

铁的原子间相互作用及声子谱*

李 泌

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

(1999 年 5 月 27 日收到, 2000 年 2 月 26 日收到修改稿)

根据近年发展起来的 Möbius 变换方法, 从铁的结合能出发, 反演计算出铁中原子间的相互作用势. 利用得到的相互作用势直接计算了原子力常数, 并进而计算了铁的声子谱. 计算中发现, 在研究铁中原子间相互作用时, 仅考虑二体相互作用是不够的, 还必须考虑三体相互作用, 采用 Slater-Kirkwood 型三体势, 计算结果表明, 在考虑三体势后, 在三个主要对称方向 [100] [110] [111] 上, 计算结果与实验值得到了满意的符合.

关键词: 原子间相互作用势, 声子谱, Möbius 变换

PACC: 3420, 6320D, 0290

铁是重要的金属材料, 对其性质的研究倍受人们注意. 铁的很多基本物理性质均与铁中原子间的相互作用势有密切关系, 是这些研究工作的基础. 材料中原子间相互作用不能直接测量, 只能采用间接方法获得, 最常见的方法就是采用一些具有可调参数的经验表达式. 对得到的原子间相互作用的正确性与可靠性也只能通过计算材料的某些性质加以验证. 本文的目的是通过近年发展起来的 Möbius 变换方法, 从铁的结合能出发获得原子间的相互作用势. 为了验证所得到的相互作用势的正确性, 本文用它计算了铁声子色散关系. 结果表明, 在铁中仅考虑原子间的二体相互作用是不够的, 还必须考虑三体相互作用, 才能得到满意的结果.

一般讲, 材料中一个原子的平均结合能 $E(a)$ 可以写成二体作用与多体作用之和^[1]

$$E(a) = \frac{1}{2!} \sum_i \varphi^{(2)}(|r_i|) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j} \varphi^{(3)}(r_i, r_j, r_{ij}) + \dots, \quad (1)$$

式中 a 为晶格常数, $\varphi^{(2)}$ 表示其他原子与参考原子间的二体相互作用势, $\varphi^{(3)}$ 为三体相互作用势, 省略号表示其他多体势.

在二体势近似下 (1) 式可写成

$$E(a) = \frac{1}{2} \sum_i \varphi^{(2)}(|r_i|). \quad (2)$$

对于具有面心结构 (bcc) 的铁 (2) 式可具体写成^[2]

$$E(a) = 3 \sum_{n=1}^{\infty} \varphi^{(2)}(na) + 6 \sum_{m,n=1}^{\infty} \varphi^{(2)}(\sqrt{m^2 + n^2}a)$$

$$+ 4 \sum_{l,m,n=1}^{\infty} [\varphi^{(2)}(\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}a) + \varphi^{(2)}(\sqrt{(l-1/2)^2 + (m-1/2)^2 + (n-1/2)^2}a)] \quad (3)$$

若将上式分为两部分

$$E(a) = E_0(a) + E_1(a), \quad (4)$$

其中

$$E_0(a) = 4 \sum_{n=1}^{\infty} [(3/4)\varphi^{(2)}(na) + \varphi^{(2)}(\sqrt{3}na/2)]. \quad (5)$$

$$E_1(a) = 6 \sum_{m,n=1}^{\infty} \varphi^{(2)}(\sqrt{m^2 + n^2}a) + 4 \sum_{l \neq m \neq n=1}^{\infty} [\varphi^{(2)}(\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}a) + \varphi^{(2)}(\sqrt{(l-1/2)^2 + (m-1/2)^2 + (n-1/2)^2}a)] \quad (6)$$

(5) 式中第二项来自 (3) 式中第三个求和项中的对角项, 即

$$4 \sum_{n=1}^{\infty} [\varphi^{(2)}(\sqrt{3}na) + \varphi^{(2)}(\sqrt{3}(n-1/2)a)] \\ = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\varphi^{(2)}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot 2n\right) + \varphi^{(2)}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}(2n-1)a\right) \right]. \quad (7)$$

上式中第一项宗量为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 的偶数倍, 第二项为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$

* 国家自然科学基金 (批准号: 59771044) 资助的课题.

的奇数倍,合起来为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 的整数倍,就是(5)式中的第二项.由于(3)式中第三个求和项中的对角项(7)式,已包含在(5)式 $E_0(a)$ 中,所以(6)式 $E_1(a)$ 中第二个求和就不应该再包含对角项.

引入算符 T_0 及 T_1 ,且令

$$E_0 = T_0 \varphi^{(2)}, \quad (8)$$

$$E_1 = T_1 \varphi^{(2)}, \quad (9)$$

则

$$E(a) = (T_0 + T_1) \varphi^{(2)} = T_0 (1 + T_0^{-1} T_1) \varphi^{(2)}. \quad (10)$$

做反演运算,可得

$$\varphi^{(2)} = (1 + T_0^{-1} T_1)^{-1} T_0^{-1} E. \quad (11)$$

陈难先和任光宝已证明^[2]

$$T_0^{-1} = N, \quad (12)$$

其中算符 N 的定义为

$$Nf(a) = \frac{1}{4} \sum_{m,n=1}^{\infty} (-3/4)^{m-1} \mu(n) [(2/\sqrt{3})^m n a], \quad (13)$$

式中 $\mu(n)$ 为数论中的 Möbius 函数^[3], f 为实函数.

这样,只要知道了结合能 $E(a)$,据(9)-(11)-(13)式,就可以得到原子间相互作用的二体相互作用势 $\varphi^{(2)}$.结合能 $E(a)$ 可以通过第一原理算得,也可采用经验表达式.本文中采用了后一种方法.把结合能表达成 Morse 势的形式

$$E(a) = u_0 (e^{-2\alpha(a-a_0)} - 2e^{-\alpha(a-a_0)}), \quad (14)$$

式中 u_0 为静态结合能, a_0 为平衡晶格常数,它们的数值为^[4]

$$u_0 = 4.28 \text{ eV}, a_0 = 2.87 \times 10^{-8} \text{ cm}. \quad (15)$$

衰减因子 α 可通过拟合体模量 B 获得^[4]

$$\alpha = 1.26 \times 10^8 / \text{cm}. \quad (16)$$

数值计算得到的二体势如图 1 所示.

利用得到的二体相互作用势,可以把总能表达成各个原子位置的函数

$$\Phi = \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (17)$$

当原子在其平衡位置附近作小振动时,在简谐近似下,其振动能可以写成

$$\Phi' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, n, \alpha \\ m', n', \alpha'}} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{mna} \partial u_{m'n'\alpha'}} \right]_0 u_{mna} u_{m'n'\alpha'}, \quad (18)$$

上式中 u_{mna} 为第 m 个元胞中第 n 个原子沿 α 方向的位移.脚标“0”表示导数在平衡位置取值.

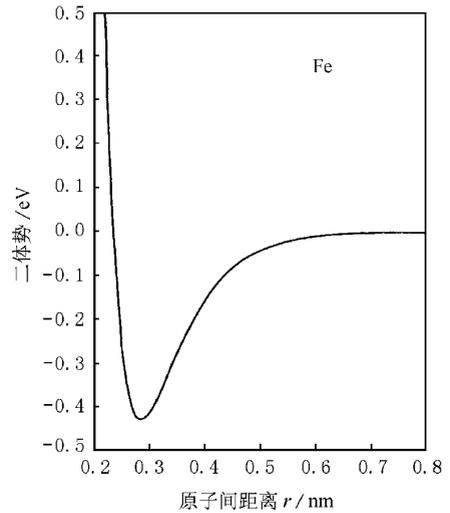


图 1

在经典近似下,原子的运动方程为

$$M_n \ddot{u}_{mna} = - \sum_{m', n', \alpha'} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{mna} \partial u_{m'n'\alpha'}} \right] u_{m'n'\alpha'} \quad (19)$$

式中 M_n 为第 n 个原子的质量, $-\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{mna} \partial u_{m'n'\alpha'}} \right]_0$ 通常被称为原子力常数.

设解具有格波形式

$$u_{mna} = A_{na} e^{i(\omega t - k \cdot r_{mn})}, \quad (20)$$

其中 A_{na} 为第 n 个原子振动的振幅在 α 方向的分量, k 为波矢量, r_{mn} 为第 m 个元胞中第 n 个原子的位置矢量, ω 为圆频率.将(20)式代入(19)式,可得

$$M_n \omega^2 A_{na} = \sum_{n', \alpha'} D \begin{pmatrix} n & n' \\ \alpha & \alpha' \end{pmatrix} A_{n'\alpha'}, \quad (21)$$

式中 $D \begin{pmatrix} n & n' \\ \alpha & \alpha' \end{pmatrix}$ 为动力学矩阵元,与力常数有关.

(21)式具有非零解的条件为

$$\left| D \begin{pmatrix} n & n' \\ \alpha & \alpha' \end{pmatrix} - M_n \omega^2 \delta_{nn'} \delta_{\alpha\alpha'} \right| = 0. \quad (22)$$

(22)式称为久期行列式,它实际上是一个 $3n \times 3n$ 的行列式.求解此行列式就可获得声子色散关系 $\omega(k)$.我们利用算得的力常数计算了动力学矩阵元,并对(22)式在第一布里渊区的三个主要方向[100][110]及[111]上进行了求解.将计算结果与实验值^[5]进行了比较,如图 2 所示.图中离散点是实验值,实线为计算值.我们发现二者变化趋势,极值位置等基本相符,但数值上有些差异.这说明我们在(1)式中仅取第一项二体势是不够的,还必须考虑第二项三体势.对三体势我们采用了 Slater-Kirkwood

势^[6]

$$\varphi^{(3)} = [B e^{-\rho(r_i+r_j+r_{ij})} + C (r_i r_j r_{ij})^{-3}] \times (1 + 3 \cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_{ij}). \quad (23)$$

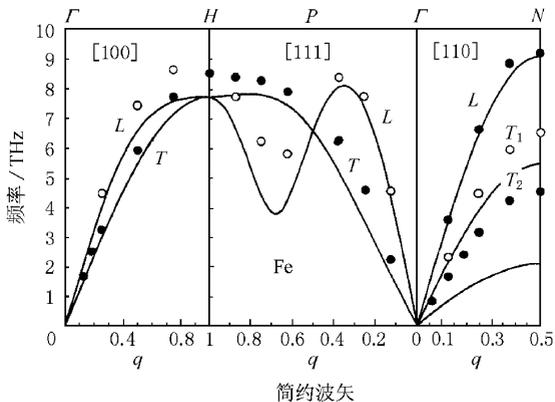


图 2

上式中 r_i, r_j, r_{ij} 分别为第 i, j 原子与参考原子组成的三角形的三个边长, $\theta_i, \theta_j, \theta_{ij}$ 为三角形的三个内角. B, C 为相互作用常数, ρ 为衰减因子. 考虑了三体势后, 重新计算了声子谱, 当参数 $B = -51.505$ eV, $C = -497.840$ eV, $\rho = 0.411 \times 10^8 / \text{cm}$ 时, 得到了与实验值符合得很好的结果. 理论计算与实验比较表示在图 3 中. 图中离散点为实验值, 实线为理论计算值.

在本工作中的基本出发点是力模型, 就是把材料中原子核和电子系统的复杂的相互作用, 简化归结为原子间的相互作用. 在此相互作用中应当包含二体势及多体势. 作为第一级近似可以只考虑二体势, 略去多体势, 正如我们一开始所做的. 如果计算结果与实验相符, 说明在这种材料中多体势比较弱,

确实可以略去不计. 如果符合较差, 首先应当考虑三体势的影响.

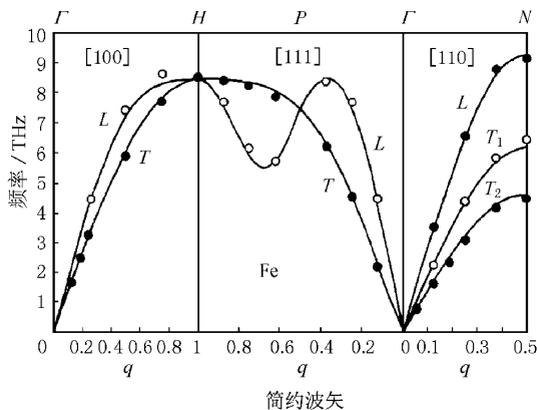


图 3

本工作的研究结果表明, 在研究铁的性质时, 仅考虑二体势是不够的, 还应当考虑三体势. 本文关于二体势和三体势的结果, 为进一步研究铁的其他性质, 如位错芯的形态等提供了一个基础.

本工作曾和陈难先教授进行过有益的讨论, 在此表示感谢.

[1] C. Hoheisel, *Phys. Rev.*, **A23**(1981), 1998.
 [2] N. X. Chen, G. B. Ren, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 8177.
 [3] M. R. Schroeder, *Number Theory in Science and Communication* 2nd ed. (Springer, Berlin, 1990).
 [4] E. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed (Wiley, New York, 1976).
 [5] B. N. Brockhouse, H. E. Abou-Heda, E. D. Hallman, *Solid State Commun.*, **5**(1967), 211.
 [6] L. W. Brunch, J. J. McGee, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), A09.

THE INTERATOMIC INTERACTION AND PHONON DISPERSIONS IN IRON*

LI MI

(*Department of Physics, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China*)

(Received 27 May 1999; revised manuscript received 26 February 2000)

ABSTRACT

In the present paper the interatomic interaction in iron is calculated from the cohesive energy by means of the Möbius transform formula. The atomic force constants are calculated using the calculated potential and then the phonon dispersions. In the calculation it is found that only the two-body potential in the interaction is insufficient and the three-body potential also needs to be taken into account. In the later calculation the Slater-Kirkwood type three-body potential is used and the calculated results of the phonon dispersions along three major directions [100], [110] and [111] are in good agreement with experiment.

Keywords : interatomic interaction , phonon dispersions , Möbius transform

PACC : 3420 , 6320D , 0290

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59771044).