
$CaOs_2O_4$	98.5	3.07	2.04
$SrOs_2O_4$	94.6	3.12	2.05
$BaOs_2O_4$	103.1	3.28	2.11
$Y_2Ir_2O_7$	129.7	3.60	1.99

尖晶石结构  $AOs_2O_4$  的空间群是  $Fd\bar{3}m$ . 因为没有实验晶格参数的结果, 所以我们通过计算来探索稳定的结构. 计算结果表明小的电子关联对晶格参数影响很小, 表 3 中列出了 LDA+SO 的结果. 我

们也通过其他几种方法来验证结构的稳定性: 包括搜索不同的能量曲面、化学反应稳定性以及其他可能的晶体结构和声子谱. 所有的结果都表明尖晶石结构的  $AOs_2O_4$  是稳定的. 作为对比, 我们也把  $Y_2Ir_2O_7$  的晶格常数列在了表 3 中, 可以看到  $A$  位原子对 Os—O 键长和键角有较大的影响, 这个特性使得我们可以调控  $AOs_2O_4$  的电子结构并且可以设计特别的拓扑相.

我们首先计算  $MgOs_2O_4$  的电子结构, 发现它始终呈现出金属态. 接下来的工作主要讨论  $CaOs_2O_4$ . 尽管  $CaOs_2O_4$  电子关联  $U$  的值还不确定, 但是可以肯定的是三维系统中的屏蔽会比像  $Sr_2IrO_4$  [12] 这样的二维系统中的屏蔽大. 另一方面 Os—Os 的键长比  $Y_2Ir_2O_7$  中的 Ir—Ir 的键长短, 所以在  $CaOs_2O_4$  中的电子关联  $U$  比  $Y_2Ir_2O_7$  中的小. 总结来说,  $CaOs_2O_4$  的电子关联  $U$  在 0.5—1.5 eV 之间. 和烧绿石结构的  $Y_2Ir_2O_7$  一样, 尖晶石结构的  $CaOs_2O_4$  中 Os 也是高度几何阻挫的. 但是经过仔细的理论计算, 我们发现与  $Y_2Ir_2O_7$  不同的是沿着 (010) 方向的铁磁态是  $CaOs_2O_4$  的基态, 而且基态和激发态的能量差很大.

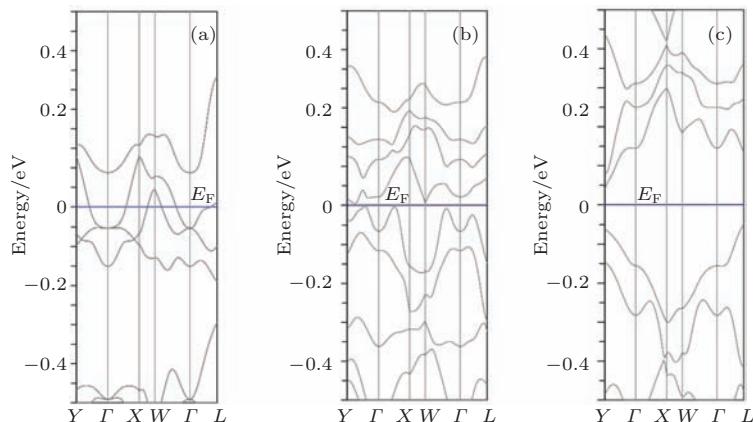


图 6 沿着高对称线的  $CaOs_2O_4$  的能带结构 (a) LDA+SO; (b) LSDA+SO+ $U$ ,  $U = 0.5$  eV; (c) LSDA+SO+ $U$ ,  $U = 1.5$  eV (引自参考文献 [17])

Fig. 6. Electronic band structure of  $CaOs_2O_4$  shown along high symmetry direction: (a) LDA+SO; (b) LSDA+SO+ $U$ , with  $U = 0.5$  eV; (c) LSDA+SO+ $U$ , with  $U = 1.5$  eV (from Ref. [17]).

$CaOs_2O_4$  的能带如图 6 所示, 在 LSDA+SO+ $U$  ( $U = 0$  eV) 时体系为金属, 电子关联  $U$  可以打开能隙. 为了找到准确的能隙大小, 我们在布里渊区打了  $100 \times 100 \times 100$  的网格点. 对于这样一个非常密的网格点, 我们采用两种不同的电子关联值:  $U = 0.5$  eV 和  $U = 1.5$  eV, 它们对应的能隙

分别是 0.01 eV 和 0.08 eV.

Fu 和 Kane<sup>[68]</sup> 提出一个判据来判断具有中心反演对称的非磁体系是否拓扑绝缘体. 人们发现对于具有中心反演对称的磁性绝缘体, 还是可以用宇称对其进行分类, 并且计算其磁电耦合系数<sup>[69,70]</sup>:  $\theta = \pi M(\text{mod}2)$ , 这里  $M = (\sum_k N_i)/2$ , 而  $N_i$  是

在时间反演不变点  $i$  具有奇宇称的能带占据数。尖晶石中的 Os 原子的局部环境是氧八面体，Os 的 5d 轨道受到很强的晶场劈裂，因此  $e_g$  轨道比费米能级高 2 eV。费米面附近的能带主要是由 Os 的  $t_{2g}$  轨道组成。一个元胞里面有 4 个 Os 原子，所以一共有 24 条  $t_{2g}$  轨道。如果这 24 条  $t_{2g}$  带都被电子填满，则整个体系不可能具有特别的拓扑性质。而 Os 在尖晶石结构的  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  中是 +3 价，所以如果体系是绝缘体，则有 20 条带被填充而 4 条带是未占据的。所以我们研究 4 条空带的宇称来分析其拓扑性质。

对于尖晶石结构的  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$ ，八个时间不变点是  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  和四个  $L$  点。在  $\Gamma$  点，所有的  $t_{2g}$  能带都是偶宇称。而在  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  点，四条占据能带中两条是奇宇称，另外两条是偶宇称。所以无论  $U$  的值如何， $\Gamma$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  点的能带的奇宇称的和是 6。而另一方面，库仑相互作用对  $L$  点的宇称有很大的影响，结果如表 4 所列。奇宇称的和对于  $U = 0.5$ , 1.5 eV 分别为 4 和 6。所以对于  $U = 1.5$  eV 来说我们得到  $\theta = 0$ ，体系是普通绝缘体，而  $U = 0.5$  eV 时， $\theta = \pi$ ，体系处于 Axion 绝缘体态，这个绝缘体相具有特别的磁电响应。

表 4 LSDA+SO+ $U$  计算得到的  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  的 4 个空的  $t_{2g}$  带在时间反演不变点的宇称，其中  $L_x$  为  $(-0.5, 0.5, 0.5)2\pi/a$ ;  $L_y$  为  $(0.5, -0.5, 0.5)2\pi/a$ ;  $L_z$  为  $(0.5, 0.5, -0.5)2\pi/a$ ;  $L$  为  $(0.5, 0.5, 0.5)2\pi/a$  (引自参考文献 [17])

Table 4. Calculated parities of states at TRIM for  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$ . Only 4 empty  $t_{2g}$  bands are shown in order of increasing energy.  $L_x$  denotes  $2\pi/a(-0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $L_y$  denotes  $2\pi/a(0.5, -0.5, 0.5)$ ,  $L_z$  denotes  $2\pi/a(0.5, 0.5, -0.5)$ , and  $L$  denotes  $2\pi/a(0.5, 0.5, 0.5)$  (from Ref. [17]).

	$L_x$	$L_y$	$L_z$	$L$
$U = 0.5$ eV	++++	++++	++++	----
$U = 1.5$ eV	-+++	-+++	-+++	+-+-

拓扑绝缘体和普通绝缘体之间的过渡态是半金属态 [15,16]。为了寻找半金属和 Axion 绝缘体的相边界以及半金属和 Mott 绝缘体的相边界，我们改变  $U$  的值做了一系列计算。在  $U$  处于 1—1.3 eV 之间时， $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  是三维 Weyl 半金属。它的 Weyl 点处在  $k = (0.02, x, 0.02)2\pi/a$  以及它的对称点。这里的  $x$  随着  $U$  的值改变而改变。减小或者增大  $U$  的值，Weyl 点会相互移动最终相遇而相消，进

而打开一个能隙变成 Axion 绝缘体和 Mott 绝缘体。 $\text{SrOs}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  一样具有相同的性质。和  $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  一样， $\text{SrOs}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  随着电子关联强度的变化也呈现出丰富的相图（如图 7 所示）。

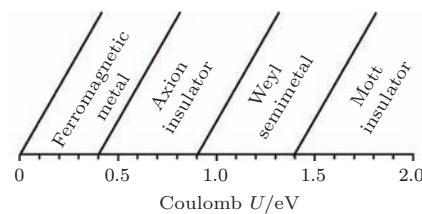


图 7 尖晶石锇氧化物 ( $\text{AOs}_2\text{O}_4$ ,  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) 的相图  
(引自参考文献 [17])

Fig. 7. Sketch of the predicted phase diagram for spinel osmates ( $\text{AOs}_2\text{O}_4$ ,  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) (from Ref. [17]).

最后我们研究了具有最大键角和键长的  $\text{BaOs}_2\text{O}_4$ ，上述变化非常明显地影响了它的能带结构。与  $\text{CaOs}_2\text{O}_4$  和  $\text{SrOs}_2\text{O}_4$  不一样的是，LDA+SO 计算发现在  $\Gamma$  点 8 条  $J_{\text{eff}} = 1/2$  带具有简并顺序 4-2-2，而不是 2-4-2。这个结果与 Pesin 和 Balents [45] 的结果一样。对于  $\text{BaOs}_2\text{O}_4$ ，费米面有其他的能带穿过，并且费米面不会随着小的晶格常数的改变而消失。考虑电子关联  $U$  之后， $\text{BaOs}_2\text{O}_4$  也表现出磁性，但是在合理的  $U$  的范围内，在  $\text{BaOs}_2\text{O}_4$  中没有发现 Axion 绝缘体相和 Weyl 半金属相。

## 4 Slater 绝缘体 $\text{NaOsO}_3$

前文介绍了 5d 过渡金属氧化物的新奇的而特别的拓扑量子相 [15—17]。而在 5d 过渡金属氧化物中，特别的金属绝缘体转变也引起了人们的关注。早在 1951 年，Slater 提出反铁磁序也会使得体系发生金属绝缘体相变 [43]。随着温度的降低，体系产生了反铁磁序，导致原来的晶胞被扩大成两倍，所以布里渊区缩小为原来的一半。在布里渊区边界，能带发生劈裂，如图 8 所示。我们把这种由于磁序导致的金属绝缘体转变称为 Slater 绝缘体转变，很多一维、二维等低维体系的金属绝缘体转变可以用这个理论解释。但是三维的 Slater 绝缘体却非常罕见，这是因为三维材料的费米面往往很复杂，单单通过磁序的改变，很难把费米面都消除，产生绝缘体。在 AIAO 磁结构被发现并确定以后，第一个三维的 Slater 绝缘体  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  最终得到确认 [38,44,71]。

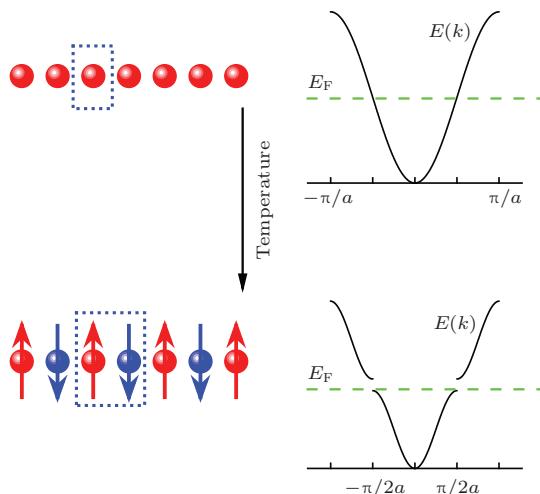


图8 Slater 绝缘体示意图 随着温度的降低, 系统出现反铁磁序, 布里渊区缩小一倍; 能带在布里渊区边界发生劈裂, 打开能隙, 实现金属绝缘体转变

Fig. 8. Sketch of the Slater metal-insulator transition. As the temperature decreasing, antiferromagnetic order appears and doubles the unit cell. Band structure is split at the edge of Brillouin zone. Metal-insulator transition is occurred.

2009年, Shi等<sup>[72]</sup>利用高压技术合成了NaOsO<sub>3</sub>, 并且测定了它的结构以及其他物理性质。根据X-射线衍射测量结果, NaOsO<sub>3</sub>的结构是正交的钙钛矿结构。Os原子周围有六个O原子, 形成Os-O八面体, Os感受到八面体晶体场。NaOsO<sub>3</sub>的电阻曲线在高温表现出金属行为, 但是在410 K时, 发生了金属绝缘体转变, 而结构没有发生相变。另外, 在实验精度内, 电阻的降温曲线和升温曲线几乎重叠在一起, 说明此处相变是一个二级相变。热容的测量结果也表明它的相变是一个二级连续相变。在410 K时, 磁化率的行为表明在这个温度以下体系具有长程的反铁磁序。磁转变温度和金属-绝缘体转变温度是一致的。基于能带

理论Shi等也计算了它的电子结构, 理论和实验结果都表明, 反铁磁序是体系的金属绝缘体转变的根源。因此深入系统地研究这个材料, 确定其基态磁结构具有重要的意义。

在密度泛函框架下, 我们利用全势线性化缀加平面波方法的程序包WIEN2K<sup>[73]</sup>, 基于实验测得的晶体结构常数, 优化原子的内坐标。结果如表5所列。从表中可以看出数值计算的结果和实验测量值非常符合。

为了考察该体系的基本能带信息, 我们首先基于LDA近似计算了NaOsO<sub>3</sub>的电子结构。如前文所述, Os原子处于O八面体中, 受到很大的晶场劈裂。Os的5d轨道劈裂为e<sub>g</sub>和t<sub>2g</sub>轨道, 费米面上分布的主要是Os-t<sub>2g</sub>轨道。LDA近似下计算得到金属解(能带如图9(a)所示), 这与实验结果不符<sup>[72]</sup>。如前文所述, 对于5d元素, 自旋轨道耦合效应比较大, 而且强自轨耦合给5d体系带来了许多新奇的物理性质。比如Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>的Mott转变<sup>[8,9]</sup>, A<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>是Weyl半金属<sup>[15,16]</sup>, AO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是Axion绝缘体<sup>[17]</sup>。所以随后我们在计算电子结构中加上自旋轨道耦合作用。图9是用LDA和LDA+SO计算得到的NaOsO<sub>3</sub>的能带结构。从图中可以看出, LDA+SO计算的能带与单纯的LDA的结果相比变化非常小, 说明这个体系中的自旋轨道耦合相互作用并不大。这是由于NaOsO<sub>3</sub>中Os是+5价, 即5d<sup>3</sup>排布; t<sub>2g</sub>是半填充的, 表现为轨道单态, 此时自旋轨道耦合作用的一级效应为零, 需要通过二阶微扰才能影响能带。所以与Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, A<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, AO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等5d<sup>5</sup>体系不同, 自旋轨道耦合对NaOsO<sub>3</sub>的物理性质影响甚微。

表5 理论优化得到的原子内坐标和实验值的对比 (引自参考文献[18])  
Table 5. Numerical and experimental internal coordinates of NaOsO<sub>3</sub> (from Ref. [18]).

原子	理论计算 <sup>[18]</sup>			实验测量 <sup>[72]</sup>		
	x	y	z	x	y	z
Na	0.0392	0.25	0.9910	0.0328	0.25	-0.0065
O1	0.4919	0.25	0.0885	0.4834	0.25	0.0808
O2	0.2940	0.0428	0.7046	0.2881	0.0394	0.7112

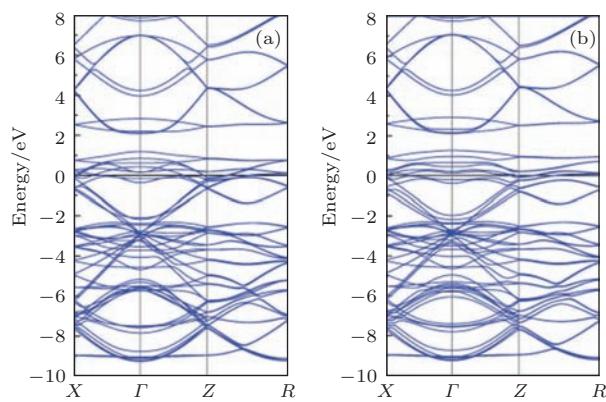


图9 LDA 和 LDA+SO 计算的  $\text{NaOsO}_3$  的能带 (a) LDA 计算得到的能带; (b) LDA+SO 计算得到的能带 (引自参考文献 [18])

Fig. 9. Band structure of  $\text{NaOsO}_3$ , shown along the high-symmetry directions: (a) LDA; (b) LDA + SO (from Ref. [18]).

然后, 我们基于 LSDA+SO 研究了磁对该体系电子结构的影响. 先选取铁磁构型作为初态, 最后计算总是收敛到非磁态, 说明在 LSDA+SO 的框架下铁磁态是不稳的.  $\text{NaOsO}_3$  是一个三维体系, 电子屏蔽会比二维体系大. 所以我们可以预期在  $\text{NaOsO}_3$  中电子关联  $U$  比准二维体系  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  [12] 小. 所以对于  $\text{NaOsO}_3$ , 我们将电子关联  $U$  取为 0.5—2 eV. 随后采用 LSDA+SO+ $U$  计算铁磁结构, 依然没有出现预期的绝缘体. 甚至一直把  $U$  提高到 6 eV 这样一个不合理的数值,  $\text{NaOsO}_3$  的铁磁态也没有出现能隙. 这个结果清晰地表明  $\text{NaOsO}_3$  不是 Mott 绝缘体.

自旋轨道耦合作用和电子关联相互作用都不是  $\text{NaOsO}_3$  金属绝缘体转变的微观原因. 而另一方面, 实验上发现  $\text{NaOsO}_3$  的磁转变温度和金属绝缘体转变温度是一样的 [72], 说明磁转变起到了至关重要的作用. 下面研究磁结构对系统的金属绝缘体转变的影响. 除了铁磁结构, 我们还设置了另外四种磁构型: A 型反铁磁, 在 (001) 面上的 Os 原子的磁矩平行排列, 相邻 (001) 面的 Os 原子的磁矩反平行排列; C 型反铁磁, (001) 链上的 Os 原子的磁矩平行排列, 相邻 (001) 链上的 Os 原子的磁矩反平行排列; G 型反铁磁, 最近邻的 Os 原子磁矩反平行排列; D 型反铁磁, 相邻 (001) 面的 Os 原子的磁矩如果在 (010) 或在 (100) 方向上平行排列, 其他方向反平行排列.

计算结果表明, 磁结构对电子结构影响很大.

当电子关联  $U < 1$  eV 时, 所有考虑在内的磁结构在 LSDA+SO+ $U$  下都是金属. 当  $U$  在合理的范围内 ( $U = 1$ —2 eV), 有且只有 G 型反铁磁构型是绝缘体, 如图 10 所示. 计算表明当  $U$  在这个范围内, G 型反铁磁的总能也是最低的, 说明 G 型反铁磁是  $\text{NaOsO}_3$  的基态磁构型.

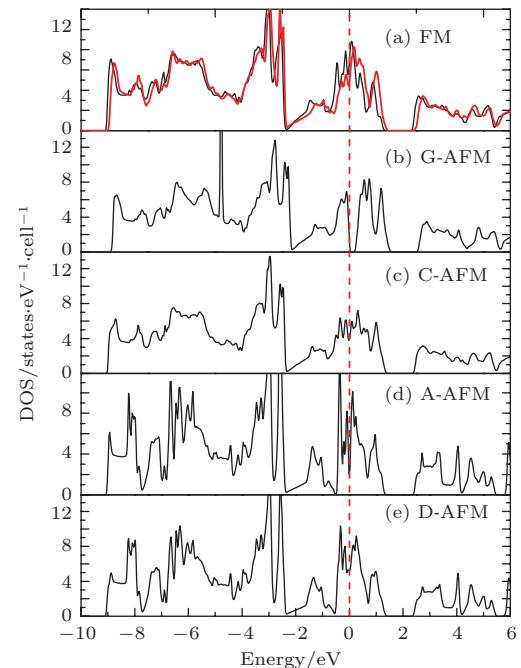


图10 LSDA+SO+ $U$  ( $U = 2$  eV) 计算得到的五种磁构型的总态密度 (a) 铁磁构型的总态密度, 黑色代表自旋向上, 红色代表自旋向下; (b) G 型反铁磁构型的总态密度; (c) C 型反铁磁构型的总态密度; (d) A 型反铁磁构型的总态密度; (e) D 型反铁磁构型的总态密度 (引自参考文献 [18])

Fig. 10. Electronic density of states (DOS) from LDA + SO +  $U$  ( $U = 2.0$  eV) calculation, Fermi energy  $E_F$  is set to zero: (a) FM configuration; (b) G-AFM; (c) C-AFM; (d) A-AFM; (e) D-AFM. The black (red) line is for up- (down-) spin. For AFM configurations, spin-up is the same as spin-down; thus only one spin channel is plotted (from Ref. [18]).

计算发现磁矩主要来自 Os 原子. 由于 Os-5d 和 O-2 p 之间的杂化作用, 使得 O 也带有一定的磁矩. 但是 O 上的磁矩很小, 可以忽略不计. 前面讨论了自旋轨道耦合作用对于 5d 系统来说很重要.  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4/\text{BaIrO}_3$  等材料的轨道磁矩往往是自旋磁矩的两倍 [8—10, 15, 16], 显示了很强的自旋轨道耦合相互作用. 但是  $\text{NaOsO}_3$  的轨道磁矩却很小. 这也从另一个方面说明了自旋轨道耦合相互作用在  $\text{NaOsO}_3$  这个体系中很小. 结果如表 6 所列.

表6 用 LSDA+SO+U ( $U = 2$  eV) 计算得到的每种磁构型的总能和 Os 原子上的自旋磁矩  $\langle S \rangle$  和轨道磁矩  $\langle O \rangle$ , 其中 G 型反铁磁的总能设置为零点 (引自参考文献 [18])

Table 6. Spin  $\langle S \rangle$  and orbital  $\langle O \rangle$  moment (in  $\mu_B$ ), as well as the total energy  $E_{\text{tot}}$  per unit cell (in eV), for several magnetic configurations, as calculated using LDA + U + SO method with  $U = 2.0$  eV.  $E_{\text{tot}}$  is defined relative to the G-AFM configuration (from Ref. [18]).

磁构型	G型反铁磁	铁磁	C型反铁磁	A型反铁磁	D型反铁磁
总能/eV	0	0.243	0.186	0.282	0.205
自旋磁矩/ $\mu_B$	0.94	0.22	0.54	0.29	0.20
轨道磁矩/ $\mu_B$	-0.11	-0.01	-0.04	-0.03	-0.03

从表6中可以看到, 磁矩的大小随着磁构型的变化很大, 这说明Os上的磁矩是巡游磁矩, 即NaOsO<sub>3</sub>中电子具有很大的巡游性. 我们计算得到的磁矩是0.83  $\mu_B$ , 远小于5d<sup>3</sup>构型  $S = 3/2$  的磁矩, 实验由居里-外斯定律拟合出有效磁矩是2.74  $\mu_B$ . 对于巡游磁性体系, 其顺磁磁化率-温度曲线有时可以用居里-外斯或校正的居里-外斯定理来拟合, 但是这时给出的外斯温度和有效磁矩往往不具有多少物理意义<sup>[74]</sup>. 考虑到G型反铁磁是惟一的绝缘体的解, 所以很容易理解在同一个温度既发生磁性转变又发生金属-绝缘体转变. 这些结果进一步确认了NaOsO<sub>3</sub>是Slater绝缘体<sup>[18]</sup>.

我们的理论结果随后被实验证实. 美国橡树岭国家实验室的Calder等<sup>[75]</sup>的中子散射结果证实了NaOsO<sub>3</sub>的磁基态是G型反铁磁, 而且他们发现, 自旋轨道耦合在这个体系中不重要, Os上的磁矩为1.01  $\mu_B$ . 这些结果都与我们的计算结果一致<sup>[18]</sup>, 进一步确定了NaOsO<sub>3</sub>是一个三维的Slater绝缘体.

我们计算得到不同磁构型下, G型磁构型的NaOsO<sub>3</sub>是惟一的绝缘体, 计算结果证明了NaOsO<sub>3</sub>是一个新型的三维Slater绝缘体. 我们的理论结果随后被实验证实. 相比于第一个三维Slater绝缘体Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaOsO<sub>3</sub>具有更简单的晶体结构和基态磁结构. NaOsO<sub>3</sub>提供了一个非常好的平台, 可进一步研究三维Slater绝缘体的性质.

## 5 铁电金属与LiOsO<sub>3</sub>

由前文讨论得知5d过渡金属氧化物含有丰富的物理性质<sup>[15–18]</sup>. 2013年, LiOsO<sub>3</sub>被成功制备并且第一次确认了金属性与铁电性的共存<sup>[76]</sup>. LiOsO<sub>3</sub>在  $T_s = 140$  K时发生一个结构相变, 通

过中子散射以及X-射线衍射实验可以看出这一结构相变主要与Li离子的位移有关. 此后, 很多理论计算小组对LiOsO<sub>3</sub>进行了研究<sup>[77–79]</sup>. 然而, LiOsO<sub>3</sub>中铁电金属性存在的微观机理仍未为人所知: 1) LiOsO<sub>3</sub>的结构相变是位移性的还是有序无序相变? 2) 金属中自由电子的屏蔽效应如此强, 又是什么使得LiOsO<sub>3</sub>中的电偶极子在较高温度(140 K)下能偶有序排列? 利用基于赝势和平面波基组的软件包VASP<sup>[80,81]</sup>, 我们探究了LiOsO<sub>3</sub>的金属铁电的微观机理.

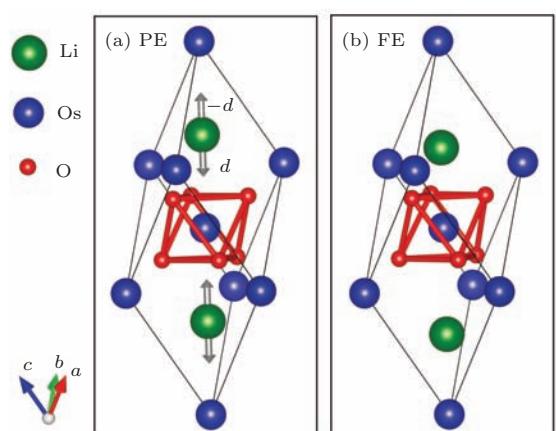


图11 LiOsO<sub>3</sub>的结构示意图 (a) 高温相  $R\bar{3}c$ ; (b) 低温相  $R3c$ ; 其中绿色, 蓝色和红色球代表分别是Li, Os和O离子; 灰色箭头代表的是Li离子沿着极化方向的位移(引自参考文献 [19])

Fig. 11. Primitive unit cell of (a) PE and (b) FE phases of LiOsO<sub>3</sub>. The green, blue, and red balls are the Li, Os, and O ions, respectively.  $d$  and  $-d$  correspond to the displacements of Li ions along the polar axis (from Ref. [19]).

LiOsO<sub>3</sub>的高温相结构的空间群是  $R\bar{3}c$ (下文称之为顺电相), 如图11(a)所示. LiOsO<sub>3</sub>在  $T_s = 140$  K时发生一个结构相变, 空间结构群转变到  $R3c$ (下文称之为铁电相), 这一结构相变主要是由于Li离子从平衡位置沿着极化轴位移

$d \sim 0.46 \text{ \AA}$ (图 11(a) 中灰色箭头)造成, 同时伴随着O离子的一点位移. 基于实验给出的晶格参数( $a = 5.06 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.20 \text{ \AA}$ )<sup>[76]</sup>, 我们优化了铁电相

的原子内坐标. 计算表明自旋轨道耦合以及电子关联对其结构影响不大, 表 7 给出了优化的内坐标, 可见理论和实验值符合得很好.

表 7 理论<sup>[19]</sup>计算得到的原子内坐标和实验测量值<sup>[76]</sup>比较(引自参考文献<sup>[19]</sup>)

Table 7. Atomic positions (in primitive rhombohedral coordinates) in PE and FE phases. The experimental results are from Ref. [76] (from Ref. [19]).

原子	Li			Os			O		
	内坐标	x	y	z	x	y	z	x	y
顺电相	0.25	0.25	0.25	0	0	0	0.8798	-0.3798	0.25
铁电相(理论)	0.2149	0.2149	0.2149	0	0	0	0.8855	-0.3842	0.2557
铁电相(实验)	0.2147	0.2147	0.2147	0	0	0	0.8785	-0.3837	0.2627

首先在广义梯度近似(GGA)下, 我们计算了  $\text{LiOsO}_3$  顺电相以及铁电相的电子结构. 如图 12 所示, 顺电相和铁电相的  $\text{LiOsO}_3$  都表现出金属行为,  $-9\text{--}2.4 \text{ eV}$  能量区间范围的态密度主要来源于 O-2p 轨道的贡献, 此外 Os-5d 轨道也有一小部分的贡献. Li 具有很强的离子性, 它的电子态主要分布在费米面以上. 结构上, Os 周围是 O 形成的正八面体, 因此 Os 的 5d 轨道劈裂成  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道. Os 的 5d 轨道在实空间展宽较大, 有着很大的晶场劈裂, 从图中可以看到 Os- $t_{2g}$  主要分布在费米面  $-2.2\text{--}1.2 \text{ eV}$  能量区间内, 而 Os- $e_g$  轨道主要分布在费米面  $3.0 \text{ eV}$  上. 正如图 12 所示,  $\text{LiOsO}_3$  顺电相以及铁电相的电子结构相差无几, 这与传统的铁电材料  $\text{BaTiO}_3$  极为不同, 轨道杂化不是  $\text{LiOsO}_3$  结构相变的主要诱因.

如前所述, 5d 电子有着很大的自旋轨道耦合, 对  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ,  $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AOs}_2\text{O}_4$  等 5d<sup>5</sup> 电子构型系统的电子结构和磁性性质有重要的影响<sup>[8,9,15–17]</sup>. 因此我们比较了 GGA 和 GGA+SO 的能带. 如图 13 所示, 费米面附近 Os- $t_{2g}$  轨道的带宽有些许增加, 此外自旋轨道耦合效应对  $\text{LiOsO}_3$  电子结构的影响很小, 这一点与  $\text{NaOsO}_3$  极为相似<sup>[18]</sup>. 在  $\text{LiOsO}_3$  中, Os 以 +5 价的形式存在, 其电子排布为 5d<sup>3</sup>. 因此 Os- $t_{2g}$  轨道为半占据是一个轨道单态, 此时自旋轨道耦合的一级效应为零, 需要引入二阶微扰才会影响能带. 因此相比于 5d<sup>5</sup> 体系, 自旋轨道耦合对  $\text{LiOsO}_3$  性质的影响甚微.

电子关联在一些 5d 过渡金属氧化物中亦是至关重要的<sup>[8,9,15–18]</sup>.  $\text{LiOsO}_3$  中 Os—Os 键长小于  $\text{NaOsO}_3$  中 Os—Os 键长, 因此  $\text{LiOsO}_3$  中

电子关联  $U$  应小于  $\text{NaOsO}_3$  中电子关联( $U \sim 1 \text{ eV}$ )<sup>[18]</sup>. 此外, 我们利用  $\text{LiOsO}_3$  费米面上的态密度估算出其 Sommerfeld 系数( $\gamma \sim 6.1 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )与实验上测得的 Sommerfeld 系数( $\gamma \sim 7.7 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )值相当<sup>[76]</sup>, 同样也说明了  $\text{LiOsO}_3$  中的电子关联作用不强.

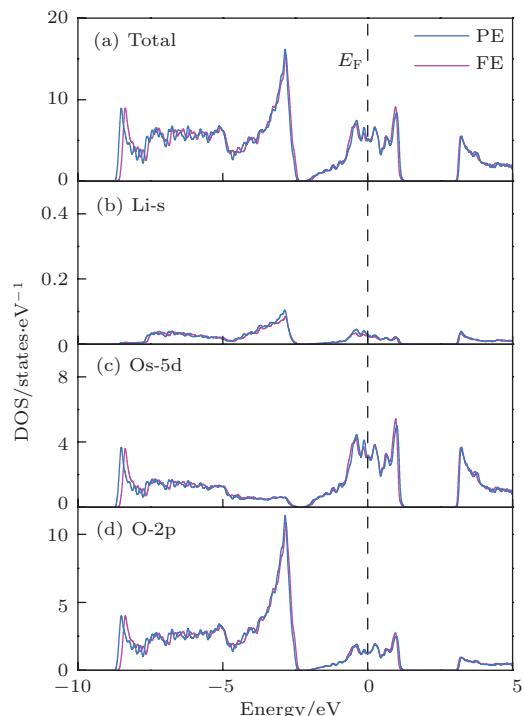


图 12  $\text{LiOsO}_3$  顺电相(蓝色)以及铁电相(红色)的态密度 (a) 总的态密度; (b) Li-1s 轨道的态密度分布; (c) Os-5d 的态密度分布; (d) O-2p 轨道的态密度 (引自参考文献<sup>[19]</sup>)

Fig. 12. (a) The total DOS patterns of  $\text{LiOsO}_3$  in PE (blue) and FE (pink) phases. The partial DOS of (b) Li-1s, (c) Os-5d, and (d) O-2p states in PE (blue) and FE (pink) phases, respectively. The Fermi energy is positioned as zero (from Ref. [19]).

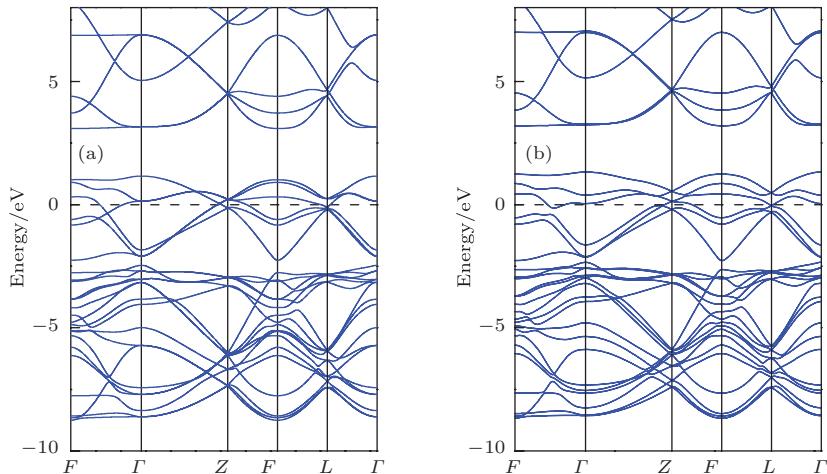


图13 沿着高对称线的LiOsO<sub>3</sub>的能带 (a) GGA计算的结果; (b) GGA+SO计算的结果; 费米面设为0 (引自参考文献[19])

Fig. 13. Band structure of LiOsO<sub>3</sub>, shown along the high-symmetry directions: (a) GGA; (b) GGA+SO (From Ref. [19]).

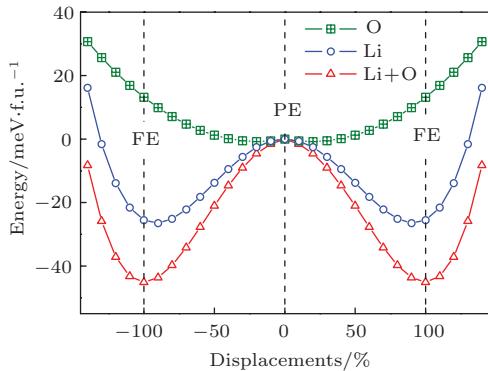


图14 LiOsO<sub>3</sub>中铁电相(红色)、Li离子位移(蓝色)以及O离子位移(绿色)对应的双势阱曲线(引自参考文献[19])

Fig. 14. The olive, blue, and red curves represent the potential-energy changes with respect to O displacements only, Li displacements only, and the coupled displacements of the Li and O ions. The total energy and displacements of PE states are set as zero. The displacements of corresponded FE states are set as 100% (from Ref. [19]).

为了研究LiOsO<sub>3</sub>的结构相变类型, 我们计算顺电相到铁电相转变的势能曲面, 结果如图14所示。从计算得到的双势阱结果可以看出, 铁电相和顺电相的能量差为44 meV, 只考虑了Li离子位移的相与顺电相的能量差为27 meV, 显而易见的是铁电相和顺电相的能量差主要是由于Li离子位移造成的。实验上观测到的结构相变温度为140 K ( $\sim 12$  meV), 远远小于双势阱的阱深, 说明LiOsO<sub>3</sub>中的结构相变是有序无序相变<sup>[82]</sup>。这也从侧面解释了实验上观测到的高温相的电阻行为可能是由于电子受到Li离子无序散射造成的。高温相

下, Li离子就已经偏离平衡位置, 在双势阱两端振荡, 形成一个个电偶极子, 电偶极子方向无序排列(图11(a)中灰色箭头); 直到T<sub>s</sub>以下, 所有的Li离子不再振荡而是固定在偏离平衡位置的同一方向, 电偶极子之间长程有序, 最终形成铁电相。因此实验在相变温度附近观测不到声子谱的软化, 这一推断有赖于未来的Raman实验等来验证。

既然LiOsO<sub>3</sub>的结构相变是有序无序相变, 这就引入一个至为关键的问题: 众所周知, 金属中自由电子会屏蔽库仑作用, LiOsO<sub>3</sub>表现出金属行为, 又是什么作用使得其中电偶极子能够有序排列? LiOsO<sub>3</sub>中电偶极子之间的距离很远( $> 3.5$  Å), 费米面上的态密度也较高(图12), 这也不利于LiOsO<sub>3</sub>中铁电相的存在。屏蔽效应可以看成是电偶极子变化或者外场作用对电荷分布的影响<sup>[83]</sup>。因此为了研究电子对电偶极子的响应, 我们分析了LiOsO<sub>3</sub>实空间的电荷分布。在费米面-10 eV以下的能带的带宽都较窄而且比较局域, 和其他带之间的杂化几乎可以忽略不计。这些带上的电子都被束缚在各自离子附近, Li离子的位移对其造成的影响微乎其微。简而言之, 这些电子对屏蔽效应几乎毫无贡献。另一方面, 如图12所示, Li离子位移仅仅影响Os-5d以及O-2p电子。图15(a)和图15(b)显示了顺电相LiOsO<sub>3</sub>中, 能量从-10 eV到费米能级的电荷的实空间分布。从这两幅图中可以看出Os与O离子之间存在着较大的电荷分布, 同样说明了Os-5d与O-2p之间存在很强的杂化。此外, Li离子周围几乎没有电荷分布, 说明Li是一个净离子。

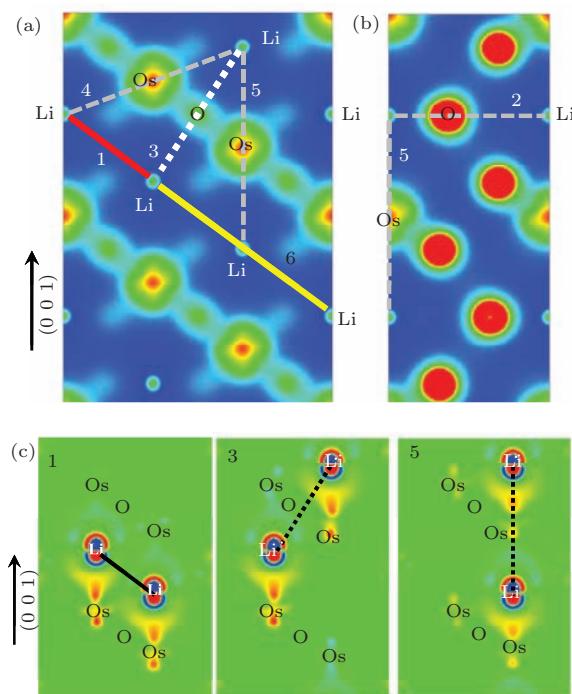


图 15 顺电相  $\text{LiOsO}_3$  电荷分布 (a)  $[1\bar{1}0]$  截面图; (b)  $[2\bar{1}0]$  截面图, 等高线从 0(蓝色) 取到  $0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (红色); (c) 铁电和顺电相电荷密度变化  $[1\bar{1}0]$  截面图, 三幅小图依次是 1, 3 和 5 号  $\text{Li}$  电偶极子对. 等高线从  $-0.004$  (蓝色) 取到  $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (红色) (引自参考文献 [19])

Fig. 15. Partial electron densities contour maps for PE  $\text{LiOsO}_3$  taken through (a)  $[1\bar{1}0]$  and (b)  $[2\bar{1}0]$  planes, contour levels shown are between 0 (blue) and  $0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (red); (c) charge density difference between FE and PE structures for  $\text{Li}$  pair 1, 3, and 5 through the  $[1\bar{1}0]$  plane, see text for details, contour levels shown are between  $-0.004$  (blue) and  $0.004 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (red) (from Ref. [19]).

如上所述, 为了研究屏蔽效应, 我们计算了电荷密度差. 由于结构相变主要是由于  $\text{Li}$  离子造成的, 因此我们将  $\text{Li}$  偏离平衡位置看成一个个电偶极子, 我们将电偶极子之间的相互作用标成一对对, 用符号 1, 2, 和 3 等代表着最近邻、次近邻和次次近邻等电偶极子对. 如图 15(a) 中红色实线所示, 1 号电偶极子对之间几乎没有电荷分布, 也就是整个体系对 1 号最近邻电偶极子的屏蔽效应很弱. 这一结论同样被电荷密度变化的计算证实. 首先基于六角相构建一个包含 270 个原子  $3 \times 3 \times 1$  超胞. 从顺电相出发, 移动 1 号电偶极子对到它们相应铁电相的位置上, 其他的电偶极子对保持在顺电相不动, 计算顺电相和移动之后铁电相的电荷密度变化, 结果显示在图 15(c) 中. 可以看出, 移动 1 号电偶极子对之后,  $\text{Os}$  离子上的响应较大, 对应的  $\text{Os}$  离子同样

形成电偶极子来抵消  $\text{Li}$  电偶极子的作用, 这也就是金属中的屏蔽效应; 另一方面,  $\text{O}$  离子周围的电荷分布几乎不变, 这也就说明了  $\text{Os}-5\text{d}$  和  $\text{O}-2\text{p}$  之间的杂化不受  $\text{Li}$  电偶极子的影响同样也不影响电偶极子之间的相互作用. 有趣的是, 位移前和位移后  $\text{Li}$  电偶极子附近的电荷密度变化不大, 说明 1 号电偶极子对之间的偶极相互作用几乎未被屏蔽. 对剩下的电偶极子对如法炮制, 2 号电偶极子对之间的偶极相互作用被  $\text{O}$  离子屏蔽了, 而 3 号电偶极子对未被完全屏蔽, 这是因为附近的  $\text{O}$  离子距离它们之间的交换路径为  $0.65 \text{ \AA}$ . 剩下的电偶极子对之间的相互作用基本都被全部屏蔽.

上文已经定性分析过  $\text{LiOsO}_3$  中电荷密度变化的情况, 下面定量分析  $\text{LiOsO}_3$  中电偶极子之间的交互作用. 为了估算中电偶极子之间的相互作用  $J_i$  ( $i = 1-6$ ), 我们采用上文描述的超胞, 计算局部铁电 FE 和反铁电 AFE(第  $i$  对电偶极子反铁电排列)之间的能量差:  $J_i = (E_{\text{FE}} - E_{\text{AFE}})/2$ , 结果如表 8 所列. 与前面定性分析的一致,  $J_1$  与  $J_3$  较大, 说明电偶极子之间的相互作用各向异性很强. 从表 8 中不难看出, 电偶极子之间的相互作用不再是单纯地随着距离的增加而衰减, 虽然  $d_6$  要大于  $d_2$ ,  $d_4$  和  $d_5$ , 但是  $J_6$  反而大于  $J_2$ ,  $J_4$  和  $J_5$ , 同样也说明了电偶极子之间相互作用的各向异性. 在得到的耦合常数的基础上, 采用一个类 Ising 哈密顿量  $H = \sum_i J_i D_m D_n$ , 其中  $J_i$  是电偶极子  $D_m$  和  $D_n$  之间的相互作用, 通过蒙特卡罗计算可以得到  $\text{LiOsO}_3$  的相变温度. 仅仅考虑  $J_1$  时, 相变温度为  $210 \text{ K}$ ; 同时考虑  $J_1$  和  $J_3$ , 则相变温度为  $330 \text{ K}$ . 可以类比于实验上测得的值 (实验转变温度为  $140 \text{ K}$ ), 数值误差可能是源于模拟计算过程中采取的电偶极子是固定大小. 综上, 也说明了我们对金属  $\text{LiOsO}_3$  中铁电性来源的解释是自洽的.

表 8 电偶极子之间的距离以及耦合常数 (引自参考文献 [19])

Table 8. The distances  $d_i$  ( $i = 1-6$ ) and coupling parameters  $J_i$  ( $i = 1-6$ ) between  $i$ th  $\text{Li}$  ion pairs (from Ref. [19]).

近邻	1	2	3	4	5	6
距离 $d_i/\text{\AA}$	3.66	5.06	5.28	6.25	6.61	7.32
$J_i/\text{meV}$	-4.2	-0.16	-1.9	-0.17	-0.06	-0.27

通过第一性原理计算, 对比于其他5d过渡金属氧化物, 自旋轨道耦合以及电子关联效应对LiOsO<sub>3</sub>性质的影响不大。我们验证了LiOsO<sub>3</sub>中结构相变的类型是有序无序相变。通过计算电荷密度差等直接的手段, 研究了LiOsO<sub>3</sub>中的电屏蔽效应。与其他金属材料不同的是, LiOsO<sub>3</sub>中的屏蔽具有很强的各向异性, 其中有一些电偶极子相互作用未被屏蔽, 最终电偶极子之间线性排列导致长程铁电序, 这一结论也侧面验证了LiOsO<sub>3</sub>有序无序结构相变。不同于传统的ABO<sub>3</sub>钙钛矿位移性铁电材料, B位离子与O离子之间的杂化亦或是A位离子的孤对电子在其铁电起源中扮演了不可或缺的角色。这两种情况下电偶极子的改变都会极大地影响到电荷重新分布。因此在一个位移性结构相变材料中, 电偶极子之间的相互作用会受到很大程度的屏蔽, 因此很难形成铁电金属。

## 6 总 结

本综述简单地介绍了我们在5d体系中的一些理论工作。讨论了烧绿石结构的铱氧化物(A<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, A = Y, 稀土元素)中新奇的磁结构以及拓扑保护的Weyl半金属。并且研究了Weyl半金属的特别的表面态和费米弧。理论上也预言了尖晶石结构的锇氧化物(AOs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A = Ca, Sr)是具有特别的磁电响应的Axion绝缘体。系统地研究了NaOsO<sub>3</sub>的磁结构和电子结构, 确定了它的磁基态, 最终确认它是由磁结构导致金属-绝缘体相变的Slater绝缘体。最后我们讨论了铁电金属LiOsO<sub>3</sub>, 指出形成金属铁电性的两个关键是高度各向异性的屏蔽和偶极相互作用。

除了这些奇异的物理性质, 在5d体系中也发现了很多其他新奇有趣的电子性质。比如J<sub>eff</sub> = 1/2的Mott绝缘体<sup>[8–11]</sup>、巨磁电阻<sup>[84]</sup>、高温超导<sup>[85]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[45–47,86]</sup>、关联金属<sup>[87,88]</sup>、Kitaev模型<sup>[89]</sup>以及自旋液体<sup>[90–92]</sup>。在5d过渡金属氧化物中, 电子关联和自旋轨道耦合相互竞争, 相互作用使得这一体系具有特别的物理性质。继续寻找这个体系中新奇的物理性质是一个有趣而重要的课题。

感谢Ashvin Vishwanath, Sergey Y. Savrasov等参与讨论。

## 参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1988 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [2] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, Oudovenko V S, Parcollet O, Marianetti C A 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 865
- [3] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [4] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [5] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [6] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [7] Pickett W 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 433
- [8] Kim B J, Jin H, Moon S J, Kim J Y, Park B G, Leem C S, Yu J, Noh T W, Kim C, Oh S J, Park J H, Durairaj V, Cao G, Rotenberg E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402
- [9] Kim B J, Ohsumi H, Komesu T, Sakai S, Morita T, Takagi H, Arima T 2009 *Science* **323** 1329
- [10] Jin H, Jeong H, Ozaki T, Yu J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 075112
- [11] Watanabe H, Shirakawa T, Yunoki S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 216410
- [12] Arita R, Kunes J, Kozhevnikov A V, Eguiluz A G, Imada M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 086403
- [13] Mattheiss L F 1976 *Phys. Rev. B* **13** 2433
- [14] Witczak-Krempa W, Chen G, Kim Y B, Balents L 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 57
- [15] Wan X, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [16] Balents L 2011 *Physica A* **4** 36
- [17] Wan X, Vishwanath A, Savrasov S Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 146601
- [18] Du Y, Wan X, Sheng L, Dong J, Savrasov S Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 174424
- [19] Liu H M, Du Y, Xie Y L, Liu J M, Duan C G, Wan X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 064104
- [20] Singh R S, Medicherla V R R, Maiti K, Sampathkumaran E V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 201102
- [21] Matsuhira K, Wakushima M, Nakanishi R, Yamada T, Nakamura A, Kawano W, Takagi S, Hinatsu Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 043706
- [22] Yanagishima D, Maeno Y 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 2880
- [23] Fukazawa H, Maeno Y 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 2578
- [24] Soda M, Aito N, Kurahashi Y, Kobayashi Y, Sato M 2003 *Physica B* **329** 1071
- [25] Taira N, Wakushima M, Hinatsu Y 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 5527
- [26] Nakatsuji S, Machida Y, Maeno Y, Tayama T, Sakakibara T, Duijn J, Balicas L, Millican J N, Macaluso R T, Chan J Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 087204
- [27] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V 1983 *Prog. Solid St. Chem.* **15** 55
- [28] Bramwell S T, Gingras M J P 2001 *Science* **294** 1495
- [29] Ramirez A P 1994 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24** 453
- [30] Gardner J S, Gingras M J P, Greedan J E 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 53
- [31] Savrasov S Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470

- [32] Wan X, Zhou J, Dong J 2010 *Europhys. Lett.* **92** 57007
- [33] Du Y, Ding H, Sheng L, Savrasov S Y, Wan X, Duan C 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 025503
- [34] Siddharthan R, Shastry B S, Ramirez A P, Hayashi A, Cava R J, Rosenkranz S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1854
- [35] Harris M J, Bramwell S T, McMorrow D F, Zeiske T, Godfrey K W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2554
- [36] Wan X, Yin Q, Savrasov S Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266403
- [37] Elhajal M, Canals B, Sunyer R, Lacroix C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094420
- [38] Mandrus D, Thompson J R, Gaal R, Forro L, Bryan J C, Chakoumakos B C, Woods L M, Sales B C, Fishman R S, Keppens V 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195104
- [39] Disseler S M, Dhital C, Amato A, Giblin S R, Cruz C, Wilson S D, Graf M J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014428
- [40] Disseler S M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 140413
- [41] Tomiyasu K, Matsuhira K, Iwasa K, Watahiki M, Takagi S, Wakushima M, Hinatsu Y, Yokoyama M, Ohoyama K, Yamada K 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 034709
- [42] Lefrancois E, Simonet V, Ballou R, Lhotel E, Hadj-Azzem A, Kodjikian S, Lejay P, Manuel P, Khalyavin D, Chapon L C 2015 *arXiv:* 1502.00787
- [43] Slater J C 1951 *Phys. Rev.* **82** 538
- [44] Shinaoka H, Miyake T, Ishibashi S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 247204
- [45] Pesin D A, Balents L 2010 *Nature Phys.* **6** 376
- [46] Guo H M, Franz M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 206805
- [47] Yang B J, Kim Y B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085111
- [48] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein J 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [49] Weyl H 1929 *Zeitschrift fur Physik* **56** 330
- [50] Turner A M, Vishwanath A 2013 *arXiv:* 1301.0330
- [51] Murakami S 2007 *New J. Phys.* **9** 356
- [52] Halasz G B, Balents L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035103
- [53] Weng H, Fang H C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- [54] Young S M, Zaheer S, Teo J C Y, Kane C L, Mele E J, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 140405
- [55] Wang Z, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Xu G, Weng H, Dai X, Fang Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195320
- [56] Wang Z, Weng H, Wu Q, Dai X, Fang Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125427
- [57] Du Y, Wan B, Wang D, Sheng L, Duan C G, Wan X 2014 *arXiv:* 1411.4394
- [58] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [59] Wilczek F 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1799
- [60] Qi X L, Hughes T, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [61] Li R, Wang J, Qi X L, Zhang S C 2010 *Nature Phys.* **6** 284
- [62] Wang J, Li R, Zhang S C, Qi X L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126403
- [63] Malashevich A, Souzo I, Coh S, Vanderbilt D 2010 *New J. Phys.* **12** 053032
- [64] Essin A M, Turner A M, Moore J E, Vanderbilt D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205104
- [65] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [66] Teo J C Y, Kane C L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115120
- [67] Dzero M, Sun K, Galitski V, Coleman P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 106408
- [68] Fu L, Kane C L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045302
- [69] Turner A M, Zhang Y, Mong R S K, Vishwanath A 2010 *arXiv:* 1010.4335
- [70] Hughes T L, Prodan E, Bernevig B A 2010 *arXiv:* 1010.4508
- [71] Padilla W J, Mandrus D, Basov D N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035120
- [72] Shi Y G, Guo Y F, Yu S, Arai M, Belik A A, Sto A, Yamaura K, Takayama-Muromachi E, Tian H F, Yang H X, Li J Q, Varga T, Mitchell J F, Okamoto S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 161104
- [73] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria: Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien)
- [74] Moriya T 1985 *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (New York: Springer-Verlag)
- [75] Calder S, Garlea V O, McMorrow D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257209
- [76] Shi Y, Guo Y, Wang X, Princep A J, Khalyavin D, Manuel P, Michiue Y, Sato A, Tsuda K, Yu S, Arai M, Shirako Y, Akaogi M, Wang N, Yamaura K, Boothroyd A T 2013 *Nature Mat.* **12** 1024
- [77] Simand H, Kim B G 2014 *Phys. Rev. B* **89** 201107
- [78] Xiang H J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094108
- [79] Giovannetti G, Capone M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195113
- [80] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [81] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [82] Inbar I, Cohen R E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1193
- [83] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, Zhu Z, Chu J, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 137201
- [84] Chikara S, Korneta O, Crummett W P, DeLong L E, Schlottmann P, Cao G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140407(R)
- [85] Wang F, Senthil T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136402
- [86] Shitade A, Katsura H, Kunes J, Qi X L, Zhang S C, Nagaosa N 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 256403
- [87] Maiti K, Singh R S, Medicherla V R R, Rayaprol S, Sampathkumaran E V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 016404
- [88] Cheng J G, Zhou J S, Alonso J A, Goodenough J B, Sui Y, Matsubayashi K, Uwatoko Y 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104430
- [89] Jackeli G, Khaliulin G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017205
- [90] Okamoto T, Nohara M, Aruga-Katori H, Takagi H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 137207
- [91] Lee P A 2008 *Science* **321** 1306
- [92] Balents L 2010 *Nature* **464** 199

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics****Novel properties of 5d transition metal oxides\***Du Yong-Ping<sup>1)</sup> Liu Hui-Mei<sup>1)</sup> Wan Xian-Gang<sup>1)2)†</sup>

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 18 August 2015)

**Abstract**

The spin-orbit coupling (SOC) in the 5d transition metal element is expected to be strong due to the large atomic number and ability to modify the electronic structure drastically. On the other hand, the Coulomb interaction in 5d transition is non-negligible. Hence, the interplay of electron correlations and strong spin-orbit interactions make the 5d transition metal oxides (TMOs) specially interesting for possible novel properties. In this paper, we briefly summarize our theoretical studies on the 5d TMO. In section 2, we systematically discuss pyrochlore iridates. We find that magnetic moments at Ir sites form a non-collinear pattern with moment on a tetrahedron pointing to all-in or all-out from the center. We propose that pyrochlore iridates be Weyl Semimetal (WSM), thus providing a condensed-matter realization of Weyl fermion that obeys a two-component Dirac equation. We find that Weyl points are robust against perturbation and further reveal that WSM exhibits remarkable topological properties manifested by surface states in the form of Fermi arcs, which is impossible to realize in purely two-dimensional band structures. In section 3, based on density functional calculation, we predict that spinel osmates ( $A\text{Os}_2\text{O}_4$ ,  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) show a large magnetoelectric coupling characteristic of axion electrodynamics. They show ferromagnetic order in a reasonable range of the on-site Coulomb correlation  $U$  and exotic electronic properties, in particular, a large magnetoelectric coupling characteristic of axion electrodynamics. Depending on  $U$ , other electronic phases including a 3D WSM and Mott insulator are also shown to occur. In section 4, we comprehensively discuss the electronic and magnetic properties of Slater insulator  $\text{NaOsO}_3$ , and successfully predict the magnetic ground state configuration of this compound. Its ground state is of a G-type antiferromagnet, and it is the combined effect of  $U$  and magnetic configuration that results in the insulating behavior of  $\text{NaOsO}_3$ . We also discuss the novel properties of  $\text{LiOsO}_3$ , and suggest that the highly anisotropic screening and the local dipole-dipole interactions are the two most important keys to forming  $\text{LiOsO}_3$ -type metallic ferroelectricity in section 5. Using density-functional calculations, we systematically study the origin of the metallic ferroelectricity in  $\text{LiOsO}_3$ . We confirm that the ferroelectric transition in this compound is order-disorder-like. By doing electron screening analysis, we unambiguously demonstrate that the long-range ferroelectric order in  $\text{LiOsO}_3$  results from the incomplete screening of the dipole-dipole interaction along the nearest-neighboring Li-Li chain direction.

**Keywords:** Weyl semimetal, Axion insulator, Slater insulator, metallic ferroelectricity**PACS:** 72.80.Ga, 71.20.-b, 85.75.-d, 03.65.Vf**DOI:** [10.7498/aps.64.187201](https://doi.org/10.7498/aps.64.187201)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374137, 11174124).

† Corresponding author. E-mail: [xgwan@nju.edu.cn](mailto:xgwan@nju.edu.cn)

用量子蒙特卡罗方法研究二维超流-莫特绝缘体相变点附近的希格斯粒子

陈锟 邓友金

Higgs mode near superfluid-to-Mott-insulator transition studied by the quantum Monte Carlo method

Chen Kun Deng You-Jin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 180201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.180201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.180201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

幺正极限附近费米气体反常激发模式的涡旋

Vortex of an anomalous mode in Fermi gas near unitarity limit

物理学报.2013, 62(14): 140301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.140301>

雪茄形铷原子玻色-爱因斯坦凝聚中单极子模的朗道阻尼和频移

Landau damping and frequency-shift of monopole mode in an elongated-rubidium Bose-Einstein condensate

物理学报.2013, 62(13): 130307 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.130307>

利用光晶格自旋链中磁振子的激发模拟有限温度下光子的动力学 Casimir 效应

Simulating dynamical Casimir effect at finite temperature with magnons in spin chain within an optical lattice

物理学报.2013, 62(6): 060302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.060302>

费米-费米散射长度对费米超流气体在幺正极限区域的隧穿现象影响

The tunneling phenomena of the Fermi superfluid gases in unitarity by manipulating the Fermi-Fermi scattering length

物理学报.2012, 61(18): 180303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.180303>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

**编者按** 随着计算技术的迅猛发展和计算能力的日益提高以及计算方法的不断进步, 计算物理已经成为物理学中与实验物理和理论物理并行的一个重要分支, 并且起到了联系实验物理和理论物理的桥梁作用。特别是对复杂系统, 计算物理几乎成了理解新物理现象、预言新量子态、设计新材料的唯一手段, 在当今的科学的研究各领域中扮演着关键角色。例如通过能带计算预言在凝聚态体系中可以找到 Weyl 费米子; 通过结构搜索预言高压下材料的新物态; 通过发展新的计算方法理解放射性核燃料在不同条件下的物理性质; 通过多体理论模型计算探索电子关联引起的新量子态及量子相变; 以及通过第一性原理计算研究提高锂电池、太阳能电池及有机半导体材料的效率等等。可以预见, 计算物理在今后的物理学发展中将愈发举足轻重。

本刊特组织“计算物理的近期发展和应用”专题, 对近年来的一些计算方法发展进行介绍, 如基于路径积分的分子动力学与热力学积分方法、非平衡态格林函数方法、适于大尺度复杂纳米体系材料模拟的 SCED-LCAO 哈密顿方法以及基于数值原子轨道基组的第一性原理计算软件。同时对这些方法的应用以及计算物理在各个不同的物理学分支如燃烧系统、有机分子-铁磁界面、多元半导体光伏材料、低维材料、5d 过渡金属氧化物、有 Rashba 自旋轨道耦合的金属表面、谷电子学等领域的应用进行介绍。我们希望, 通过这些文章, 可以加深人们对计算物理的了解, 推动国内计算物理的发展。

(客座编辑: 北京计算科学研究中心 林海青; 复旦大学 龚新高)

# 用量子蒙特卡罗方法研究二维超流-莫特绝缘体相变点附近的希格斯粒子\*

陈锟<sup>†</sup> 邓友金<sup>‡</sup>

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(University of Massachusetts at Amherst, MA, USA 01002)

(2015年8月17日收到; 2015年9月11日收到修改稿)

与伽利略不变性的超流体不同, 具有洛伦兹不变性的超流体中除了声子模之外, 还存在希格斯振幅模 (Higgs amplitude mode)。在二维情况下, 由于存在十分剧烈的衰变成声子模的过程, 希格斯模是否仍然是一个能产生尖锐线性响应的激发子成为了一个问题。近年来的进展最终对这一持续数十年的争论做出了肯定的回答, 证实了希格斯的可观测性。在这里, 我们回顾一系列的数值方面的工作; 它们以二维超流体 (superfluid) 到莫特绝缘体 (Mott insulator) 量子相变点 (SF-MI QCP) 附近的具有洛伦兹不变性的超流体为对象, 成功探测到了希格斯模的线性响应信号。特别是, 我们介绍了一种如何使用平衡态系统的蒙特卡罗算法计算强关联系统的延迟响应函数 (retarded response function) 的方法。该方法主要包含两个核心步骤: 即通过路径积分表示下的蠕虫算法这一高效的蒙特卡罗算法计算平衡态系统的虚时间关联函数, 然后利用数值解析延拓方法从虚时间关联函数中获得实时间 (实频率) 的响应函数。将该数值方法应用于二维 SF-MI QCP 附近的玻色-哈伯德模型 (Bose-Hubbard Model), 结果表明尽管在超流相中, 希格斯模衰变过程非常剧烈, 但是在动能算符相对应的延迟响应函数的虚部中, 仍然可以观测到希格斯模所对应的尖锐的共振峰。进一步的研究表明, 在莫特绝缘相, 甚至常流体相中, 也可能存在类似的共振峰信号。由于可以在光晶格中超冷原子系统等凝聚态中观测到 SF-MI QCP, 因此希格斯共振峰有望通过实验进行直接探测。此外我们指出, 同样的希格斯共振峰还存在于所有和 SF-MI QCP 具有相同普适类 ((2+1) 维相对论性  $U(1)$  临界性) 的量子临界系统中。

**关键词:** 线性响应, 量子临界性, 希格斯粒子, 蒙特卡罗

**PACS:** 02.70.Ss, 03.75.Kk, 14.80.Bn, 67.85.-d

**DOI:** 10.7498/aps.64.180201

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11275185) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: chenkun@mail.ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yjdeng@ustc.edu.cn

## 1 凝聚态中的希格斯玻色子

我们的讨论从超流体/超导体的低能理论开始. 无论是超流还是超导, 系统的局部序参量都可以用一个随空间与时间缓慢变化的  $U(1)$  复数场描述,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0(\mathbf{r}, t) e^{i\theta(\mathbf{r}, t)}. \quad (1)$$

从微观来看, 该复数场可以非常粗略地理解为与玻色子(超流)或者库珀对(超导)的波函数有关. 而系统的低能物理由  $U(1)$  朗道-金兹堡理论给出<sup>[1]</sup>:

$$\begin{aligned} L[\Psi, \Psi^*] = iK_1\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} - K_2\left|\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right|^2 + K_3|\nabla\Psi|^2 \\ - r|\Psi|^2 + U|\Psi|^4. \end{aligned} \quad (2)$$

如果局域序参量带电荷, 则(2)式中应引入与电磁规范场的最小耦合, 即  $\partial/\partial t \rightarrow \partial/\partial t - ie\phi(\mathbf{r}, t)$  以及  $\nabla \rightarrow \nabla - ie\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , 其中  $(\phi, \mathbf{A})$  为电磁场的四维矢量. (2)式中关于时间的一次导数项  $K_1$  相当于系统的薛定谔运动方程中的时间导数部分. 我们将作用量保留到关于时间的二次导数项  $K_2$ , 因为在某些系统中,  $K_1 \rightarrow 0$ ,  $K_2$  项会导致显著的物理效应; 在这种情况下, 我们注意到此时系统不仅具有渐进的粒子-空穴对称性, 也具有洛伦兹不变性. 此时, 我们称对应场论为  $D+1$  维相对论性  $U(1)$  场论,  $D$  为系统的空间维度.

如果只考虑  $r, U$  两项势能项, 那么当  $r > 0$ , 势能部分呈如图 1 所示的类似于墨西哥帽子的形状, 此时序参量  $\langle \Psi \rangle = \sqrt{r/U} > 0$  (不失普适性, 此处取相位为 0), 即系统处于  $U(1)$  对称破缺后的有序相. 注意到背景序参量的相位如果出现空间上变化缓慢的长波涨落, 系统的能量增量反比于涨落的特征波长, 因此系统中存在一个与相位涨落相关的无能隙的戈德斯通模(Goldstone mode), 对应超流/超导中的声子模. 而另一方面, 如果考虑序参量振幅的长波涨落, 简单的计算表明其性质取决于  $K_1, K_2$  的取值: 1) 系统具有伽利略不变性, 即  $K_1 \neq 0$  且  $K_2 = 0$ , 则振幅模的色散与声子一致, 即不存在独立的振幅模; 2) 系统具有洛伦兹不变性, 即  $K_1 = 0$  且  $K_2 \neq 0$ , 则振幅模表现为一个带有非零静止质量  $-2r$  的相对论性集体模, 我们通常称之为希格斯模(Higgs mode)<sup>[2]</sup>. 此外在平均场近似下, 容易证明声子模与希格斯模没有相互作用, 所以后者是一种真正意义上可探测的长寿命激发子.

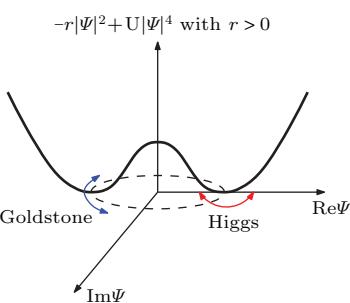


图 1  $r > 0$  时的墨西哥帽状势能图 切向的模(蓝色)为无能隙的戈德斯通模(Goldstone mode), 而径向的模(红色)为有能隙的希格斯模(Higgs mode)

Fig. 1. The “Mexican hat” potential when  $r > 0$ . The transverse degree of freedom (blue) gives the gapless Goldstone mode, while the longitudinal one (red) gives the gapped Higgs mode.

该粒子被称为希格斯模的原因在于它是标准模型<sup>[3]</sup>中的希格斯玻色子在凝聚态物理中的对应. 对于超导/超流体, 如果  $\Psi$  带有电荷并与电磁场产生耦合, 当  $\Psi$  发生自发对称破缺时, 根据著名的安德森-希格斯机制<sup>[4,5]</sup>, 系统内的戈登斯通模与电磁场都将获得质量. 这与标准模型中电弱相互作用粒子通过希格斯场获得质量十分类似. 表 1 列出了凝聚态与标准模型中的希格斯粒子的对应关系.

表 1 凝聚态模型与标准模型的比较

Table 1. A comparison between the superfluid/ superconductor “universe” and the real universe.

超导/超流模型	标准模型
基态	真空
声速	光速
电磁场	电弱相互作用场
序参量	希格斯场
希格斯模	希格斯粒子

因此在现实的凝聚态系统中观测这样的希格斯模不仅十分有趣, 还能极大地加深我们对于安德森-希格斯机制和超导/超流的物理性质的理解. 对于 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS) 超导体, 由于温度远低于超导能隙时自动保证了粒子-空穴的对称性, 希格斯模存在的条件相对容易满足<sup>[6]</sup>, 因此人们很早便已成功地在 NbSe<sub>2</sub> 超导材料中通过拉曼散射技术观测到了希格斯准粒子的共振峰<sup>[7,8]</sup>. 而对于超流体情况则不同, 常规的超流系统, 如<sup>4</sup>He 液体以及其他弱相互作用玻色气体, 通常并不具有粒子-空穴对称性. 但近十多年来兴起的光晶格中的超冷玻色子系统<sup>[9]</sup>为超流体中的希格斯模提供了另一种可能性. 其核心思想在于把众多超冷( $\sim nK$ )的碱金属原子装载进激光驻波形

成的立方体光晶格中，并使得光晶格足够深（激光振幅足够大），以至于原子被约束在第一能带上，系统可以用紧束缚近似描述，即著名的玻色-哈伯德（Bose-Hubbard, BH）模型<sup>[10]</sup>，

$$\hat{H}_0 = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (b_i^\dagger b_j + \text{h.c.}) + \frac{U}{2} \sum_i n_i(n_i - 1) - \sum_i (\mu + V_i) n_i, \quad (3)$$

其中  $b_i^\dagger$  ( $b_i$ ) 在  $i$  格点上产生（湮灭）一个玻色子； $\langle i,j \rangle$  表示对所有的最近邻格点的求和；模型中的玻色子跳跃项矩阵元  $J$  由最近邻格点上玻色子波函数的重叠大小决定；而玻色子间相互作用项  $U$  则正比于自由空间中玻色子的散射截面。在超冷原子实验中  $J$  和  $U$  可以由激光波长与光晶格的深度来调节。模型中最后一项包含两部分，即由系统粒子数决定的全局均匀的化学势项和用来约束原子团的随空间变化的势阱项。实验上，通过加强  $z$  方向上的激光，压制  $z$  方向上的跃迁效应，从而把原子团挤压到  $x-y$  平面上，实现二维正方晶格上的 BH 模型。为了简化讨论，我们假设  $V_i = 0$ ，即系统各向同性，并且固定  $J = 1$ 。在零温下，当跳跃项占主导时，玻色子倾向于非局域化，系统处于超流态（superfluid, SF）；而当相互作用项占主导时，系统中的玻色子将局域化而形成莫特绝缘体（Mott insulator, MI）态。更详细的计算表明<sup>[10]</sup>，系统在  $U$  由小到大变化时，系统将出现由超流到莫特绝缘体的连续相变。在整数粒子数填充数的参数截线上，靠近相变点处由  $K_1 \rightarrow 0$  的朗道-金兹堡模型<sup>(2)</sup> 描述，其中  $\Psi$  场为玻色子湮灭算符  $\hat{b}$  的对偶场。因此，系统涌现出了粒子-空穴对称性以及洛伦兹不变性，我们将这一特殊的相变点称之为超流-莫特绝缘体量子临界点（superfluid-Mott insulator quantum critical point, SF-MI QCP）。图 2 给出了二维正方晶格上 BH 模型的填充数  $n = 1$  附近的部分相图。

按照前文的讨论，处于 SF-MI QCP 附近的 BH 模型符合希格斯模存在的先决条件。由于该点附近属于量子临界区域，它的上临界维度为 3，也就意味对于三维 BH 模型，上述平均场处理可以渐进正确地描述其中的物理，希格斯模确实是一个可观测的长寿命激发子（例如，实验上文献<sup>[12,13]</sup> 分别给出了三维光晶格超冷原子与三维量子反铁磁体中 QCP 附近的希格斯粒子的观测证据）。而在上临界

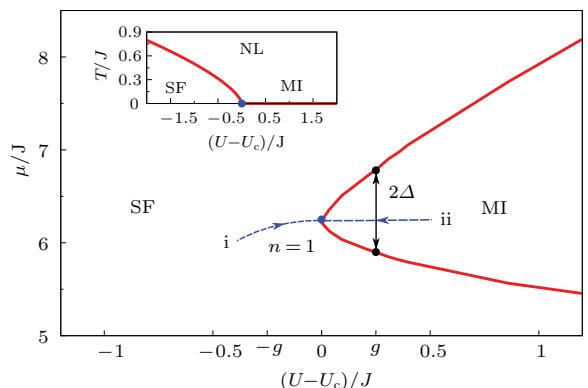


图 2 量子蒙特卡罗方法得到的二维正方晶格上 BH 模型的基态相图以及有限温相图（见小图）<sup>[11]</sup> 图中 SF 表示超流，MI 表示莫特绝缘态，NL 表示常规液体态（下同）；红线表示 SF-MI 或者 SF-NL 相变线，相变线尖端蓝点即具有洛伦兹不变性的量子临界点（QCP），位于  $U_c/J = 16.7424(1)$ ,  $\mu_c = 6.21(2)$ ; 同时在图中用蓝色虚线表示了  $n = 1$  固定填充数的轨迹，对于该轨迹之上的系统，用  $g = (U - U_c)/J$  表示系统参数相对 QCP 的偏移量（本图修改自文献<sup>[23]</sup>）

Fig. 2. The ground state phase diagram and finite temperature phase diagram (see the inset) for the two dimensional Bose-Hubbard model on square lattice<sup>[11]</sup>. SF represents superfluid phase, MI represents Mott Insulator phase, and NL represents normal liquid phase. The large blue dot on the tip of phase boundary (red) is the quantum critical point(QCP) with emergent Lorentz invariance. It's location is  $U_c/J = 16.7424(1)$ ,  $\mu_c = 6.21(2)$ . The (blue) dashed curves specify trajectories with filling factor  $n = 1$  in parameter space used to detune the system away from the QCP. For system along this trajectory, we use  $g = (U - U_c)/J$  to characterize the deviation from QCP. Adapted from Ref.[23].

纬度之下，对于二维系统，量子临界区是一个强相互作用系统，虽然系统的有效场论仍然是上述朗道-金兹堡模型，但是不仅上述平均场描述失效，其他基于微扰展开的理论甚至都无法给出定性正确的结果。在这样的系统中，希格斯模将与声子模强耦合在一起，此时希格斯模是否仍然是一个可观测的长寿命激发子便不再确定。人们早前对这一问题给出了否定的回答，认为希格斯模将因为强烈地衰减为声子而不可探测<sup>[1,14-16]</sup>。但是近年来，理论<sup>[17-19]</sup>、实验<sup>[20]</sup> 和数值<sup>[21-25]</sup> 上一系列的进展却颠覆了这一认识。特别是由于数值方法上的突破，对希格斯相关响应函数实现了无系统误差的测量，证实在二维量子临界点附近，希格斯模具有可观测性；但是它在响应函数中的共振峰的宽度与它的静止质量相当，因此是一个临界定义的准粒子。此外，借助数值方法，我们还可以定量地给出该希格斯模的静止质量（见相应章节）。本文讨论并回顾

近年来蒙特卡罗数值方法对希格斯模的研究.

在下文中, 我们将先介绍探测希格斯模的方法, 特别是标量响应函数 (scalar type response function) 的重要意义; 在随后的部分将介绍如何使用基于虚时路径积分表示的蒙特卡罗方法来测量标量关联函数, 并使用数值解析延拓方法获得真实时间下的标量相应函数; 然后给出希格斯模可观测性的证据, 并验证它的普适性与洛伦兹不变性; 此外还将讨论莫特绝缘体相与常规液体相中的类希格斯模.

## 2 响应函数与希格斯模探测器

我们通常通过响应函数 (response function) 研究系统中准粒子的性质. 对于一个感兴趣的算符  $\hat{O}$ , 我们在系统原哈密顿量上施加微扰项  $\lambda(\mathbf{r}, t)\hat{O}_\mathbf{r}$ . 当扰动强度  $\lambda$  足够小时, 系统的响应处于线性区域, 则  $\hat{O}$  算符对应的响应函数定义为  $\chi_O(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \equiv \delta\langle \hat{O}_\mathbf{r}(t) \rangle / \delta\lambda(\mathbf{r}', t')$ . 其中  $\langle \hat{O}(t) \rangle$  为 Heisenberg 绘景中算符  $O$  的热力学平均值随着时间的演化. 注意由于  $t'$  时刻微扰只对该时刻之后 ( $t > t'$ ) 的系统产生影响; 而对于该时刻之前 ( $t < t'$ ) 的系统, 响应  $\chi$  为零, 因此这样定义的响应函数被称之为延迟响应函数 (retarded response function).

动量-频率 ( $\omega, \mathbf{k}$ ) 空间的响应函数的虚部  $\text{Im}\chi(\mathbf{k}, \omega)$  具有十分重要的物理意义, 因为它正比于系统在  $\lambda(\mathbf{k}, \omega)$  扰动下耗散的功率. 当系统中存在长寿命的准粒子时, 如果外界施加微扰的  $\omega, \mathbf{k}$  组合恰好对应准粒子色散曲线上的一点, 那么系统的耗散功率——也就是响应函数的虚部——将由于准粒子的激发而出现共振现象. 特别是, 如果这种现象表现为  $\text{Im}\chi(\mathbf{k}, \omega)$  函数在  $\omega, \mathbf{k}$  平面上的一个共振峰, 那么共振峰的位置  $\omega(\mathbf{k})$  对应于准粒子的色散曲线, 而峰的半高宽  $\Delta\omega$  将反比于准粒子的寿命. 共振峰的半高宽  $\Delta\omega(\mathbf{k})$  是否远远小于其频率  $\omega(\mathbf{k})$  则可以作为准粒子是否定义良好的判断标准. 由此可见, 响应函数中的共振峰提供了一种研究准粒子物理性质的有力工具.

就希格斯模而言, 最直接的探测方法便是测量“希格斯场”  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ——实际系统中玻色子的湮灭算符  $\hat{b}$ ——所对应的响应函数  $\chi_\Psi(\omega)$ , 这里我们假定了  $\mathbf{k} = 0$ . 如果希格斯粒子可探测, 那么考虑到希格斯粒子具有非零的静止质量  $\omega_H$ , 零动量的

响应函数中应当在  $\omega_H$  处存在共振行为. 对于玻色-哈伯德模型中的超流体来说, 系统只有在量子临界点附近是由  $K_1 = 0$  的有效场论 (2) 描述并符合希格斯粒子的存在条件, 因此按照平均场论的定性结论, 系统中假如存在希格斯粒子, 希格斯粒子的静止质量应该始终很小  $\omega_H \ll J$ , 并且随着系统参数的临界点偏离量  $g = (U - U_c)/J$  (图 2) 的消失而消失. 然而现有对二维系统的有效场论 (2) 的理论计算却表明,  $\Psi$  响应函数的虚部有红外发散 (infrared singularity) 现象, 即  $\omega \ll 1$  时按照  $1/\omega$  发散, 完全覆盖了希格斯模的特征频率处可能存在的共振行为<sup>[1,14-16]</sup>, 由此人们通常认为希格斯模在二维中不可探测. 然而 Podolsky 教授团队的工作<sup>[17]</sup> 却指出, 相较于  $\Psi$  响应函数而言,  $|\Psi|^2$  所对应的标量响应函数  $\chi_{|\Psi|^2}(\mathbf{k} = 0, \omega)$  可能是一个更好的希格斯模探测工具. 基于  $1/N$  微扰计算 (在这里  $N = 2$ ) 表明, 该标量响应函数的虚部在小频率的行为按照  $\sim \omega^3$  收敛, 因此不易对可能存在的希格斯模导致的共振结构造成影响.

对应到玻色-哈伯德系统中, 不与哈密顿量对易的最简单的标量算符为系统的动能算符  $\hat{K} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (b_i^\dagger b_j + \text{h.c.})$ , 因此我们所感兴趣的标量响应函数即量子系统中的动能响应函数  $\chi_{\hat{K}}(\omega)$ . 此外, 对于二维 SF-MI QCP 附近的超流系统, 我们还可以应用临界标度律<sup>[1]</sup>:

$$\text{Im}\chi_{\hat{K}}(\omega) \propto \Delta^{3-2/\nu} \Phi_{\text{SF}}(\omega/\Delta), \quad (4)$$

这里  $\nu = 0.6717$  为  $(2+1)$  维  $U(1)$  相对论性场论的关联长度指数 (correlation length exponent)<sup>[26,27]</sup>. 定义系统的临界点偏离量为  $g = (U - U_c)/J$ . 同时, 定义系统的能量标度  $\Delta$  为偏离临界点  $|g|$  的 Mott 绝缘体的能隙; 那么偏离量为  $g$  的超流系统 ( $g < 0$ ) 的能量标度由它的镜像点即偏离量为  $|g| = -g$  的 Mott 绝缘体的能隙决定. 按照临界标度律,  $\Delta \propto |g|^\nu$ , 即系统能量标度在临界点处趋于零. 另外需要指出的是, (4) 式中的  $\Phi_{\text{SF}}(x)$  是量子临界点的普适函数; 不仅对于 SF-MI QCP, 事实上, 在所有由  $(2+1)$  维相对论性  $U(1)$  理论所描述的量子临界点附近, 有序相的动能响应函数都由该函数描述.

再结合有效场论的预言, 我们总结出普适函数  $\Phi_{\text{SF}}(x)$  的行为从  $\Phi_{\text{SF}}(x \rightarrow 0) \propto x^3$  开始并在大频率下慢慢趋近于一个准平台  $\Phi_{\text{SF}}(x \gg 1) \propto x^{3-2/\nu} \approx x^{0.0225}$ . 如果希格斯模可探测, 那么它的

共振结构应该出现在系统的能量标度  $\Delta$  附近, 即  $\Phi_{SF}$  函数的  $x \sim 1$  附近。为了更好地说明问题, 在图 3 中, 我们给出了响应函数的两种可能的定性曲线, 分别对应于希格斯模可探测与不可探测的情形。

下文中, 我们将讨论如何在量子蒙特卡罗的框架内计算标量响应函数的虚部, 并对希格斯模在 SF-MI QCP 附近的二维超流体中是否可见做出回答。

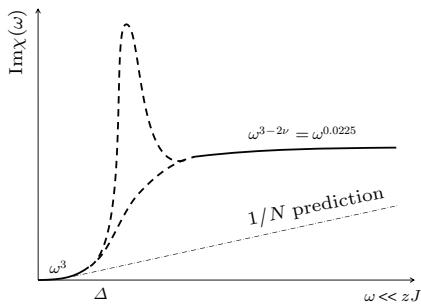


图 3 实线表示临界标度律所预言的普遍标量响应函数虚部的已知行为, 而虚线部分为它的未知部分, 图中我们举例画出了两种可能性, 其中共振虚线表示希格斯模可探测, 而平滑曲线则反之。当然, 实际的响应函数可能包含其他的结构。而图中的点划线则对应  $1/N$  微扰论对低频律行为的预言 [17] (本图修改自文献[21])

Fig. 3. The solid line represents universal scaling predictions for the imaginary part of the universal scalar response function, while the dashed line represents unknown region. In the figure, we show two possibilities: the dashed curve with resonance peak means the Higgs mode is detectable (one may also imagine multiple peaks in the crossover region), while the featureless curve means the opposite. The dashed-dotted line depicts prediction of  $1/N$  perturbation theory [17]. (Adapted from Ref.[21]).

### 3 蠕虫算法——一种蒙特卡罗方法的简介

对于多体量子系统的研究, 精确的计算求解通常不可行, 人们不得不依赖于各种数值计算方法。蒙特卡罗方法是其中一个非常重要的研究工具。一个典型做法是马尔可夫链蒙特卡罗 (MCMC, Markov-Chain Monte Carlo) 方法: 构造一个马尔可夫链随机过程“抽样”系统状态, 并计算物理量的统计平均值。MCMC 方法在电子计算机面世初期就被应用于统计物理的研究, 如今已被广泛应用于物理学研究的各领域。

这里我们使用了一种基于虚时间路径积分表示的连续时间蒙特卡罗方法 [28]。该方法具有非常

广泛的普适性, 可以研究没有符号问题的量子多体系统的平衡态性质。特别需要指出的是这是一种没有系统误差的计算方法, 因此它给出的结果在统计误差内总是可靠的。以本文的 BH 模型为例, 取定义在格点上的玻色子福克态 (Fock state) 为本征态, 我们将哈密顿量写为对角的势能项

$$\hat{V} = \frac{U}{2} \sum_i n_i(n_i - 1) - \sum_i (\mu + V_i)n_i$$

和非对角的动能项

$$\hat{K} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (b_i^\dagger b_j + \text{h.c.}),$$

则  $\hat{H}_0 = \hat{K} + \hat{V}$ 。那么对于巨正则系综的玻色-哈伯德模型, 其配分函数  $Z = e^{-\beta \hat{H}_0}$  可以表示为

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta V} \exp \left( - \int_0^\beta d\tau \hat{K}(\tau) \right), \quad (5)$$

其中  $\beta = 1/T$ , 即温度的倒数。虚时间演化的算符使用相互作用表象表示  $\hat{K}(\tau) = e^{\tau V} \hat{K} e^{-\tau V}$ 。式(5)中的指数应当理解为带时序的泰勒展开式

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta V} \left( 1 - \int_0^\beta d\tau \hat{K}(\tau) + \int_0^\beta d\tau_1 \int_{\tau_1}^\beta d\tau_2 \hat{K}(\tau_1) \hat{K}(\tau_2) - \dots \right). \quad (6)$$

以  $|\alpha\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$  表示系统可能的一个福克态,  $n_i$  表示  $i$  格点上粒子数, 那么  $\hat{V}|\alpha\rangle = V_\alpha|\alpha\rangle$ , 而  $\hat{K}|\alpha\rangle = \sum_{\alpha'} K_{\alpha'\alpha}|\alpha'\rangle$ 。注意到由于粒子数守恒, 实际上只有当  $|\alpha\rangle$  与  $|\alpha'\rangle$  之间只发生一次最近邻的单个粒子的跃迁时, 系数  $K_{\alpha'\alpha}$  才取非零值, 并且可以写出它的解析表达式——利用福克态的性质, 如果  $i, j$  相邻, 且  $|\alpha\rangle = |\dots, n_i, \dots n_j, \dots\rangle$ ,  $|\alpha'\rangle = |\dots, n_i + 1, \dots, n_j - 1, \dots\rangle$ , 那么  $K_{\alpha'\alpha} = -J\sqrt{(n_i + 1)n_j}$ 。利用这些性质, 我们可以对(6)式使用路径积分的思想, 将福克态的完备性式子  $\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1$  插入到(6)式的每一个时间节点中, 并利用  $\text{Tr}(\dots) = \sum_\alpha \langle\alpha|\dots|\alpha\rangle$ , 我们得到配分函数的路径积分最终表达式:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^\beta \dots \int_{\tau_{N-1}}^\beta \sum_{\substack{\alpha_0, \dots, \\ \alpha_N = \alpha_0}} W(N; \alpha_0, \dots, \alpha_{N-1}) \equiv \sum_{e \in \Omega} W(e), \quad (7)$$

这里, 我们用  $e$  代表一组参数  $(N; \alpha_0, \dots, \alpha_{N-1})$ ,  $\Omega$  表示整个参数空间。而对于每一组参数  $e$ , 权重函数  $W(e)$  由下式给出:

$$W(N; \alpha_0, \dots, \alpha_{N-1})$$

$$= \prod_{i=1}^N (-K_{\alpha_i \alpha_{i+1}} d\tau_i) \prod_{i=1}^N e^{-V_{\alpha_i} \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})}. \quad (8)$$

(7) 式中的每一项  $W(e)$  都可以用空间维度加上一个虚时间维度的路径积分图像来形象地表达。图 4(a) 给出了一个六阶项(对应  $N = 7$ )的例子。系统从  $|\alpha_0\rangle$  态出发, 每发生一次跃迁, 都会改变一次系统的态, 并在  $\tau = \beta$  时处于态  $|\alpha_7\rangle$ 。由于  $\text{Tr}(\dots)$  的性质, 合法的图应满足  $|\alpha_7\rangle = |\alpha_0\rangle$ , 即在虚时方向有周期性条件——这也就意味着只有偶数阶的图才有贡献。再考虑到系统中的粒子数守恒, 每一条粒子线都会形成一个闭合的圈, 我们称之为单粒子的世界线。因此系统的构形空间可以看作为不同个数和不同形状的单粒子世界线的集合。图中的每一个跃迁都会贡献权重因子  $-K_{\alpha_i \alpha_{i+1}} d\tau_i \propto -J$ , 而每两次跃迁之间的时间方向没有变化的构型片段则会贡献权重因子  $e^{-V_{\alpha_i} \cdot (\tau_i - \tau_{i-1})}$ 。因此, 一旦给定了路径积分图, 对应的权重也就惟一确定了。值得一提的是, 由于  $K_{\alpha\alpha'} < 0$ , 每一张图的权重都是非负的。

在路径积分图的框架内可以很方便地讨论系统的物理性质。例如当  $U/J \gg 1$  时, 由于跃迁项贡献的权重很小, 因此每个粒子的世界线倾向于固定在某个格点上不动, 即系统形成了莫特绝缘态。而另一方面, 当  $U/J \ll 1$  时, 跃迁项权重大, 单粒子的世界线出现非局域化; 如果空间上系统有周期性边界条件, 某些世界线甚至会在闭合之前在空间方向缠绕数次, 即空间方向的绕数(spatial winding number)非零, 即形成了超流态。

很多我们感兴趣的物理量都可以使用路径积分表示计算。例如, 如果我们对系统动能感兴趣, 则可以在  $H_0$  上添加正比于动能算符的微扰项  $\lambda \hat{K}$ , 即  $H(\lambda) = (1 + \lambda) \hat{K} + \hat{V}$ , 则动能测量量为

$$\begin{aligned} \langle \hat{K} \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}(\lambda)}|_{\lambda \rightarrow 0} \\ &= -\sum_{e \in \Omega_Z} \frac{N}{\beta} \cdot \frac{W(e)}{Z} = -\frac{\langle N \rangle}{\beta}. \end{aligned} \quad (9)$$

注意  $H(\lambda)$  系统的路径积分表示的图形结构和原来  $H_0$  系统的完全相同, 而对于权重而言, 两者的区别仅仅在于跃迁项分别为  $(1 + \lambda) K_{\alpha' \alpha}$  与  $K_{\alpha' \alpha}$ 。在 (9) 式的推导过程中, 因子  $N$  来自于对新系统中跃迁项的总权重贡献  $\propto (1 + \lambda)^N$  对  $\lambda$  的求导。此外, 由于  $\lambda \rightarrow 0$  时新系统的哈密顿量约化为  $H_0$ , 因此 (9) 式中的  $W(e)$  即原系统的展开项的权重 (8)。

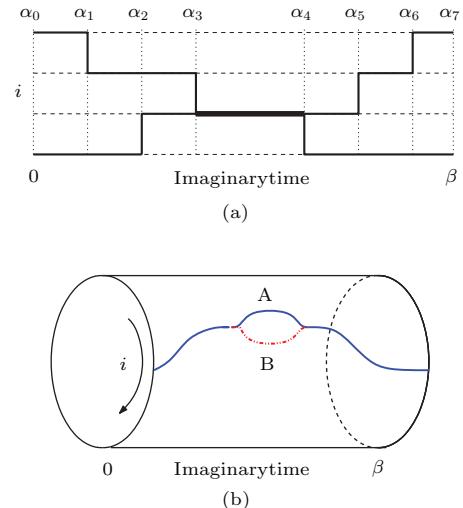


图 4 (a) 一维晶格上配分函数的路径积分图, 纵轴为空间方向, 而横轴为虚时间方向。虚线表示没有粒子数占据, 实线的粗细表示粒子占据数  $n$ ; (b) 定义在配分函数的空间上的一种局部更新, 空间方向假设了晶格的周期性边界条件, 蓝色实线表示更新之前一条粒子的世界线。在做了一次局部更新后, 删除了世界线中的 A 线段(蓝色实线); 同时添加了 B 线段(红色虚线)。更新后整条世界线仍然保持闭合, 为了绘图方便, 尽管原始系统定义在晶格上, 这里的世界线我们以光滑化的曲线代替

Fig. 4. (a) The path-integral representation for the partition function of an one dimensional lattice system. The vertical axis is the spatial direction while the horizontal axis is the imaginary time direction. Dashed lines are unoccupied states, while the solid lines are the occupied states with their thickness as the occupation number  $n$ ; (b) a local update defined in the configuration space of the partition function. Periodical boundary condition is enforced on the spatial direction. The blue solid line represents the initial state of a particle worldline. After a local update, the A segment(blue solid) of the particle worldline is replaced by the B segment(red dashed). All the worldlines remain closed after the updates. For convenience, we use smooth curves to represent worldlines on lattice system.

尽管动能测量量的解析表示非常简洁, 但是对于强关联区域  $U/J \sim 1$ , 由于高阶项不可忽略, 实际上动能的数值并不能解析地计算出。此时, 马尔可夫链蒙特卡罗 (Markov chain Monte Carlo) 方法便有了用武之地。由于图权重  $W(e)$  的正定性, 且有  $\sum_{e \in \Omega_Z} W(e)/Z = 1$ , 因此可以把  $W(e)/Z$  类比为一种概率。如果我们能够找到一种随机抽样方法可以按照概率  $P(e) \equiv W(e)/Z$  产生构型  $e$ , 那么动能就可以通过测量每个随机样本的阶数  $N$ , 取平均后再乘以因子  $-1/\beta$  获得。这一思路就是一种蒙特卡罗算法。与遍历所有的构型来计算  $N \cdot W(e)/Z$  关于

$e$  的积分的常规算法相比, 这种蒙特卡罗算法是按照各构型的权重  $W(e)/Z$  进行抽样的, 即贡献越大的构型(构型空间中的少数)抽中的可能性越大, 而贡献越小的构型(构型空间中的绝大多数)则反之。通过这种重要性抽样, 蒙特卡罗方法得以实现对物理量的高效且无偏差的估计。

实际操作中, 上述蒙特卡罗算法中的重要性抽样通常通过马尔可夫链随机过程实现, 即设计一种可以遍历构型空间  $\Omega_Z$  的随机行走; 假设每一步随机行走都将一个构型  $e$  更新到另一个构型  $e'$ , 且转移概率只依赖于构型  $e$ , 而与此前的历史无关。如果每一步更新的转移概率都满足细致平衡条件

$$P(e \rightarrow e') \frac{W(e)}{Z} = P(e' \rightarrow e) \frac{W(e')}{Z}, \quad (10)$$

这里  $P(e \rightarrow e')$  为从  $e$  构型到  $e'$  构型的转移概率,  $P(e' \rightarrow e)$  为相反方向转移的概率, 而  $W(e)/Z$  与  $W(e')/Z$  分别为  $e$  和  $e'$  构型的权重, 那么容易证明, 该随机行走产生的随机序列中, 每个构型  $e$  出现的概率都为  $W(e)/Z$ , 由此可以实现对构型的重要性抽样。

当然, 对于 BH 系统, 要实现遍历所有构型的随机行走过程并不是那么显而易见的。如果我们的更新操作完全是局域的, 例如图 4(b) 所示的局域圈更新, 实际上无法遍历所有可能的合法构型。无论做多少次这样的局域更新都无法改变一条世界线在空间方向的绕数, 因此这样的方法是不能直接用来模拟超流系统的。当然, 我们可以考虑添加其他非局域的操作来实现空间方向绕数的更新; 但是在很多情况下, 非局域的操作意味着更新前后构型差别很大, 可能导致构型之间的转移概率很低, 因此对提升算法效率的帮助有限。

为了解决这些问题, 我们使用了著名的蠕虫算法(worm algorithm)<sup>[29]</sup>。限于篇幅, 在这里只介绍该算法的原理(算法细节可以在文献[30]的相关章节中找到)。

实际上, 该算法工作在单体格林函数的虚时间路径积分图空间中,

$$G(\tau_M - \tau_I, i_M - i_I) = T_\tau \langle b_{i_M}^\dagger(\tau_M) b_{i_I}(\tau_I) \rangle. \quad (11)$$

我们定义单体格林函数的路径积分图空间为  $\Omega_G$ 。注意到如果 Ira 和 Masha 相遇, 即在同一格点上  $i_M = i_I = i$ , 且几乎在同一个时间点上  $\tau_M = \tau_I + 0^+$  (我们标记为  $M = I^+$ ), 格林函数为

$$G(0^+, 0) = T_\tau \langle b_i^\dagger(\tau_I + 0^+) b_i(\tau_I) \rangle$$

$$= \sum_{e \in \Omega_Z} n(i, \tau_I) W(e), \quad (12)$$

其中  $n(i, \tau_I)$  为构型  $e$  中格点  $i$ , 时间  $\tau_I$  处的粒子数。此时,  $G(0^+, 0)$  的路径积分图空间也是  $\Omega_Z$ , 即和配分函数一样。因此可以认为  $\Omega_Z$  是  $\Omega_G$  的一个子空间。当然前者的构型的权重较后者多一个因子, 粒子数  $n$ 。如果能够设计一种马尔可夫链算法实现对格林函数  $\Omega_G$  空间的重要性抽样, 那么通过挑选出样本中属于  $\Omega_Z$  空间的子集就可以实现对配分函数的重要性抽样。而构型权重中多出的粒子数因子  $n$ , 可以通过在测量量上乘以相应的  $1/n$  因子加以抵消。

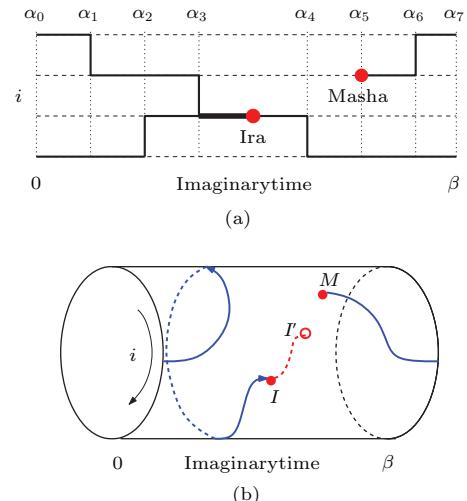


图 5 (a) 一维晶格上单体格林函数的路径积分, 横轴为虚时间方向, 虚线表示没有粒子数占据, 实线的粗细表示粒子占据数, Masha(M) 为一个  $b^\dagger$  算符, 而 Ira(I) 为一个  $b$ , 分别表示蠕虫头与尾; (b) 定义在单体格林函数空间的路径积分图空间上的局域更新, 蓝色实线表示更新前一条两端都为缺陷粒子的世界线, 例如在 Ira 做了一次局域更新后, 可以从  $I$  位置走到  $I'$  位置, 即产生了红色虚线部分的世界线, 每一步更新都可以认为是蠕虫头 Ira 或者蠕虫尾 Ira 在做随机行走

Fig. 5. (a) The path-integral representation for the Green's function of an one dimensional lattice system. The vertical axis is the spatial direction while the horizontal axis is the imaginary time direction. Dashed lines are unoccupied states, while the solid lines are the occupied states with their thickness as the occupation number  $n$ . Masha (M), a  $b^\dagger$  operator, and Ira(I), a  $b$  operator, are the head and tail for a worm respectively; (b) a local update defined in the configuration space of the Green's function. The blue solid line represents the initial state of a particle worldline with defects Ira and Masha. As an example, a local update moves Ira from  $I$  to  $I'$ , and creates the red dashed line as a new part of this worldline. Each local update can be considered as a random walk of the worm head Ira or worm tail Masha.

引入单体格林函数的意义在于我们很容易设计遍历  $\Omega_G$  空间的局域算法, 实际上蠕虫头或尾的局域随机行走, 如图 5, 就可以实现构型空间的完整更新, 其中包括对非局域的空间方向绕数的更新。实践的结果表明, 这样一个简单的算法可以实现从 SF 相到 MI 相所有参数空间的高效模拟。特别是在 SF-MI QCP 附近, 该算法几乎没有临界慢化现象 (critical slowing down), 此外该算法还可以非常自然地应用到无序系统、量子自旋系统甚至很多可以用圈图展开表示的经典系统中 [30]。

#### 4 解析延拓: 从虚时间到实时间

基于虚时间路径积分表示的蠕虫算法让我们可以高效而无偏差地计算很多物理量, 然而该算法只针对平衡态系统的虚时间表象下的物理量, 对于前文提到的实时间动力学性质则无能为力。但是我们注意到, 对于实时间的延时响应函数, 由于它本身的解析性质, 实际上可以通过解析延拓的方法与一个虚时间中定义的测量量关联起来。具体而言, 按照线性响应理论 [1], 一个测量量——如这里的动能算符  $\hat{K}$ ——的延时响应函数的虚部与它在虚时间中的关联函数存在如下变换关系:

$$C_{\hat{K}}(\tau) = \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathcal{N}(\tau, \omega) \text{Im}\chi_{\hat{K}}(\omega), \quad (13)$$

其中动能算符在虚时间中的关联函数为  $C_{\hat{K}}(\tau) = \langle \hat{K}(\tau)\hat{K}(0) \rangle - \langle \hat{K} \rangle^2$ , 而变换核为  $\mathcal{N}(\tau, \omega; T) = [e^{-\omega\tau} + e^{-\omega(1/k_B T - \tau)}]/(1 - e^{-\omega/k_B T})$ 。在这个式子中, 虚时间关联函数  $C_{\hat{K}}(\tau)$  可以用前面一节所描述的蠕虫算法精确地计算出来 (具体细节可见文献 [21]), 因此我们需要解决的问题便是如何由给定的虚时间关联函数反推出响应函数的虚部。数学上可以证明, 如果虚时间关联函数精确可知, 那么上式给出的响应函数的虚部便是惟一确定的。但是实际中, 上一节介绍的蒙特卡罗算法给出的答案尽管没有系统误差, 却会存在很小但是始终非零的统计误差, 这使得在数值计算的意义上上述解析延拓问题变得极为困难。数值计算中, 我们需要将 (14) 式离散化, 即

$$C_{\hat{K}}(\tau_i) = \sum_{j=0}^N \frac{\Delta\omega}{2\pi} \mathcal{N}(\tau_i, \omega_j) \text{Im}\chi_{\hat{K}}(\omega_j), \quad (14)$$

这里  $\tau$  与  $\omega$  都做了离散化处理, 离散化间隔  $\Delta\tau$  与  $\Delta\omega$  由实际需要决定。假设我们分别将  $\tau$  与  $\omega$  分为

$M$  段和  $N$  段, 则上式可以写为矩阵表达式:

$$\mathbf{C} = \frac{\Delta\omega}{2\pi} \mathbf{N} \mathbf{X}, \quad (15)$$

其中  $\mathbf{C}$  为虚时间关联函数对应的  $M \times 1$  矩阵,  $\mathbf{X}$  为响应函数虚部对应的  $N \times 1$  矩阵, 而  $\mathbf{N}$  为变换核对应的  $M \times N$  矩阵。如果我们为简单起见, 取  $M = N$ , 注意到  $\mathbf{N}$  为一个实对称矩阵, 因此可以用一个正交矩阵  $\mathbf{T}$  对角化  $\mathbf{N} = \mathbf{T}^{-1} \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N) \mathbf{T}$ , 这里  $\text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$  为它的本征值构成的对角矩阵。那么原则上我们可以直接通过矩阵运算在给定  $\mathbf{C}$  时反解出  $\mathbf{X}$ , 即:

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \frac{2\pi}{\Delta\omega} \mathbf{N}^{-1} \mathbf{C} \\ &= \frac{2\pi}{\Delta\omega} \mathbf{T}^{-1} \text{diag}\left(\frac{1}{\lambda_1}, \dots, \frac{1}{\lambda_N}\right) \mathbf{T} \mathbf{C}. \end{aligned} \quad (16)$$

我们用一个玩具模型来说明这一思路中存在的问题: 假设取  $\beta = 1$ ,  $N = 100$ , 并假设  $\tau$  与  $\omega$  均可离散化为  $0.01, 0.02, \dots, 1$  确定的 100 个点。那么可以画出  $\mathbf{N}$  的前 8 个本征值, 如图 6。可见本征值的绝大部分都极其小, 接近于零。如果我们使用 (16) 式求解响应函数, 那么尽管  $\mathbf{C}$  矩阵可以达到很小的统计误差, 在经过  $\mathbf{N}$  矩阵中接近于零的本征值的放大之后, 将变成最终的响应函数  $\mathbf{X}$  中剧烈的高频的涨落, 完全覆盖了真实的信号。因此, 数值的解析延拓步骤是一个病态定义 (ill-posed) 的问题。

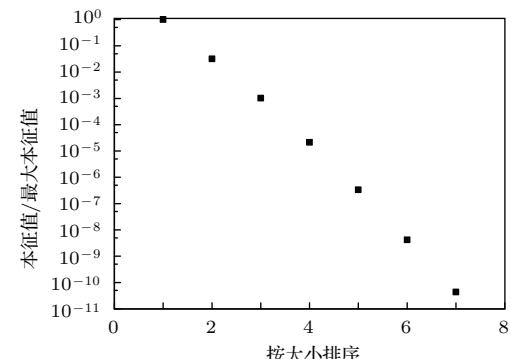


图 6 假设  $\beta = 1$ ,  $N = 100$ , 且取  $\tau$  与  $\omega$  为离散点  $0.01, 0.02, \dots, 1$ , 这里给出了这个例子中变换核矩阵  $\mathbf{N}$  的前 8 个本征值, 纵轴为除以最大本征值后的相对本征值, 其中最大本征值为 960.549

Fig. 6. The largest eight eigenvalues of the kernel  $\mathbf{N}$ , assuming  $\beta = 1$ ,  $N = 100$ , and  $\tau$  and  $\omega$  as discrete values  $0.01, 0.02, \dots, 1$ . The vertical axis are the eigenvalues normalized by the largest eigenvalue, which is 960.549 in this example.

为了改善这一问题, 我们需要找到抑制那些极小本征值的干扰的方法。为此, 人们提出了很多方案 [31–33]。这里介绍一个常见的思路, 即对

于响应函数的最优解  $\mathbf{X}$ , 我们要求它的目标函数 (objective function) 最小化, 即

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left( \frac{C_i - \sum_{j=1}^N N_{ij} \mathbf{X}_j}{\sigma_i} \right)^2 + \lambda F(\mathbf{X}), \quad (17)$$

(17) 式中  $\sigma_i$  为  $C_i$  点的统计误差,  $\lambda$  为控制第二项大小的参数,  $F(\mathbf{X})$  是关于可能响应函数的泛函, 并且要求正定. 事实上, 如果没有第二项, 即取  $\lambda = 0$ , 那么在每一个  $C_i$  的统计误差都一样的情况下, 目标函数的最优解即由 (16) 式给出; 当然正如前文所述, 由于极小本征值的存在, 这样的解存在剧烈的涨落. 为此我们需要引入非零的第二项以平滑这些涨落. 例如, 在文献 [34] 中, 作者提出可以取

$$F(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^{N-1} D_j^2 (\mathbf{X}_{j+1} - \mathbf{X}_j)^2 + \sum_{j=1}^N A_j^2 \mathbf{X}_j^2,$$

其中第一项和第二项分别惩罚了  $\mathbf{X}$  中斜率以及本身数值特别大的点, 从而抑制了  $\mathbf{X}$  中的涨落. 作者设计了一种自洽算法, 即获得一个可能解  $\mathbf{X}$ , 便可以由该解的涨落性质计算出一组合理的  $D_j$  和  $A_j$  的值; 然后根据新的参数重新获得一个更优的可能解  $\mathbf{X}$ , 从而完成一个自洽循环. 因此, 该方法被称之为自洽性约束的方法 (method of consistent constraints). 该方法的有效性在文献 [34] 中得到了仔细的检验. 因此我们可以使用该方法从测量量  $C_K(\tau)$  中获取实时间的延迟响应函数  $\text{Im}\chi_K(\tau)$ .

## 5 希格斯模的可观测性及其性质

在这一节中我们介绍一些关于希格斯模的结果. 通过上文介绍的方法, 文献 [19] 最先给出了 SF-MI QCP 附近希格斯模的观测证据. 主要的结果如图 7. 很显然, 在远离 QCP 时, 即  $U/J < 14$  时, 系统的响应函数中看不到任何共振峰——这是系统中没有洛伦兹不变性 (粒子-空穴对称性) 的必然结果. 而在越来越靠近 QCP 时, 即  $U/J > 14$  且  $U/J \rightarrow U_c/J = 16.7424$  时, 系统开始涌现出洛伦兹不变性 (粒子-空穴对称性), 与此同时, 在响应函数虚部的低频率部分中出现了定义得越来越好 的共振峰; 由于希格斯粒子是该系统中惟一可能的带能隙激发子, 所以此共振峰所对应的就是希格斯模的信号. 从曲线簇随着  $U/J$  变化的性质可以看

出, 希格斯的静止质量随着系统靠近临界点而逐渐变小, 这与之前的平均场预言一致.

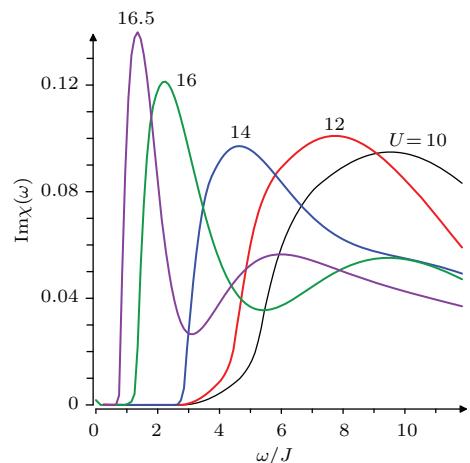


图 7 由蠕虫算法与数值解析延拓方法获得的不同参数  $U/J$  下动量响应函数的虚部.  $U/J$  沿着图 2 中的轨迹 (i) 趋于 QCP; 此外, 为了更好地比较, 图中每一条曲线下的面积已做归一化; 测量温度  $T/J = 0.1$ . 显然, 在低频率下希格斯模所对应的共振峰随着  $U/J$  越来越接近临界点  $U_c/J = 16.7424$  而变得越来越尖锐 (本图修改自文献 [21]). Fig. 7. The imaginary part of the kinetic energy response function for different  $U/J$  (along the trajectory (i) in Fig. 2) obtained by worm algorithm and analytical continuation method. For comparison, each curve is normalized according to the area under itself. All curves are measured at temperature  $T/J = 0.1$ . When approaching the quantum critical point at  $U_c/J = 16.7424$ , a sharp Higgs resonance peak emerges at low frequencies (Adapted from Ref. [21]).

当然, 注意到图中响应函数虚部的高频部分还没有发展出标度律 (4) 式所指出的准平台现象. 因此图 7 给出的结果还不属于 QCP 附近的普适性质. 在文献 [23] 我们尝试了一些更靠近 QCP 的系统, 其结果如图 8(a). 对于不同参数的系统, 为了更好地检验标度律 (4) 式, 我们重新将横轴变换为  $\omega/\Delta(-g)$ , 而将纵轴变换为  $(\Delta(-g)/J)^{2/\nu-3} \text{Im}\chi_K(\omega/\Delta)$ . 从最终结果可见, 三条不同参数的响应函数虚部曲线都在高频发展出了准平台, 并且在进行重新标度后都在解析延拓的误差范围内重合在一起. 这在一方面证明了模型参数已经足够靠近 QCP, 而另一方面重合后曲线也给出了标度律中最重要的  $(2+1)$  维相对论性  $U(1)$  临界区域的普适响应函数虚部  $\Phi_{SF}(\omega/\Delta)$ , 如图 8(b) 所示. 观察整条曲线, 我们发现, 在  $\omega_H/\Delta = 3.3(8)$  附近, 响应函数虚部中出现了一个普适的希格斯共振峰; 并且在  $\omega/\Delta \sim 15$

附近存在着一个并不显著的突起;在更高的频率上,则发展为一个准平台.这里给出的普适希格斯共振峰的结果与其他文献互相吻合.例如,文献[22,24]对有效作用量(2)使用经典蒙特卡罗方法以及数值解析延拓计算得出峰的位置为 $\omega_H/\Delta = 2.1(4)$ ,而文献[25]则使用函数重整化方法以及数值解析计算出共振峰的位置为 $\omega_H/\Delta \simeq 2.4$ .这些不同方法的交叉验证了本文的方法与结论的可靠性.因此,在二维的SF-MI QCP附近的超流相中,希格斯模仍然是可见的.但在另一方面,我们可以看到共振峰的宽度和 $\omega_H$ 是同一个数量级的,因此在该系统中希格斯模并不是一个严格意义上良好定义的激

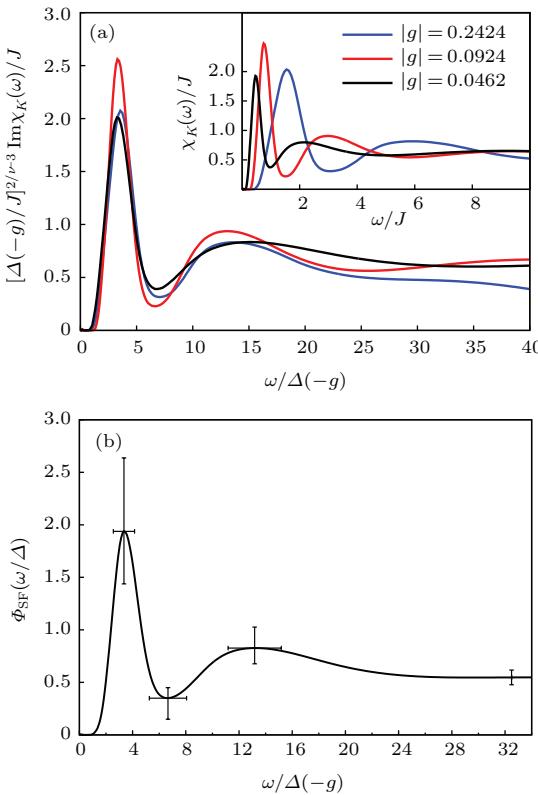


图8 (a) 超流相中, 不同参数  $g = (U - U_c)/J$  的系统的响应函数虚部在做了重新标度后, 在解析延拓的误差范围内重合在一起, 图中  $g$  的取值沿着图2中的轨迹 (i) 趋于QCP, 内嵌图为重新标度之前的不同参数的响应函数虚部; (b) 根据图(a)重新标度的结果获得的普适的响应函数虚部  $\Phi_{\text{SF}}(\omega/\Delta)$ . 希格斯共振峰的位置在  $\omega_H/\Delta = 3.3(8)$ . 曲线的误差由比较图(a)的各条曲线的重合程度获得 (本图修改自文献[23])

Fig. 8. (a) Collapse of the imaginary part of response functions for different values of  $g = (U - U_c)/J$  along trajectory (i) in the superfluid phase. Inset: original data for response functions; (b) the imaginary part of universal response function  $\Phi_{\text{SF}}(\omega/\Delta)$  in the superfluid. The Higgs resonance peak is at  $\omega_H/\Delta = 3.3(8)$ . The error bars come from the spread of collapsed curves (Adapted from Ref. [23]).

发子.通常,人们将这样的希格斯模称之为临界定义的激发子(critical defined excitation)<sup>[17]</sup>.

## 6 其他相中的类希格斯共振峰

事实上,上面讨论的一整套方法同样可以用来研究SF-MI QCP附近的其他相,例如莫特绝缘相.首先,我们对动能响应函数写下临界标度律,

$$\text{Im}\chi_{\hat{K}}(\omega) \propto \Delta^{3-2/\nu} \Phi_{\text{MI}}\left(\frac{\omega}{\Delta}\right), \quad (18)$$

形式上,(18)式与超流相的标度律(4)式完全一样,但是两者的普适响应函数,即  $\Phi_{\text{MI}}$  与  $\Phi_{\text{SF}}$  由于临

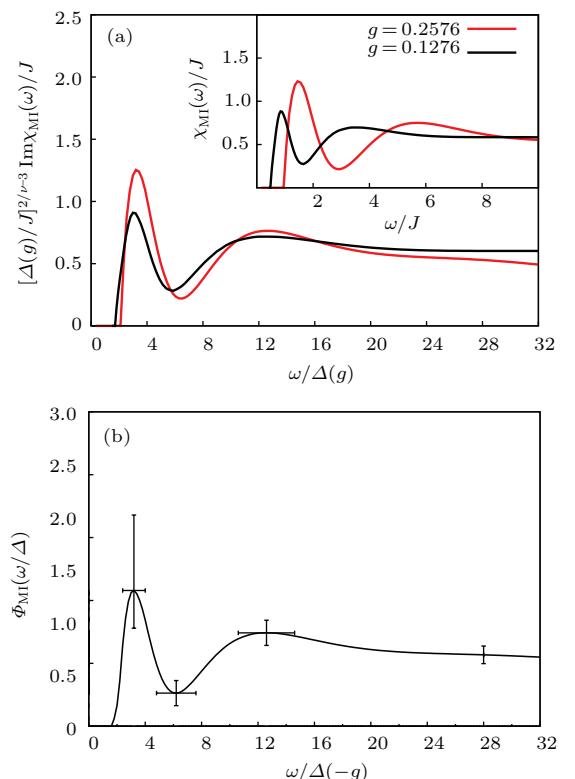


图9 (a) 莫特绝缘相中不同参数  $g = (U - U_c)/J$  的系统的响应函数虚部在做了重新标度后, 在解析延拓的误差范围内重合在一起, 图中  $g$  的取值沿着图2中的轨迹 (ii) 趋于QCP, 内嵌图为重新标度之前的不同参数的响应函数虚部; (b) 根据左图重新标度的结果获得的普适的响应函数虚部  $\Phi_{\text{MI}}(\omega/\Delta)$ , 类希格斯共振峰的位置在  $\omega_H/\Delta = 3.2(8)$ . 曲线的误差由比较左图的各条曲线的重合程度获得 (本图修改自文献[23])

Fig. 9. (a) Collapse of the imaginary part of response functions for different values of  $g = (U - U_c)/J$  along trajectory (ii) in the Mott insulator phase. Inset: original data for response functions; (b) the imaginary part of universal response function  $\Phi_{\text{MI}}(\omega/\Delta)$  in the Mott insulator. The Higgs-like resonance peak is at  $\omega_H/\Delta = 3.2(8)$ . The error bars come from the spread of collapsed curves (Adapted from Ref. [23]).

界线的存在而具有不同的形式。对于莫特绝缘体来说，普适响应函数虚部在低频率部分存在粒子-空穴对能隙，其解析表达式为  $\Phi_{\text{MI}}(x) \approx 1/\log^2(4/(x-2))\theta(x-2)$ <sup>[18]</sup>；在高频率时， $\Phi_{\text{MI}}(x \gg 1)$  还是会发展出一个准平台（这与超流相的情况一样）。而对能隙与准平台之间的一部分普适响应函数的虚部，人们对于其形状并不清楚。文献[23]给出的结果如图9，注意在能隙与准平台之间出现了一个预料之外的共振峰，它的位置在  $\omega_H = 3.2(8)$  处。与超流相中的希格斯共振峰相比，该共振峰的峰高与峰宽之比并没有那么显著，但与超流相中的共振峰位置基本一致。某种意义上来说，我们可以称之为类希格斯共振峰。其他文献[22,25]实际上也发现了类似的共振结构。更进一步，文献[23]还报道了有限温度常流体相中类似的共振结构。但是，对于莫特绝缘相和常流体相来说，有效作用量中的势能项都不是墨西哥帽形状的，平均场处理中并不会出现希格斯模。因此，这些共振峰是否存在尚存在争论；如果存在的话，它们的起源也缺少理论上的解释。

## 7 结 论

在前面的讨论中，我们简单回顾了二维超流-莫特绝缘体量子相变点附近的希格斯模的发现过程。本文中提到的一系列工作主要从数值计算方面提供了一套使用平衡态系统的虚时间蒙特卡罗方法研究线性响应理论中的延迟响应函数的方法，其中使用了路径积分表示中的蠕虫方法和数值解析延拓技术。通过这种数值方法，我们可以对无法用微扰技术研究的强关联系统进行研究，实现对平衡态系统的虚时间关联函数的无系统误差的测量；最后通过解析延拓技术计算出实时间（实频率）的响应函数。

对于希格斯模，文中使用上述方法讨论了不同参数的系统的动能响应函数的虚部。结合临界标度律，我们还获得了  $(2+1)$  维相对论性  $U(1)$  所描述的量子临界区域的普适的响应函数。由于普适响应函数的虚部中存在低频率的共振峰，我们最终得出二维超流-莫特绝缘体量子相变点附近的超流相中存在可观测的希格斯模的结论。这一结果颠覆了人们之前对  $(2+1)$  维相对论性  $U(1)$  理论中的希格斯模的认识。该结果意味着，在二维超冷原子、二维

氦-4薄膜等凝聚态中，如果系统涌现出了洛伦兹不变性/粒子-空穴对称性，通过恰当的实验方案就观测到希格斯模的线性响应。事实上，近年来已有实验组在二维光晶格中的超冷原子系统中观测到了希格斯模存在的间接证据<sup>[20]</sup>，但是较为遗憾的是，由于超冷原子团被约束在一个简谐势阱中，系统不具有平移对称性，再加上系统温度较高等因素，最终未能在响应函数中直接观测到希格斯共振峰。因此，能否在实验上实现对超流体中希格斯共振峰的直接观测仍然是一个悬而未决的重要问题。

最后我们需要强调的是本文中所讨论的方法实际上为线性响应理论框架下的量子动力学的研究提供了一种较为普适的技术。由于很多关联函数都存在虚时间路径积分表示，这些关联函数所对应的响应函数都有可能通过上述方法获得。除了希格斯模相关的动能响应函数之外，我们还可以使用蒙特卡罗与解析延拓相结合的数值技术研究凝聚态系统的量子输运性质，如电导率（即电流响应函数）或者中子散射的微分散射截面（对应自旋响应函数）等。

感谢黄远在本文写作过程中给予的极大帮助。

## 参考文献

- [1] Sachdev S 2011 *Quantum Phase Transitions* (2nd Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press)
- [2] Goldstone J 1961 *Nuovo. Cim.* **19** 154
- [3] Weinberg S 1996 *The quantum theory of fields* (Vol. 2) (Cambridge: Cambridge University Press)
- [4] Anderson P W 1963 *Phys. Rev.* **130** 439
- [5] Higgs P W 1964 *Phys. Rev. Lett.* **13** 508
- [6] Pekker D, Varma C M 2015 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6** 269
- [7] Sooryakumar R, Klein M V 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 660
- [8] Sooryakumar R, Klein M V 1981 *Phys. Rev. B* **23** 3213
- [9] Jaksch D, Bruder C, Cirac J I, Gardiner C W, Zoller P 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3108
- [10] Fisher M P A, Weichman P B, Grinstein G, Fisher D S 1989 *Phys. Rev. B* **40** 546
- [11] Capogrosso-Sansone B, Söyler S G, Prokof'ev N V, Svistunov B V 2008 *Phys. Rev. A* **77** 015602
- [12] Bissbort U, Götze S, Li Y, Heinze J, Krauser J S, Weinberg M, Becker C, Sengstock K, Hofstetter W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 205303
- [13] Rüegg Ch, Normand B, Matsumoto M, Furrer A, McMorrow D F, Krämer K W, Güdel H U, Gvasaliya S N, Mutka H, Boehm M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 205701

- [14] Chubukov A V, Sachdev S, Ye J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11919
- [15] Sachdev S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14054
- [16] Zwerger W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 027203
- [17] Podolsky D, Auerbach A, Arovas D P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 174522
- [18] Podolsky D, Sachdev S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 054508
- [19] Katan Y T, Podolsky D 2015 *Phys. Rev. B* **91** 075132
- [20] Endres M, Fukuhara T, Pekker D, Cheneau M, Schauß P, Gross C, Demler E, Kuhr S, Bloch I 2012 *Nature* **487** 454
- [21] Pollet L, Prokof'ev N 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 010401
- [22] Gazit S, Podolsky D, Auerbach A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 140401
- [23] Chen K, Liu L, Deng Y, Pollet L, Prokof'ev N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 170403
- [24] Gazit S, Podolsky D, Auerbach A, Arovas D P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 235108
- [25] Rancon A, Dupuis N 2014 *Phys. Rev. B* **89** 180501
- [26] Burovski E, Machta J, Prokof'ev N V, Svistunov B V 2006 *Phys. Rev. B* **74** 132502
- [27] Campostrini M, Hasenbusch M, Pelissetto A, Vicari E 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144506
- [28] Prokof'ev N V, Svistunov B V, Tupitsyn I S 1998 *Sov. Phys.-JETP* **87** 310
- [29] Prokof'ev N V, Svistunov B V, Tupitsyn I S 1998 *Phys. Lett. A* **238** 253
- [30] Carr L D 2010 *Understanding Quantum Phase Transitions* (Boca Raton: Taylor & Francis)
- [31] Mishchenko A S, Prokof'ev N V, Sakamoto A, Svistunov B V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6317
- [32] Silver R N, Sivia D S, Gubernatis J E 1990 *Phys. Rev. B* **41** 2380
- [33] Jarrell M, Gubernatis J E 1996 *Phys. Rep.* **269** 133
- [34] Prokof'ev N V, Svistunov B V 2013 *Jetp Lett.* **97** 649

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Higgs mode near superfluid-to-Mott-insulator transition studied by the quantum Monte Carlo method\*

Chen Kun<sup>†</sup> Deng You-Jin<sup>‡</sup>

(National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(University of Massachusetts at Amherst, MA 01002, USA)

(Received 17 August 2015; revised manuscript received 11 September 2015)

## Abstract

In addition to the phonon (massless Goldstone mode) in Galilean invariant superfluid, there is another type of mode known as the Higgs amplitude mode in superfluid with emergent Lorentz invariance. In two dimensions, due to the strong decay into phonons, whether this Higgs mode is a detectable excitation with sharp linear response has been controversial for decades. Recent progress gives a positive answer to this question. Here, we review a series of numerical studies of the linear response of a two-dimensional Lorentz invariant superfluid near the superfluid-Mott insulator quantum critical point (SF-MI QCP). Particularly, we introduce a numerical procedure to unbiasedly calculate the linear response properties of strongly correlated systems. The numerical procedure contains two crucial steps, i.e., one is to use a highly efficient quantum Monte Carlo method, the worm algorithm in the imaginary-time path-integral representation, to calculate the imaginary time correlation functions for the system in equilibrium; and then, the other is, based on the imaginary time correlation functions, to use the numerical analytical continuation method for obtaining the real-time (real-frequency) linear response function. Applying this numerical procedure to the two-dimensional Bose Hubbard model near SF-MI QCP, it is found that despite strong damping, the Higgs boson survives as a prominent resonance peak in the kinetic energy response function. Further investigations also suggest a similar but less prominent resonance peak near SF-MI QCP on the MI side, and even on the normal liquid side. Since SF-MI quantum criticality can be realized by ultracold atoms in optical lattice, the Higgs resonance peak can be directly observed in experiment. In addition, we point out that the same Higgs resonance peak exists in all quantum critical systems with the same universality, namely (2 + 1)-dimensional relativistic  $U(1)$  criticality, as SF-MI QCP.

**Keywords:** linear response, quantum criticality, Higgs mode, Monte Carlo

**PACS:** 02.70.Ss, 03.75.Kk, 14.80.Bn, 67.85.-d

**DOI:** [10.7498/aps.64.180201](https://doi.org/10.7498/aps.64.180201)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11275185).

† Corresponding author. E-mail: [chenkun@mail.ustc.edu.cn](mailto:chenkun@mail.ustc.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yjdeng@ustc.edu.cn](mailto:yjdeng@ustc.edu.cn)

GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及电子性质研究

张弦 郭志新 曹觉先 肖思国 丁建文

Atomic and electronic structures of silicene and germanene on GaAs(111)

Zhang Xian Guo Zhi-Xin Cao Jue-Xian Xiao Si-Guo Ding Jian-Wen

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 186101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.186101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B/N掺杂类直三角石墨烯纳米带器件引起的整流效应

Rectifying behaviors induced by B/N-doping in similar right triangle graphene devices

物理学报.2015, 64(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196101>

虹彩环形结构色氧化铝薄膜的制备与研究

Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings

物理学报.2015, 64(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076102>

水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征

Synthesis and characterization of flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres by hydrothermal method

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究

Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan

物理学报.2014, 63(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076102>

丝素氨基酸寡肽链生长过程中的尺寸效应

Size effect of silk fibroin peptide chains in the growth process

物理学报.2013, 62(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.236101>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及 电子性质研究\*

张弦 郭志新<sup>†</sup> 曹觉先 肖思国 丁建文

(湘潭大学物理与光电工程学院, 纳米物理与稀土发光研究所, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2015年3月3日收到; 2015年4月27日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究了硅烯、锗烯在GaAs(111)表面的几何及电子结构。研究发现, 硅烯、锗烯均可在As-中断和Ga-中断的GaAs(111)表面稳定存在, 并呈现蜂窝状六角几何构型。形成能计算结果证明了其实验制备的可行性。同时发现硅烯、锗烯与GaAs表面存在共价键作用, 这破坏了其Dirac电子性质。进一步探索了利用氢插层恢复硅烯、锗烯Dirac电子性质的方法。发现该方法可使As-中断面上硅烯、锗烯的Dirac电子性质得到很好恢复, 而在Ga-中断面上的效果不够理想。此外, 基于原子轨道成键和杂化理论揭示了GaAs表面硅烯、锗烯能带变化的物理机理。研究结果为硅烯、锗烯在半导体基底上的制备及应用奠定了理论基础。

**关键词:** 硅烯, 锗烯, Dirac 电子, GaAs 表面**PACS:** 61.46.-w, 73.22.-f, 68.43.Bc, 81.05.Zx**DOI:** 10.7498/aps.64.186101

## 1 引言

众所周知, 石墨烯是由碳原子组成的蜂窝状六角二维结构, 其s电子与 $p_x$ ,  $p_y$ 电子形成 $sp^2$ 杂化, 而剩余的 $p_z(\pi)$ 电子满足无质量Dirac方程, 使石墨烯费米能级( $E_F$ )附近出现线Dirac锥<sup>[1]</sup>。因而石墨烯表现出非常新奇的物性, 如反常量子霍尔效应<sup>[2,3]</sup>、奇异磁序等<sup>[4,5]</sup>。同时石墨烯具有超高的电子迁移率<sup>[6]</sup>, 被视为理想的半导体纳米材料。然而石墨烯与以硅(Si)、锗(Ge)为基础的现代半导体工艺相融合的问题成为其广泛应用的重要瓶颈。

最近理论研究发现, 同为第IV主族的Si, Ge也可形成稳定的蜂窝状六角二维结构, 并被称为硅烯(silicene)和锗烯(germanene)<sup>[7]</sup>。与石墨烯类似, 硅烯、锗烯的 $\pi$ 电子也使其费米能级附近出现Dirac锥。因而它们不但具有与石墨烯相比拟的优异物性, 并且由于自旋-轨道作用更为显著, 其在自

旋量子霍尔效应等方面物性更为优异<sup>[8]</sup>。加之其与现代半导体工艺更好衔接的特性, 这些使硅烯、锗烯成为很有前途的半导体纳米材料。

由于自然界中不存在类似块体石墨的硅、锗结构, 硅烯、锗烯一般只能通过基底生长的方式获得。自2012年以来, 人们已经在Ag(111), Ir(111)以及ZrB<sub>2</sub>(0001)表面生长出硅烯<sup>[9–12]</sup>; 2014年又在Au(111)和Pt(111)基底上生长出锗烯<sup>[13,14]</sup>。然而这些基底存在两方面缺陷: 1) 它们与硅烯、锗烯间相互作用很强, 这将破坏硅烯、锗烯的Dirac电子性质<sup>[15–17]</sup>, 而且硅烯、锗烯也很难从基底上剥离出来; 2) 它们都是金属属性的, 这会对硅烯、锗烯作为半导体器件的应用产生影响。因此, 探索适合硅烯、锗烯生长, 并且能够保持其Dirac电子性质的新型半导体基底是一个非常重要的研究课题。

本文基于第一性原理方法研究硅烯、锗烯在不同中断面的GaAs(111)表面生长的可行性及其

\* 国家自然科学基金(批准号: 11204259, 11374252, 11474245, 51372214)、湖南省自然科学基金(批准号: 2015JJ6106)、新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-12-0722)和教育部长江学者和创新团队计划(IRT13093)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zxguo08@gmail.com

几何、电子性质。发现硅烯、锗烯均可在As-中断和Ga-中断的GaAs(111)表面稳定存在，形成能计算结果证明了其实验生长的可行性。同时发现硅烯、锗烯与GaAs表面存在共价键作用，破坏了其Dirac电子性质。在此基础上，探索了利用氢(H)插层使GaAs(111)表面的硅烯、锗烯恢复其Dirac电子性质的方法。

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的VASP软件包来实现结构优化<sup>[18,19]</sup>。计算中采用投影缀加波方法(projector augmented waves, PAW)<sup>[20]</sup>描述离子实与价电子之间的相互作用，而交换关联函数采用可以考虑van der Waals作用的vdW-DF(optB86b交换关联形式)<sup>[21]</sup>；计算中采用 $14 \times 14 \times 1$ 的Monkhorst-Pack的K点网格；结构优化的收敛标准采用Hellmann-Feynman力均小于0.01 eV/Å。我们使用5层GaAs来模拟GaAs(111)表面，每个GaAs层的定义与单层硅烯、锗烯相同。GaAs真空层厚度取为14 Å，同时其晶格常数取为4.0 Å(由块体GaAs晶格常数的实验值得来)。为了探索GaAs基底对硅烯、锗烯的影响，我们将 $1 \times 1$ 的硅烯、锗烯放在 $1 \times 1$  GaAs(111)表面上，相应的晶格失配度分别为3.5%和1.3% (基于vdW-DF计算得到硅烯、锗烯晶格常数分别为3.86 Å, 4.05 Å)。

GaAs(111)表面有As-中断和Ga-中断两种<sup>[22]</sup>。由于Ga和As处于周期表中不同主族，不同中断面对硅烯、锗烯影响也不同，因此本文同时研究了两种中断面的情况。为了方便表述，对于硅烯(锗烯)在As-中断面的结构，简记为Si(Ge)-AsGa；相应地，对于其在Ga-中断面的结构，简记为Si(Ge)-GaAs。同理，对于有H插层的情况分别标记为Si(Ge)-HAsGa和Si(Ge)-HGaAs。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 GaAs(111) 表面硅烯、锗烯的几何及电子性质

图1给出了硅烯、锗烯在As-中断[图1(a), (c)]和Ga-中断[图1(b), (d)] GaAs(111)表面的优化结构。如图1所示，GaAs表面上硅烯、锗烯仍呈蜂窝状六角结构并且垂直于表面方向存在起伏(buckling)，这与其悬浮状态(free-standing)的结构类

似<sup>[7]</sup>。表1给出了图1中4种结构的具体能量、结构参数。如表1所列，硅烯、锗烯与GaAs基底的最小距离在2.50—2.58 Å之间。考虑到Si, Ge, As, Ga原子共价半径分别为1.11, 1.25, 1.14, 1.36 Å<sup>[23]</sup>，这说明硅烯、锗烯与GaAs基底间存在共价键作用。

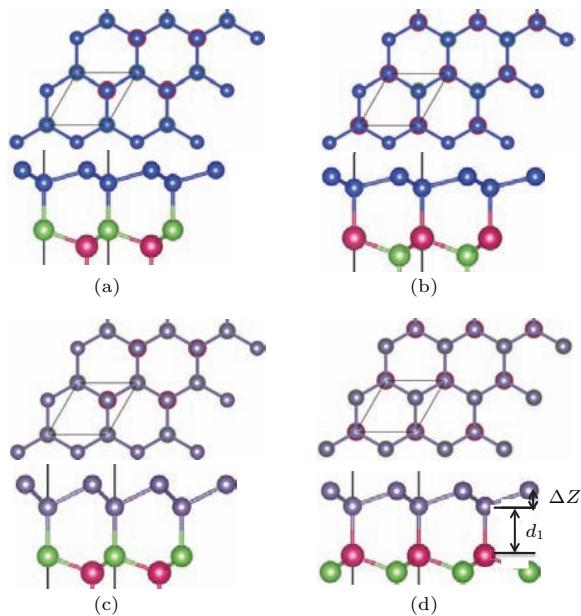


图1 硅烯、锗烯在As-中断和Ga-中断GaAs(111)表面的优化结构示意图 (a) 硅烯在As-中断面的结构(Si-AsGa); (b) 硅烯在Ga-中断面的结构(Si-GaAs); (c) 锗烯在As-中断面的结构(Ge-AsGa); (d) 锗烯在Ga-中断面的结构(Ge-GaAs); 每幅图中，上图为俯视图，下图为侧视图；蓝色为Si原子，紫灰色为Ge原子，绿色为As原子，紫红色为Ga原子； $\Delta Z$ (Å)为硅烯、锗烯的buckling值， $d_1$ 代表硅烯、锗烯与GaAs(111)表面间的距离

Fig. 1. Top (upper panels) and side (bottom panels) views of geometry structures of silicene and germanene on the As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces: (a) silicene on As-terminated GaAs(111) surface (Si-AsGa); (b) silicene on Ga-terminated GaAs(111) surface (Si-GaAs); (c) germanene on As-terminated GaAs(111) surface (Ge-AsGa); (d) germanene on Ga-terminated GaAs(111) surface (Ge-GaAs). The blue, purple gray, green, and magenta balls depict the Si, Ge, As and Ga atoms, respectively.  $\Delta Z$  and  $d_1$  represent the buckling of silicene/germanene and the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, respectively. The unit cell is indicated by the solid black lines.

表1中给出了硅烯、锗烯在GaAs(111)表面的结合能( $E_b$ )，其定义 $E_b = (E_{\text{GaAs}} + E_{\text{add}} - E_{\text{tot}})/N$ ，其中 $E_{\text{GaAs}}$ 为GaAs基底的能量， $E_{\text{add}}$ 为free-standing硅烯(锗烯)的能量， $E_{\text{tot}}$ 为整个体系的能量， $N$ 为硅烯(锗烯)的原子数。因此，结合能是描述把free-standing硅烯(锗烯)放置于GaAs基底获得的能量。如表1所列，4种结构

的  $E_b$  均在 0.56—1.37 eV 每个 Si (Ge) 原子 [简记为: eV/Si(Ge)] 之间, 比通常 van der Waals 作用的  $E_b$  大了 10 倍, 进一步说明硅烯、锗烯与基底间存在共价键作用。此外, 对比 free-standing 硅烯、锗烯的 buckling (本文中硅烯为 0.48 Å, 锗烯为 0.70 Å), GaAs 表面上硅烯、锗烯的 buckling 明显增大 (表 1)。这主要是一半数目的 Si, Ge 原子与 GaAs 表面原子形成共价键, 从而使硅烯、锗烯 sp<sup>3</sup> 杂化属性更强导致的。

表 1 中还给出了硅烯、锗烯在 GaAs 表面的形成能 ( $E_c$ ), 其定义为:  $E_c = (E_{\text{GaAs}} + N\mu - E_{\text{tot}})/N$ , 其中  $\mu$  为 Si(Ge) 的化学式 [本文中取为孤立 Si (Ge) 原子的总能],  $E_{\text{GaAs}}$ ,  $E_{\text{tot}}$  和  $N$  的意义与结合能中的相同。形成能是实验上能否在 GaAs 表面生长出硅烯、锗烯的重要判据。从表中可以看到, GaAs 表面硅烯、锗烯的  $E_c$  明显高于 free-standing 硅烯 (4.75 eV/Si)、锗烯 (4.02 eV/Ge) 的  $E_c$ 。此外, 硅烯在 As-中断面的  $E_c$  明显高于块体硅的  $E_c$  (5.53 eV/Si), 其在 Ga-中断面的  $E_c$  也与实验上广泛制备的 Ag(111) 表面  $3 \times 3$  硅烯的  $E_c$  (5.41 eV/Si) 非常接近<sup>[9]</sup>。这些说明硅烯可同时在 As, Ga 两种中断面的 GaAs(111) 制备出来。As, Ga 两种

GaAs 中断面上锗烯的  $E_c$  均与其块体结构的  $E_c$  (4.649 eV/Ge) 非常接近, 表明其在 GaAs(111) 上的制备也是可行的。

表 1 硅烯、锗烯在 GaAs(111) 表面优化构优的能量、几何参数。 $E_c$  和  $E_b$  分别为形成能和结合能;  $d_1$  为硅烯、锗烯与 GaAs(111) 表面间的距离;  $d_2$  为硅烯、锗烯与 H 原子层间的距离;  $\Delta Z$  为硅烯、锗烯的 buckling 值。

Table 1. Calculated cohesive energy ( $E_c$ ), binding energy ( $E_b$ ) and structural parameters for silicene/germanene on As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces with and without H intercalation.  $d_1$  represents the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, and  $d_2$  represents the distance between silicene/germanene and the intercalated H atoms.  $\Delta Z$  is the buckling of silicene/germanene.

	$E_c/\text{eV}$	$E_b/\text{eV}$	$d_1/\text{\AA}$	$d_2/\text{\AA}$	$Z/\text{\AA}$
Si-AsGa	6.075	1.37	2.50	—	0.7
Si-GaAs	5.391	0.68	2.55	—	0.56
Ge-AsGa	4.580	0.56	2.53	—	1.14
Ge-GaAs	4.654	0.64	2.58	—	0.8
Si-HAsGa	—	0.19	3.82	2.22	0.47
Si-HGaAs	—	0.21	3.49	1.78	0.61
Ge-HAsGa	—	0.18	3.86	2.28	0.75
Ge-HGaAs	—	0.21	3.59	1.91	0.95

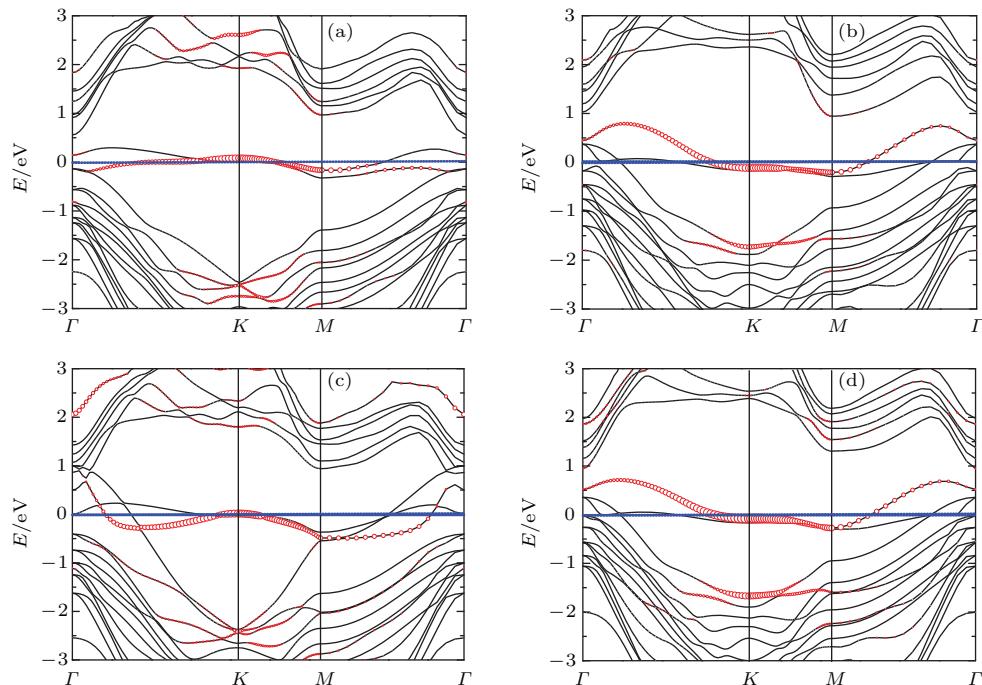


图 2 (a) Si-AsGa 的电子能带; (b) Si-GaAs 的电子能带; (c) Ge-AsGa 的电子能带; (d) Ge-GaAs 的电子能带; 蓝色虚线代表费米能级, 红圈标注的能带表示硅烯、锗烯中具有  $\pi$  电子特性的能带

Fig. 2. Calculated energy bands of silicene and germanene on the As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces: (a) energy bands of Si-AsGa; (b) energy bands of Si-GaAs; (c) energy bands of Ge-AsGa; (d) energy bands of Ge-GaAs. The Fermi energy is indicated by the blue lines. The energy bands with  $\pi$ -orbital characters are indicated by the red lines.

我们进一步计算了图1中4种结构的电子能带(如图2所示). 通过仔细分析, 并没有在其费米面附近找到具有Dirac特性的线性能带. 进一步对不同能带波函数的Kohn-Sham轨道投影分析发现, 4种结构的 $E_F$ 处均存在一条 $\pi$ 特性能带(如图中红圈所示). 但是该能带在布里渊区 $K$ 点附近没有线性色散特征, 因而丧失了Dirac电子性质. 究其原因主要是硅烯、锗烯与GaAs基底间的共价键作用引起的: 硅烯、锗烯底层原子与GaAs表面原子成键, 构成 $sp^3$ 杂化, 因而其本征的 $sp^2$ 杂化属性被破坏.

### 3.2 氢插层的GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及电子性质

以上结果表明, 硅烯、锗烯均可在As-中断和Ga-中断的GaAs(111)表面制备出来, 但其与GaAs表面间的共价键作用使其失去Dirac电子性质. 因此还要进一步探索削弱其与GaAs表面间相互作用, 恢复其Dirac电子性质的方法. 最近我们研究中发现氢插层的方法可使Si(111)表面的顶层与其下面的Si层分离, 并且H原子会留在下面的Si(111)表面上; 分离出来的Si顶层会形成free-standing硅烯结构, 并具有很好的Dirac电子特性<sup>[15,16]</sup>. 我们将这种思想应用于分离硅烯(锗烯)与GaAs表面. 实验上Starke等曾利用氢插层方法成功地将石墨烯与SiC(0001)表面分离, 使其恢复Dirac电子性质<sup>[24]</sup>, 说明该方法在实验技术上是可行的.

图3给出了硅烯、锗烯在不同GaAs(111)中断面上氢插层的初始结构和优化结构. 在初始结构中, H原子位于成共价键的Si, Ge与Ga, As表面原子中间; 结构弛豫后, H原子留在GaAs表面并与其表面原子成键(形成HAs-, HGa-中断面), 而硅烯、锗烯垂直于表面向上移开. 表1中给出了图3中4种优化结构的具体能量、几何参数. 氢插层后, 硅烯、锗烯与GaAs表面距离增大到3.49—3.86 Å, 这说明其与GaAs表面间仅有弱的van der Waals作用. 此外, 在As-中断面上硅烯、锗烯与H原子间距离分别为2.22 Å (Si-HAsGa), 2.28 Å (Ge-HAsGa), 而在Ga-中断面上分别为1.78 Å (Si-HGaAs), 1.91 Å (Ge-HGaAs). 考虑到H原子半径为0.53 Å, Si, Ge原子半径分别为1.11 Å, 1.25 Å<sup>[23]</sup>, As-中断面上硅烯、锗烯与H原层子间距离比Si, Ge原子与H原子半径之和大30%左右, 原子间作用强度介于共价键与

van der Waals键之间; 而Ga-中断面的结构中, 该距离仅比对应的原子半径之和大8%左右, 仍属共价键作用范畴. 这个差异主要是As, Ga原子电负性不同导致的(As, Ga电负性值分别为2.0, 1.5). As原子电负性高, 其与H原子轨道杂化强烈,

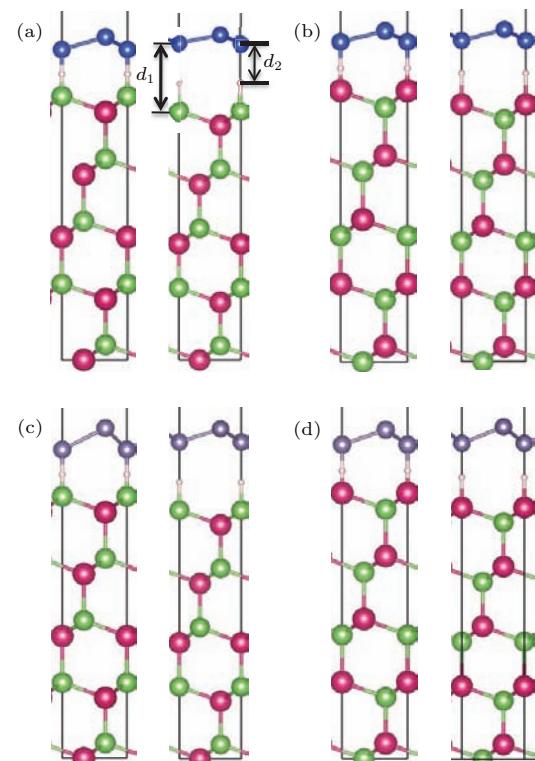


图3 硅烯、锗烯在As-中断和Ga-中断GaAs(111)表面的氢插层结构 (a) 硅烯在As-中断面上氢插层的结构(Si-HAsGa); (b) 硅烯在Ga-中断面上氢插层的结构(Si-HGaAs); (c) 锗烯在As-中断面上氢插层的结构(Ge-HAsGa); (d) 锗烯在Ga-中断面上氢插层的结构(Ge-HGaAs); 每幅图中, 左图为初始结果, 右图为优化后结构, 品红色为H原子, 其他原子颜色的定义同图1;  $d_1$ 代表硅烯、锗烯与GaAs(111)表面间的距离;  $d_2$ 代表硅烯、锗烯与H原子层间的距离

Fig. 3. Side views of geometry structures of silicene and germanene on H intercalated GaAs(111) surfaces before (left panels) and after (right panels) optimization: (a) silicene on As-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Si-HAsGa); (b) silicene on Ga-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Si-HGaAs); (c) germanene on As-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Ge-HAsGa); (d) germanene on Ga-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Ge-HGaAs). The pink balls represent H atoms, and the color codes for the Si, Ge, As, and Ga atoms are the same as in figure 1. The unit cell is indicated by the solid black lines.  $d_1$  represents the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, and  $d_2$  represents the distance between silicene/germanene and the intercalated H atoms.

因而H插层上方的硅烯、锗烯原子(电负性值同为1.8)与H原子轨道杂化效应被大大抑制,形成介于共价键与van der Waals键的作用;反之依然。

此外,4种插层结构的 $E_b$ 均在0.18—0.21 eV之间,明显低于没有插层时的 $E_b$ ,但仍比一般van der Waals作用下的 $E_b$ (0.05 eV左右)高出3—4倍。从表1中还可看到,HAs-中断面上硅烯、锗烯的buckling与其free-standing结构的buckling接近,这预示着它们可能具有较好的Dirac电子性质。

为了进一步验证,我们计算了氢插层情况下硅烯、锗烯在GaAs(111)表面的电子结构。图4(a)和(c)分别给出了Si-HAsGa和Ge-HAsGa的电子能带结构。通过对能带波函数进行轨道投影分析,我们发现两个能带结构的 $E_F$ 附近均存在 $\pi$ 和 $\pi^*$ 特性的电子能带(如图中红圈所示),而且它们具有惊人的相似度:其 $\pi$ ( $\pi^*$ )特性能带顶部(底部)均出现在布里渊区K点-0.45(-0.28) eV处,并且在K点附近都保持了很好的线性色散关系。此外,它们Dirac特性能带的费米速度均为 $4.9 \times 10^5$  m/s左右,与free-standing硅烯( $5.5 \times 10^5$  m/s)、锗烯( $6.0 \times 10^5$  m/s)的Dirac费米速度相当。这些结果

表明氢插层很好地恢复了As-中断面上硅烯、锗烯的Dirac电子性质。值得注意的是在 $E_F$ 附近还存在一条扁平的能带,进一步分析发现该能带是未饱和的GaAs(111)底层引起的,源于搭建基底模型时未在GaAs底层用H饱和其悬挂键。在实际应用中并不存在这样未饱和的GaAs底层,因而也不存在该能带。

我们还考察了氢插层对Ga-中断面上的硅烯、锗烯的电子性质的影响。图4(b)和4(d)分别给出了Si-HGaAs和Ge-HGaAs的能带结构。与氢插层的As-中断面情况类似,硅烯、锗烯的 $\pi(\pi^*)$ 特性能带均出现在 $E_F$ 附近。但是在布里渊区K点附近存在0.7 eV左右的带隙,并且没有线性色散特性。这些结果表明,氢插层不能使Ga-中断面的硅烯、锗烯恢复Dirac电子性质。这是由于HGa-中断面上硅烯、锗烯与H原子层间存在较强的共价键作用(如前所述,层间距仅比其原子半径之和大8%),其底层Si,Ge原子形成类似sp<sup>3</sup>杂化,从而导致硅烯、锗烯失去sp<sup>2</sup>杂化特性的Dirac电子性质。这也说明氢插层方法对不同GaAs(111)中断面硅烯、锗烯电子性质的恢复效果迥异。

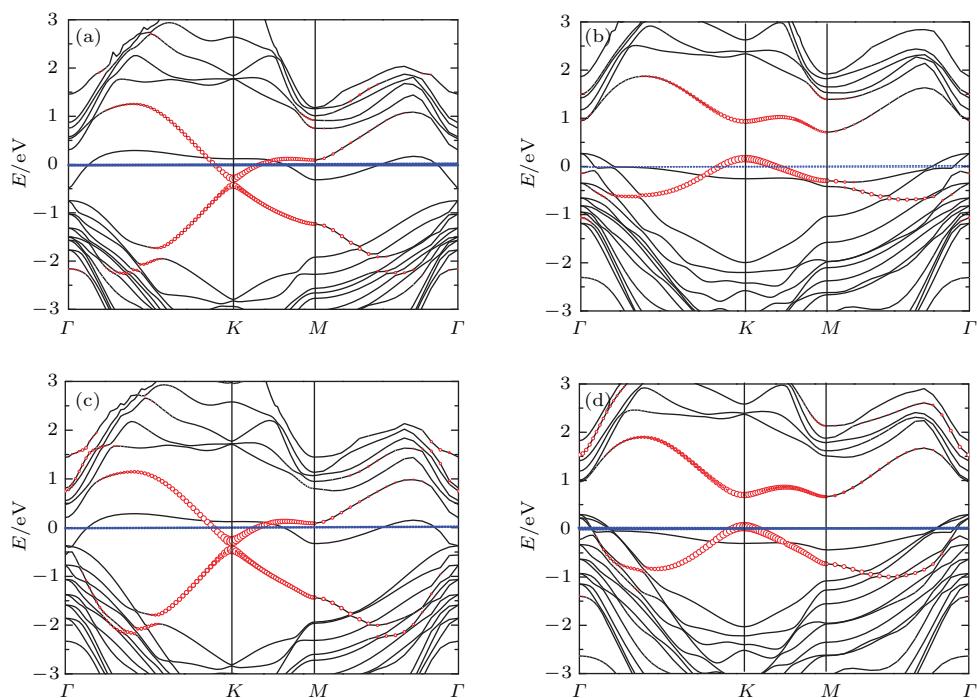


图4 (a) Si-HAsGa 的电子能带; (b) Si-HGaAs 的电子能带; (c) Ge-HAsGa 的电子能带; (d) Ge-HGaAs 的电子能带; 蓝色虚线代表费米能级, 红圈标注的能带表示硅烯、锗烯中具有 $\pi$ 电子特性的能带

Fig. 4. Calculated energy bands of silicene and germanene on H intercalated GaAs(111) surfaces: (a) energy bands of Si-HAsGa; (b) energy bands of Si-HGaAs; (c) energy bands of Ge-HAsGa; (d) energy bands of Ge-HGaAs. The Fermi energy is indicated by the blue lines. The energy bands with  $\pi$ -orbital characters are indicated by the red lines.

### 3.3 $3 \times 3$ GaAs(111)表面上硅烯、锗烯结构

以上计算结果及讨论都基于 $1 \times 1$ 晶胞结构。为了获得更为普适性的规律, 我们进一步探索了更大周期性结构, 即 $3 \times 3$ 硅烯、锗烯放置于 $3 \times 3$  GaAs(111)表面上。计算结果表明, Ga-中断面上 $3 \times 3$ 硅烯和As-中断面上 $3 \times 3$ 锗烯均自动优化成图1所示的 $1 \times 1$ 结构; As-中断面上硅烯具有 $3 \times 3$  [图5(a)] 和 $1 \times 1$  [图1(a)] 两种稳定结构, 并且 $3 \times 3$

结构比 $1 \times 1$ 结构能量低55 meV/Si; 而Ga-中断面上只存在 $3 \times 3$ 锗烯结构[图5(b)]。此外, 所有结构中硅烯、锗烯都保持了较好的六角蜂窝状结构。我们还考察了氢插层对GaAs(111)表面上 $3 \times 3$ 硅烯、锗烯结构的影响, 发现氢插层可将 $3 \times 3$ 硅烯、锗烯恢复为 $1 \times 1$ 结构[图5(c), (d)], 其几何参数与氢插层 $1 \times 1$  GaAs(111)的结果一致。这些结果说明: 1) 硅烯、锗烯在不同中断的GaAs(111)表面可形成不同周期性稳定结构; 2) 氢插层可使大周期性硅烯、锗烯结构恢复成 $1 \times 1$ 结构。这也预示了“As-中断面的氢插层能够很好地恢复硅烯、锗烯Dirac电子性质”这一结论具有普适性。

## 4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 本文系统研究了硅烯、锗烯在As-中断和Ga-中断 $1 \times 1$  GaAs(111)表面的几何及电子结构。结果表明, 硅烯、锗烯均可在两种GaAs表面稳定存在, 形成能计算结果进一步证明了其实验制备的可行性。然而由于硅烯、锗烯与GaAs表面存在共价键作用, 其Dirac电子性质被破坏。为此进一步探索了氢插层恢复硅烯、锗烯Dirac电子性质的方法。结果表明, As-中断面的氢插层能够很好地恢复硅烯、锗烯Dirac电子性质, 而Ga-中断面氢插层的效果不够理想。并基于原子轨道成键和杂化理论剖析了其内在物理机理。相关结论在更大周期性的 $3 \times 3$  GaAs(111)表面上得到了进一步验证。本文的研究将为硅烯、锗烯在半导体基底上的制备和应用提供理论支持。

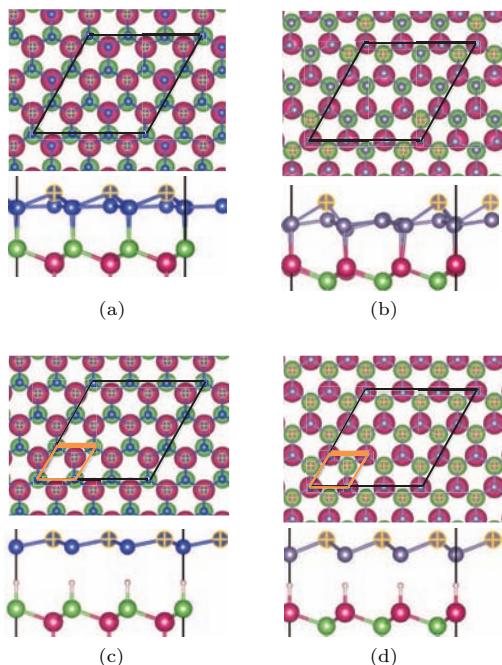


图5 硅烯、锗烯在 $3 \times 3$  GaAs(111)表面上的 $3 \times 3$ 结构及其氢插层结构 (a) 硅烯在As-中断面上的 $3 \times 3$ 结构; (b) 锗烯在Ga-中断面上的 $3 \times 3$ 结构; (c) As-中断面上 $3 \times 3$ 硅烯的氢插层结构; (d) Ga-中断面上 $3 \times 3$ 锗烯的氢插层结构。氢插层后,  $3 \times 3$ 硅烯、锗烯均恢复为理想的 $1 \times 1$ 结构。品红色为H原子, 其他原子颜色的定义同图1; Z方向凸起(buckled)的Si原子用“+”标示, 氢插层前的 $3 \times 3$ 单胞用黑色实线标示, 氢插层后的 $1 \times 1$ 单胞用橘红色实线标示

Fig. 5. Top (upper panels) and side (bottom panels) views of geometry structures of  $3 \times 3$  silicene/germanene on the  $3 \times 3$  GaAs(111) surfaces with [(c), (d)] and without [(a), (b)] H intercalation: (a) Si-SiGa structure; (b) Ge-GaAs structure; (c) Si-HAsGa structure; (d) Ge-HGaAs structure. The  $3 \times 3$  (unit cell) is indicated by the solid black lines) structures in (a) and (b) recover to the ideal  $1 \times 1$  (unit cell is indicated by the solid orange lines) structures in (c) and (d) after H intercalation. The color codes for the atoms are the same as in figure 3. The buckled Si atoms are indicated by “+”.

## 参考文献

- [1] Slonczewski J C, Weiss P R 1958 *Phys. Rev.* **109** 272
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M L, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2007 *Nature* **444** 347
- [5] Okada S, Oshiyama A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 146803
- [6] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mat.* **6** 183
- [7] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [8] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802

- [9] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [10] Chen L, Liu C C, Feng B, He X, Cheng P, Ding Z, Meng S, Yao Y, Wu K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [11] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [12] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Y, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [13] Li L, Lu S, Pan J, Qin Z, Wang Y Q, Wang Y, Cao G Y, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [14] Dàvila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [15] Guo Z X, Furuya S, Iwata J I, Oshiyama A 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 063714
- [16] Guo Z X, Furuya S, Iwata J I, Oshiyama A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235435
- [17] Guo Z X, Oshiyama A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155418
- [18] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [19] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [21] Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195131
- [22] Woolf D A, Westwood D I, Williams R H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1370
- [23] Clementi E, Raimondi D L, Reinhardt W P 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2686
- [24] Riedl C, Coletti C, Iwasaki T, Zakharov A A, Starke U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 246804

**SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics**

# Atomic and electronic structures of silicene and germanene on GaAs(111)<sup>\*</sup>

Zhang Xian Guo Zhi-Xin<sup>†</sup> Cao Jue-Xian Xiao Si-Guo Ding Jian-Wen

(Department of Physics and Optoelectronics Institute for Nanophysics and Rare-Earth Luminescence, Hunan Key Laboratory of Micro-Nano Energy Materials and Devices, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 3 March 2015; revised manuscript received 27 April 2015)

## Abstract

By using first-principles method in the density-functional theory, we clarify the atomic and electronic structures of silicene and germanene on  $1 \times 1$  GaAs(111). We find stable structures for silicene and germanene on both the As-terminated and Ga-terminated GaAs surfaces. The structures of silicene and germanene are similar to those of the free-standing ones, which present a honeycomb-hexagonal geometry. The cohesive energies of silicene and germanene on both As and Ga sides of GaAs surfaces are comparable to those of their bulk structures and/or those on Ag(111) substrates which have been widely observed in experiment, showing the possibility of synthesizing them on both sides of GaAs surfaces in experiment. The corresponding binding energies are in a range of 0.56–1.37 eV per Si (Ge) atom, 10 times larger than the usual van der Waals interaction, showing the covalent interaction between silicene (germanene) and GaAs surfaces. The band structure calculations show that such a covalent interaction induces the absence of Dirac electrons for silicene and germanene on GaAs surfaces. We then explore the method of recovering the Dirac electrons by using hydrogen (H) intercalation. It is found that the intercalated H atoms are chemically bonded to GaAs surface, and the silicene (germanene) shifts upward distance from GaAs surface increasing from 2.50–2.58 Å to 3.49–3.86 Å, where a covalent van-der-Waals interaction transition happens between silicene (germanene) and GaAs surface. Moreover, the distances between silicene (germanene) and H atoms are 30% and 8% larger than the atomic-radius sum of Si (Ge) and H on As-terminated and Ga-terminated GaAs surfaces, respectively. This shows that the interaction between silicene (germanene) and H on the As-terminated GaAs surface is obviously weaker than the typical covalent interaction, while on the Ga-terminated GaAs surface, it is comparable to the typical covalent interaction. This difference is induced by the difference in electronegativity between As and Ga atoms. We further find that the H intercalation recovers the Dirac electrons well on the As-terminated GaAs(111) due to the weaker Si (Ge)-H interaction, while it does not on the Ga-terminated GaAs(111) due to the stronger Si (Ge)-H interaction. The results are confirmed by performing calculations for silicene (germanene) on larger GaAs(111) surfaces, i.e., the  $3 \times 3$  GaAs surface. Our study provides the theoretical basis for the preparation and application of silicene and germanene on semiconductor surfaces.

**Keywords:** silicene, germanene, Dirac electrons, GaAs surface

**PACS:** 61.46.-w, 73.22.-f, 68.43.Bc, 81.05.Zx

**DOI:** 10.7498/aps.64.186101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204259, 11374252, 11474245, 51372214), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2015JJ6106), the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-12-0722) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (Grant No. IRT13093).

† Corresponding author. E-mail: zxguo08@gmail.com

基于数值原子轨道基组的第一性原理计算软件 ABACUS

刘晓辉 陈默涵 李鹏飞 沈瑜 任新国 郭光灿 何力新

Introduction to first-principles simulation package ABACUS based on systematically improvable atomic orbitals

Liu Xiao-Hui Chen Mo-Han Li Peng-Fei Shen Yu Ren Xin-Guo Guo Guang-Can He Li-Xin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 187104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS<sub>2</sub> adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响

GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛(101)面纳米管的第一性原理研究

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study

物理学报.2015, 64(14): 147103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

第一性原理研究稀土掺杂 ZnO 结构的光电性质

First principles study on the electronic and optical properties of ZnO doped with rare earth

物理学报.2013, 62(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047101>

虚晶近似法研究 AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体系的力学性能和电子结构

Investigation of the electronic and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN solid solution by virtual crystal approximation

物理学报.2012, 61(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.167101>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# 基于数值原子轨道基组的第一性原理 计算软件 ABACUS<sup>\*</sup>

刘晓辉<sup>1)2)</sup> 陈默涵<sup>3)</sup> 李鹏飞<sup>1)2)</sup> 沈瑜<sup>4)</sup> 任新国<sup>1)2)†</sup>  
郭光灿<sup>1)2)</sup> 何力新<sup>1)2)‡</sup>

1)(中国科学技术大学, 中国科学院量子信息重点实验室, 合肥 230026)

2)(中国科学技术大学, 量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026)

3)(普林斯顿大学机械和航空航天工程系, 美国新泽西州 08544)

4)(中国科学技术大学, 网络信息中心, 超级计算中心, 合肥 230026)

(2015年7月2日收到; 2015年9月3日收到修改稿)

随着超级计算机硬件和数值算法迅速发展, 使得目前利用密度泛函理论研究上千个原子体系的电子能带和结构等性质变得可行。数值原子轨道基组由于其基组较小和局域等特性, 可以很好地与电子结构计算中的线性标度算法等的新算法结合, 用来研究较大尺寸的物理体系。本文详细介绍了一款中国科学技术大学量子信息重点实验室自主开发的基于数值原子轨道基组的第一性原理计算软件 Atomic-orbital Based *Ab-initio* Computation at UStc。大量的测试结果表明: 该软件具有很好的准确性和较高的并行效率, 可以用于包含1000个原子左右的系统的电子结构和原子结构的研究以及分子动力学模拟计算。

**关键词:** 第一性原理, 数值原子轨道, 计算软件

**PACS:** 71.15.Ap, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.64.187104](https://doi.org/10.7498/aps.64.187104)

## 1 引言

基于密度泛函理论<sup>[1]</sup> (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法在凝聚态物理、材料科学、化学和生物等研究领域变得越来越重要。随着超级计算机的迅速发展和数值算法的提高, 利用密度泛函理论研究包含上千个原子的复杂体系的电子能带、结构和动力学性质变得可行。对于这些体系, 之前广泛使用的平面波基组方法由于自身扩展性问题, 效率将大大降低; 而此时的局域基组方法, 如原子轨道方法, 将是更好的选择。

对于 Kohn-Sham 理论<sup>[2]</sup> 下的第一性电子结构计算, 选取原子轨道作为基组有几个优点: 首

先, 原子轨道基组的数目远远小于平面波或者实空间格点的基组数目; 其次, 原子轨道是严格局域的, 因此可以很好地与电子计算中的线性标度算法<sup>[3]</sup> 或者其他优于  $O(N^3)$  的算法结合起来。例如, Lin 等<sup>[4,5]</sup> 最近发展的极点分解和选择性求逆方法 (pole expansion and selected inversion), 利用局域基组下哈密顿矩阵的稀疏性, 可以使求解 Kohn-Sham 方程的标度达到  $N^\alpha$  ( $\alpha \leq 2$ ), 其中  $N$  是体系中的原子数目; 第三, 原子轨道具有球对称性, 这对于有些物理性质的计算很重要, 比如在研究铁电材料时, 要得到正确的结果, 基组的对称性必须要高于晶格的对称性。

在量子化学界, 解析的高斯轨道已经很好地

\* 科技部重大研究计划(批准号: 2011CB921200)、国家自然科学基金(批准号: 11374275, 11374276) 和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB01030100)。

† 通信作者。E-mail: [renxg@ustc.edu.cn](mailto:renxg@ustc.edu.cn)

‡ 通信作者。E-mail: [helx@ustc.edu.cn](mailto:helx@ustc.edu.cn)

发展了几十年, 而数值原子基组在计算凝聚态物理领域也使用得越来越普遍。最近几年, 国外开发了几款基于原子轨道基组的第一性原理软件, 如 SIESTA [6], Openmx [7], FHI-aims [8] 等。这些软件都是为了做大规模 DFT 计算而设计的。但是与平面波算法不同, 原子基组的构造必须很好地保证基组的精确性和可移植性, 并且基组的质量也应该是可以系统性提高的。Chen, Guo, 和 He (CGH) 提出了一个方案 [9,10], 可以为 DFT 计算构建可系统性提高的、全面优化的原子轨道基组。在 CGH 基组生成的方案的基础上, 我们在中国科学技术大学量子信息重点实验室, 从零开始开发了一款第一性原理计算软件包, 命名为 “Atomic-orbital Based *Ab-initio* Computation at UStc (ABACUS)” [11]。这款软件以数值原子轨道基组作为优先选择, 同时也提供了平面波基组的方法。双重基组的特性对检查原子轨道计算结果的准确性非常有帮助。在这两种方法中, 我们都使用了 Unified Pseudopotential Format (UPF) 格式的模守恒赝势 [12]。UPF 格式是另一款第一性原理计算软件 Quantum Espresso [13] 蕨势的标准格式。这种格式赝势可以有多种来源, 如利用赝势生成软件 Opium [14] 得到。目前在 ABACUS 实现了多种密度泛函, 其中最主要的包括局域(自旋)密度近似 (L(S)DA) 和广义梯度近似 (GGA)。GGA 采用的是 Perdew, Burke, 和 Ernzerhof (PBE) 提出的 GGA-PBE 泛函 [15]。此外, ABACUS 实现了由 Grimme 提出的 DFT 半经验范德华 (van der Waals, vdW) 修正 (DFT-D2) [16]。同时, 我们还在发展更高级的泛函, 比如杂化泛函 [17] 等。这些结果将在后续的工作中报导。在 LDA 和 GGA 层面上, ABACUS 可以完成常规的电子结构计算、结构优化和分子动力学计算。

在这篇文章中, 我们将介绍软件的主要特色和已经实现的功能, 简单介绍软件的核心算法; 最后, 给出一些软件使用的例子。

## 2 ABACUS 程序简介

我们小组自 2006 年起, 从零开始发展了第一性原理软件 ABACUS。我们从发展成熟的平面波算法入手, 借助平面波的计算结果来生成数值原子轨道, 然后在此基础上发展了基于数值原子轨道的程序, 可以用来研究较大的物理体系。ABACUS

主要由 C++ 语言编写而成, 现已发展成为一套以数值原子轨道或平面波为基矢的、高度并行的、基本功能齐全的第一性原理软件包。截至目前共有 117538 行源代码。另外, ABACUS 包含了一套可以用来生成数值原子轨道的程序, 共有 13611 行源代码。

目前 ABACUS 的主要功能包括: 可以进行电子结构自洽迭代(包括加入共线电子自旋)计算、原子结构优化以及分子动力学计算; 密度泛函上可以选择 LDA 或者 GGA, 还可以进行包含范德华力修正的 DFT-D2 及加外电场的计算。ABACUS 采用模守恒赝势和周期性边界条件, 可以对晶格对称性、布里渊区的  $k$  点对称性、电荷密度对称性以及力的对称性进行分析, 可以处理只含  $\Gamma$  点或多  $k$  点的情况。求解 Kohn-Sham 方程时采用的是共轭梯度算法(平面波基组)或者直接对角化方法(数值原子轨道基组); 电荷密度混合使用的主要 Pulay mixing 和 Pulay-Kerker mixing 等算法。

## 3 程序核心算法介绍

### 3.1 基于数值原子轨道的 Kohn-Sham 方程

#### 3.1.1 算法简介

在第一性原理计算领域, 平面波基组方法已经比较成熟, 有多款应用广泛的软件。但是在处理较大尺寸、含有原子数较多的体系时, 平面波算法收敛较慢, 效率不高。而使用数值原子轨道基组, 由于基组数较小以及轨道在实空间局域的特点, 可以大幅提高计算速度; 另一方面, 数值原子轨道也适合于线性标度的算法 [3], 所以受到越来越多的关注。一般来说, 一个原子的数值原子轨道可以写成径向轨道与球谐函数的乘积的形式, 即

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = f_{Il\zeta}(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (1)$$

其中  $\mu = \{I, l, m, \zeta\}$ ,  $I$  是原胞中的原子指标,  $l$  是轨道角动量,  $m$  是磁量子数,  $\zeta$  是给定  $l$  的数值轨道的数目。系统的电子本征波函数可以表示为数值原子轨道的线性叠加, 即

$$\begin{aligned} & \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mu} c_{n\mu,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \tau_I - \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $n$  是电子能带指标,  $\mathbf{k}$  是布洛赫波矢,  $N$  是玻恩-冯·卡门周期性边界条件下超胞中原胞的数目。

$\phi_\mu(\mathbf{r} - \tau_I - \mathbf{R})$  是原胞  $\mathbf{R}$  中第  $I$  个原子的原子轨道. 将(2)式代入 Kohn-Sham 方程,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \right\} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

可以得到矩阵方程

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}) \mathbf{C} = 0, \quad (4)$$

其中,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{S}$  分别表示哈密顿量矩阵和交叠矩阵;  $\mathbf{C}$  是本征波函数, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu | \mathbf{H} | \phi_\nu \rangle, \\ \mathbf{S}_{\mu\nu} &= \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle, \\ \mathbf{C} &= (c_{n1}, c_{n2}, \dots)^T. \end{aligned} \quad (5)$$

方程(3)中, 等式左边括号中的几项依次为电子的动能、电子感受的外势、Hartree 势和交换关联势. 要求解上述矩阵方程, 首先需要构建哈密顿量矩阵和交叠矩阵. 其中哈密顿量矩阵包括动能矩阵、非局域赝势矩阵和局域势(赝势的局域部分, Hartree 势和交换关联势)矩阵. 在我们的程序中, 动能矩阵、非局域赝势矩阵和交叠矩阵的矩阵元由双中心积分得到, 而局域势矩阵元由实空间格点积分得到, 因此双中心积分和格点积分是数值原子轨道方法中的两个核心部分, 它们的计算精度和效率尤为重要.

### 3.1.2 双中心积分

数值原子轨道作为基组的其中一个优点就是交叠矩阵、动能矩阵和非局域赝势矩阵可以用双中心积分高效、精确地计算<sup>[6]</sup>. 交叠矩阵元一般可以写成如下形式,

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (6)$$

这可以进一步写成,

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\mathbf{R}) &= \sum_{l=0}^{2l_{\max}} \sum_{m=-l}^l S_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R) \\ &\times G_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm} Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}). \end{aligned} \quad (7)$$

这里,  $l_\mu$  ( $l_\nu$ ) 和  $m_\mu$  ( $m_\nu$ ) 分别为轨道的角动量量子数、磁量子数. 上式中,

$$\begin{aligned} S_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R) &= 4\pi i^{-l} \int_0^\infty j_l(kR) f_\mu(k) f_\nu(k) k^2 dk, \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $f_\mu(k)$  和  $f_\nu(k)$  分别是两个原子轨道径向函数的一维傅里叶变换, 即

$$f_\mu(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-i)^{l_\mu} \int_0^\infty r^2 j_{l_\mu}(kr) f_\mu(r) dr. \quad (9)$$

$G_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}$  是 Gaunt 系数,

$$\begin{aligned} G_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm} &= \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} Y_{l_\mu m_\mu}(\theta, \phi) \\ &\times Y_{l_\nu m_\nu}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) d\phi. \end{aligned} \quad (10)$$

非局域赝势的一般形式为<sup>[18]</sup>

$$\hat{V}_\alpha^{\text{NL}} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{n_{\max}} |\chi_{\alpha lmn}\rangle \langle \chi_{\alpha lmn}|, \quad (11)$$

其中  $\alpha$  表示元素种类,  $|\chi_{\alpha lmn}\rangle$  是非局域投影子,  $l, m, n$  分别表示角动量、磁角动量和投影子序号. 因此非局域赝势的矩阵元也可以按上述求交叠矩阵的方法来做.

我们可以按同样的方法来计算动能矩阵, 这时只需要把  $S_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R)$  换成

$$\begin{aligned} T_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R) &= 2\pi i^{-l} \int_0^\infty j_l(kR) f_\mu(k) f_\nu(k) k^4 dk \end{aligned} \quad (12)$$

即可.

利用双中心积分来计算交叠矩阵元、动能矩阵元和非局域赝势矩阵元, 可以把三维积分简化成一维积分, 从而大幅提高计算的效率. 由于  $S_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R)$  和  $T_{l_\mu m_\mu, l_\nu m_\nu, lm}(R)$  只与原子间距相关, 所以在给定的具有严格截断的局域轨道下, 我们只需要在程序的一开始一次性地把它们在足够密的一维格点上计算并存储, 那么在接下来的计算中就可以利用插值高效并精确地求出交叠矩阵和动能矩阵. 同样的方法也适用于计算非局域赝势矩阵. 由于双中心积分的效率很高, 因此双中心积分的占用时间与下面介绍的三维格点积分相比可以忽略.

### 3.1.3 实空间格点积分

计算哈密顿量的局域势矩阵元时需要计算形如下式的三中心积分:

$$V_{\mu,\nu}^{\text{loc}} = \langle \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) | V^{\text{loc}}(\mathbf{r}) | \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) \rangle, \quad (13)$$

其中,  $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)$  和  $\phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu)$  分别是中心在  $\mathbf{R}_\mu$  和  $\mathbf{R}_\nu$  的原子轨道;  $V^{\text{loc}}(\mathbf{r})$  是 Kohn-Sham 方程

中的局域势, 包含 Hatree 势  $V^H(\mathbf{r})$ , 交换关联势  $V^{xc}(\mathbf{r})$  和局域赝势  $V^L(\mathbf{r})$ ,

$$V^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}) + V^L(\mathbf{r}). \quad (14)$$

目前尚没有在实空间解析处理三中心积分的方法. 这里, 我们对局域势在实空间格点上直接做积分(离散化求和), 即

$$V_{\mu\nu}^{\text{loc}} = \sum_{\mathbf{r}_i} \phi_\mu(\mathbf{r}_i) V^{\text{loc}}(\mathbf{r}_i) \phi_\nu(\mathbf{r}_i). \quad (15)$$

在实空间格点做积分, 其精度由格点精细程度决定. 实际操作中, 可以通过调节描述平面波的能量截断值来选择格点精细度, 进而调节计算精度.

### 3.1.4 求解 Kohn-Sham 方程

构建哈密顿量矩阵和交叠矩阵后, 接下来需要求解矩阵本征值方程(4). 这里使用的是直接矩阵对角化的方法. 我们在 2010 年与中国科学院网络中心的赵永华研究员合作, 采用他们自主开发的一款高性能实对称矩阵和厄米矩阵特征值求解器的软件包 HPSEPS(High Performance Symmetric Eigenproblem Solver)<sup>[19]</sup>, 实现了矩阵本征值问题的高效并行求解, 将可以计算的体系提高到 1000 个原子. 直接对角化方法的时间复杂度为  $O(N^3)$ ,  $N$  是体系中原子的个数.

此外, 我们在 2011 年和劳伦斯伯克利的 Lin 和 Yang 合作, 将 ABACUS 和 Lin 发展的极点分解方法和选择性求逆方法(Pole EXpansion and Selected Inversion (PEXSI) technique)<sup>[4]</sup>结合起来. 这种方法不直接求解能量本征值和波函数, 而是直接算出密度矩阵, 其时间复杂度对一维系统为  $O(N)$ , 二维系统为  $O(N^{1.5})$ , 三维系统为  $O(N^2)$ , 低于传统的  $O(N^3)$  标度. 这个算法的另一个优点在于并行度高. 传统的 Scalapack 等对角化程序的并行度只有几百个核到一千核左右, 而极点分解加选择性求逆的方法有两层并行: 第一层是极点之间的并行, 相当于把费米算符展开, 然后对展开后的每一项进行计算; 第二层并行在极点展开之后, 每一层极点之间的稀疏矩阵的操作也可以再并行. 最终两层并行的算法可以轻易地扩展到几万个核.

## 3.2 原子基组生成方法

前面提到, 我们使用的局域基组是原子轨道, 每一个原子轨道都是径向轨道和球谐函数乘积的形式. 对于轨道的径向部分, ABACUS 提供了不同

元素的基组文件. 用户也可以根据需要自己生成基组文件. ABACUS 自带一套生成轨道的工具, 它是根据 2010 年 Chen, Guo 和 He 提出的方案<sup>[9]</sup> 实现的. 该方案的优点是可以在统一的算法下系统地增加轨道基矢的数目.

在我们的方案中, 原子轨道可以写成:

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = f_{l\mu\zeta}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (16)$$

其中径向轨道用一组球贝塞尔函数的线性组合表示:

$$f_{\mu l}(r) = \begin{cases} \sum_q c_{\mu q} j_l(qr), & r < r_c, \\ 0, & r \geq r_c, \end{cases} \quad (17)$$

$j_l(qr)$  是球贝塞尔函数,  $q$  的选择要满足  $j_l(qr_c) = 0$ , 其中  $r_c$  表示径向轨道的截断值. 之所以选择球贝塞尔函数来拟合原子轨道的径向部分, 是因为它近似是一组正交基矢量, 而且它具有严格截断的性质.

我们定义了溢出函数  $\mathcal{S}$ <sup>[20]</sup> 作为衡量轨道质量的标准,

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N_n} \sum_{n=1}^{N_n} \langle \psi_n | 1 - \hat{P} | \psi_n \rangle, \quad (18)$$

其中  $\psi_n$  是由平面波计算出来的参考系统的本征态,  $N_n$  表示系统波函数的数目, 投影算符  $\hat{P}$  由非正交的数值原子轨道张成,

$$\hat{P} = \sum_{\mu\nu} |\phi_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \phi_\nu|, \quad (19)$$

这里  $\phi_\mu$  是数值原子轨道,  $S_{\mu\nu}$  是它们的交叠矩阵. 径向轨道的形状可由最小化溢出函数  $\mathcal{S}$  得到.  $\mathcal{S}$  的取值范围为 0 到 1, 数值越接近 0, 表示这时数值原子轨道张成的空间越接近参考系统波函数张成的希尔伯特空间.

在优化轨道时, 我们从一组随机的球贝塞尔函数的系数  $\{c_{\mu,q}\}$  开始, 通过模拟退火算法得到一组系数使得溢出函数  $\mathcal{S}$  最小. 参考体系可由用户根据需要自由选择. 我们发现不同键长的双原子 dimer 是很好的参考系统. 值得注意的是, 优化之后的轨道形状有时会出现振荡的情况<sup>[9]</sup>. 接下来我们通过降低轨道的动能得到光滑的数值原子轨道.

为了满足不同的需要, ABACUS 允许分步产生所需的原子轨道. 每一步用户都可以设置所需要的轨道角动量和每个轨道角动量上径向轨道的数目. 当第一层的轨道优化完以后, 溢出函数会下降到某个值. 第二层的轨道则会在第一层轨道的基础

上, 进一步降低溢出函数. 在这两步之间, 我们会做一个将系统波函数和上一层所得局域轨道正交化的操作, 使第二层的轨道与第一层的轨道正交, 从而保证每一步得到的新轨道不会与上一步得到的局域轨道占据同样的希尔伯特空间. 重复以上步骤即可得到任意所需的原子基组.

利用这个方案, 我们测试了一系列的体系, 都得到了很好的结果, 说明我们的数值原子轨道精度和可移植性都很好. 作为例子, 我们在图1显示了Si元素DZP轨道的径向函数. 生成基组时选取的能量截断值为50 Ry, 轨道截断为10.0 Bohr. 我们选取5个不同键长(3.30, 3.78, 4.25, 5.19, 7.08 Bohr)的Si dimer为参考系统. Si的DZP轨道包含2个s, 2个p和1个d径向轨道. 我们分两步产生这些轨道: 第一步生成一个s和一个p轨道; 第二步生成一个s, 一个p和一个d轨道. 实际操作中, 如何选择每一步生成什么轨道是灵活的, 我们发现在轨道数量一定的条件下, 不同的轨道生成方法对计算结果的精度影响不大.

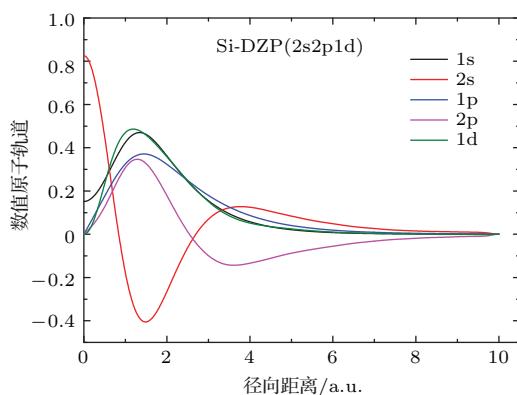


图1 Si元素2s2p1d轨道的径向函数

Fig. 1. The radial wave functions of Si 2s2p1d orbitals.

图2显示了用不同大小的数值原子轨道基组得到的Si金刚石结构的总能量随晶格常数的变化, 并与平面波基组得到的结果对比. 结果显示, 随着基组数目的增加, 数值原子轨道基组的计算结果越来越靠近平面波基组的结果. 对于Si的金刚石结构, DZP基组计算得到的晶格常数已经很接近平面波的结果. 我们对大量元素的原子基组做了广泛的测试, 包括分子键长、解离能、振动频率; 固体的晶格常数、体弹性模量、结合能; 表面重构和缺陷的形成能等. 更多的结果可以在文献[9,21]中找到. 测试结果表明我们的原子基组具有良好的精度和可移植性. 一般来说, 对于电子结构、晶体结构的研

究, DZP基组是不错的选择. 我们的测试表明增加基组数目可以系统地提高计算的精度, 但计算量会随之增大.

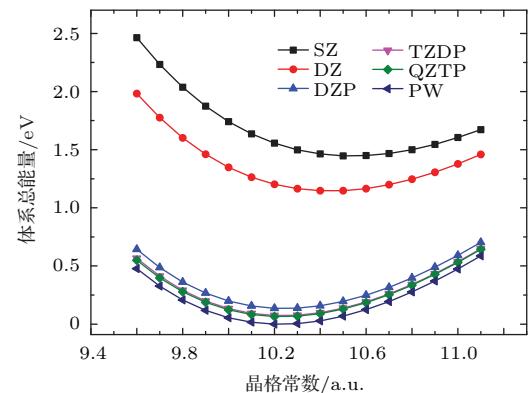


图2 不同数值原子轨道基组以及平面波基组下Si金刚石结构的总能量随晶格常数的变化

Fig. 2. The total energies of bulk silicon as functions of lattice constant calculated by different basis sets.

### 3.3 ABACUS并行方案

我们在不同层面对ABACUS实现了并行计算从而提高计算效率. 虽然ABACUS是一款以局域基组为特色的第一个原理计算软件, 但它还自带传统平面波基组的计算功能. 这两种基矢量的相关程序已经全部实现并行化.

#### 3.3.1 布里渊区内的k点并行

对于周期性体系, 根据布洛赫定理和密度泛函理论, 系统的电子波函数满足Kohn-Sham方程(3). 在对第一布里渊区离散化之后可以得到一组k点, 对于不同的k点, 方程之间是独立的, 所以可以对k点并行. 这部分是在程序的初始部分完成的, 程序根据计算时的k点数目和所用资源数目, 将k点划分成N个不同的POOL, 每个POOL同时进行计算, 最后把N个POOL的计算结果收集起来. 对于k点的并行目前只在平面波基组方法中得到了实现. 在局域轨道基组里由于最大的计算量往往来自于对角化哈密顿矩阵, 所以我们暂时并没有对k点进行并行.

#### 3.3.2 平面波并行

对于布里渊区里的每一个k点, 在求解Kohn-Sham方程的过程中, 涉及一些物理量在实空间和倒空间的傅里叶变换, 如电荷密度和局域势等. ABACUS采用了FFTW软件包<sup>[22]</sup>. FFTW软件包具有可移植性强, 支持分布式存储MPI并行, 效

率高等优点。ABACUS 内部并没有使用并行的 FFTW, 而是实现了对串行 FFTW 的并行, 这样做的好处是可以使得在倒空间平面波的分布更均匀。在实空间, 则是首先根据计算体系所需的能量截断值和原胞大小, 得到实空间的三维格点作为快速傅里叶变换(FFT) 格子; 然后根据计算所用核数沿所模拟的系统的  $z$  方向对 FFT 格子划分, 实现 FFT 的实空间并行。

### 3.3.3 实空间计算的并行

在使用数值原子轨道基组时, 除了前面提到的局域势矩阵元, 电荷密度以及求力中涉及局域势的项也需要由实空间格点积分得到。直接在实空间格点做积分, 计算量较大, 是算法中最耗时的部分之一。对于这几个涉及实空间空间操作的部分, ABACUS 利用前面做 FFT 并行时划分的实空间格点, 实现了对实空间格点积分的并行, 计算效率因此得以大大提高。

### 3.3.4 对角化

对于数值原子轨道基组, 在求解矩阵本征值方程时, ABACUS 通过调用软件包 HPSEPS 直接做矩阵对角化。HPSEPS 软件包已经实现了高效的并行。它采用 2D 块划分的方式, 将矩阵的数据结构分布在二维处理器网格上, 然后进一步并行求解。在 ABACUS 中, 2D 块的划分是在程序初始化时完成的。程序按照 HPSEPS 的要求把计算资源数目划分成 2D 块, 然后把矩阵元信息分配到每一个 2D 块。之后在计算矩阵元时, 每一个 2D 块会根据之前分到的信息判断该矩阵元是否归其所有。当每一个 2D 块都得到各自的矩阵元后即调用 HPSEPS 包直接求解矩阵本征值和本征函数。

我们完成了对各个耗时部分的优化。现在 ABACUS 具有较高的并行效率和较快的计算速度。在图 3 中我们给出了随着体系中原子数的增加, 一个电子步中 ABACUS 最耗时的两部分: 构建哈密顿矩阵和矩阵对角化及总的计算时间的变化曲线。在图 3 中, 计算所选体系分别为含有 16, 64, 128, 192, 256 和 512 个 Ti 原子的六角密堆积(hcp) 结构, 所选能量截断为 100 Ry。所采用的局域轨道基组为 DZDP 基组, 每个原子有 18 个原子轨道, 轨道截断半径为 8.0 Bohr。我们用了 16 个核来进行测试。图 3 的时间统计结果显示, 在系统少于 256 个原子(原子基组数少于 4608) 时, 格点积分占了计算的主要部分, 对角化时间较少。但随着系统尺寸增大,

格点积分的时间随原子数  $N$  线性增长, 而对角化的时间是  $N^3$  增长, 并逐渐占据主导地位。结果显示, 在系统较大时对角化占了绝大部分时间, 并且随原子数增多对角化所用时间增长非常快, 逐渐成为计算的瓶颈。如果需要计算更大的系统, 可以使用 PEXSI 算法。

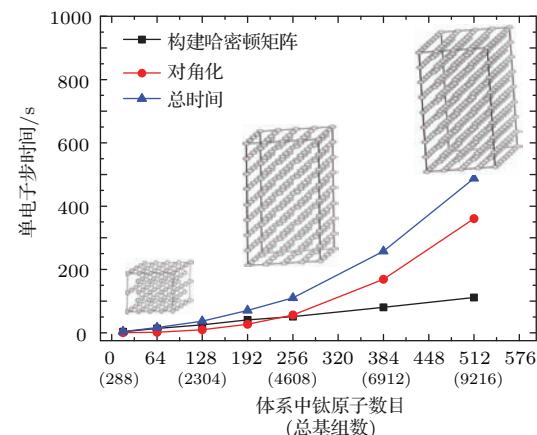


图 3 构建哈密顿矩阵、对角化和单步电子迭代总时间随系统大小的变化

Fig. 3. The times to construct Hamiltonian matrices, diagonalization and total time per electronic step as functions of system sizes.

## 4 电子结构算法

电子结构计算是第一性原理计算软件的核心, 具体包括电子波函数求解、电荷密度混合、电荷密度插值等。前文介绍了在 ABACUS 中如何构建矩阵元和求解本征值和本征波函数, 接下来将介绍 ABACUS 中使用的电荷密度混合和电荷密度插值方法。

### 4.1 电荷密度混合

在密度泛函理论框架下, 需要通过自洽迭代的方法来求解 Kohn-Sham 方程。首先从一个初始的电荷密度出发, 代入求解 Kohn-Sham 方程, 得到新的电荷密度, 然后由新的电荷密度出发, 再次求解 Kohn-Sham 方程, 直至输出的电荷密度和输入的电荷密度的差别小于给定的收敛值。在电子密度自洽迭代的过程中, 如何得到新的电荷密度, 会很大程度上影响计算的收敛速度, 进而影响计算效率。为了稳定地收敛电荷密度, 一般需要将输出电荷密度和输入电荷密度做混合, 将得到的混合电荷密度作为下一步的输入电荷密度。常见的电荷密度混合方法有 plain mixing, Pulay mixing<sup>[23]</sup>, Kerker

mixing<sup>[24]</sup> 和 Pulay-Kerker mixing<sup>[25]</sup> 等。以上几种方法都已在 ABACUS 中得到实现。下面简单介绍一下 Pulay mixing 和 Pulay-Kerker mixing 两种混合方法。

### 4.1.1 Pulay 算法

使用 Pulay mixing 的方法, 要存储在自洽迭代过程中一系列的输入电荷密度  $\rho_{\text{in}}$  和电荷密度残余量  $\mathbf{R}[\rho_{\text{in}}]$ ,

$$\mathbf{R}[\rho_{\text{in}}] = \rho_{\text{out}}[\rho_{\text{in}}] - \rho_{\text{in}}, \quad (20)$$

$\rho_{\text{out}}$  是每步的输出电荷密度。假设当前最佳的输入电荷密度  $\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}$  是之前  $N$  步输入电荷密度的一个线性组合,

$$\rho_{\text{in}}^{\text{opt}} = \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_{\text{in}}^i. \quad (21)$$

要保证电荷密度守恒, 线性组合系数  $\alpha_i$  必须满足归一化条件,

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1. \quad (22)$$

这个最佳的输入电荷密度应当使当前残余量矢量的模最小, 即  $\langle \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}] | \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}] \rangle$  最小。这里我们再次做出一个近似

$$\mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}] = \mathbf{R} \left[ \sum_i \alpha_i \rho_{\text{in}}^i \right] = \sum_i \alpha_i \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^i]. \quad (23)$$

定义不同残余量之间的重叠矩阵为

$$\mathbf{A}_{ij} = \langle \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^j] | \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^i] \rangle, \quad (24)$$

利用变分法, 可以得到最佳的线性组合系数为

$$\alpha_i = \frac{\sum_j (\mathbf{A}^{-1})_{ji}}{\sum_{kj} (\mathbf{A}^{-1})_{kj}}, \quad (25)$$

其中,  $\mathbf{A}^{-1}$  表示矩阵  $\mathbf{A}$  的逆。假设当前的电子迭代步数是第  $m$  步, 则第  $m+1$  步的输入电荷密度为

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^{\text{opt}} + \beta \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}], \quad (26)$$

这里  $\beta$  是电荷密度混合参数。对于绝缘体来说, Pulay mixing 是一种很好的电荷密度混合方法, 一般在 10 个电子步左右就可以实现电荷密度的收敛。

### 4.1.2 Pulay-Kerker 算法

对于含有长程电荷密度涨落的体系, 如金属体系和原胞中含有大量原子的周期性体系, 在电子迭

代过程中会出现电荷密度振荡、很难收敛的情况。Kerker<sup>[24]</sup> 在 1981 年提出可以将电荷密度残余量乘上一个预处理的矩阵,

$$\lambda(\mathbf{G}) = \frac{|\mathbf{G}|^2}{|\mathbf{G}|^2 + |\mathbf{G}_0|^2}, \quad (27)$$

其中  $\mathbf{G}$  为系统的倒格矢, 即对于长程、低能的电荷密度变化, 预处理矩阵只会混入一小部分的残余量, 这样可以有效抑制长程的电荷振荡现象, 加快收敛速度。把 Kerker 算法与 Pulay 混合算法结合起来就可以得到 Pulay-Kerker 电荷密度混合算法<sup>[25]</sup>,

$$\rho_{\text{in}}^{m+1} = \rho_{\text{in}}^{\text{opt}} + \lambda(\mathbf{G}) \beta \mathbf{R}[\rho_{\text{in}}^{\text{opt}}]. \quad (28)$$

目前 ABACUS 已经实现了 Pulay-Kerker mixing 的功能, 对于一些较大的金属体系, 电荷收敛速度得到很大的提升。下面给出 ABACUS 用数值原子轨道基组计算含有 200 个 Ti 原子体系时, 分别使用 Pulay 与 Pulay-Kerker 电荷混合算法的收敛速度对比。结果如图 4 所示, 横坐标表示电子迭代的步数, 纵坐标表示的是每个电子步输出电荷密度  $\rho_{\text{out}}$  与输入电荷密度  $\rho_{\text{in}}$  的相对误差, 即

$$\frac{\sum_{r_i} |\rho_{\text{out}}(r_i) - \rho_{\text{in}}(r_i)|}{n_{\text{elec}}}, \quad (29)$$

$r_i$  表示实空间格点,  $n_{\text{elec}}$  表示体系中电子的个数。我们看到对于 200 个 Ti 原子的体系, 在使用 Pulay 混合的算法时, 电荷密度振荡严重, 收敛很慢, 到 40 步还未收敛到预设的精度; 而使用 Pulay-Kerker 混合时, 电荷密度在 12 步就收敛到了  $10^{-6}$ , 收敛速度得到很大提高。对于越大的体系, Pulay-Kerker 算法的优势越明显。

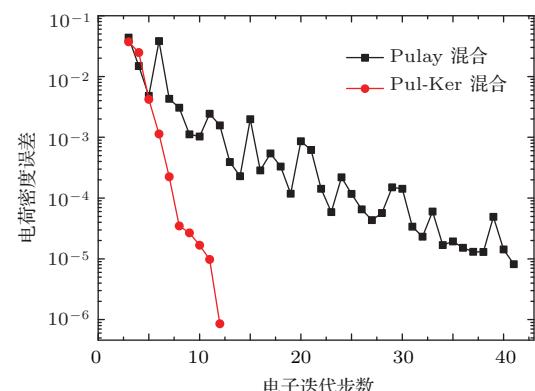


图 4 计算 200 个 Ti 原子的超胞时 Pulay 和 Pulay-Kerker 电荷密度混合方法收敛速度对比

Fig. 4. Comparison of the charge density convergence using Pulay and Pulay-Kerker mixing methods for a 200 Ti system.

## 4.2 电荷密度插值

在做结构优化或者分子动力学计算时, 需要计算大量结构的基态电荷密度. 每次得到新的结构构型后, 如何选取一个好的初始输入电荷密度, 在很大程度上也会影响计算效率, 即所需收敛电荷密度的步数. 常用的提高收敛速度的方法是对电荷密度进行外插值. 对于绝大多数系统, 其电荷密度可以写成其原子电荷密度的叠加  $\rho_{\text{at}}(t)$  与一个小的变化量  $\delta\rho(t)$  之和, 即

$$\rho(t) = \rho_{\text{at}}(t) + \delta\rho(t) \quad (30)$$

$\rho(t)$  是  $t$  时刻自治的电荷密度,  $\rho_{\text{at}}(t)$  是  $t$  时刻原子电荷密度的叠加. 同理,  $t + dt$  时刻的电荷密度可以表示成

$$\rho(t + dt) = \rho_{\text{at}}(t + dt) + \delta\rho(t + dt). \quad (31)$$

每一时刻的原子电荷密度之和可以快速地计算出来, 而  $\delta\rho$  可以由插值方法得到. 常用的电荷密度插值方法有<sup>[26]</sup>:

### 1) 简单插值

如果相邻离子步之间原子位置变化不大, 可以通过电荷密度的原子插值得到下个离子步的初始输入电荷密度

$$\delta\rho(t + dt) = \delta\rho(t), \quad (32)$$

经过一系列的测试, 我们发现对于一般的结构弛豫计算, 电荷密度的原子插值是很好的选择;

### 2) 一阶插值

在一些计算中, 比如分子动力学计算, 可能要尝试电荷密度的一阶插值, 甚至是二阶插值方法, 一阶插值的方法要用到前面两个离子步的电荷密度信息,

$$\delta\rho(t + dt) = \delta\rho(t) + [\delta\rho(t) - \delta\rho(t - dt)]; \quad (33)$$

### 3) 二阶插值

二阶插值的方法要用到前面三个离子步的电荷密度信息,

$$\begin{aligned} \delta\rho(t + dt) = & \delta\rho(t) + \alpha[\delta\rho(t) - \delta\rho(t - dt)] \\ & + \beta[\delta\rho(t - dt) - \delta\rho(t - 2dt)], \end{aligned} \quad (34)$$

其中系数  $\alpha$  和  $\beta$  由不同时刻的原子位置决定. 详细算法参见文献[26].

对于分子动力学计算, 在一般情况下电荷密度的二阶插值效果较好. 在图 5 中我们对比了用

ABACUS 做含有 224 个原子的橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 结构在 2200 K 的分子动力学研究时, 几种不同插值方法的效果. 图中横坐标是分子动力学的步数, 时间步长为 1 fs; 纵坐标为每一步分子动力学进来时的第一个电子步的输出电荷密度与输入电荷密度的相对误差, 即 (29) 式. 我们发现在做分子动力学计算时, 电荷密度的一阶、二阶插值效果要明显优于简单插值方法. 在若干分子动力学步后, 使用简单插值方法, 初始电荷密度只能精确到  $10^{-2}$ ; 而使用二阶插值方法, 初始电荷密度能够精确到  $10^{-3}$ , 大大加快了计算收敛速度.

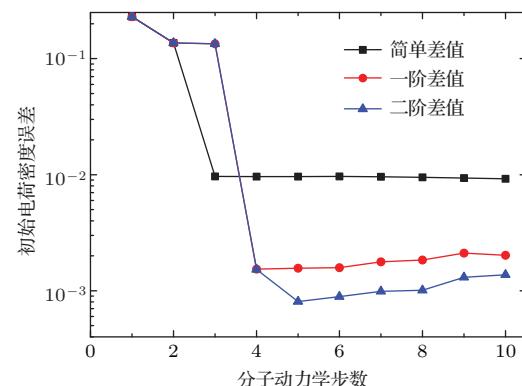


图 5 对比分子动力学计算时, 不同电荷密度插值算法得到的初始电荷密度的精度

Fig. 5. The initial charge density errors in MD simulations using different charge extrapolation methods.

## 4.3 Smearing 占据

当体系的电子结构为无能隙或能隙较小时, 体系的自治过程会出现电荷密度振荡, 收敛很慢甚至不收敛. 这时如果对电子分布函数做适当的处理, 会使自治过程更容易收敛, 这被称为电子占据的 smearing. 目前 ABACUS 实现的电子占据方式有 fixed 占据、Gaussian 占据和 methfessel-Paxton 占据.

### 4.3.1 Gaussian 分布函数

对于一般的体系, 可以使用高斯分布函数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{(\varepsilon - E_F)^2}{2\sigma^2}, \quad (35)$$

$E_F$  是费米能,  $\sigma$  表示展宽. 高斯函数对于一般的小能隙体系效果都很好.

### 4.3.2 Methfessel-Paxton 分布函数

Methfessel-Paxton 分布函数可以更精确地对费米面取点<sup>[27]</sup>, 高阶的展开可以得到较好的基态收敛结果, 加速收敛过程.

$$S_0(x) = \frac{1}{2}(1 - \text{erf } x), \quad (36)$$

$$S_N(x) = S_0(x) + \sum_{n=1}^N A_n H_{2n-1}(x) e^{-x^2}, \quad (37)$$

其中,  $x = (\varepsilon - E_F)/\sigma$ ,  $H_n$  是 Hermite 多项式,  $A_n$  是展开系数,  $N$  表示展开的阶数. 对于金属体系, 建议使用 Methfessel-Paxton 分布函数.

## 5 ABACUS 计算实例

在过去几年中, 我们一直致力于发展和优化 ABACUS 软件. 目前该软件已经可以有效地研究一千原子以内的物理体系的电子结构、原子构型和包含数百个原子体系的分子动力学.

下面我们给出应用 ABACUS 计算的几个例子.

### 1) 含有 3 个空位的 Ti 原子体系的结构弛豫

在本例中我们研究了 Ti 金属 hcp 结构中的空位缺陷. 我们从包含 200 个 Ti 原子的超胞中挖去 3 个相邻的 Ti 原子, 形成空位, 并研究空位的基态结构. 我们采用 Ti 原子的 2s2p2d 轨道基组, 能量截断为 100 Ry, 轨道截断为 10.0 Bohr. 我们采用共轭梯度法优化结构. 图 6 展示了系统弛豫时能量和原子受力随优化步数收敛的情况, 横坐标表示结构弛豫步数, 左边的纵坐标表示体系能量, 右边的纵坐标表示每个弛豫步原子受力的最大值. 弛豫过程总共只用了 32 个离子步, 原子受力就收敛到了 0.01 eV/Å. 可见对于结构弛豫计算, ABACUS 具有很好的收敛性.

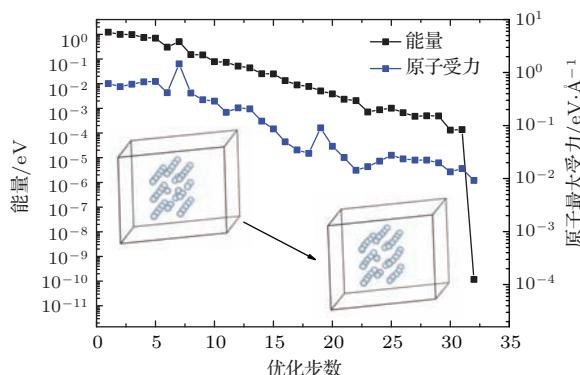


图 6 结构弛豫过程中体系能量和原子受力的变化曲线

Fig. 6. The total energies and maximum forces as functions of structure relaxation steps.

### 2) 蛋白质结构的能态密度

我们应用 ABACUS 研究了一个模型蛋白质  $C_{78}H_{102}N_{19}O_{19}$  的电子能态密度, 并与平面波程序

Quantum Espresso [13] 使用同样赝势得到的结果对比. 模型蛋白的结构如图 7 中插图所示, 包含 C, H, N, O 四种元素, 原子数分别为 78, 102, 19, 19. 在 ABACUS 计算中, 我们采用 DZP 轨道, 能量截断值为 100 Ry, 轨道截断值为 10 Bohr. 我们看到 ABACUS 计算得到的能态与 Quantum Espresso 所得几乎完全一致.

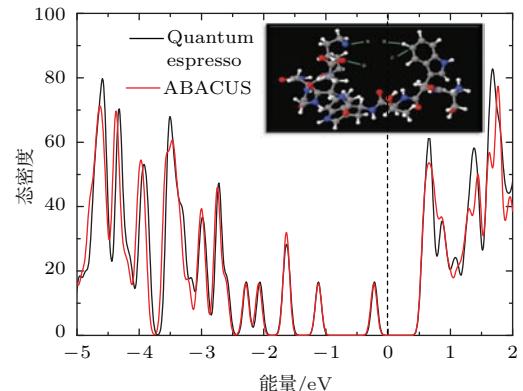


图 7 对比由 Quantum Espresso 和 ABACUS 分别得到的蛋白质结构的能态密度, 费米能取为 0

Fig. 7. Comparison of the density of states of a model protein calculated by Quantum Espresso and ABACUS. The energy of Fermi level is set to zero.

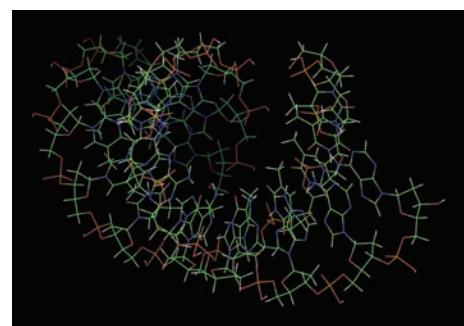


图 8 含 12 对碱基对、788 个原子的 DNA 片段弛豫后的结构

Fig. 8. The structure of a DNA piece containing 12 base pairs, 788 atoms after structure optimization.

### 3) 含有 12 对碱基对的 DNA 分子片段的结构

在本例中我们研究了一段长度为 12 对碱基对的 DNA 双螺旋片段, 对其进行了结构优化的计算. 该片段为 A 型构象, 序列为 5'-AAAAAAAGGGGG-3', 初始构型由 Supercomputing Facility for Bioinformatics & Computational Biology, Indian Institute of Technology 的 Jayaram 教授研究提供的工具 [28] 生成. 该 DNA 片段中含有 C, H, O, N 和 P 五种元素, 原子个数分别为 240, 302, 84, 140 和 22 个, 总共包含 788 个原子. 我们采用 DZP 基组, 能量截断值为 50 Ry, 轨道截

断值为8.0 Bohr, 采用共轭梯度法优化结构至原子受力收敛到0.05 eV/Å. 结构优化时我们做了范德瓦耳斯力修正. 图8展示了优化后的结构. 优化后的结构的碱基轴升(即相邻两个碱基对间的距离)为0.24 nm, 与优化前的0.26 nm相比更接近实验值0.23 nm<sup>[29]</sup>; 优化后的小沟宽度为10.4 Å, 与文献报道的A型DNA小沟宽度为10—11 Å符合得很好<sup>[30]</sup>.

## 6 结 论

从2006年起, 中国科学技术大学量子信息重点实验室开始发展一套具有完全自主产权的第一性原理软件, 本文介绍了该软件的主要特点和算法. 该软件以数值原子轨道为基组, 可以高效地研究包含1000原子左右的物理系统的电子、结构和动力学等性质. 我们为该软件发展了一套可以系统提高的、同时具有高精度与高可移植性的数值原子轨道产生方案. 该软件为研究表面、界面、无序、缺陷以及生物大分子等复杂的物理体系提供了有力的工具.

感谢中国科学院网络中心赵永华研究员对本项目的大力支持. 本项目的部分计算在中科院超算中心和中国科技大学超算中心完成.

## 参考文献

- [1] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [2] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [3] Goedecker S 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1085
- [4] Lin L, Lu J F, Car R E W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115133
- [5] Lin L, Chen M H, Yang C, He L X 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 295501
- [6] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [7] Ozaki T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 155108
- [8] Blum V, Gehrke R, Hanke F, Havu P, Havu V, Ren X G, Reuter K, Scheffler M 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2175
- [9] Chen M H, Guo G C, He L X 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 445501
- [10] Chen M H, Guo G C, He L X 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 325501
- [11] <http://abacus.ustc.edu.cn/> [2015-7-2]
- [12] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [13] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, Fabris S, Fratesi G, de Gironcoli S, Gebauer R, Gerstmann U, Gougaussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [14] <http://opium.sourceforge.net> [2015-7-2]
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [17] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [18] Kleinman L, Bylander D M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425
- [19] <http://www.sccas.cas.cn/yhfw/rjzy/zmll/>
- [20] Portal D S, Artacho E, Soler J M 1995 *Solid State Communications* **95** 685
- [21] Li P F, Liu X H, Chen M H, Lin P Z, Ren X G, Lin L, He L X 2015 *Comput. Mater. Sci.* (in press)
- [22] Frigo M, Johnson S G 2005 *Proc. IEEE* **93** 216
- [23] Pulay P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 393
- [24] Kerker G P 1981 *Phys. Rev. B* **23** 3082
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Alfè D 1999 *Comput. Phys. Commun.* **118** 31
- [27] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [28] Arnott S, Campbell-Smith P J, Chandrasekaran R 1976 *In Handbook of Biochemistry and Molecular Biology* (Cleveland: CRC Press) pp411–422
- [29] Wang J Y, Zhu S G, Xu C F 2002 *Biology Chemistry* (Beijing: Higher Education Press) p489
- [30] Chattopadhyay B, Mukherjee M 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 1760

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Introduction to first-principles simulation package ABACUS based on systematically improvable atomic orbitals\*

Liu Xiao-Hui<sup>1)2)</sup> Chen Mo-Han<sup>3)</sup> Li Peng-Fei<sup>1)2)</sup> Shen Yu<sup>4)</sup> Ren Xin-Guo<sup>1)2)†</sup>  
Guo Guang-Can<sup>1)2)</sup> He Li-Xin<sup>1)2)‡</sup>

1) (Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China,  
Hefei 230026, China)

3) (Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544, USA)

4) (Network Information Center, Supercomputing Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)  
(Received 2 July 2015; revised manuscript received 3 September 2015)

## Abstract

With the rapid development of supercomputers and the advances of numerical algorithms, nowadays it is possible to study the electronic, structural and dynamical properties of complicated physical systems containing thousands of atoms using density functional theory (DFT). The numerical atomic orbitals are ideal basis sets for large-scale DFT calculations in terms of their small base size and localized characteristic, and can be mostly easily combined with linear scaling methods. Here we introduce a first-principles simulation package “Atomic-orbital Based *Ab-initio* Computation at UStc (ABACUS)”, developed at the Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China. This package provides a useful tool to study the electronic, structural and molecular dynamic properties of systems containing up to 1000 atoms. In this paper, we introduce briefly the main algorithms used in the package, including construction of the atomic orbital bases, construction of the Kohn-Sham Hamiltonian in the atomic basis sets, and some details of solving Kohn-Sham equations, including charge mixing, charge extrapolation, smearing etc. We then give some examples calculated using ABACUS: 1) the energy orders of B20 clusters; 2) the structure of bulk Ti with vacancies; 3) the density of states of a model protein; 4) the structure of a piece of DNA containing 12 base pairs, 788 atoms. All results show that the results obtained by ABACUS are in good agreement with either experimental results or results calculated using plane wave basis.

**Keywords:** density functional theory, numerical atomic basis, first-principles package

**PACS:** 71.15.Ap, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.187104

\* Project supported by the Chinese National Fundamental Research Program (Grant No. 2011CB921200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374275, 11374276), and “Strategic Priority Research Program (B)” of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB01030100).

† Corresponding author. E-mail: renxg@ustc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: helx@ustc.edu.cn

一维扩展  $t-J$  模型中密度 - 自旋相互作用诱导的相分离

毛斌斌 程晨 陈富州 罗洪刚

Phase separation induced by density-spin interaction in one-dimensional extended  $t-J$  model

Mao Bin-Bin Cheng Chen Chen Fu-Zhou Luo Hong-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187105 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187105

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187105>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一维扩展离子 Hubbard 模型的相图研究

Phase diagram of the one-dimensional extended ionic Hubbard model

物理学报.2015, 64(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107101>

$\text{NbSi}_2$  奇异高压相及其热力学性质的第一性原理研究

Pressure-induced structural transition and thermodynamic properties of  $\text{NbSi}_2$  from first-principles calculations

物理学报.2015, 64(8): 087103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087103>

$\text{Ga}_2$  基 Heusler 合金  $\text{Ga}_2\text{XCr}$ ( $\text{X} = \text{Mn Fe Co Ni Cu}$ ) 的四方畸变、电子结构、磁性及声子谱的第一性原理计算  
First-principles investigations on tetragonal distortion electronic structure magnetism and phonon dispersion of  $\text{Ga}_2\text{XCr}$  ( $\text{X} = \text{Mn Fe Co Ni Cu}$ ) Heusler alloys

物理学报.2015, 64(7): 077104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077104>

在永磁体强磁场中  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$  系列化合物热磁发电研究

Thermomagnetic power generation of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$  compounds in strong field of permanent magnet

物理学报.2015, 64(4): 047103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047103>

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

物理学报.2015, 64(1): 017102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102>

## 专题: 计算物理的近期发展和应用

# 一维扩展 $t$ - $J$ 模型中密度-自旋相互作用 诱导的相分离\*

毛斌斌<sup>1)</sup> 程晨<sup>2)</sup> 陈富州<sup>1)</sup> 罗洪刚<sup>1)2)†</sup>

1)(兰州大学物理科学与技术学院交叉学科研究中心, 兰州 730000)

2)(北京计算科学研究中心, 北京 100084)

(2015年9月2日收到; 2015年9月15日收到修改稿)

$t$ - $J$  模型是研究高温超导电性的重要理论模型之一。最近的冷分子实验表明可用极性分子模拟  $t$ - $J$  模型。实验模拟的  $t$ - $J$  模型除了引进长程的偶极相互作用外, 还引进了密度-自旋相互作用。本文使用密度矩阵重整化群方法研究了密度-自旋相互作用对一维  $t$ - $J$  模型基态性质的影响。选取了  $t$ - $J$  模型基态相图中不同相区的三个点, 计算了不同密度-自旋相互作用强度下的粒子数和自旋的实空间分布, 以及密度-密度关联函数和自旋-自旋关联函数与相应的结构因子。计算结果表明, 密度-自旋相互作用强度较弱时, 对系统的性质不会产生定性影响; 当其强度足够大时, 系统会进入相分离, 该相分离与传统  $t$ - $J$  模型的相分离有很大区别。

**关键词:**  $t$ - $J$  模型, 密度矩阵重整化群, 密度-自旋相互作用, 相变

**PACS:** 71.10.Hf, 71.10.Pm, 67.85.-d

**DOI:** 10.7498/aps.64.187105

## 1 引言

$t$ - $J$  模型是强关联电子体系最重要的理论模型之一, 特别是在描述空穴掺杂铜氧化物高温超导体方面具有基础意义。因此, 对该模型的研究一直以来受到极大的关注。一般认为, 铜氧化物高温超导体的超导机制与其二维铜氧面结构密切相关, 其蕴含的物理被认为可由二维  $t$ - $J$  模型所描述<sup>[1,2]</sup>。然而, 在二维情况下,  $t$ - $J$  模型无法被解析精确求解, 相关数值计算也由于计算量太大或方法原因, 其结果仍不具备说服力。相反, 在一维情况下, 该模型在特殊参数下可被解析求解, 同时得益于各种数值方法的发展, 该模型所蕴含的物理逐步被揭示。1991年, 日本科学家 Ogata 等<sup>[3]</sup>通过对16个格点的一维  $t$ - $J$  模型的精确对角化计算, 表明该系统服从拉廷格(Luttinger)液体行为, 包含三个基本的相: 金属相(排斥的拉廷格液体相)、超导相(吸引

的拉廷格液体相)以及相分离。其中, 他们还发现在超导相可能存在自旋能隙打开的区域。但由于计算格点尺寸限制, 并没有清楚地确定各个相的边界。随后的工作<sup>[4,5,6]</sup>对自旋能隙打开的相边界做了进一步研究, 直到2011年, Moreno等<sup>[7]</sup>通过密度矩阵重整化群(density matrix renormalization group, DMRG)方法, 对一维  $t$ - $J$  模型进行了大尺度的计算, 对一维  $t$ - $J$  模型的相图得到了较系统的结果, 并明确了自旋能隙打开的相边界。至此, 对传统的一维  $t$ - $J$  模型的理解基本获得共识。

另一方面, 随着冷原子和冷分子实验技术的发展, 使用冷原子或冷分子体系对凝聚态理论模型哈密顿量进行模拟研究已成为研究强关联系统性质的可行手段之一。最近, 实验上在光晶格中实现了 KRb<sup>[8]</sup> 和 LiCs<sup>[9,10]</sup> 等超冷极性分子的制备, 并可以用来模拟  $t$ - $J$  模型<sup>[11,12]</sup>。模拟模型的优点在于系统的各种耦合参数, 如动能项  $t$ 、反铁磁相互作用  $J$

\* 国家自然科学基金(批准号: 11325417, 11174115) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: luohg@lzu.edu.cn

等可以通过激光的强度和所加的微波频率和强度等手段独立调节, 这样提供了一个对模型的各种性质开展研究的全方位的手段, 其优越性是固体材料所无法比拟的。此外, 由于极性分子间存在长程相互作用, 该模型也可以用来研究长程相互作用对系统性质的影响。有趣的是, 本文作者曾研究了具有长程相互作用的  $t$ - $J$  模型的基态相图<sup>[13]</sup>, 发现长程偶极相互作用在低密度区域对自旋能隙影响很大, 使得自旋能隙能够在金属相中打开, 形成了一个新的自旋配对态。从直观的物理理解, 长程相互作用会产生阻挫的反铁磁相互作用, 该阻挫效应对金属相中打开自旋能隙有重要贡献。另一个阻挫对自旋能隙产生影响的相关研究是  $t$ - $J$ - $J'$  模型, 此系统是有最近邻和次近邻相互作用的一维扩展  $t$ - $J$  模型, 系统中也存在阻挫效应。Nakamura 等<sup>[6]</sup>通过调节不同的阻挫强度  $\alpha \equiv J'/J$ , 也发现了在排斥拉廷格液体区打开自旋能隙的现象。

使用超冷极性分子模拟  $t$ - $J$  模型, 除了引进长程相互作用外, 还使得一些相互作用项独立可调, 比如, 密度-密度相互作用  $V$ 、密度-自旋相互作用  $W$  等。密度-密度相互作用已有很多研究<sup>[14-17]</sup>, 但密度-自旋相互作用研究还很少<sup>[18,19]</sup>。本文主要利用 DMRG 方法对具有密度-自旋相互作用的一维  $t$ - $J$  模型开展研究。直观地理解, 密度-自旋相互作用扮演磁场角色, 但它与磁场又有很大的不同。由于有动能  $t$ , 粒子倾向于格点间会跳跃, 而格点间又有反铁磁相互作用  $J$ , 所以, 系统的基态性质由  $t$ ,  $J$  和  $W$  相互竞争决定。在下面的研究中, 我们分别在金属相、超导相和相分离区调节密度-自旋相互作用  $W$ , 研究电荷与自旋密度分布, 以及相应结构因子的变化。通过对结果的分析, 发现系统在大的密度-自旋相互作用区域显示出特殊的相分离行为。

## 2 模型和算法

Gorshkov 等<sup>[11,12]</sup>首先提出  $t$ - $J$  模型的超冷极性分子模拟方案, 其所获得的 Hamiltonian 被称为扩展的  $t$ - $J$ - $V$ - $W$  模型, 具体形式为

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t \left[ c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.} \right] \\ & + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^3} \left[ \frac{J_z}{2} S_i^z S_j^z + \frac{J_\perp}{2} S_i^+ S_j^- \right. \\ & \left. + \frac{V}{2} n_i n_j + W n_i S_j^z \right], \end{aligned} \quad (1)$$

其中,  $\langle \rangle$  表示最近邻格点间跃迁;  $c_{j\sigma}^\dagger$  ( $c_{j\sigma}$ ) 为费米子的产生(湮灭)算符, 表示在格点  $j$  ( $x$ - $y$  平面中的位置为  $\mathbf{R}_j$ ) 处产生(湮灭)一个自旋为  $\sigma$  的费米子。此外, 电荷密度和自旋算符定义为  $n_{j\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ ,  $n_j = \sum_\sigma n_{j\sigma}$ ,  $S_j^+ = c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}$ ,  $S_j^- = c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}$ ,  $S_j^z = (n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow})/2$ 。与传统  $t$ - $J$  模型相比, 该实验模拟模型有其新的特点: 一方面, 由于极性分子本身的特性, 模型中引进了长程偶极相互作用; 另一方面, 该模型的各个参数  $t$ ,  $J_z$ ,  $J_\perp$ ,  $V$  和  $W$  具有高度可控性, 其大小和符号均可独立调节<sup>[11,12]</sup>。文献<sup>[12]</sup>简单分析了长程相互作用对一维  $t$ - $J_\perp$  链的影响, 文献<sup>[13]</sup>系统地研究了长程相互作用对一维  $t$ - $J$  模型基态相图的影响。在本文中, 我们的兴趣集中在哈密顿量(1)中的密度-自旋相互作用项, 希望探究密度-自旋相互作用对传统  $t$ - $J$  模型基态性质的影响。具体地, 我们研究如下的哈密顿量:

$$\begin{aligned} H = & -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left( c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.} \right) \\ & + J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \\ & + W \sum_{\langle i,j \rangle} n_i S_j^z, \end{aligned} \quad (2)$$

这里  $W \sum_{\langle i,j \rangle} n_i S_j^z$  为密度-自旋关联项,  $W = 0$  时模型(2)回到传统的  $t$ - $J$  模型。

一维传统  $t$ - $J$  模型在  $J \rightarrow 0$  时与  $U/t \rightarrow \infty$  的 Hubbard 模型等价; 在  $J = \pm 2t$  时,  $t$ - $J$  模型也可以由 Bethe 拟设精确求解<sup>[20,21]</sup>, 这两种情况下  $t$ - $J$  模型的基态均表现为拉廷格液体。其他参数区域  $t$ - $J$  模型无法解析求解, 需要借助各种各样的数值方法<sup>[3-7]</sup>, 如精确对角化、变分波函数、DMRG 方法等。DMRG 方法是由 White<sup>[22,23]</sup>于 1992 年在 Wilson<sup>[24]</sup>的数值重整化群方法 (numerical renormalization group, NRG) 的基础上发展出来的, 该方法求解一维问题非常有效, 对于一维自旋-1 的海森堡模型, 其基态能量的误差可以控制在  $10^{-10}$  以内<sup>[25]</sup>。因此, 本文主要使用 DMRG 方法数值研究哈密顿量(2)。我们采用了开放边界条件, 选取跃迁系数  $t = 1$  作为能量单位, 计算了不同参数区域中尺寸  $L = 80$  的系统的基态性质。计算中, 我们动态保留了 DMRG 状态数, 使截断误差小于  $10^{-10}$ 。

### 3 结果和讨论

Moreno 等<sup>[7]</sup>用 DMRG 方法计算了一维最近邻相互作用的  $t$ - $J$  模型, 并得到了精确相图, 如图 1 所示。为了研究密度-自旋相互作用对不同相的影响, 我们选取了金属相 ( $n = 0.6$ ,  $J = 0.2$ , 图 2)、超导相 ( $n = 0.7$ ,  $J = 3$ , 图 3) 和相分离区域 ( $n = 0.4$ ,  $J = 3.6$ , 图 4) 中的三组参数, 计算了不同的密度-自旋相互作用强度下, 系统的实空间粒子数分布以及自旋分布、密度-密度关联函数、自旋-自旋关联函数以及相应的结构因子。这里, 密度-密度关联函数的结构因子

$$N(k) = \sum_{j,l} e^{ik(j-l)} N_{jl}, \quad (3)$$

其中  $N_{jl} = \langle n_j n_l \rangle - \langle n_j \rangle \langle n_l \rangle$ 。自旋-自旋关联函数的结构因子

$$S(k) = \sum_{j,l} e^{ik(j-l)} S_{jl}, \quad (4)$$

其中  $S_{jl} = \langle S_j^z S_l^z \rangle$ 。

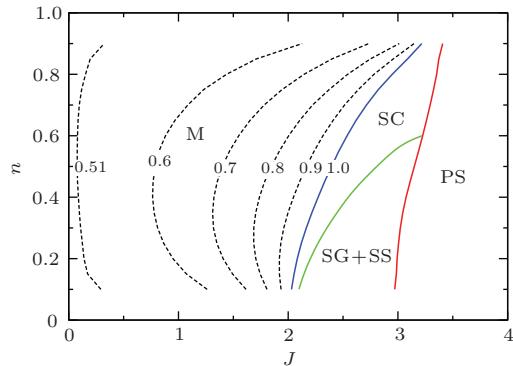


图 1 通过 DMRG 方法计算得到的一维传统  $t$ - $J$  模型的基态相图 相图包含四个相: 金属相 (metallic phase, M)、超导相 (superconducting phase, SC)、自旋能隙打开的超导相 (singlet-superconducting with spin gap, SG+SS) 以及相分离 (phase separation, PS) (图片引自文献 [7])

Fig. 1. Ground-state phase diagram of the 1D conventional  $t$ - $J$  model obtained from DMRG. The phase diagram consists of four phases: metallic phase (M), superconducting phase (SC), singlet-superconducting with spin gap (SG+SS) and phase separation (PS). For original figure, one can refer to Ref. [7].

传统  $t$ - $J$  模型的物理主要来源于跃迁项  $t$  和海森堡相互作用项  $J$  之间的竞争, 当相互作用  $J/t$  不足以破坏系统的稳定性时, 系统的基态由拉廷格液体理论描述。在拉廷格液体理论框架下, 体系的低

激发态表现为无能隙电荷密度波和自旋密度波。在  $J/t \rightarrow \infty$  的极限, 海森堡项起支配作用, 系统进入不稳定的相分离区域。

根据电荷间相互作用由排斥到吸引的转变, 拉廷格液体区域可进一步细分为金属相和超导相。随着  $J/t$  逐渐增大, 体系经历金属-超导-相分离的相变。在拉廷格液体区域, 基于共形场理论, 系统的密度-密度关联函数表现为

$$\begin{aligned} \langle n(r) n(0) \rangle &= \frac{K_\rho}{(\pi r)^2} + A_1 \frac{\cos(2k_F r)}{r^{1+K_\rho}} \ln^{-3/2}(r) \\ &\quad + A_2 \cos(4k_F r) r^{-4K_\rho}, \end{aligned} \quad (5)$$

自旋-自旋关联函数有

$$\langle S^z(r) S^z(0) \rangle = \frac{1}{(\pi r)^2} + B_1 \frac{\cos(2k_F r)}{r^{1+K_\rho}} \ln^{1/2}(r), \quad (6)$$

式中的  $A_1, A_2, B_1$  是与模型有关的常数; 其中费米波矢  $k_F = n\pi/2$ ,  $n$  表示粒子填充比例;  $K_\rho$  为系统的拉廷格参数, 其数值可由电荷密度结构因子得到, 有  $K_\rho = \frac{N(k)}{k/\pi}$ ,  $k \rightarrow 0$ 。

当相互作用  $J/t$  很小时,  $K_\rho < 1$ , 系统电荷间呈有效的排斥相互作用, 系统处于金属相。如图 2(a) 中  $W = 0$  对应的曲线所示, 系统的实空间电荷密度均匀分布。由于我们选取了开放边界条件, 这里可以观察到很明显的实空间电荷密度波。相应地, 系统的电荷密度结构因子在  $2k_F$  处呈现反常结构, 自旋密度结构因子在  $2k_F$  处呈现反常。当相互作用  $J/t$  逐渐增大至  $K_\rho > 1$ , 系统电荷间呈有效的相互吸引作用, 系统进入超导相。与金属相的最大区别体现在自旋结构因子的反常消失, 如图 3(d)  $W = 0$  对应的曲线所示, 表明超导区域系统无磁有序结构。在  $J/t \rightarrow \infty$  的极限, 海森堡项起支配作用, 系统倾向于形成反铁磁海森堡链以降低能量。当填充数  $n < 1$  时, 系统进入不稳定的相分离区域, 粒子在实空间分离为富含粒子的岛结构和粒子数密度极低的区域, 如图 4(a)  $W = 0$  对应的曲线所示。

图 2 和图 3 分别给出了金属相和超导相中电荷、自旋密度分布以及结构因子受密度-自旋相互作用  $W$  的影响。从电荷密度分布 (如图 2(a)、图 3(a)) 可以明显看出, 随着  $W$  的增大, 系统的性质经历了某种跃变。当  $W$  较小时, 从电荷密度分布看不出系统性质有定性的改变, 而当  $W$  增大至某

特定值时, 体系进入了相分离的状态. 对应电荷密度关联结构因子(如图2(c), 图3(c))也出现跃变. 当 $W$ 较小时, 电荷密度结构因子随 $W$ 增大而发生定量改变, 然而其反常结构出现的位置保持在 $2k_F$ 处, 直到 $W$ 增大至某特定值时, 其反常结构的位置才出现偏离. 对于自旋密度分布而言, 由于引入 $W$ 项破坏了系统的自旋 $SU(2)$ 对称性, 实空间自旋不再处处为0, 而是呈现出自旋密度波的形式, 其波矢对应图2(d)、图3(d)中自旋密度关联结构因子的峰值位置, 可以看到随着 $W$ 的增大, 该位置保持在 $2k_F$ 处不变, 直至系统进入相分离区域.

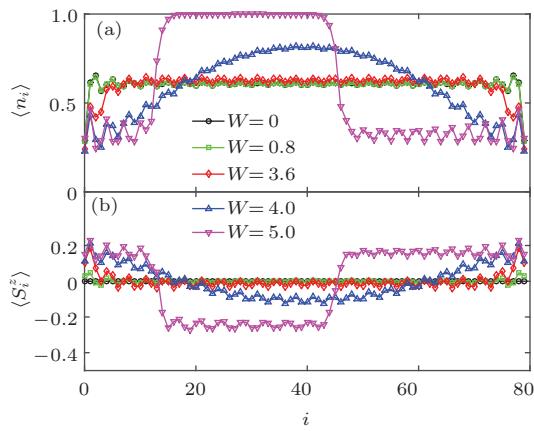


图2 金属相( $n = 0.6, J = 0.2$ )中引进密度-自旋相互作用 $W$ 对(a)实空间粒子数密度分布 $\langle n_i \rangle$ 、(b)实空间自旋分布 $\langle S_i^z \rangle$ 、(c)密度-密度关联结构因子 $N(k)$ 以及(d)自旋-自旋关联结构因子 $S(k)$ 的影响, 图(d)中的插图是在 $k = 2k_F$ 附近的局部放大图

Fig. 2. Effect of density-spin interaction  $W$  on (a) density distributions  $\langle n_i \rangle$ , (b) spin distributions  $\langle S_i^z \rangle$  in real space, (c) structure factor  $N(k)$  for the density-density correlation function, and (d) structure factor  $S(k)$  for the spin-spin correlation in metallic phase ( $n = 0.6, J = 0.2$ ). The inset in (d) is expanded near  $k = 2k_F$ .

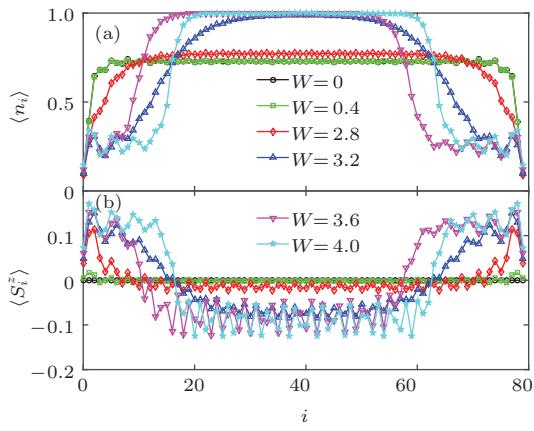
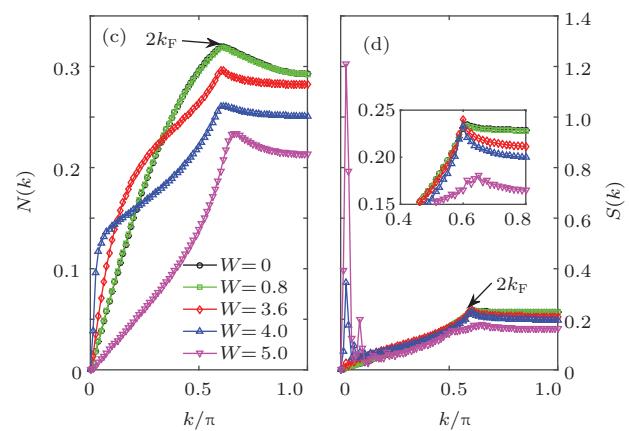
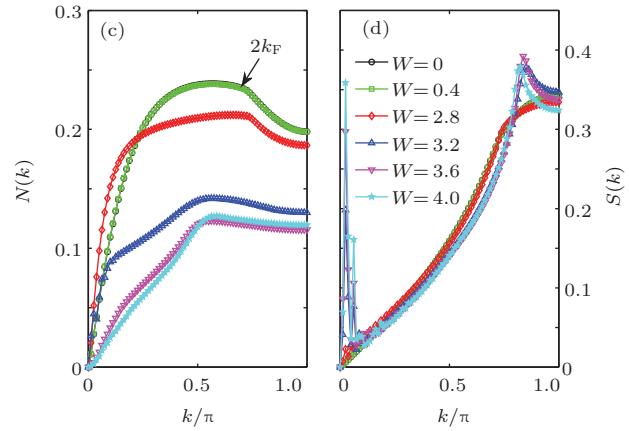


图3 超导相( $n = 0.7, J = 3.0$ )中引进密度-自旋相互作用 $W$ 对(a)实空间粒子数密度分布 $\langle n_i \rangle$ 、(b)实空间自旋分布 $\langle S_i^z \rangle$ 、(c)密度-密度关联结构因子 $N(k)$ 以及(d)自旋-自旋关联结构因子 $S(k)$ 的影响

Fig. 3. Effect of density-spin interaction  $W$  on (a) density distributions  $\langle n_i \rangle$ , (b) spin distributions  $\langle S_i^z \rangle$  in real space, (c) structure factor  $N(k)$  for the density-density correlation function, and (d) structure factor  $S(k)$  for the spin-spin correlation in superconducting phase ( $n = 0.7, J = 3.0$ ).

从图2和图3的结构因子图中可以看出, 在密度-自旋相互作用增大时, 除了奇异点 $2k_F$ 处有明显的变化之外, 在 $k$ 取值较小的地方也会有明显的变化. 如图2中 $W = 4.0$ 对应的曲线, 自旋-自旋关联函数结构因子在系统开始进入相分离时, 在 $k$ 较小时有明显的尖峰出现, 对应位置的密度-密度关联函数的结构因子也会增大. 我们认为这一点的奇异行为显示了系统整体表现出来的周期调制, 而 $2k_F$ 和 $4k_F$ 表现出的奇异行为显示的是系统局部的周期调制行为.



另外需要指出的是, 密度-自旋相互作用  $W$  诱导的相分离与传统  $t$ - $J$  模型中的相分离有很明显的不同。传统  $t$ - $J$  模型描述的系统进入相分离后, 电荷自由度被完全禁锢, 实空间分离成电荷密度为 1 和 0 的区域(如图 4(a)  $W=0$  曲线所示), 自旋密度处处为 0(如图 4(b)  $W=0$  曲线所示)。在电荷密度为 1 的区域, 自旋自由度的表现完全由海森堡模型描述。表现在结构因子上, 电荷密度关联结构因

子无反常结构, 自旋密度关联结构因子呈非常明显的  $\pi$  反铁磁结构。而  $W$  诱导的相分离相中, 实空间分离为电荷密度为 1 和另一非零数值的区域。在电荷密度为 1 的区域, 体系并不表现为反铁磁海森堡链的性质, 其自旋关联结构因子在  $k \neq \pi$  的某一位置出现反常结构, 表明体系仍存在自旋密度波序。在电荷密度不等于 1 的区域, 体系表现为电荷密度波, 其反常结构出现于  $k \neq 2k_F$  的位置。

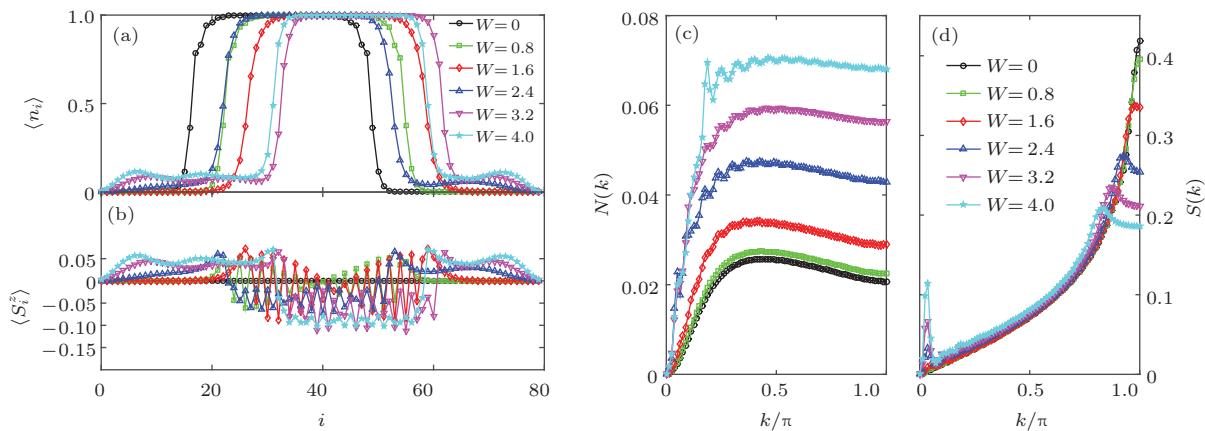


图 4 相分离区域 ( $n = 0.4$ ,  $J = 3.6$ ) 引进密度-自旋相互作用  $W$  对 (a) 实空间粒子数密度分布  $\langle n_i \rangle$ 、(b) 实空间自旋分布  $\langle S_i^z \rangle$ 、(c) 密度-密度关联结构因子  $N(k)$  以及 (d) 自旋-自旋关联结构因子  $S(k)$  的影响

Fig. 4. Effect of density-spin interaction  $W$  on (a) density distributions  $\langle n_i \rangle$ , (b) spin distributions  $\langle S_i^z \rangle$  in real space, (c) structure factor  $N(k)$  for the density-density correlation function, and (d) structure factor  $S(k)$  for the spin-spin correlation in phase separation ( $n = 0.4$ ,  $J = 3.6$ ).

图 4 给出了系统本身处于相分离区域的情况。从图 4(a)可以看出, 引入密度-自旋相互作用后, 实空间电荷密度为 0 的区域随  $W$  增大而减小直至消失。系统的自旋密度分布也从相邻格点自旋反向逐渐变为自旋密度波的形式。相应地, 自旋-自旋关联结构因子从  $k = \pi$  处出现尖峰变为反常出现于  $k \neq \pi$ , 表现为  $\pi$  反铁磁序至自旋密度波序的转变。

处于金属相和超导相的系统均表现为拉廷格液体, 拉廷格液体的一个重要特性是自旋-电荷分离: 低能的激发不再是同时带电荷  $e$  和自旋  $1/2$  的准粒子, 而是自旋激发和电荷激发相互独立分开, 有着不同的速度, 称之为自旋-电荷分离。引入密度-自旋相互作用之后, 我们期待会对系统中自旋-电荷分离相关的性质产生影响。从计算结果来看, 在密度-自旋相互作用强度较小时, 系统的低能激发并没有受到定性的改变。当密度-自旋相互作用足够大时, 系统在任意参数下均处于相分离区。然而, 由密度-自旋相互作用诱导的相分离与传统  $t$ - $J$  模型中  $J$  诱导的相分离有很大的区别。进一步的工

作中, 我们希望通过某些序参量对存在密度-自旋相互作用的一维  $t$ - $J$  模型的相分离区进行更详细的研究。

## 4 结 论

$t$ - $J$  模型是强关联体系中重要的物理模型之一, 且与高温超导机制密切相关, 因而对  $t$ - $J$  模型的研究具有重要意义。随着光晶格囚禁超冷原子分子技术的发展, 可以用极性分子模拟各项参数可独立调节的一维扩展  $t$ - $J$  模型, 从而可以观测  $t$ - $J$  模型理论研究中发现的  $t$ - $J$  模型的性质。由于实验上模拟的模型是扩展的  $t$ - $J$  模型, 因此需要研究长程相互作用以及扩展模型中的其他项对  $t$ - $J$  模型的影响。本文研究了密度-自旋相互作用项对  $t$ - $J$  模型的影响, 发现  $W$  较小时, 系统的性质不会发生变化,  $W$  较大时会使金属相和超导相发生相变, 从而进入相分离区。但是该密度-自旋相互作用诱导的相分离保留了  $W = 0$  时所在相区的一些性质, 且与  $W = 0$

时的相分离区性质有很大不同。更深入的研究,如  $W$  项对其他物理量如拉廷格常数、超导配对关联函数、自旋能隙的影响以及系统基态相图的变化等,在后续的研究工作中将会继续进行。

## 参考文献

- [1] Anderson P W 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1839
- [2] Ogata M, Fukuyama H 2008 *Rep. Prog. Phys.* **71** 036501
- [3] Ogata M, Luchini M U, Sorella S, Assaad F F 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 18
- [4] Hellberg C S, Mele E J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 1
- [5] Nakamura M, Nomura K, Kitazawa A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3214
- [6] Nakamura M, Kitazawa A, Nomura K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7850
- [7] Moreno A, Muramatsu A, Manmana S R 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205113
- [8] Ni K K, Ospelkaus S, de Miranda M H G, Péer A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kotochigova S, Julianne P S, Jin D S, Ye J 2008 *Science* **322** 231
- [9] Aikawa K, Akamatsu D, Hayashi M, Oasa K, Kobayashi J, Naidon P, Kishimoto T, Ueda M, Inouye S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 203001
- [10] Deiglmayr J, Grochola A, Repp, Mörlbauer K, Glück C, Lange J, Dulieu O, Wester R, Weidmüller M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 133004
- [11] Gorshkov A V, Manmana S R, Chen G, Demler E, Lukin M D, Rey A 2011 *Phys. Rev. A* **84** 033619
- [12] Gorshkov A V, Manmana S R, Chen G, Ye J, Demler E, Lukin M D, Rey A M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 115301
- [13] Cheng C, Mao B B, Chen F Z, Luo H G 2015 *Europhys. Lett.* **110** 37002
- [14] Troyer M, Tsunetsugu H, Rice T M, Riera J, Dagotto E 1993 *Phys. Rev. B* **48** 6
- [15] Dagotto E, Riera J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12084(R)
- [16] Kivelson S A, Emery V J, Lin H Q 1990 *Phys. Rev. B* **42** 10
- [17] Assaad F F, Würtz D 1991 *Phys. Rev. B* **44** 6
- [18] Bariev R Z 1993 *Phys. Rev. B* **49** 2
- [19] Saiga Y, Kato Y, Kuramoto Y 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2361
- [20] Bares P A and Blatter G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2567
- [21] Bares P A and Blatter G 1991 *Phys. Rev. B* **44** 130
- [22] White S R 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2863
- [23] White S R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 10345
- [24] Wilson K G 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 773
- [25] White S R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3844

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

# Phase separation induced by density-spin interaction in one-dimensional extended $t$ - $J$ model\*

Mao Bin-Bin<sup>1)</sup> Cheng Chen<sup>2)</sup> Chen Fu-Zhou<sup>1)</sup> Luo Hong-Gang<sup>1)2)†</sup>

1) (Center of Interdisciplinary Studies of Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100084, China)

(Received 2 September 2015; revised manuscript received 15 September 2015)

## Abstract

$t$ - $J$  model is one of important theoretical models in the study of high temperature superconductivity. Recent cold molecule experiments indicate that  $t$ - $J$  model can be simulated by ultracold polar molecules. In the simulated  $t$ - $J$  model, besides long-range dipolar interaction, density-spin interaction has also been introduced. In the present paper we study the effect of density-spin interaction in the one-dimensional extended  $t$ - $J$  model by using the density matrix renormalization group method. We choose three sets of representative parameters, which correspond to three different phases in the ground state phase diagram of  $t$ - $J$  model, to calculate the charge and spin density distribution in real space and the structure factor of density-density and spin-spin correlation functions. The results indicate that the nature of the system will not change if the intensity of the density-spin interaction is small, however if the intensity is large enough, the system enters the phase separation, in which the character is quite different from that of the phase separation in the traditional  $t$ - $J$  model.

**Keywords:**  $t$ - $J$  model, density matrix renormalization group, density-spin correlation, phase separation

**PACS:** 71.10.Hf, 71.10.Pm, 67.85.-d

**DOI:** [10.7498/aps.64.187105](https://doi.org/10.7498/aps.64.187105)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11325417, 11174115).

† Corresponding author. E-mail: [luohg@lzu.edu.cn](mailto:luohg@lzu.edu.cn)