

# 西南大学材料与能源学院

## 本科课程实验报告



课程名称： 计算材料学

---

授课专业： 材料物理

---

班级年级： 2023 级材料物理 3 班

---

学生姓名： 黄德勇

---

课程成绩：

---

教师姓名： 刘华可

---

20 25 - 20 26 学年第 二 学期



## 实验报告

姓名:黄德勇 学号:222023319210132 专业班级:材料物理3班 成绩:

实验课程	计算材料学		
实验名称	基于 DFT 的 BM 方程拟合计算实验		
实验时间	2026 年 4 月 8 日	实验地点	25-0006-02

## 一、实验预习

## 1. 实验目的

- ① 掌握基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 以立方晶系作为计算对象, 学习在 Materials Studio (CASTEP 模块) 中进行截断能收敛测试, k 点收敛测试的完整流程。
- ② 通过对不同晶格常数下立方晶系总能的系统计算, 获得  $E-a$  和  $E-V$  的数据集, 利用 BM 方程进行拟合。
- ③ 理解 BM 状态方程的物理意义及其与三次多项式拟合的本质区别。

## 2. 实验原理

## 密度泛函理论基础

DFT 将多体电子问题映射为等效的单电子 Kohn-Sham 方程:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

其中, 交换关联势  $V_{\text{xc}}$  采用广义梯度近似 (GGA-PBE) 处理。电子波函数用平面波函数基组展开, 截断条件为:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$$

布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方案离散采样:

$$E_{\text{total}} \approx \sum_{\vec{R}_i} w_i f(\vec{R}_i)$$

且不同的  $E_{\text{xc}}$  交换能的表现是不同的。

## 收敛性测试

计算前必须对截断能  $E_{cut}$  和  $k$  点网格分别做收敛测试, 判断为收敛点每原子能量差:

$$|\Delta E^{atom}| = \left| \frac{E_i - E_{i-1}}{N_{atom}} \right| \times 10^3 < \epsilon, \quad \epsilon = 1 \text{ meV/atom}$$

两者须按顺序进行: 先固定较大  $k$  点网格扫描截断能, 再固定收敛的截断能扫描  $k$  点, 这是因为, 截断能决定了波函数的质量, 波函数质量影响每个  $k$  点的能量准确性。

## 能量最低原理与晶格常数确定

根据量子力学变分原理, 体系在平衡结构下总能量最低, 预先设定一组晶格常数  $\{a_i\}$ , 对每个晶格常数做固定体积单点能扫描, 得到一组  $(a_i, E_i)$  或  $(V_i, E_i)$  数据, 通过拟合找到能量最小的  $E$  对应的  $a_0$ 。

## Birch-Murnaghan 三阶状态方程

B-M 3 EOS 是描述固体在压缩/膨胀下能量与体积关系的标准方程:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left[ (\eta - 1)^3 E_0' + (\eta - 1)^2 (b - 4\eta) \right]$$

其中,  $\eta = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ , 对格参数有如下具体意义。

$E_0$  平衡态总能量 (eV/f.u.)

$V_0$  平衡态原胞体积 ( $\text{\AA}^3$ /f.u.)

$B_0$  体弹体模量 (GPa)

$B_0'$   $B$  对压强一阶导数, 无量纲

体弹性模量定义为:

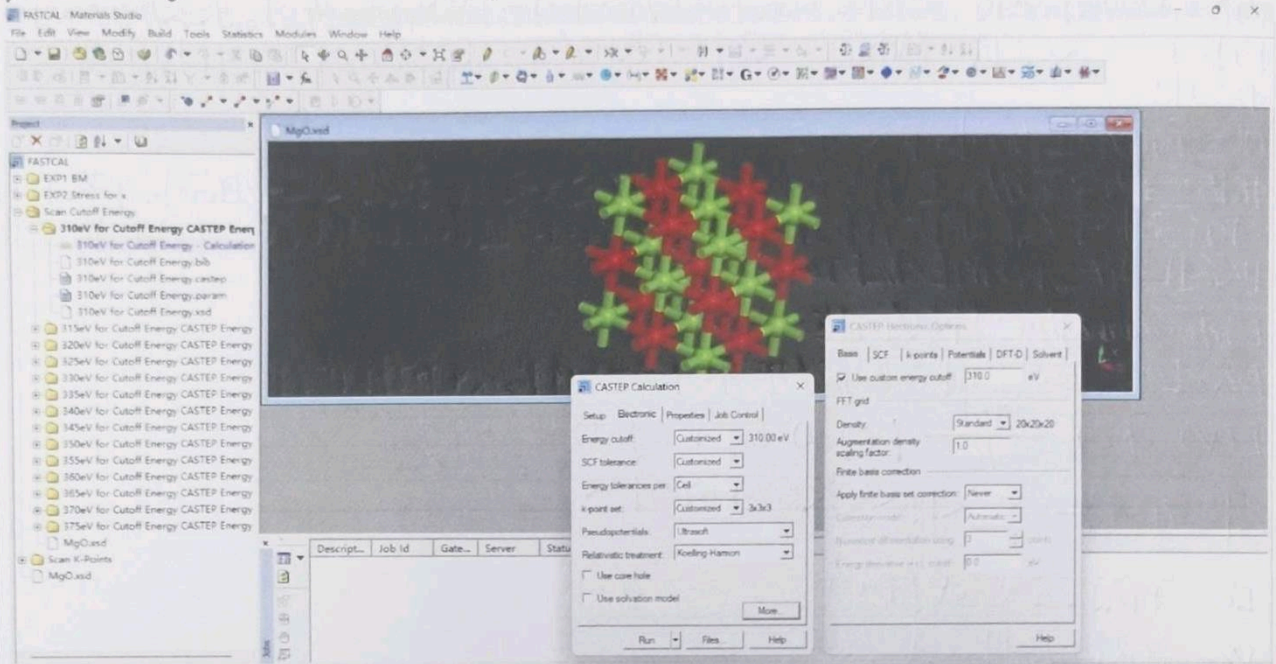
$$B_0 = -V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_0} = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V=V_0}$$

对立方结构  $1/4$   $1/2$  型  $Fm\bar{3}m$ ,  $V_0 = \frac{a_0^3}{4}$  (每个化学单元)。

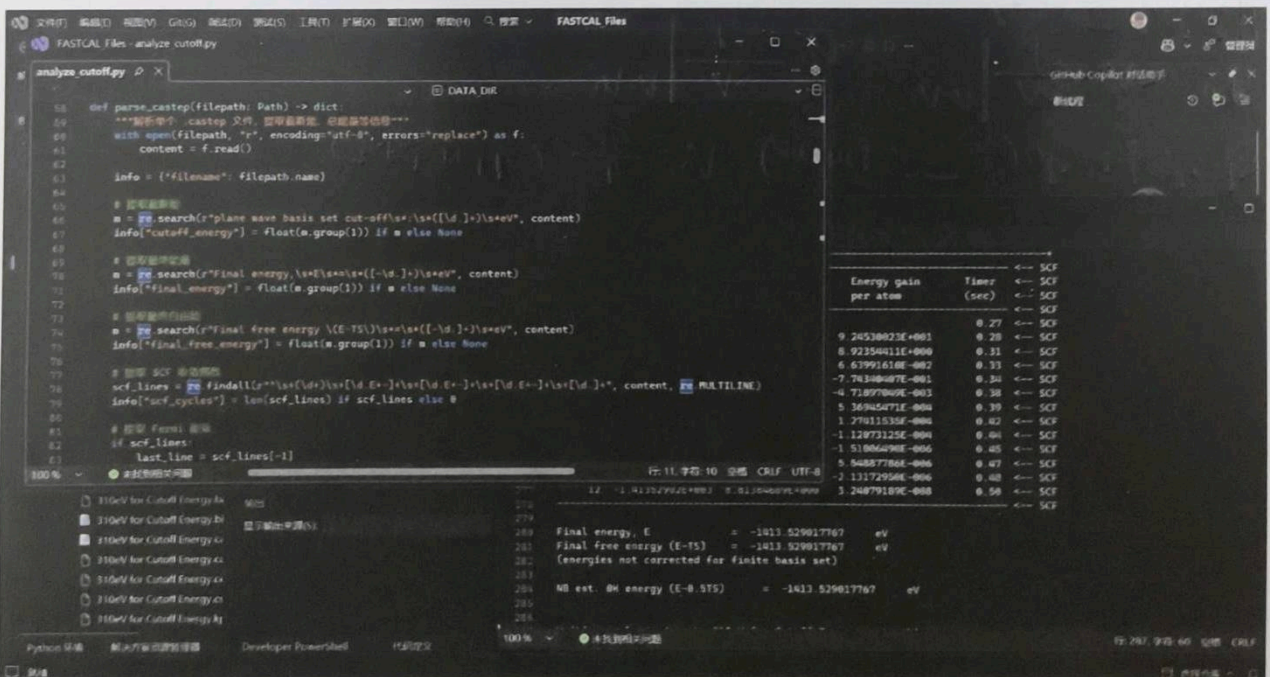
## 二、实验过程

### 1. 实验过程记录

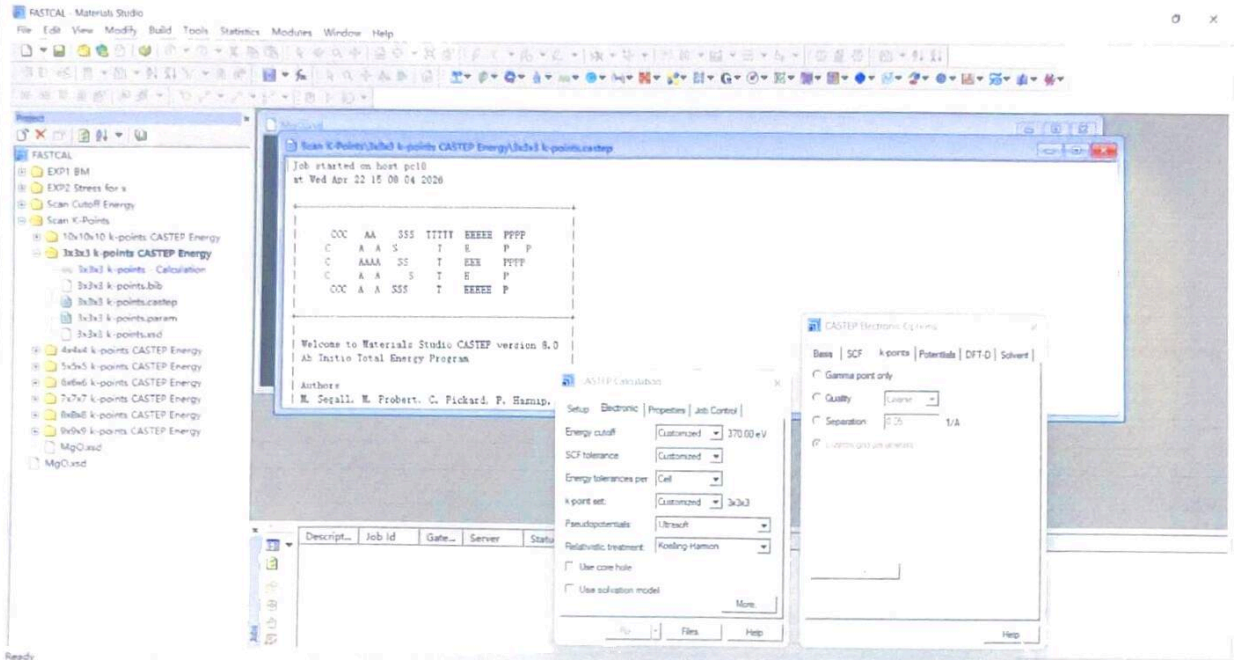
首先导入  $MgO$  ( $Fm\bar{3}m$ ) 的计算机学 (COD) 开放数据, 并进行 Ecut 的收敛测试。



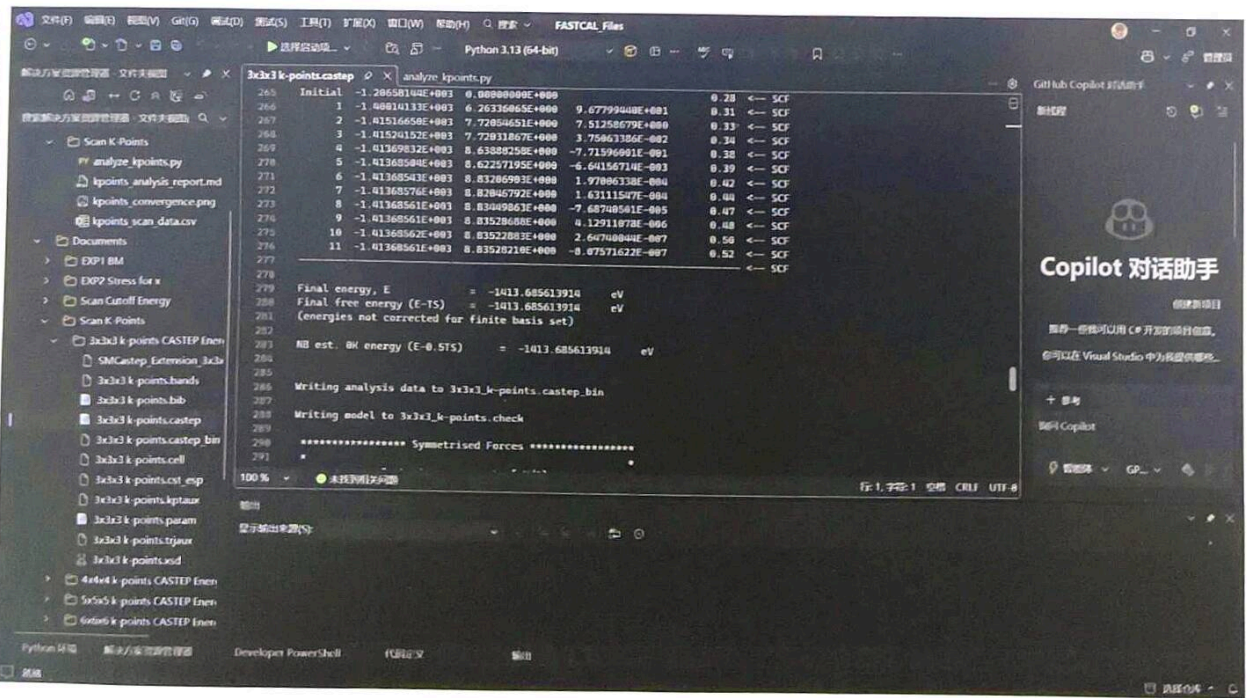
固定 k 点网络为  $3 \times 3 \times 3$ , 在 310-375 meV 范围内每隔 5 eV 做一单点能计算, 共 34 个点, 利用 python 提取, 计算结果中的每个原子总能。



确定固断能370eV (略大于收敛数值, 以保证收敛), 依次测试3x3x3, 4x4x4, 5x5x5, 6x6x6, 7x7x7, 8x8x8, 9x9x9 共8组k点的单点计算. 并同提取总能数据.

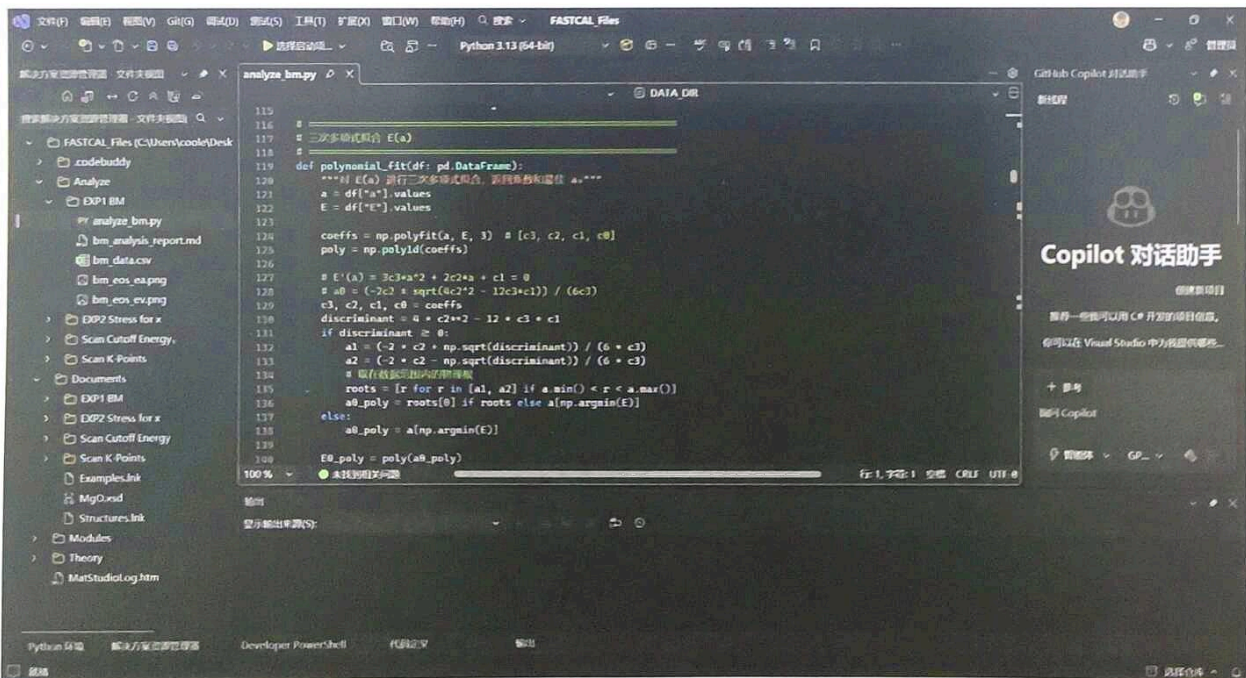
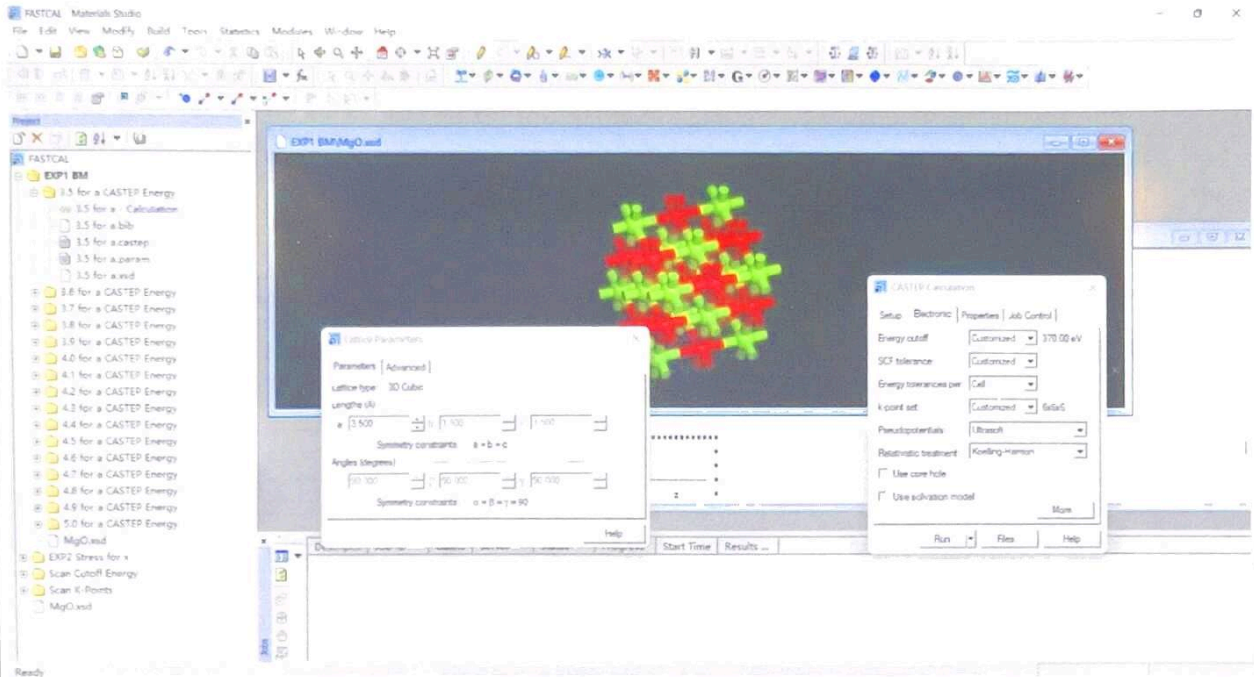


考虑从sp为宽带隙绝缘体, 取6x6x6为k点网络,



以收敛参数(截断能 370eV, k点 6x6x6)对一组晶格常数  $a = 3.5, 3.6, \dots, 5.0 \text{ \AA}$  共16个点分别做单点能量计算, 获得  $(a_i, E_i)$  数据集, 同时换算为  $(V_i, E_i)$ , 且,  

$$V = \frac{a^3}{4} \text{ (per f.u.)}$$



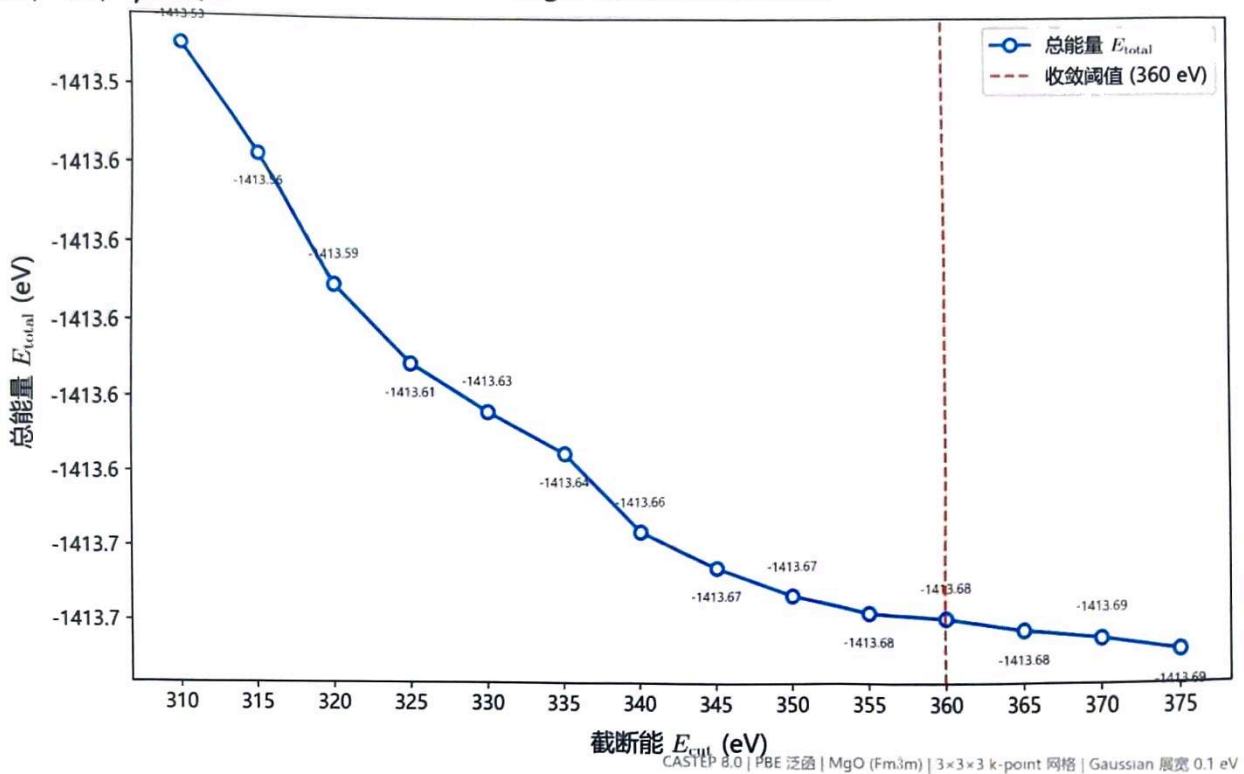
### 三、分析讨论

#### 1. 实验结果与分析

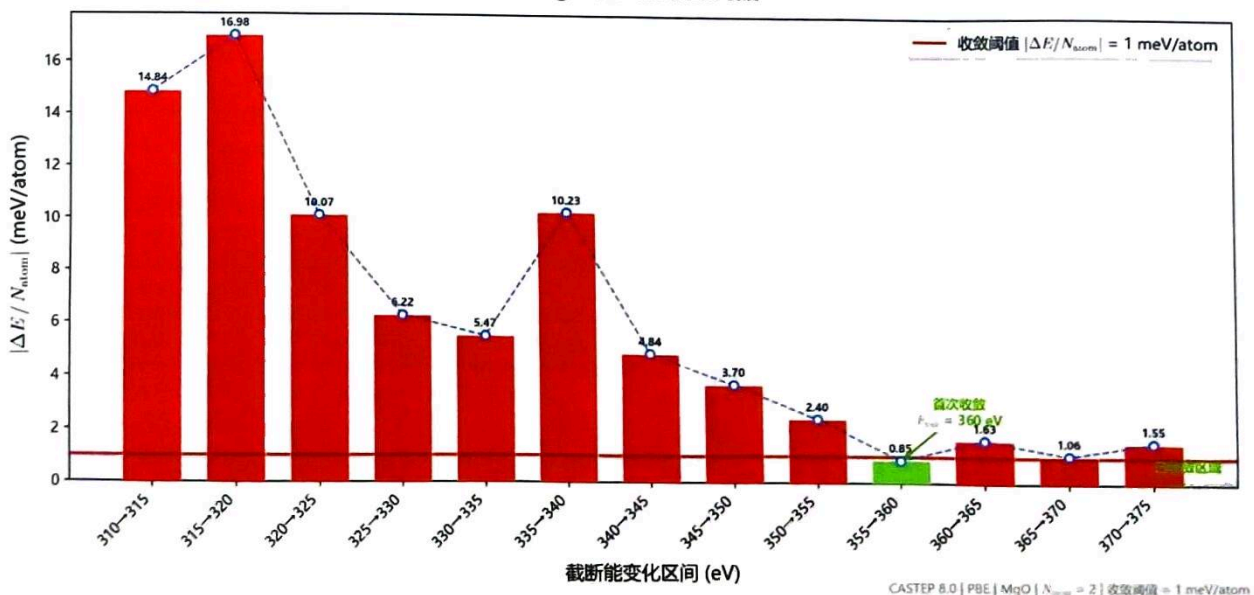
##### 截断能收敛测试结果

从MgO的截断能扫描结果显示,总能在310eV时约为-1413.53eV,随能量单调下降,在360eV附近进入平台区,最终趋向约-1413.69eV.差值图中,首次满足 $|\Delta E_{atom}| < 1 \text{ meV/atom}$ 区间为355→360eV.首次收敛截断能确认为360eV,扫描总体呈单调收敛特征,无异常跳点,SCF收敛良好.

MgO 截断能收敛性测试



MgO 截断能收敛判据

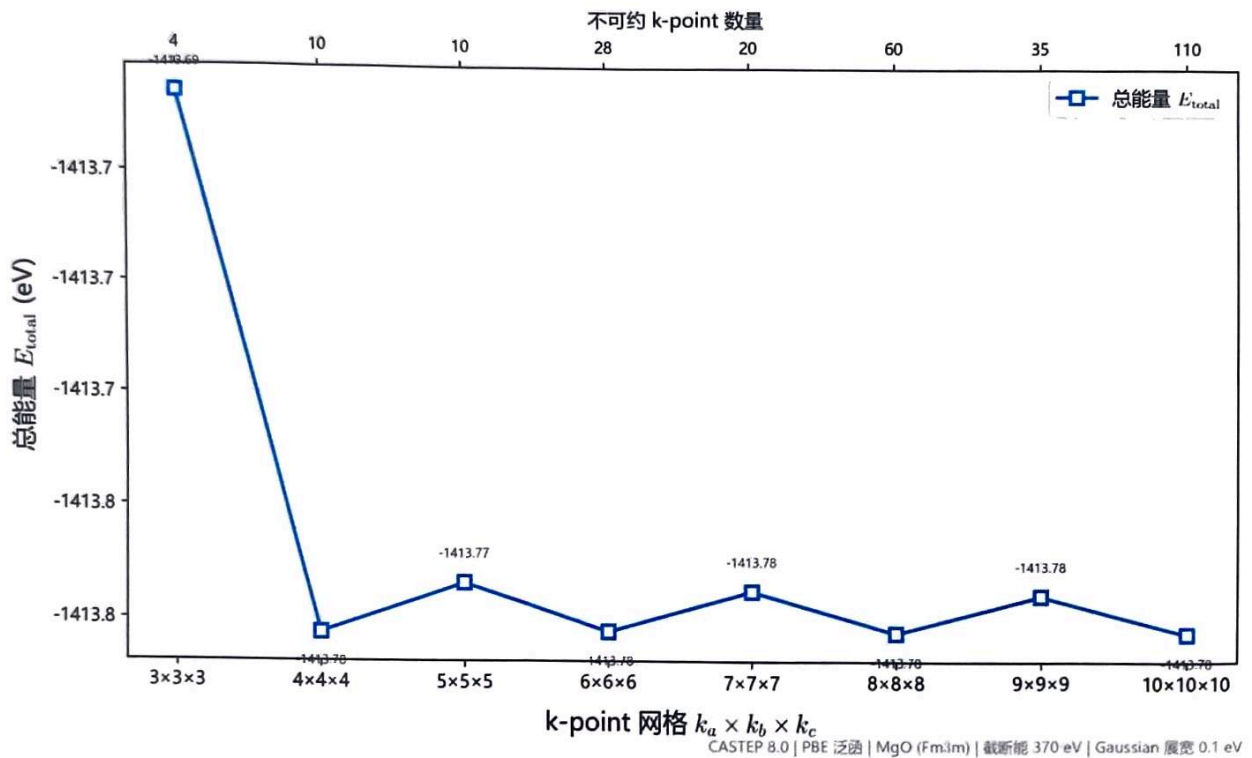


## K点收敛测试结果

K点空间从  $3 \times 3 \times 3$  (4个不可约k点) 扫描到  $10 \times 10 \times 10$  (110个不可约k点), 能量在  $4 \times 4 \times 4$  时发生大幅跳跃, 从约  $-1413.69 \text{ eV}$  降低  $-1413.80 \text{ eV}$ , 此后趋于稳定, 这跳跃反映了  $3 \times 3 \times 3$  乘点相对较小, 布里渊区积分存在不足。

并且自  $6 \times 6 \times 6$  至  $10 \times 10 \times 10$  间的能量变化在  $0.01 \text{ eV}$  量级以内, 故取  $6 \times 6 \times 6$ . 并且由于  $\text{MgO}$  作为绝缘体, K点收敛快。

MgO K 点收敛性测试



三次多项式拟合结果

对16个晶格常数点进行三次多项式拟合, 得到:

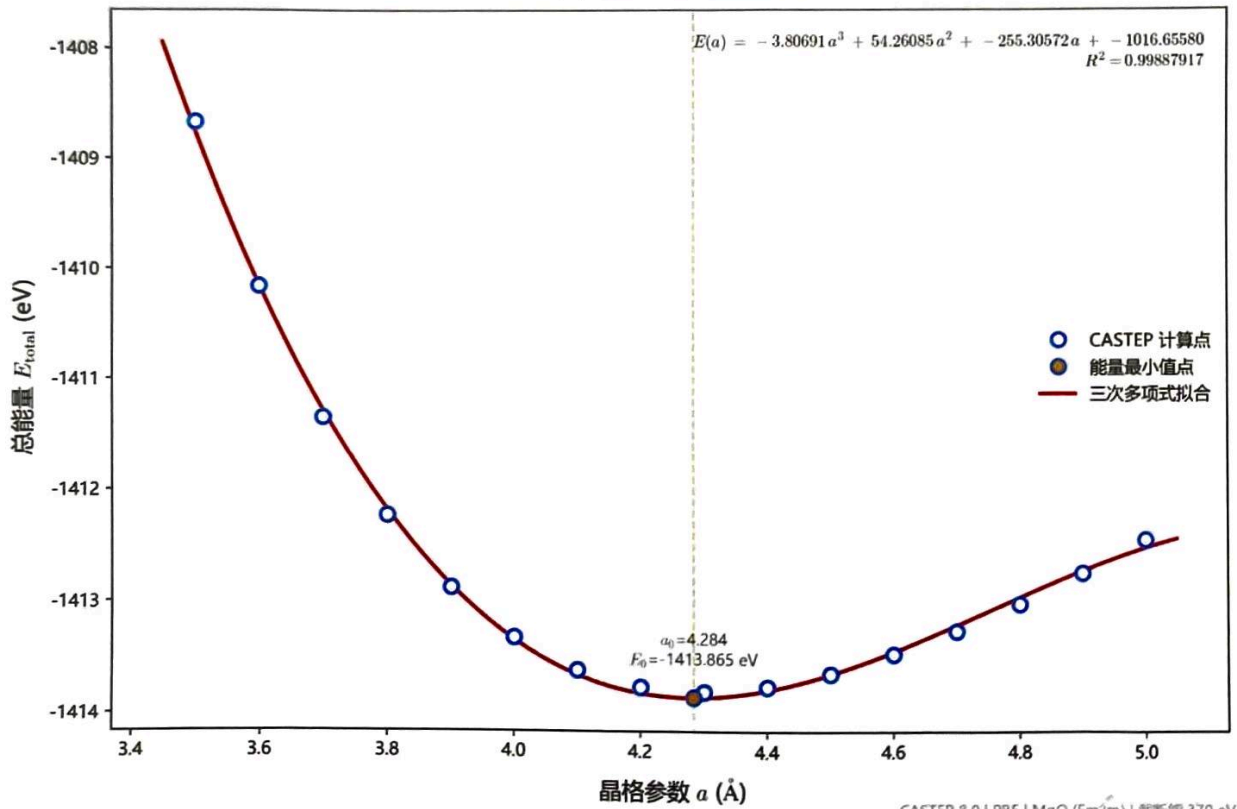
$$E(a) = -3.80691a^3 + 54.26085a^2 + (-255.30572)a + (-1016.65580)$$

$$R^2 = 0.99887917$$

由极值条件:  $3Aa_0^2 + 2Ba_0 + C = 0$  求解得:

$$a_0 = 4.284 \text{ \AA}, E_0 = -1413.865 \text{ eV}$$

$E(a)$  曲线与多项式拟合



BM3 EOS 拟合结果

将数据转换为  $(V_i, E_i)$  使用 BM3 方程进行拟合, 有:

$$E_0 = -353.4528 \text{ eV/f.u.}; V_0 = 19.876 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}; B_0 = 35.89 \text{ GPa},$$

$$B_0' = 3.9639$$

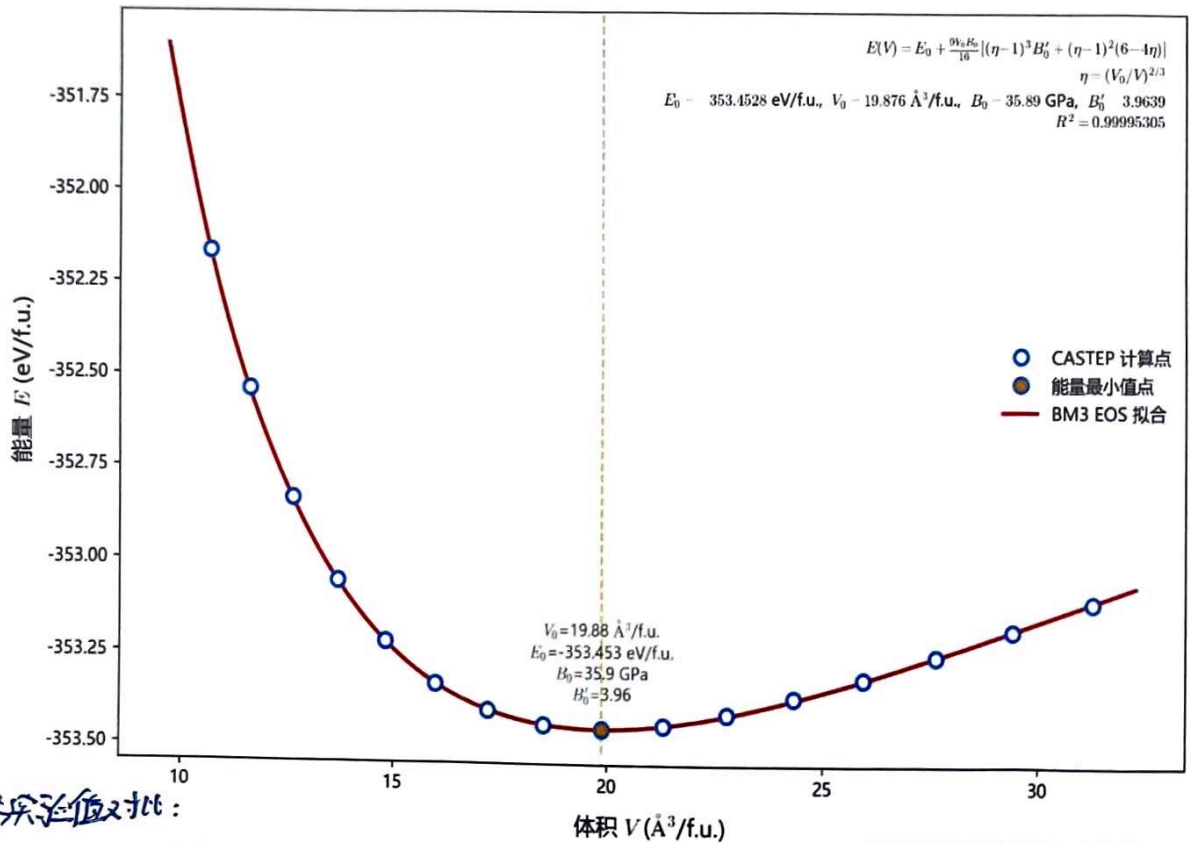
$$R_2^2 = 0.99995305 > R_1^2$$

可知 BM3 拟合相比三次多项式近似, 精确而拟合度  $R^2$  更高, 且由  $V_0$  可以算出此时的晶格常数:

$$a_0 = \sqrt[3]{4V_0} = \sqrt[3]{4 \times 19.876} \approx 4.284 \text{ \AA}$$

与三次拟合几乎一致.

$E(V)$  曲线与 BM3 EOS 拟合



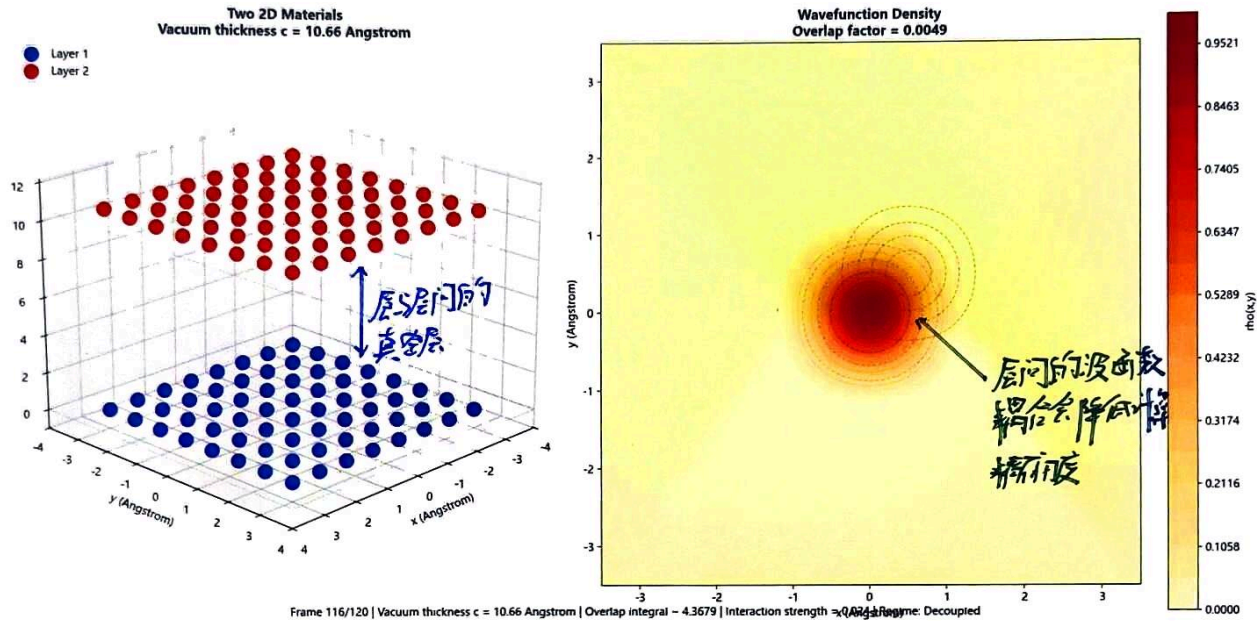
与实验值对比:

参数	本次算 (GGA-PBE)	实验值	偏差
$a_0(\text{\AA})$	4.284	4.211	+1.73%
$B_0(\text{GPa})$	35.89	160-165	偏低

晶格常数偏大约 1.73%, 符合 GGA-PBE 系统抽高的晶格常数的规律 (即是 GGA 低估结合能, 使键长偏长). 弹性模量偏低, 是因为, 本次扫描的晶格常数范围过宽, 包括了大量远离平衡点的非物理区间, 导致 BM3 拟合的能量曲线信息损失. 若要取得精确  $B_0$ , 应在确认  $V_0$  后, 用  $V_0$  左右的  $\pm 5\%$  的数据重新拟合.

## 2. 问题提出与讨论

为何三次多项式拟合与 BKS EOS 拟合的晶格常数一致, 但体弹体模量  $B_0$  相差大?  
 若仅取  $V_0(V_0)$  左右的仅  $\pm 5\%$  的点, 有必要扫描这么大吗?  
 为何二维材料在计算时要进行真空层退化? 有何意义呢?



三次多项式拟合的极值位置  $a_0$  由一阶导数为零决定, 对数据的整体趋势敏感, 因此两种方法的  $a_0$  结果一致性好. 但体弹体模量  $B_0$  正比于  $-\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} |_{V_0}$ , 对极小值  $V_0$  附近的曲率高度敏感. 而三次多项式损失了这一部分信息, 对曲率的描述不如 BKS EOS 这类物理学约束方程. 当扫描范围很宽时, 远离极小值的点会拉动拟合方程的曲率估计, 使  $a_0$  更准确, 但  $B_0$  失真, 对此可在拟合出  $a_0$  后, 将 BKS EOS 拟合区域收窄到  $a_0$  左右的  $\pm 5\%$ .

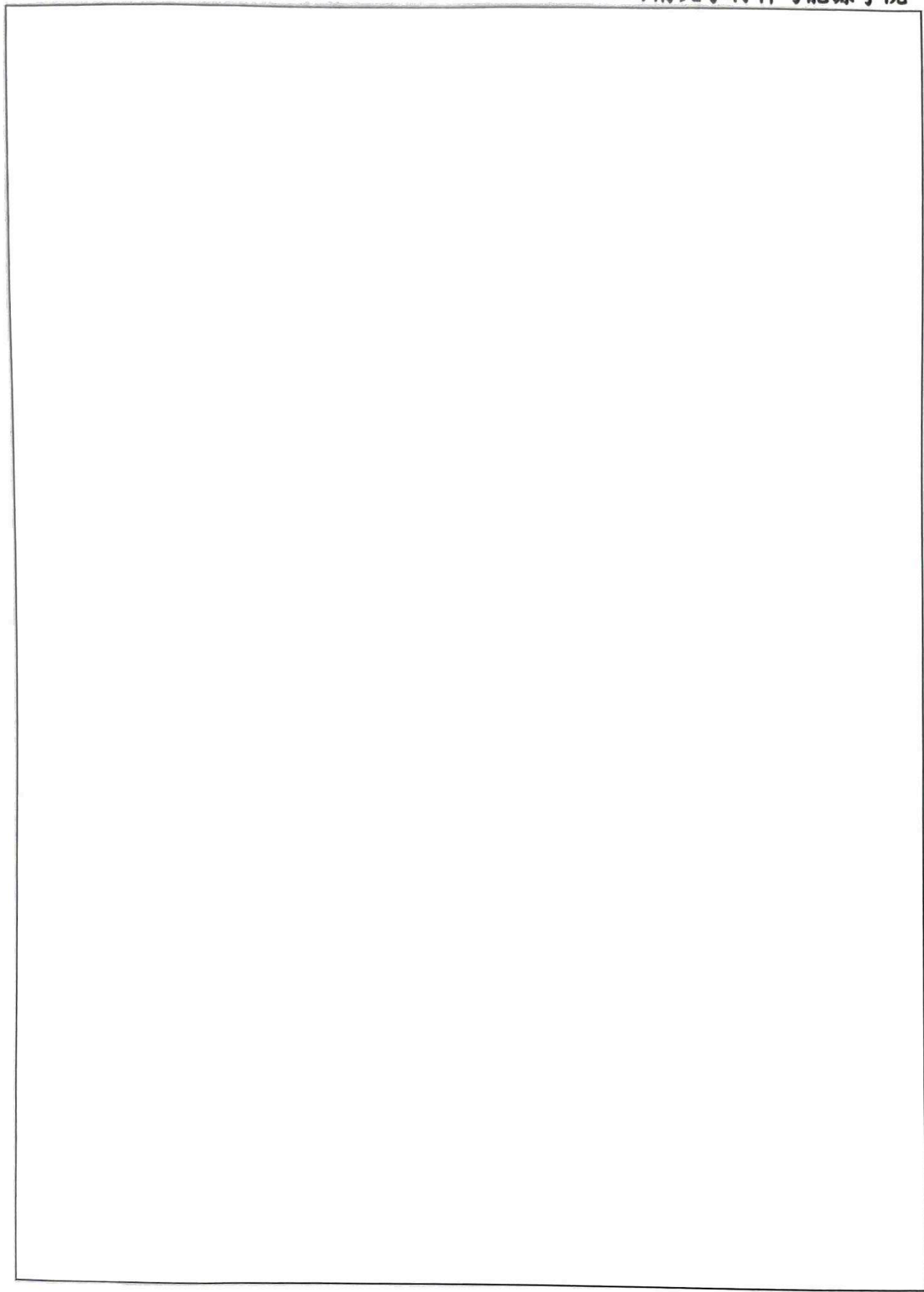
指导教师签名:

日期:

#### 四、其它

**备注：**

1. 第四部分（其它）由教师自行规定填写内容，可为课程大纲设置但本实验报告前三部分未包含在内的学习任务。
2. 若本课程不涉及其它内容，教师不需要在第四部分后的“指导教师签名”处签名。



指导教师签名:

日期: