

修正的莫比乌斯反演公式在晶体对势计算中的应用

郭 全 林

北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088

1991 年 12 月 2 日收到

将陈-莫比乌斯公式作了进一步推广, 用修正的莫比乌斯反演公式解决了 Ewald 求和的反问题——由晶体中原子所受的总势求得原子间的对势。对几种典型晶体结构, 提出了基于迭代法的算法及相应的存储结构, 分析了算法的稳定性及误差, 并进行了试算。

PACC: 0230

一、引 言

1989 年, 陈难先将数论中的一条古老的定理——莫比乌斯定理推广到连续的形式——陈-莫比乌斯定理, 并成功应用它解决反演问题, 例如: 由晶格振动的比热反演出声子的态密度, 由黑体的总辐射能谱反演出辐射的面分布等^[1]。陈的工作开辟了一条解决反问题的途径^[2-7]。本文将陈-莫比乌斯公式进一步推广后用于解决 Ewald 求和的反问题。

离散形式的莫比乌斯公式^[8]

$$\text{如果} \quad F(n) = \sum_{d|n} f(d), \quad (1)$$

$$\text{那么} \quad f(n) = \sum_{d|n} \mu(d) F(d), \quad (2)$$

其中 $F(n)$ 和 $f(n)$ 是以整数为变量的函数, 求和遍及 n 的所有因子 (包括 1 和 n 本身) $\mu(n)$ 为莫比乌斯函数:

$$\mu(n) = \begin{cases} 1 & \text{当 } n = 1; \\ (-1)^r & \text{当 } n \text{ 有 } r \text{ 个不同的素数因子;} \\ 0 & \text{其它.} \end{cases} \quad (3)$$

连续形式的陈-莫比乌斯公式^[9]

$$\text{如果} \quad F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f(nx), \quad (4)$$

$$\text{那么} \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) F(nx). \quad (5)$$

容易把它推广到如下形式:

$$\text{如果} \quad F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f[g(n)x], \quad (6)$$

$$\text{那么} \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n)F[g(n)x], \quad (7)$$

其中以整数为变量的函数 $g(n)$ 满足 $g(1) = 1$ 和 $g(n \times m) = g(n) \times g(m)$. (6)(7) 式成立的条件与 $g(n)$ 有关. 取 $g(n) = n$ 时, 成立的条件为

$$|f(x)| \leq cx^{-1-\varepsilon} \quad (x > 0, c \text{ 和 } \varepsilon \text{ 是大于零的常数}). \quad (8)$$

二、对势的计算

1. 问题的提法

所谓 Ewald 求和的反问题是指由晶体中原子所受的总势求出原子之间的对势.

理想晶体中原子所受总势的 Ewald 求和为

$$V(x) = \sum_{i,j,k} v(ia, jb, kc), \quad (9)$$

其中 a, b, c 为晶体的三个基本平移矢量, $v(ia, jb, kc)$ 为原子间相互作用的对势. 不妨假设晶体是无穷大的, 则 i, j, k 分别遍取所有的整数值但不可同时为零.

在一维原子晶体中, 晶格为直线上等距原子所占据, 故 Ewald 求和可以表示为

$$V(x) = 2v(x) + 2v(2x) + 2v(3x) + 2v(4x) + 2v(5x) + \dots \quad (10)$$

由修正的莫比乌斯反演公式可以直接得到^[1]

$$\begin{aligned} 2v(x) = & V(x) - V(2x) - V(3x) - V(5x) \\ & + V(6x) - V(7x) + V(10x) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

在(10), (11)式中 x 为晶格常数.

通过反演, 将对势表示为总势的组合. 将(11)式等号右端重写为

$$\sum_{n=1}^{\infty} p(n)f[q(n)x],$$

则有

$$\begin{array}{cccccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \dots, \\ p(n) = & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \dots, \\ q(n) = & 1 & 2 & 3 & 5 & 6 & 7 & 10 \dots. \end{array}$$

对势表示为总势的组合方式由序列 $p(n)$ 和 $q(n)$ 唯一确定. 显然 $p(n)$ 和 $q(n)$ 仅依赖于特定的结构. 为叙述方便, 称 $(p(n), q(n)), n = 1, 2, \dots$ 为结构的反特征常数序列. 因此, 由总势求对势的问题被转换为求这种结构的反特征序列.

2. 迭代法

由于原子间的对势只与距离有关, 可以把三维问题降为一维问题. 把晶体中的原子所受的总势表示为

$$V(x) = c \sum_{n=1}^{\infty} v[g(n)x] + \sum_{n=1}^{\infty} R(n)v[r(n)x], \quad (12)$$

其中 x 为第一近邻的距离, c 为第一近邻数, $g(n)$ 满足 $g(1) = 1$ 以及 $g(n \times m) = n \times m$, $r(n)$ 用于表示除(12)式等号右端第一项已表示出的原子之外的原子中第 n 近邻的距离(单位为 x), $R(n)$ 用于表示除(12)式等号右端第一项已表示出的原子之外的原子中第 n 近邻的个数(当右端的第一项中含有虚设的原子时, $R(n)$ 可以取负值). ($R(n)$, $r(n)$) 显然仅决定于晶体的结构, 为叙述方便, 称之为结构的特征常数序列. 对于给定的晶体结构, c 是确定的, 只要取定一个合适的 $g(n)$ 序列, ($R(n)$, $r(n)$) 序列是不难求出的.

构造如下的迭代法:

$$V(x) = c \sum_{n=1}^{\infty} v_0[g(n)x], \quad (13)$$

$$V(x) = c \sum_{n=1}^{\infty} v_{k+1}[g(n)x] + \sum_{n=1}^{\infty} k(n)v_k[r(n)x]. \quad (14)$$

根据反演公式(7), (8)可由(13)式求出 $v_0(x)$ 作为迭代初值 (v 的值由 V 的一个组合表示). 将已知的 $v_k(x)$ 代入(14)式等号右端第二项并将其移至左端, 又可反演出 $v_{k+1}(x)$ 的值. 当 $v(w)$ 随自变量增大而递减的速度足够快时, 上述迭代法是收敛的(这里的收敛是指可以计算出反特征序列的前任意项),

$$v_n(x) \rightarrow v(x), \text{ 当 } n \rightarrow \infty.$$

在构造基于上述迭代法的算法之前, 分析几种常见结构的特点, 以便构造算法时采取合适的数据结构.

3. 几种典型晶体结构的特点

下面分别考察简单立方、体心立方、面心立方、六角密排结构的第一近邻数, 给出相应的 $g(n)$ 序列, 研究 ($R(n)$, $r(n)$) 序列的特点.

对于简单立方(见图 1), Ewald 求和可以表示为

$$V(x) = \sum_{i,j,k} v(\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}x), \quad (15)$$

其中 $x = |a| = |b| = |c|$, 求和是对 $i \in Z, j \in Z, k \in Z$, i, j, k 不同时为零.

特点: $c = 6$, 最近邻的距离为 x , 取 $g(n) = n$, 则必有 $r^2(n) \in Z^+$, (Z 指整数集合, Z^+ 指正整数集合).

对于体心立方(见图 2), Ewald 求和可以表示为

$$V(x) = \sum_{i,j,k} v(\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}x) + \sum_{i,j,k} v\left(\sqrt{\left(i - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(j - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(k - \frac{1}{2}\right)^2}x\right), \quad (16)$$

其中 $x = |a| = |b| = |c|$, 等号左端第一项求和是对 $i, j, k \in Z$, i, j, k 不同时为零.

特点: $c = 8$, 最近邻的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2}x$, 取 $g(n) = n$, 则必有 $3r^2(n) \in Z^+$, (Z 指整

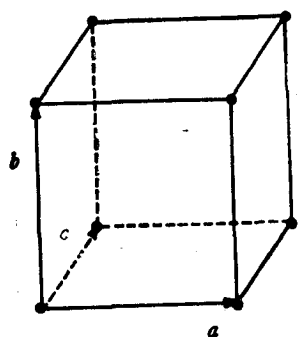


图 1 简单立方结构示意图

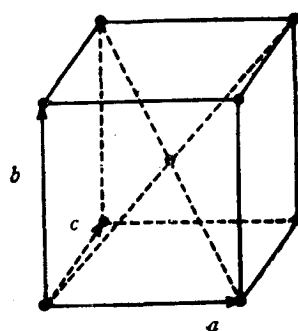


图 2 体心立方结构示意图

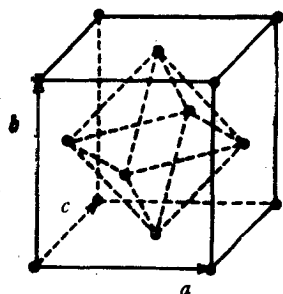


图 3 面心立方结构示意图

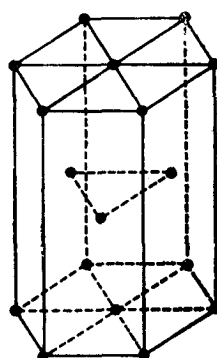


图 4 六角密排结构示意图

数集合, Z^+ 指正整数集合)。

对于面心立方(见图 3), Ewald 求和可以表示为

$$V(x) = \sum_{i,j,k} v(\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}x) + 3 \sum_{i,j,k} v\left(\sqrt{\left(i - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(j - \frac{1}{2}\right)^2 + k^2}x\right), \quad (17)$$

其中 $x = |a| = |b| = |c|$ 。

特点: $c = 12$, 最近邻的距离为 $\frac{\sqrt{2}}{2}x$, 取 $g(n) = \sqrt{n}$, 则必有 $3r^2(n) \in Z^+$, (Z 指整数集合, Z^+ 指正整数集合)。

对于六角密排结构(见图 4), Ewald 求和可以表示为

$$V(x) = 6 \sum_{n=1}^{+\infty} v(nx) + \sum_{i,j=1}^{+\infty} v(\sqrt{i^2 + j^2}x) + 2 \sum_{k=1}^{+\infty} \sum_{i,j \neq 0} v[f(i,j,k)x] + 2 \sum_{k=1}^{+\infty} \sum_{i,j \neq 0} v[g(i,j,k)x], \quad (18)$$

其中 $g(i,j,k) = \sqrt{(i+j)^2 - ij + \frac{8}{3}k^2}$

$$f(i, j, k) = \sqrt{i^2 + j^2 + ij + i + j + 1 + \frac{8}{3} k(k+1)}.$$

特点: $c = 12$, 最近邻的距离为 x , 取 $g(n) = n$, 则必有 $3r^2 \in Z^+$.

4. 算法与数据结构

根据本节 1 所提出的迭代法, 下面给出适于计算 2 中所讨论的几种晶体结构的算法及相应的数据结构. 当 $V[q(n)x]$ 的自变量 $q(n)$ 增大时, $V(q(n)x)$ 的值趋于零, 据此性质, 给出一个截断条件: 当 $q(n) > N$ 时, $V(q(n)x) = 0$, 从而可以忽略不计. N 被称为截断值.

算法 E (对势的计算) 用修正的莫比乌斯反演公式, 从晶体中的原子所受的总势求出原子间的对势.

在本算法中, $W1, W2, W3, W4, W$ 用于存储数据对序列,

$$M1 = \{(R(n), r(n)) | r(n) < N, n = 1, 2, 3, \dots\},$$

$$M2 = \{(p(n), q(n)) | q(n) < N, n = 1, 2, 3, \dots\},$$

$$M3 = \{(\mu(n), n) | n < N, n = 1, 2, 3, \dots\},$$

$$M4 = \{(a(n), b(n)) | b(n) < N, n = 1, 2, 3, \dots\}.$$

这里, 假设反演过程中等式左端 V 的线性组合为

$$\sum_n a(n)V(b(n)x),$$

M 用于存放中间数据

鉴于 2 中的分析, 这些数据对中的第一个数是整数, 第二个数的平方一定是有理数, 可以用两个整数精确地表示

$$x = \sqrt{\text{float}(i)/\text{float}(j)}.$$

规定 $M1, M2, M3, M4, M$ 具有以下性质:

- 1) 其中的数据对按第二维从小到大的顺序排列;
- 2) 若两个数据对第二维数值相同, 则第一维数值相加合并为一个;
- 3) 它们之间的“加法”形式为: $C \leftarrow A + B$, 意指把 A 和 B 中的数据对放入 C 中;
- 4) 其中数据对之间的“相乘”指按维数分别精确地相乘而成为一个数据对;
- 5) 它们之间的“乘法”形式为: $C \leftarrow A \times B$, 意指 A 和 B 中的数据对两两相乘后放入 C 中;

- 6) 它们之间相等的形式为: $A = B$, 意指 A 与 B 所存内容相同.

E1 [初始化] 置 $M1 = \{(R(n), r(n)) | r(n) < N, n = 1, 2, 3, \dots\},$

$$M2 = \{(1, 1)\}, M = \{(0, 0)\},$$

$$M3 = \{(\mu(n), n) | n < N, n = 1, 2, 3, \dots\},$$

$$M4 = \{(1, 1)\};$$

E2 [反演] $M2 \leftarrow M4 \times M3;$

E3 [移项] $M4 \leftarrow M4 - M2 \times M1;$

E4 [循环] 如果 $M2 = M$, 转到 E2; 否则, 执行 E5; (循环可以终止的充要条件

是: (12)式中等号右端第一项包含了所有的第一近邻。循环的次数由第二近邻与第一近邻的距离之比决定。)

E5 [累加] $v = \sum RV(rx)$, 当 $(R, r) \in M2$.

E1—E4 的计算是精确的, 值得考虑的是 E5 中累加引起的误差。

对于 2 中没有分析的结构, 可能需要改变存储方式而使算法适用。对于 2 中分析过的四种结构, E1 至 E4 的计算是精确的, 值得注意的是 E5 中累加时大数相消造成的误差。

5. 稳定性与误差分析

由于精确地计算出了 $v(x)$ 依赖于 $V(x)$ 的反结构常数序列, 故算法不会扩大初始误差。假定 $M2$ 中有 K 项数据对 $M2 = \{(p_k, q_k) | k = 1, 2, 3, \dots, K\}$, 而输入数据 $V[q(k)x]$ 的误差为 $\varepsilon(k)$, 则可以给出以下误差估计:

$$\text{误差界} \quad \sum_{k=1}^K p(k)\varepsilon(k), \quad (19)$$

$$\text{标准差} \quad \sum_{k=1}^K [p(k)\varepsilon(k)]^{1/2}. \quad (20)$$

计算过程中的误差集中于 E5, 为避免大数相消造成的误差, 采用下列程序段进行累加^[9]:

```

S = 0.0
C = 0.0
DO 9 J = 1, K
    Y = C + P(K) * V(Q(J))
    T = S + Y
    F = 0.0
    IF (SIGN(1.0, Y).EQ. SIGN(1.0, S)) F = (0.46 * T - T) + T
    C = ((S - F) - (T - F)) + Y
9   S = T
S = S + C

```

上列程序段进行累加的在计算机上执行的结果为

$$S = \sum_{j=1}^K (1 + \xi_j) P(j) V(Q(j)), \quad (21)$$

其中

$$|\xi_j| < 5\mu + O(N\mu). \quad (22)$$

三、试算与讨论

为了检验上面给出的算法的精度, 在简单立方结构中取总势的形式为

$$V(x) = x^8.$$

进行试算的结果如下:

$$N = \sqrt{1000}$$

```

step 0  1.6382543175821D  00
step 1 -6.1669339781560D - 02
step 2  2.3199673639301D - 02
step 3 -8.6896698095772D - 03
step 4  3.1951792010259D - 03
step 5 -1.1123683088813D - 03
step 6  3.4619035856212D - 04
step 7 -9.1070630733573D - 05
step 8  1.8149995002552D - 05
step 9 -1.7660635573217D - 06

```

$\nu = 0.11902$ (计算值)

0.11907 (精确解).

在六角密排结构中, 采用软球模型 Morse 项试算的结果见图 5.

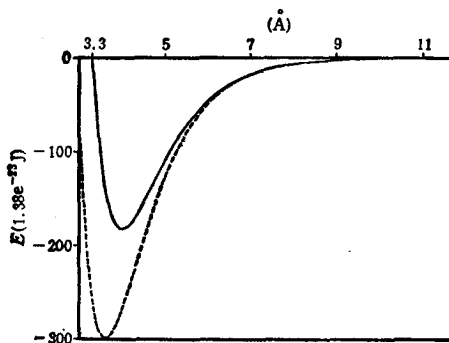


图 5 六角密排结构

$$V(x) = 182\{\exp[-2 \times 4 \times (x/\rho_0 - 1)] - 2\exp[-4 \times (x/\rho_0 - 1)]\}$$

——为 $v(x)$; ---为 $V_{LJ}(x)/12$;为 $v(x)$ 的计算结果

采用莫比乌斯反演公式和本文提出的方法进行对势计算的优点在于:

(1) 对于第二节 2 中分析的几种常见的理想晶体结构, 求反特征常数的计算是精确的;

(2) 同一种结构的反晶格常数列是不变的, 计算不需重复进行, 从而节省了时间;

(3) 不会扩大固有的误差, 而且计算过程中的误差被集中到一步, 从而容易估计。

本工作的物理意义: 晶体中原子间对势的计算对分子动力学模拟和晶格动力学研究是有用的, 对它的计算在材料的设计等方面具有重要的意义。

本工作得到北京科技大学陈难先先生、北京应用物理与计算数学研究所张万箱、张春斌、滕亚钢等老师和朋友的指导和帮助, 在此表示深切的感谢。

- [1] N. X. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 11.
- [2] N. X. Chen, Y. Chen and G. Y. Li, *Phys. Lett.*, **A149**(1990), 357.
- [3] S. Y. Ren and John D. Dow, *Phys. Lett.*, **A154**(1991), 215.
- [4] N. X. Chen, *Phys. Lett.*, **A153**(1991), 481.
- [5] N. X. Chen and G. B. Ren, *Phys. Lett. A*(end of 1991).
- [6] N. X. Chen and G. B. Ren, Mobius inverse Formula and Pairwise interaction in 2D Lattice, to be Published.
- [7] N. X. Chen and G. B. Ren, Mobius inverse Formula and Pairwise interaction in 3D Lattice, to be Published.
- [8] G. H. Hardy and E. M. Wright, *An Introduction to the Theory of Numbers* 5th edition (Oxford Univ. Press, Oxford, 1979).
- [9] W. Kahan, *A Survey of Error Analysis*, IFIP, (1971), p. 1214.

APPLICATION OF GENERALIZED MOBIUS INVERSE FORMULA ON PAIRWISE INTERACTION IN 3D LATTICE

Guo Quan-lin

Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088

(Received 2 December 1991)

ABSTRACT

Chen-Mobius inverse formula is further generalized. This generalized formula is applied to solve the inverse problem of pairwise interaction in 3D lattice. After discussing structural characters of several typical perfect crystals, we give an algorithm based upon iterative method with numerical examples. Stability and error of this algorithm are analyzed.

PACC: 0230