

从第一原理反演计算同类原子间的对势^①

谢 谦 黄美纯
(物 理 学 系)

摘要 在晶向族表象中,以三晶向族的 Möbius 反演公式为零级近似,其余晶向族的贡献为微扰给出了陈-任微扰公式.内聚能函数对晶格间距的关系由第一原理的 LMTO-ASA 方法计算得到.原子间对势以改进的陈-任公式计算.文中在没有考虑体积效应的情况下给出金和铜的同类原子对势的计算结果.

关键词 三晶向族 Möbius 反演公式,陈-任微扰公式,第一原理的 LMTO-ASA 方法
中国图书分类号 O 482.1

1 原子间对势的三晶向族 Möbius 反演公式

我们已经指出^[1],在晶体的晶向族结构表象中,内聚能的对势近似可表达为

$$E_{\text{coh}}(r) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_i \varphi(b_i nr) \quad (1)$$

其中 r 是单胞的晶格常数, a_i 及 b_i 的涵义见[1],在[1]中还引入线性链内聚能这样一个与晶体结构无关的物理量

$$g(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi(nr) \quad (2)$$

从而
$$E_{\text{coh}} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i g(b_i r) \quad (3)$$

引入算符 T, R , 将式(3) 改写为

$$E_{\text{coh}}(r) = Tg(r) + Rg(r) \quad (4)$$

其中
$$Tg(r) = \sum_{i=1}^3 a_i g(b_i r) \quad (5)$$

$$Rg(r) = \sum_{i=4}^{\infty} a_i g(b_i r) \quad (6)$$

记
$$G(r) = Tg(r) = a_1 g(b_1 r) + a_2 g(b_2 r) + a_3 g(b_3 r) \quad (7)$$

可以证明, $g(r)$ 可以表达为 $G(r)$ 的显式

$$g(r) = \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2+1}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2+1}} r\right) \quad (8)$$

证明 将式(8) 代入式(7) 右方得

① 本文 1993-08-11 收到

$$\begin{aligned}
& a_1 g(b_1 r) + a_2 g(b_2 r) + a_3 g(b_3 r) \\
&= \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right) \\
&+ \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_1} \frac{a_2^{m_1+1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2+1}} G\left(\frac{b_2^{m_1+1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2+1}} r\right) \\
&+ \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_2} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2+1}}{a_1^{m_1+m_2+1}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2+1}}{b_1^{m_1+m_2+1}} r\right) \\
&= \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right) \\
&- \sum_{m_1=1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2-1}{m_1-1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right) \\
&- \sum_{m_1=0, m_2=1}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2-1}{m_2-1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right) \tag{9}
\end{aligned}$$

注意到式(9)的第一个求和项中的求和指标 m_1, m_2 是交换对称的,在保持这种对称性的前提下,由于

$$\begin{aligned}
& \binom{m_1+m_2}{m_1} = \binom{m_1+m_2-1}{m_1-1} + \binom{m_1+m_2-1}{m_2-1} \quad \text{可得第一个求和式为} \\
& G(r) + \sum_{m_1=0, m_2=1}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2-1}{m_1-1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right) \\
&+ \sum_{m_1=1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2-1}{m_2-1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2}} G\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2}} r\right)
\end{aligned}$$

代回式(9)即可证得式(7).

式(7)、(8)可以推广到任意数目的晶向族的情形^[2].

2 晶向族表象中的陈-任微扰公式^[3]

将式(4)重写为

$$E_{\text{coh}}(r) = T(1 + T^{-1}R)g(r) \tag{10}$$

然后作算符的逆运算,得

$$g(r) = (1 + T^{-1}R)^{-1} T^{-1} E_{\text{coh}}(r) = (1 - T^{-1}R + T^{-1}R T^{-1}R - \dots) T^{-1} E_{\text{coh}}(r) \tag{11}$$

记
$$g(r) = T^{-1} E_{\text{coh}}(r) = \sum_{m_1, m_2=0}^{\infty} (-1)^{m_1+m_2} \binom{m_1+m_2}{m_1} \frac{a_2^{m_1} a_3^{m_2}}{a_1^{m_1+m_2+1}} E_{\text{coh}}\left(\frac{b_2^{m_1} b_3^{m_2}}{b_1^{m_1+m_2+1}} r\right) \tag{12}$$

$$\Delta = -T^{-1}R \tag{13}$$

则得到晶向族表象中的陈-任微扰公式

$$g(r) = g(r) + \Delta g(r) + \Delta^2 g(r) \tag{14}$$

式(14)是我们对陈-任公式所做的变化形式. 不难看出,由于在式(14)的一级近似 $g(r)$ 中已经包括了最密堆积的三个晶向族上的原子的贡献,因而式(14)的高级近似 $\Delta g(r), \Delta^2 g(r)$ 等等趋于零的收敛速度将比原来的陈-任一级近似^[3]

$$\varphi^*(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \mu(n) \frac{a_2^m}{a_1^{m+1}} E_{\text{coh}}\left(\frac{b_2^m}{b_1^{m+1}} nr\right) \tag{15}$$

快. 计算得线性链内聚能 $g(r)$ 后可方便地由 Möbius 反演定理^[4]得到对势

$$\varphi(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) g(nr) \quad (16)$$

其中 $\mu(n)$ 是 Möbius 函数.

这里要指出的是, 定义在自然数幺半群上的 Möbius 函数(也就是在数论和组合数学中广为应用的 Möbius 函数), 其对应的几何特征就是一维的半无限线性链. 这种一维线性链, 是不具备三维空间的几何性质的. 用结晶学的语言来说, 线性链上的 Möbius 函数不能代表具有点阵结构的 Bravais 格子的结构反演部分的. 这就是为什么我们在[1][2]中要引入晶向族表象的主要原因. 在晶向族表象中, 晶格点阵的链状部分被提取出来, 在链上对势的求和用线性内聚能来描述, 线性链内聚能可以用上述的陈-任微扰公式求得, 而 Möbius 反演变换式(16)的作用仅限于从线性链的内聚能反演对势. 相比于原来的陈-任方法, 我们的方法不但揭示了 Möbius 函数的几何特征进而自然地导出之, 而且还使得计算公式变得简洁明了.

3 晶体内聚能的第一原理计算^[5,6]

晶体的总能量是由原子核(或离子芯)和电子(或价电子)组成的多体系统的动能和势能的总和. 在局域密度泛函理论(LDA)的框架内, 总能量泛函可以表达为^[6]

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ion-ion}} + E_{\text{el-ion}} + E_{\text{hart}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{kin}} \quad (17)$$

其中 $E_{\text{ion-ion}}$ 为原子核和原子核之间的 Coulomb 作用能

$$E_{\text{ion-ion}} = N \frac{e^2}{2} \sum_{R, s, s'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\vec{R} + \vec{r}_s - \vec{r}_{s'}|} \quad (18)$$

式中 N 是原胞的数目, \vec{R} 是正格子的 Bravais 格矢, $\vec{r}_s, \vec{r}_{s'}$ 是原胞内原子核的位矢.

$E_{\text{el-ion}}$ 为电子和原子核之间的 Coulomb 能

$$E_{\text{el-ion}} = \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (19)$$

E_{hart} 为电子和电子之间的 Hartree 能

$$E_{\text{hart}} = \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (20)$$

E_{xc} 为电子的交换关联能(Hedin-Lundqvist)^[5]

$$E_{\text{xc}} = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (21)$$

E_{kin} 为 Born-Oppenheimer 近似下电子体系的总动能

$$E_{\text{kin}} = T[\rho(\vec{r})] \quad (22)$$

以上诸式中 $\rho(\vec{r})$ 是电子的密度函数, 定义为各 Bloch 轨道上电子占有数之和.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j, \vec{k}}^{\text{occ}} |\varphi_j(\vec{k}, \vec{r})|^2 \quad (23)$$

在基态的情况下, 晶体的内聚能定义为孤立原子体系凝聚成晶体所释放出的能量

$$E_{\text{coh}}(r) = E_{\text{tot}}(r) - N e_{\text{atom}} \quad (24)$$

其中 e_{atom} 是构成晶体的单个原子的能量.

采用 LMTO-ASA 方法^[5]对贵金属 Cu、Au 的内聚能作了计算. 内聚能由自洽计算前的原子球总能(作为能带计算的输入)和自洽后原子球总能(能带计算后的输出)之差近似求得. 晶格常数取了相当宽的正负应变范围内的若干个离散点, 对于 Cu, Au 分别取 $3d^{10}4s^1$ 和 $5d^{10}6s^1$ 作

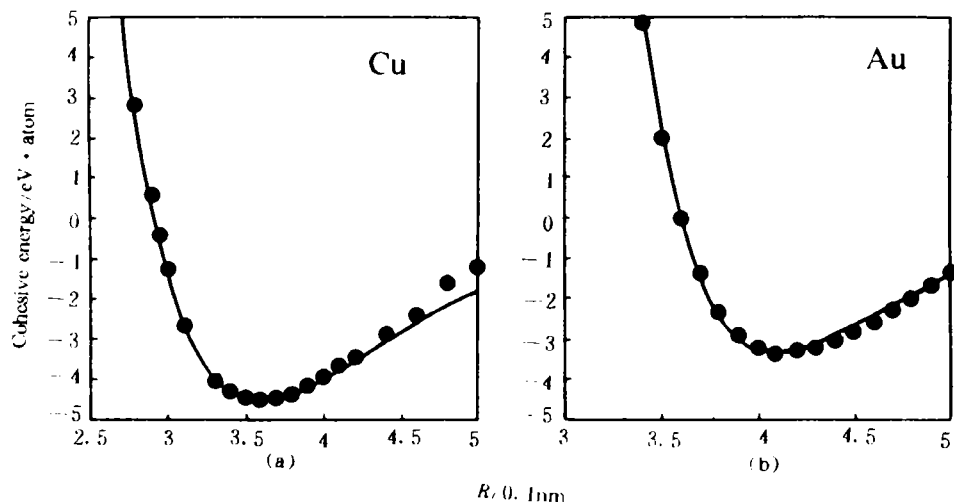


图1 贵金属铜和金的内聚能-晶格间距曲线

Fig. 1 The curves of cohesive energy versus lattice separation of noble metals copper and gold

为价电子. 在简约 Brillouin 区内取了 89 个 k 点进行自洽计算. 计算结果如图 1(a), (b). 结果表明, LMTO-ASA 的计算基本与 Rose 等人提出的状态方程^[7]

$$E_{coh}(r) = -E_s [1 + (\frac{qB_s\Omega_s}{E_s})^{\frac{1}{2}} (\frac{r}{r_s} - 1)] \exp[-(\frac{qB_s\Omega_s}{E_s})^{\frac{1}{2}} (\frac{r}{r_s} - 1)] \quad (25)$$

符合. 其中 E_s 是平衡升华热, B_s 是平衡体弹性模量, Ω_s 是平衡原胞体积, r_s 是平衡晶格常数. 因此, 采用式(25)来拟合 LMTO-ASA 的计算数据, 作为下一步反演计算的输入.

4 对势的反演计算结果及讨论

将 Au, Cu 的内聚能函数输入陈-任微扰计算程序, 忽略三级以上的高级修正, 得到了 Cu-Cu 对势和 Au-Au 对势(图 2(a), (b)).

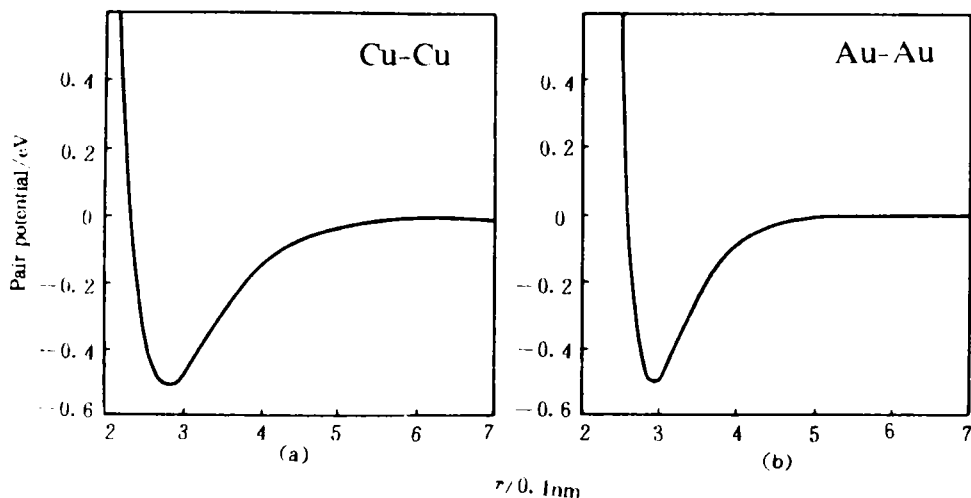


图2 铜-铜之间和金-金之间的原子间对势

Fig. 2 The interatomic pairwise potentials of copper-copper pair and gold-gold pair

由图2可发现,在形成平衡结构时,最近邻原子对之间的原子力总是排斥性的而其余原子对之间的原子力则使原子倾向吸引。

需要指出的是,我们以上的计算,全部都是建立在晶体凝聚的对势近似的前提上的。实际上,只有在闭壳层的原子或离子结合成的固体中,对势近似才是一个好的近似。对于象简单金属,(sp)和过渡金属(sd)这样的原子形成的固体,由于其价电子的公有化,使得在固体中不再存在有所谓的原子了,于是,对势的概念必须作一些修正,变成依赖于体积的所谓赝原子之间的对势。赝原子之间的对势,在导致金属性结合的各种因素内,仅仅是一部分的贡献而已。我们的分析和计算已经能够表明,由公共的价电子引起的多体相互作用关联能,在Cu,Au两种FCC金属中占了超过50%的贡献。

参 考 文 献

- 1 谢谦,黄美纯.完整晶体的晶向族描述.厦门大学学报(自然科学版),1994,33:36~42
- 2 Xie Q, Huang M C. Chen-Möbius inversion theorem and a structural representation of crystallographic direction families. *Phys. Lett.*, 1993,A184:119~126
- 3 Chen N X, Ren G B. Carlsson-Gelatt-Ehrenreich technique and the Möbius inversion theorem. *Phys. Rev.*, 1992, B45:8 177~8 180
- 4 Chen N X. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics. *Phys. Rev. Lett.*, 1990,64:1 193~1 195
- 5 Skriver H L. *The LMTO Method*. Berlin: Springer, 1984
- 6 Srivastava G P, Weaire D. The theory of the cohesive energies of solids. *Advan. Phys.*, 1987,36:463~517
- 7 Rose J M et al.. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev.*, 1984,B29:2 963~2 969

Pair Potential Between Like Atoms Inverted from First-principles

Xie Qian Huang Meichun

(Dept. of Phys.)

Abstract An alternative Chen-Ren perturbation formula is presented in the crystallographic representation of direction families, with a 3-CDFs Möbius inversion formula as the zeroth-order approximation. The function of cohesive energy versus the lattice constant is calculated from first-principles method of LMTO-ASA. The function of pair potential is obtained by the modified Chen-Ren method. The calculated results of noble metals Cu and Au are provided without the correction of volume-dependence.

Key words Three-CDFs Möbius inversion formula, Chen-Ren perturbation formula, First-principles method of LMTO-ASA