

六角密堆结构的 Möbius 变换及镁的对势^{*}

李 泌

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

张志广

(北京理工大学应用物理系, 北京 100081)

(1997 年 7 月 15 日收到; 1997 年 9 月 15 日收到修改稿)

提出并证明了一个适用于六角密堆(hcp)结构的 Möbius 变换公式. 从晶体中原子的结合能出发, 利用这个公式可以得到具有 hcp 结构的晶体中原子间的相互作用对势. 作为例子, 利用这一方法计算了镁的对势.

PACC: 0290; 3420; 6150L

1 引 言

现在人们从材料的电子结构出发, 在量子力学基础上, 已经提出了各种各样的第一性原理方法来计算材料的性质, 使对固体材料性质的了解已深入到电子结构的水平上. 但是, 对于一些比较复杂的问题, 利用第一性原理来解决还比较困难. 因此, 在原子水平上来研究, 理解固体材料的性质, 仍然是很重要和有意义的工作, 特别是对一些比较复杂的问题, 情况更是如此. 在原子水平上来研究材料的性质, 关键问题是了解原子间的相互作用. 可以说, 材料的很多性质都直接或间接地由材料的原子间相互作用所决定. 由于原子间的相互作用难以直接由实验观察得到, 人们往往通过研究一些与相互作用密切相关的性质来获得相互作用的信息. 例如, 从 30 年代就开始研究的晶格振动的声子谱, 它的重要意义之一就是通过拟合声子谱来得到力常量, 进而了解原子间相互作用^[1]. 或者通过分析, 提出一些相互作用势的经验表达式. 如我们熟知的 Lennard-Jones 势等^[2]就是此类经验公式, 它们包括一些可调参数, 这些参数要靠材料的性质来拟合. 1980 年, Carlsson 提出了一种反演计算方法来获得原子间相互作用, 他们从材料的结合能出发, 通过反演获得材料的原子间对势, 并用所得到的对势成功地计算了一些材料的性质^[3]. 这个方法的缺点是收敛速度较慢, 因为它用最近邻原子结合能作为结合能的零级近似, 而最近邻原子数目是很少的. 1990 年, 陈难先将数论^[4]中的 Möbius 定理应用于凝聚态物理领域, 巧妙地解决了一些凝聚态物理中的逆问题^[5], 引起了物理学界的注意, 并给予了高度的评价^[6]. 1992 年, 陈难先等又将此方法应用于凝聚态物理中由结合能反演对势的问题, 大大改善了 Carlsson 等的方法^[7,8], 并系统地提出了面心立方(fcc), 体心立方(bcc)及二维六角密堆

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

(hcp)结构的 Möbius 变换公式. 此后陈难先等又提出了一个更为简洁普遍, 适合于简单立方(sc), fcc, 氯化铯等结构的变换公式^[9]. 利用上述方法及所得到的原子间相互作用势, 已对材料的声子谱等作过一些研究, 并取得了一些结果^[10-13]. 在本文中, 作者提出了一个三维 hcp 结构的 Möbius 变换公式, 并且加以证明. 利用此公式, 可以从具有 hcp 结构材料的原子结合能得到这些材料原子间的相互作用对势. 作为例子, 计算了镁的对势. 物理学家和材料科学家可能会对这个对势感兴趣.

2 hcp 结构晶体的结合能

在晶体中原子间的相互作用势, 既有二体势, 也有多体势. 但是, 作为初级近似, 我们只考虑二体势, 忽略多体相互作用. 在此近似下, 晶体中每个原子平均结合能可以写成

$$E = \frac{1}{2} \sum_r \Phi(r), \quad (1)$$

其中 $\Phi(r)$ 是原子间二体相互作用势, 即对势, r 为原子到参考原子间的距离.

对于 hcp 结构, 上式可具体写成

$$E = \sum_{i=1}^6 E_i, \quad (2)$$

其中

$$E_1 = \frac{1}{2} \left[6 \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(na) \right] = 3 \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(na) \quad (3)$$

是 ab 平面内 6 个对称轴上原子 (见图 1) 对结合能的贡献, 式中 a 是晶格常量.

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} 2 \Phi(nc) = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi\left(n \sqrt{\frac{8}{3}} a\right) \quad (4)$$

图 1 晶体的 hcp 结构

是 c 轴上原子对结合能的贡献, 其中 $c = \sqrt{8/3} a$.

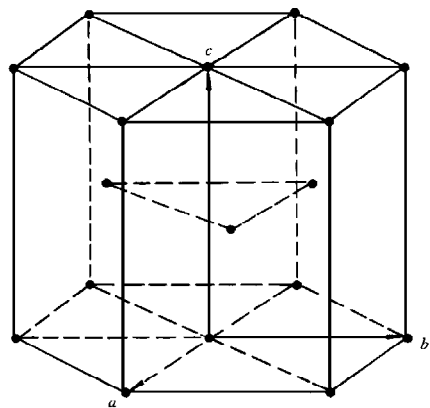
$$\begin{aligned} E_3 &= \frac{1}{2} \left[6 \sum_{m, n=1}^{\infty} \Phi(\sqrt{m^2 + n^2 + mna}) \right] \\ &= 3 \sum_{m, n=1}^{\infty} \Phi(\sqrt{m^2 + n^2 + mna}) \end{aligned} \quad (5)$$

为 ab 平面内对称轴以外原子的贡献.

$$\begin{aligned} E_4 &= \frac{1}{2} \left[12 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi\left(\sqrt{m^2 + n^2 + mn + \frac{8}{3} l^2 a}\right) \right] \\ &= 6 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi\left(\sqrt{m^2 + n^2 + mn + \frac{8}{3} l^2 a}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

是 ab 平面外对称轴之间原子对结合能的贡献.

$$E_5 = \frac{1}{2} \left[12 \sum_{m, n=1}^{\infty} \Phi\left(\sqrt{m^2 + \frac{8}{3} n^2 a}\right) \right]$$



$$= 6 \sum_{m, n=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{m^2 + \frac{8}{3} n^2} a \right) \quad (7)$$

是 6 个对称平面内原子对结合能的贡献, 但对称轴上的原子除外, 因为它们的贡献已由 E_1 和 E_2 表示.

$$\begin{aligned} E_6 &= \frac{1}{2} \left[6 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{\left(m - \frac{2}{3}\right)^2 + \left(n - \frac{2}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \left(l - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(m - \frac{2}{3}\right) \left(n - \frac{2}{3}\right) a} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[6 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{\left(m - \frac{1}{3}\right)^2 + \left(n - \frac{1}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \left(l - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(m - \frac{1}{3}\right) \left(n - \frac{1}{3}\right) a} \right) \right] \right] \\ &= 3 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{\left(m - \frac{2}{3}\right)^2 + \left(n - \frac{2}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \left(l - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(m - \frac{2}{3}\right) \left(n - \frac{2}{3}\right) a} \right) \\ &\quad + 3 \sum_{m, n, l=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{\left(m - \frac{1}{3}\right)^2 + \left(n - \frac{1}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \left(l - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(m - \frac{1}{3}\right) \left(n - \frac{1}{3}\right) a} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

为其它原子的贡献.

3 hcp 结构晶体的 Möbius 变换

为了通过反演运算从结合能得到晶体原子间的二体相互作用势, 我们把(2)式的结合能分成两部分,

$$E = E_0 + E', \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} E_0 &= 6 \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(nx) + \sum_{n=1}^{\infty} \Phi \left(\sqrt{\frac{8}{3}} nx \right) + 3 \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(\sqrt{3} nx) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(\sqrt{8} nx) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[6 \Phi(nx) + \Phi \left(\sqrt{\frac{8}{3}} nx \right) + 3 \Phi(\sqrt{3} nx) + \frac{1}{2} \Phi(\sqrt{8} nx) \right], \end{aligned} \quad (10)$$

式中 x 即前面式子中的晶格常量 a . (10) 式等号右端前两项来自(3)和(4)及(8)式等号右端第一项中的 $m = n = \frac{1}{3}(2l+1)$ 的项. $\sum_{l=1}^{\infty} \Phi(2lx)$ 是人为增加的项, 所以在 E' 中应当减去, 以保证结合能的正确. 第三项来自(5)式中的 $m = n$ 项, 最后一项也为增加的项, 在 E' 中应减去. 因此,

$$E' = (2) \text{ 式中的其他项 } - \sum_{l=1}^{\infty} \Phi(2lx) - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(\sqrt{8} nx). \quad (11)$$

引入算符 R_1 和 R_2 , 令

$$E_0 = R_1 \Phi \quad \text{及} \quad E' = R_2 \Phi, \quad (12)$$

其中 Φ 为对势. 所以(9)式可写成

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E' = (R_1 + R_2) \Phi \\ &= R_1(1 + R_1^{-1} R_2) \Phi. \end{aligned} \quad (13)$$

做反演运算, 即可由 E 得到 Φ ,

$$\Phi = (1 + R_1^{-1} R_2)^{-1} R_1^{-1} E. \quad (14)$$

定义新算符 N

$$Nf(x) = \frac{1}{6} \sum_{m, n, l=1}^{\infty} (-1/6)^{m-1} (-1/2)^{n-1} \mu(l) f[(8/3)^{(m-1)/2} 3^{(n-1)/2} lx], \quad (15)$$

其中 $f(x)$ 是以 x 为变量的实函数, $\mu(l)$ 为数论中 Möbius 函数^[4]. 可证明 $R_1^{-1} = N$.

证明:

$$\begin{aligned} NR_1 \Phi(x) &= NE_0 = N \sum_{n=1}^{\infty} \left[6 \Phi(nx) + \Phi\left(\sqrt{\frac{8}{3}} nx\right) + 3 \Phi(\sqrt{3} nx) + \frac{1}{2} \Phi(\sqrt{8} nx) \right] \\ &= \sum_{m, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^{m-1} (-1/2)^{u-1} \mu(l) \Phi[(8/3)^{(m-1)/2} 3^{(u-1)/2} nlx] \\ &\quad - \sum_{m, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^m (-1/2)^{u-1} \mu(l) \Phi[(8/3)^{m/2} 3^{(u-1)/2} nlx] \\ &\quad - \sum_{m, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^{m-1} (-1/2)^u \mu(l) \Phi[(8/3)^{(m-1)/2} 3^{u/2} nlx] \\ &\quad + \sum_{m, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^m (-1/2)^u \mu(l) \Phi[(8/3)^{m/2} 3^{u/2} nlx]. \end{aligned} \quad (16)$$

令 $m' = m - 1$, 则(16)式变为

$$\begin{aligned} NR_1 \Phi(x) &= \sum_{m'=0, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^{m'} (-1/2)^{u-1} \mu(l) \Phi[(8/3)^{m'/2} 3^{(u-1)/2} nlx] \\ &\quad - \sum_{m, n, l, u=1}^{\infty} (-1/6)^m (-1/2)^{u-1} \mu(l) \Phi[(8/3)^{m/2} 3^{(u-1)/2} nlx] \\ &\quad - \sum_{m'=0, u, l, n=1}^{\infty} (-1/6)^{m'} (-1/2)^u \mu(l) \Phi[(8/3)^{m'/2} 3^{u/2} nlx] \\ &\quad + \sum_{m, u, n, l=1}^{\infty} (-1/6)^m (-1/2)^u \mu(l) \Phi[(8/3)^{m/2} 3^{u/2} nlx] \\ &= \sum_{u, l, n=1}^{\infty} (-1/2)^{u-1} \mu(l) \Phi(3^{(u-1)/2} nlx) \\ &\quad - \sum_{u, l, n=1}^{\infty} (-1/2)^u \mu(l) \Phi(3^{u/2} nlx). \end{aligned} \quad (17)$$

令 $u' = u - 1$, 则(17)式变为

$$\begin{aligned} NR_1 \Phi(x) &= \sum_{u'=0, l, n=1}^{\infty} (-1/2)^{u'} \mu(l) \Phi(3^{u'/2} nlx) - \sum_{u, l, n=1}^{\infty} (-1/2)^u \mu(l) \Phi(3^{u/2} nlx) \\ &= \sum_{l, n=1}^{\infty} \mu(l) \Phi(nlx). \end{aligned} \quad (18)$$

数论中的 Möbius 定理^[4]表明, 如果

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f(nx), \quad (19)$$

则

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) F(nx), \quad (20)$$

其中 $f(x)$ 和 $F(x)$ 为实函数,并要求 $\sum_{m,n=1}^{\infty} |f(mnx)|$ 收敛. $\mu(n)$ 称为 Möbius 函数,其定义为^[4]

$$\mu(n) = \begin{cases} 1 & \text{如果 } n = 1; \\ (-1)^s & \text{如果 } n \text{ 包含 } s \text{ 个不同的质数;} \\ 0 & \text{如果 } n \text{ 包含重复因子.} \end{cases} \quad (21)$$

根据这一定理,

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) F(nx) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) \sum_{m=1}^{\infty} f(mnx) = \sum_{m,n=1}^{\infty} \mu(n) f(mnx). \quad (22)$$

利用这个定理导出(22)式,可将(18)式写成

$$NR_1 \Phi(x) = \Phi(x), \quad (23)$$

所以

$$N = R_1^{-1}. \quad (24)$$

证明了我们的前述论断.(14)式中的 R_1^{-1} 就可以用 N 代替,所以(14)式变为

$$\Phi(a) = (1 + R_1^{-1} R_2)^{-1} R_1^{-1} E = (1 + NR_2)^{-1} NE(a). \quad (25)$$

将(25)式展开,可得

$$\Phi(a) = (1 - NR_2 + NR_2 NR_2 - NR_2 NR_2 NR_2 + \cdots) NE(a). \quad (26)$$

显然,如果我们能知道晶体中每个原子的平均结合能 E ,并以晶格常量 a 作为变量,则由(11),(12),(15)式中关于算符 R_2 和 N 的定义,就可以由(26)式从结合能 $E(a)$ 求得晶体中原子间的相互作用势 $\Phi(a)$.作为例子,用(26)式计算了具有 hcp 结构的镁晶体中原子间的相互作用对势.

4 镁的对势

为了用(26)式从结合能反演对势,首先必须获得镁的结合能,结合能可以用第一性原理计算,也可用经验方法获得.本文采用后一种方法,假定镁的结合能具有 Morse 势的形式,

$$E(r) = U_0 [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}], \quad (27)$$

其中 U_0 为平衡状态下镁的每个原子的平均结合能, r_0 为平衡晶格常量,这些数据都可从文献中获得^[2].式中 α 为一衰减因子,可通过拟合镁的某些性质来得到,例如,可通过镁的体变模量 B 来获得.根据定义,体变模量 B 为^[2]

$$B = V_0 \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}, \quad (28)$$

式中 U 为总能量, V_0 为晶体在平衡状态下的体积.利用(27)和(28)式,可以证明

$$\alpha = 3\sqrt{\sqrt{3} B m r_0 / 8 U_0}, \quad (29)$$

式中 $m = c/a$. 对于镁, $U_0 = 1.51 \text{ eV/atom}$, $B = 0.354 \times 10^7 \text{ N/cm}^2$, $r_0 = 3.21 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $m = c/a = 1.623^{[2]}$. 因此得到的 $\alpha = 1.22 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. 镁的每个原子平均结合能可写成

$$E(r) = 1.51 \{ e^{-2.44(r-3.21)} - 2e^{-1.22(r-3.21)} \}, \quad (30)$$

式中 $E(r)$ 的单位为 eV/atom , r 的单位为 10^{-8} cm .

利用(30)和(26)式, 就可以由镁的结合能反演出镁的原子间的对势计算, 所得结果表示在图2中. 由于结合能 $E(r)$ 在 $r > r_0$ 的区域衰减很快, 所以在反演计算中 r 无需取到很大值. 展开式(26)等号右端第一项相当于零级近似, 第二项相当于一级微

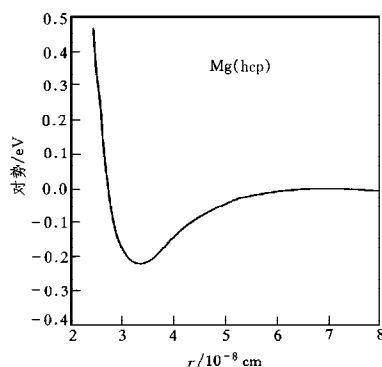


图2 镁的对势

扰项, 以后则相当于高级微扰项, 所以也不需要考虑太多的项, 在计算中我们发现, 考虑到第三项已经足够, 再考虑更多的项也不会对结果产生明显影响.

5 讨 论

本文对具有 hcp 结构的晶体给出了一个求原子间相互作用二体势的简单易行的方法. 所得结果对物理学家研究 hcp 结构材料的物理性质和材料科学家研究此类材料的性质是有益的. 特别是镁原子的电子组态为 $s^2s^2p^6s^2$, 外层电子为 s 电子, 其分布具有球对称性, 因此原子间相互作用采用与角度无关, 仅与原子间距离有关的对势模型来描述, 比较符合实际. 本文所得结果与 Carlsson 等^[3]的方法和结果相比, 不仅计算收敛速度快, 而且精度也好些. 因为在 Carlsson 等的方法中, 用第一近邻原子的结合能作为结合能的零级近似, 而在 hcp 结构中第一近邻的原子只有 12 个. 但在我们的方法中是以某些方向上的原子的结合能作为结合能的零级近似, 这些原子有无穷多个, 所以零级近似比他们的好, 收敛速度和结果的精度也更好. 但是也应当指出, 认为结合能具有 Morse 势形式则是一个假定, 此外, 在推导反演公式时我们用了 $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$, 但镁的 $c/a = 1.623$, 这两点都可能对结果产生影响.

就本工作曾与陈难先教授进行过有益的讨论, 在此表示感谢.

- [1] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon, Oxford, 1954).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. (Wiley, New York, 1976).
- [3] A. E. Carlsson, C. D. Gelatt and H. Ehrenreich, *Phil. Mag.*, **A41**(1980), 241.
- [4] M. R. Schroeder, *Number Theory in Science and Communication* (Springer, New York, 1986).
- [5] N. X. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1193.
- [6] J. Maddox, *Nature*, **344**(1990), 377.

- [7] N. X. Chen and G. B. Ren, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 8177.
- [8] A. Mookerjee *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter*, **4**(1992), 2439.
- [9] N. X. Chen *et al.*, *Phys. Lett.*, **A184**(1994), 347.
- [10] M. Li *et al.*, *Phys. Lett.*, **A169**(1992), 364.
- [11] M. Li *et al.*, *Phys. Lett.*, **A177**(1993), 134.
- [12] M. Li *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 997.
- [13] M. Li *et al.*, *Z. Phys.*, **B100**(1996), 169.

THE MÖBIUS INVERSION TRANSFORM FOR HCP STRUCTURE AND THE PAIR POTENTIAL IN MAGNESIUM^{*}

LI MI

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

ZHANG ZHI-GUANG

(Department of Applied Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(Received 15 July 1997; revised manuscript received 15 September 1997)

ABSTRACT

In this paper a Möbius inversion transform formula is proposed and proved for a crystal with hcp structure. By the use of the formula the pair potential can be converted from the cohesive energy. As an example, the pair potential in magnesium is calculated and discussed.

PACC: 0290; 3420; 6150L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China.