

金和银的晶格反演势的构建及应用

任县利 陈松 谢明 李慕阳 胡洁琼 杨云峰 杨唯一

Application and foundation on inversion lattice potential of gold and silver

Ren Xian-Li Chen Song Xie Ming Li Mu-Yang Hu Jie-Qiong Yang Yun-Feng Yang Wei-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 147101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.147101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响

GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛 (101) 面纳米管的第一性原理研究

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study

物理学报.2015, 64(14): 147103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

BiTiO₃ 电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO₃

物理学报.2015, 64(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147102>

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles

物理学报.2015, 64(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097101>

Li 掺杂少层 MoS₂ 的电荷分布及与石墨和氮化硼片的比较

Charge distribution of Li-doped few-layer MoS₂ and comparison to graphene and BN

物理学报.2015, 64(8): 087102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087102>

金和银的晶格反演势的构建及应用*

任县利 陈松[†] 谢明 李慕阳 胡洁琼 杨云峰 杨唯一

(昆明贵金属研究所, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

(2014年12月23日收到; 2015年3月11日收到修改稿)

如何确定精确的原子间作用势一直是模拟计算的重要基础问题. 以面心立方金属金和银为对象, 采用第一性原理方法, 分别得到金和银的晶格内聚能-原子距离曲线及基态原子能曲线. 根据陈-莫比乌斯(Chen-Möbius)晶格反演理论和自编程序, 得到了精确的反演对势曲线. 对该曲线进行拟合, 通过比较不同势函数的拟合结果, 提出了双指数型的势函数解析式, 并得到具有全局性且高精度的拟合效果. 为了验证反演势的有效性, 利用反演势结果计算了金和银的声子谱并与Sutton-Chen提出的嵌入原子势和第一性原理计算得到的声子谱做比较. 分析表明, 反演势能够合理反映原子间的相互作用. 最后, 利用得到的结果, 计算了金和银的热膨胀系数和弹性模量等物理量, 计算结果与实验数据基本符合, 表明构建的金和银的反演势是准确有效的.

关键词: 金, 银, 晶格反演, 精确对势

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.15.Nc, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.64.147101

1 引言

在介观层次的模拟研究中, 分子动力学方法广泛应用于凝固过程^[1]、化学反应^[2]、纳米材料^[3]和复合材料等^[4]领域. 分子动力学方法的一个重要基础就是原子或分子之间的势函数, 势函数的有效性和准确性直接决定了计算模拟的准确程度和可靠性, 所以势函数的构建和理论一直是分子动力学中最重要的内容, 而如何构建精确可靠的势函数历来都是模拟研究方面的重点和难点. 传统的势函数一般采用拟合平衡结构的实验数据的方法来构建, 该方法具有较大的经验成分, 普适性不强. 陈氏晶格反演势理论以数论中的莫比乌斯(Möbius)变换为基础, 通过严格的数学证明, 具有极高的普适性, 特别是在计算过程中不含有任何经验成分, 得到的反演势十分精确. 由于贵金属中的Au, Ag结合键主要以金属键为主, 原子间电子分布呈球对称分布, 所以可以采用球对称的对势形式进行描

述. 并且反演势计算中采用的反演系数的多少直接影响反演势的计算精度, 采用的拟合函数形式也对拟合的准确度有较大影响^[5]. 而在以往贵金属的相关研究中, 反演系数数目较少, 拟合公式较简单, 反演势的精确度和可靠度仍需提高. 本文以贵金属金和银为研究对象, 采用第一性原理计算, 结合Chen-Möbius晶格反演方法和新的拟合公式, 构建出精确的反演对势曲线以及全局性精确的新的势函数的解析表达式, 并对部分计算结果进行分析和应用.

2 反演势的构建

2.1 反演势构建的基本过程

为了构建金和银的晶格反演势, 首先需要分别计算两种原子的单原子态基态能及相应的晶格内聚能-原子距离曲线.

本文利用Material Studio软件中的CASTEP模块, 采用密度泛函理论平面波赝势法进行计算.

* 国家自然科学基金(批准号: 51267007, 51461023, 51164015, U1302272)、云南省创新团队(批准号: 2012HC027)和云南省自然科学基金(批准号: 2010CD126, 2012FB195)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cs@ipm.com.cn

先对 Au 和 Ag 的单胞结构进行结构优化, 并计算得到相关弹性常数, 然后采用局域密度近似中 CA-PZ 泛函处理相关势能. 平面波截断能 Au 取为 320 eV, Ag 取为 300 eV; 收敛条件设置为 1×10^{-6} ; 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算选择 k 网格点为 $12 \times 12 \times 12$, 收敛性测试表明截断能和 k 点选择能保证结构的相关数据较好地收敛; 计算选取的价电子分别为 Au $5d^{10}6s^1$, Ag $4d^{10}5s^1$. 计算得到金和银的单原子态下的能量-距离曲线, 如图 1 和图 2 所示.

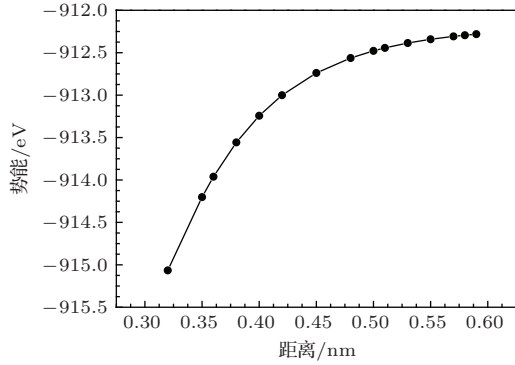


图 1 Au 的单原子能量-距离曲线

Fig. 1. Relationship between the single atomic energy and the nearest atom distance curve of Au.

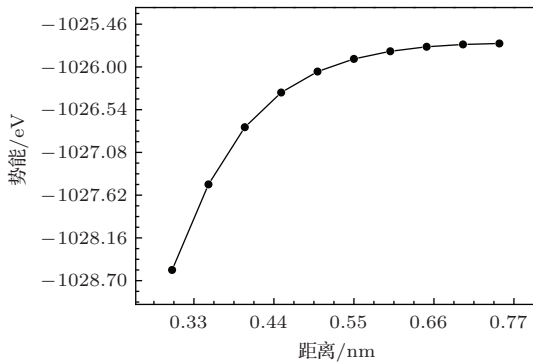


图 2 Ag 的单原子能量-距离曲线

Fig. 2. Relationship between the single atomic energy and the nearest atom distance curve of Ag.

通过计算单个原子的单胞的能量随距离变化的曲线, 并对曲线进行拟合得到单原子态基态能. 计算采用单指数型拟合函数:

$$\phi(r) = \phi_0 + D \exp[-(r - R_0)/\epsilon], \quad (1)$$

式中 ϕ_0 即为原子的单原子态基态能量. 对曲线进行拟合得到两种原子的单原子态的基态能量, $E_{Au} = -912.18149$ eV, $E_{Ag} = -1025.64702$ eV.

在相同的参数设置条件下, 在面心立方 (FCC) 晶格的原胞中进行计算. 计算 Au 的原子距离从

0.21—0.81 nm、步长从 0.01—0.05 nm 的共 40 个格点的内聚能; 计算 Ag 的原子距离从 0.21—0.81 nm、步长从 0.01—0.05 nm 的共 40 个格点的内聚能. 最后分别减去对应的单原子基态能, 得到如图 3 和图 4 所示的晶格的内聚能-最近邻原子曲线, 图中虚线代表内聚能为 0 eV 的曲线 (表示以单原子基态能为基准).

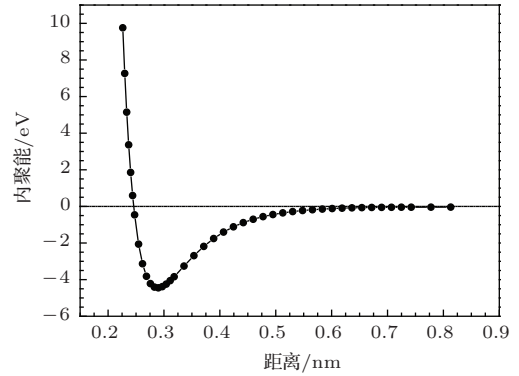


图 3 Au 的晶格内聚能-原子距离曲线

Fig. 3. Relationship between the lattice cohesive energy and the nearest atom distance curve of Au.

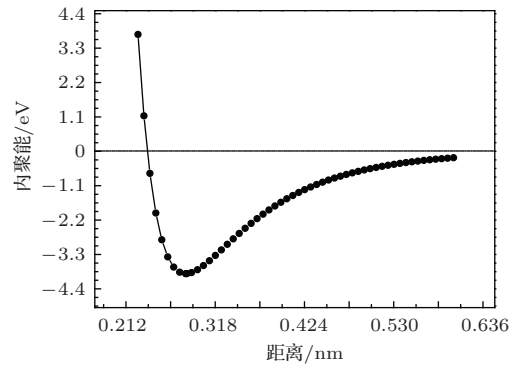


图 4 Ag 的晶格内聚能-原子距离曲线

Fig. 4. Relationship between the lattice cohesive energy and the nearest atom distance curve of Ag.

2.2 反演系数的计算

陈难先^[6]给出了 FCC 结构的前 60 项的系数表. 但精确计算反演势时, 通常需要的反演系数项数远超过 60 项, 所以现有的数表难以满足本研究的需要. 本小组编写了可以计算 FCC 结构的配位数、反演系数等相关数据程序. 程序算法分三部分: 1) 采用 FCC 的原胞基矢计算得到距离系数平方集合, 按从小到大的次序排列后, 合并得到距离系数平方集合 $\{b(n)\}$ 及配位数集合 $\{r(n)\}$; 2) 利用数论中的乘法半群知识, 将集合 $\{b(n)\}$ 和集合 $\{r(n)\}$ 相乘拓展生成新的集合 $\{b1(n)\}$ 及集合 $\{r1(n)\}$, 其中

集合 $\{b_1(n)\}$ 中各元素开方后即得到集合 $\{B(n)\}$; 3) 根据反演势理论及公式计算得到反演系数集合 $\{I(n)\}$. 对于 FCC 晶格, 计算了前 1000 项的反演系数, 其中前 60 项与陈难先给出的 FCC 结构前 60 项的序数符合.

2.3 反演势函数的构建

利用 Chen-Möbius 反演理论给出的反演势普适公式

$$\phi(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} I(n) E(b(n)x) \quad (2)$$

计算出 FCC 晶格的反演系数, 式中, $I(n)$ 即为已经计算得到的反演系数. 将拟合函数以及距离系数和反演系数的前 1000 项代入到 (2) 式, 计算了 Au 和 Ag 原子间距从 0.2—1.2 nm、步长为 0.01 nm 的共 100 个点的晶格反演势, 得到精确的晶格反演势的数值曲线如图 5 和图 6 所示.

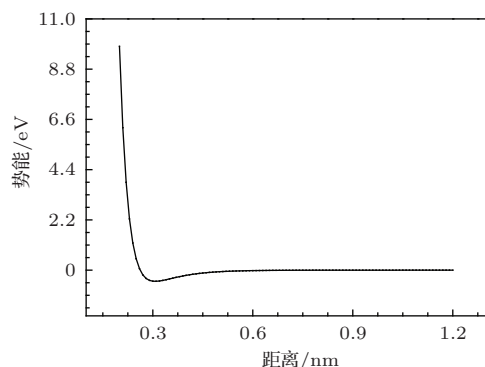


图 5 Au 的晶格反演势曲线

Fig. 5. The lattice inversion potential curve of Au.

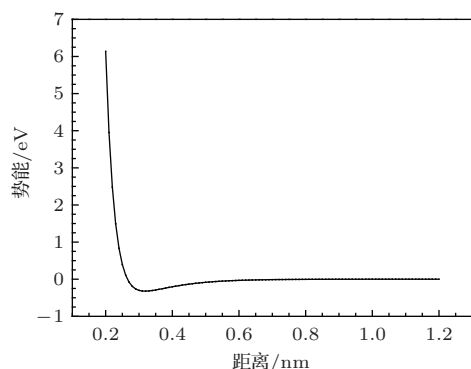


图 6 Ag 的晶格反演势曲线

Fig. 6. The lattice inversion potential curve of Ag.

2.4 反演势函数的拟合

对于计算得到的反演势曲线, 实际应用中采用哪种势函数表达式进行拟合也十分重要, 一般拟

合的质量由全局复合程度和精确度来衡量. 下面分别利用最常见的 Rose 势函数、类 Lennard-Jones (L-J) 势函数、Morse 势函数以及本研究提出的新型双指数型势函数进行拟合, 并对拟合效果进行分析和对比. 通过 Origin 软件进行拟合, 拟合得到的相关系数 a 值在 0 到 1 之间, 该数值越接近 1, 表明拟合的整体效果越好, 说明使用的拟合公式优良, 反之越差.

2.4.1 Rose 势函数拟合

该函数形式为

$$\phi(r) = -D[1 + \alpha(r - R_0)] \exp[-\alpha(r - R_0)]. \quad (3)$$

Rose 势函数的拟合效果不好, 通过与已有文献中涉及的 Rose 势函数拟合对比分析发现, 在短程距离范围, Rose 势函数的拟合效果较好, 但对于全局性的拟合、尤其是长程距离的拟合效果非常差, 如本文中的距离在 0.2—1.2 nm 的范围.

2.4.2 类 L-J 势函数拟合

该函数形式为

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{n}{m-n} \right) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{m}{m-n} \right) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]. \quad (4)$$

进行拟合, 得到 Au 的相关系数 $a = 0.9993$, Ag 的相关系数 $a = 0.9998$, 表明拟合精度较高, 满足要求. 对拟合曲线进行放大观察, 发现拟合曲线在短程段和长程段拟合效果较好, 而在拐点附近拟合效果不佳, 偏差较大.

2.4.3 Morse 势函数拟合

Morse 势函数是比较常见的势函数形式, 在一些反演势中也采用该类型的势函数, 其公式为

$$\phi(r) = D \left\{ \exp[-2\alpha(r - R_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - R_0)] \right\}. \quad (5)$$

通过拟合得到参数如表 1 所列.

表 1 利用 Morse 势函数拟合得到的 Au 和 Ag 的相关参数
Table 1. Fitting parameters from Morse potential function.

元素	D/eV	α/nm^{-1}	R_0/nm
Au	0.51385	0.164998	0.302961
Ag	0.35453	0.153248	0.308306

其中拟合得到 Au 的相关系数 $a = 0.9997$, Ag 的相关系数 $a = 0.998$, 表明拟合精度满足要求. 但通过对拟合曲线进行细节放大观察, 发现拟合曲线在短程段和长程段拟合效果较好, 而在拐点附近拟

合效果不佳, 偏差较大. 现有文献中关于 Morse 型函数拟合使用的较多, 将计算所得结果与现有文献中的结果进行对比, 表 2 是文献 [7] 中给出的 Au 和 Ag 的 Morse 势参数.

表 2 Au 和 Ag 的 Morse 势参数
Table 2. Parameters of Morse potential function.

元素	D/eV	α/nm^{-1}	R_0/nm
Au	0.4826	0.16166	0.3004
Ag	0.3294	0.13939	0.3096

通过与表 1 比较可以发现, 两组数据 R_0, α 的值差别较小, 而 D 的值差别较大. 这是由于 R_0 与晶格的平衡位置有关而与势函数的基准态无关, 同样 α 与势函数的二阶导数相关的弹性模量有关而与基准态无关, 所以两个势函数的 R_0, α 的差别较小. 将表 1 和表 2 中的势函数进行比较, 发现只是反演势的最小值垂直移动了一个值 (Au 为 0.0312 eV, Ag 为 0.0271 eV). 考虑到表 2 选取的势函数以气态的 Au 和 Ag 为基准态, 该基态能量低于单原子基准态, 所以导致了 D 值存在微小的差别, 因此本研究得到的反演势与文献中已有的势基本类似. 同时也说明了同一个势函数选取的基准态不同, 其表达式或曲线会有一定的差别. 另一方面, 反演势是建立在严格的反演理论上的, 所以反演势的准确性是不容置疑的, 而且表 1 给出的数据补充了现有数据的不足, 对于进行精确的分子动力学模

拟研究具有重要的价值, 同时对于贵金属材料的研究和新材料的开发具有重要的意义.

2.4.4 新型双指数型势函数拟合

通过以上的分析发现, 已有的势函数形式均不能达到理想的拟合效果. 因此我们提出了新的双指数型势函数, 该函数形式为 (6) 式, 函数中的待定参数为 5 个.

$$\phi(r) = D_1 \exp[-\alpha(r - R_0)] - D_2 \exp[-\beta(r - R_0)], \quad (6)$$

拟合得到相关参数如表 3 所列.

其中拟合得到的 Au 的相关系数 $a = 1$, Ag 的相关系数 $a = 0.99998$. 同时对拟合曲线进行放大观察可以看出, 在 0.2—1.2 nm 整个区间上的拟合效果非常好, 远高于之前提到的几种公式. 这种势函数的全局性拟合精度非常高, 可为势函数的进一步精确计算提供支持.

综合上述势函数的拟合结果, 说明利用含有 5 个参数的势函数进行拟合, 可以更好地符合函数的变化趋势. 使用双指数型函数拟合, 不但拟合的相关系数最高, 而且拟合的全局性精度也非常好. L-J 势函数和 Morse 势函数, 虽然相关系数较高, 满足要求, 但放大观察曲线的拟合效果时, 发现它们的全局性拟合效果较差, 精度不高. 这样在以后的计算中将会极大地影响计算的精度 [8]. 所以, 本文得到的双指数型势函数为高精度的分子动力学的计算提供了有力支持.

表 3 利用双指数型势函数拟合反演势曲线得到的 Au 和 Ag 的相关参数
Table 3. Fitting parameters from double exponential potential function.

元素	D_1/eV	α/nm^{-1}	D_2/eV	β/nm^{-1}	R_0/nm
Au	1.54168	0.370914	1.33918	0.121556	0.256318
Ag	0.84825	0.374806	0.67882	0.085012	0.257258

3 应用与分析

3.1 反演对势与嵌入原子 (EAM) 势的对比分析

现有研究中多采用构建声子谱来计算热力学行为, 并得到热膨胀系数、弹性模量等物理参数. 为了进一步对比分析, 我们使用 MS 软件中的 GULP 模块, 利用反演对势的结果、Sutton-Chen

提出的 EAM 势 [9] 以及 MS 软件中的 CASTEP (采用有限位移法) 分别计算得到 Au 和 Ag 的声子谱及态密度如图 7—图 10 所示, 布里渊区对称点为 $G(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0.5)$, $W(0.5, 0.25, 0.75)$, $K(0.75, 0.375, 0.375)$, $L(0.5, 0.5, 0.5)$.

从图 7—图 10 可看出, 利用反演对势、EAM 势方法和 CASTEP 计算得到的 Au 和 Ag 的声子谱和态密度曲线形状大致相符, 但存在一定偏差. 以 CASTEP 计算得到声子谱和态密度曲线为基准, 分

别进行分析. 发现对于Ag反演对势计算的声子谱和态密度在低频上符合很好, 远超过EAM势的计算结果, 但在高频部分略偏大. 而对于Au反演对势和EAM势计算的声子谱和态密度与CASTEP计算结果均有偏差, 但反演对势的偏差较小. 总之, 反演对势给出的计算结果与基于第一性原理的计算结果符合较好, 反映出构建的反演势具有一定的正确性和合理性.

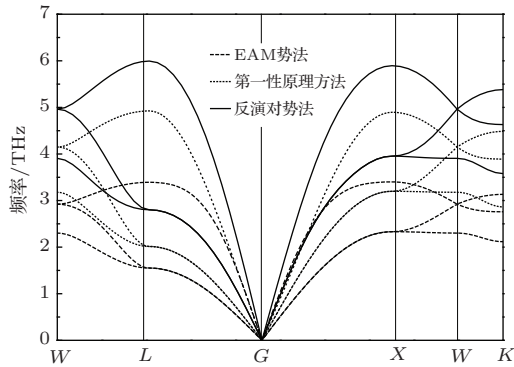


图7 Au的声子谱

Fig. 7. The phonon spectra of Au.

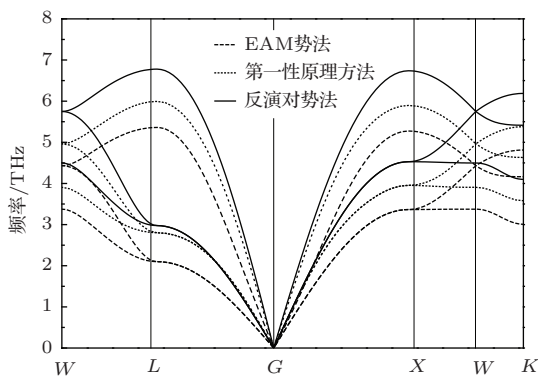


图8 Ag的声子谱

Fig. 8. The phonon spectra of Ag.

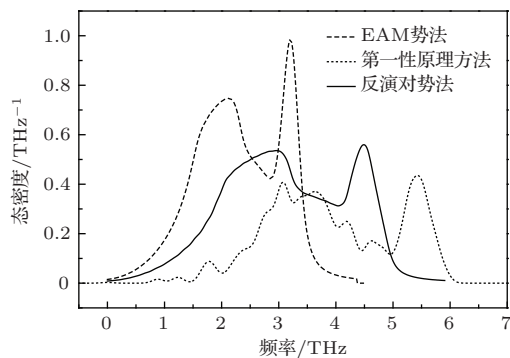


图9 Au的态密度

Fig. 9. The density of states of Au.

同时, 本文提出的势函数是二体势, 模拟计算过程中在计算量上比多体势的EAM势有较大优

势. 如利用反演对势计算声子谱时所需的时间更少, 在Au的计算中, 在相同条件下, EAM势计算所需时间是反演对势所需时间的51倍, 而在Ag的计算中, 两种不同方法所需时间相差38倍. 可见本文提出的势函数在计算量上有显著优势.

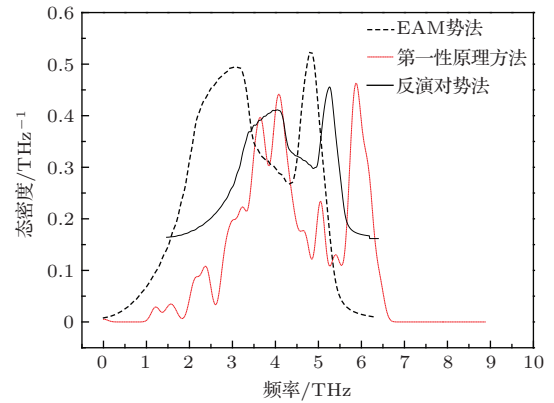


图10 Ag的态密度

Fig. 10. The density of states of Ag.

由于EAM势的模型种类繁多, 函数形式多样, 且多具有经验成分, 并且EAM势方法的拟合多以Rose势函数为基础, 在原子平衡位置附近计算结果较好, 但对于远离平衡位置的拟合较差, 所以其在高温或挥发等原子间距离较大的条件下计算结果较差. 而反演势虽然是二体势, 但由于势的理论基础可靠, 势的全局性好且精度很高, 所以反演势是一种比较有效的势.

3.2 势函数的验证和计算

采用(7)式对图3和图4所示Au和Ag的内聚能-原子距离曲线进行拟合, 得到Au和Ag的内聚能曲线函数对应的参数如表4所列, 拟合得到Au的相关系数 $a = 0.99998$, Ag的相关系数 $a = 0.99999$, 而且全局性拟合精度非常高. 该函数给出了FCC晶格中单个原子具有的内聚能和最近原子距离之间的关系.

$$u(r) = D_1 \exp[-\alpha(r - R_0)] - D_2 \exp[-\beta(r - R_0)]. \quad (7)$$

对(7)式中势函数求一阶导数, 并令 $\frac{dU(r)}{dr} = 0$, 计算得到0 K条件下Au的平衡态最近邻原子距离 $r_0 = 0.288219$ nm, Ag的平衡态最近邻原子距离 $r_0 = 0.282799$ nm. 在此基础上分别计算了Au和Ag的线膨胀系数、体弹性模量、杨氏模量、格林艾森常数等物理量, 并与实验数据进行了比较.

表4 利用双指数函数拟合内聚能-原子距离曲线得到的 Au 和 Ag 的相关参数

Table 4. Fitting parameters of curves of the lattice cohesive energy and the nearest atom distance using double exponential potential function.

元素	D_1/eV	α/nm^{-1}	D_2/eV	β/nm^{-1}	R_0/nm
Au	2.38	0.388395	6.81648	0.12956	0.286456
Ag	1.75385	0.406509	5.61769	0.101979	0.275617

3.2.1 线膨胀系数的计算

线膨胀系数的计算采用玻尔兹曼统计求位移平均值:

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-V/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-V/k_B T} d\delta}, \quad (8)$$

其中 $\delta = r - r_0$, r_0 为 0 K 下最近邻原子距离, 由于任何原子都有一定的尺寸, 所以 r 只能取正值, 其最小值也不能等于 0, 而是趋近于离子半径 a , 且 Au 和 Ag 的离子半径为 $a_{\text{Au}} = 0.137 \text{ nm}$, $a_{\text{Ag}} = 0.126 \text{ nm}$. 所以可将 (8) 式化简为

$$\bar{\delta} = \frac{\int_a^{\infty} r e^{-V(r)/k_B T} dr}{\int_a^{\infty} e^{-V(r)/k_B T} dr} - r_0. \quad (9)$$

由于 (9) 式给出的线膨胀系数是一维量, 式中 $V(r)$ 为一维方向的单个原子的内聚能函数, 其与 $u(r)$ 的关系为: $V(r) = (1/3)u(r)$, $u(r)$ 可通过 (7) 式及表 4 中的数据得到. 以金属 Au 和 Ag 的离子半径为下限, 取 100 nm 为上限, 采用自编程序计算了温度 T 从 273 K—373 K (0—100 °C) 下金属的热振动平均位移, 如图 11 和图 12 所示的原子热振动位移-温度关系曲线.

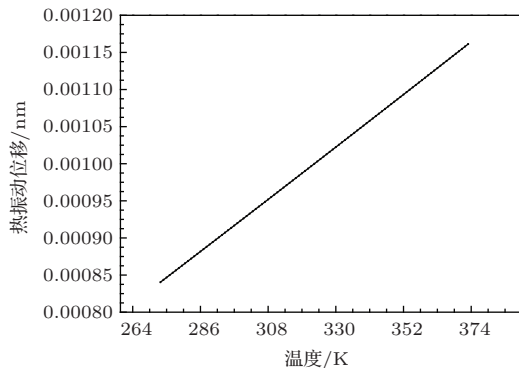


图 11 Au 的原子热振动位移-温度曲线

Fig. 11. Relationship between the average atomic thermal vibration displacement and the temperature curve of Au.

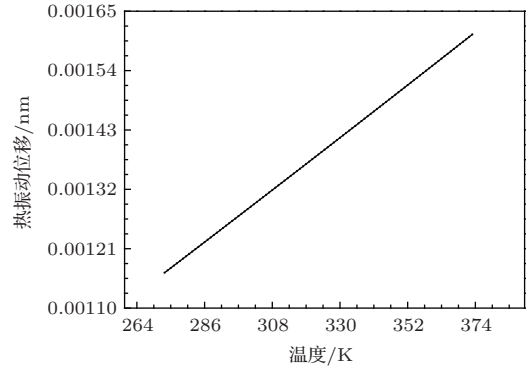


图 12 Ag 的原子热振动位移-温度曲线

Fig. 12. Relationship between the average atomic thermal vibration displacement and the temperature curve of Ag.

利用线膨胀计算公式

$$\alpha_L = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT}, \quad (10)$$

计算得 Au 和 Ag 的线膨胀系数分别为 $\alpha_L^{\text{Au}} = 1.113 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_L^{\text{Ag}} = 1.561 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. 由文献 [10] 中数据: $\alpha_{\text{Au}} = 1.41 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ag}} = 1.91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 对比发现 Au 的线膨胀系数相对误差为 21%, Ag 的线膨胀系数相对误差为 18%, 计算表明所得数据与实验值接近但偏小, 其原因是计算过程中尚未考虑金属的自由电子气对金属的热振动位移的影响. 由格林艾森关系式

$$\gamma = \frac{\kappa \alpha_V V}{C_V}, \quad (11)$$

式中 κ 为晶体的体积弹性模量; α_V 为体膨胀系数, 其与线膨胀系数 α_L 的关系对于 FCC 结构为 $\alpha_V = 3\alpha_L$; γ 为格林艾森常数, C_V 为定容比热容. 而金属的总比热容应该包括晶格比热容和电子比热容两部分, 如 (12) 式所示:

$$C_V^{\text{total}} = C_V^{\text{lattice}} + C_V^{\text{electron}}. \quad (12)$$

并且当温度高于德拜温度时, 晶格比热容起主导作用. 而在较低温度下, 电子对金属的比热容有显著贡献. 在 273—373 K 温度范围内, 自由电子气对金属热振动位移的影响将不能忽略, 所以只考虑晶

格相互作用势计算线膨胀系数时, 所得结果必将会偏小.

然而上述计算方法仍是十分有意义的, 在已有的研究中, 计算材料的线膨胀系数常采用第一性原理方法和线性响应理论计算体系的声子谱, 再从声子谱计算相关物理量. 但这种方法的计算量太大, 而且流程复杂. 而本方法只需通过精确拟合内聚能曲线, 利用(9)式及自编程序就可以计算热膨胀系数, 其计算量小、步骤简单、物理意义明确、具有一定精度, 适合实际使用.

3.2.2 体弹性模量的计算

由体弹性模量与内聚能势函数的关系^[11] $\kappa = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$, 其中 $U = N_0 u(r)$, $V = \frac{N_0}{4} (\sqrt{2}r)^3$, N_0 为 1 mol 原子总数.

$$\kappa = \frac{\sqrt{2}}{9r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2\sqrt{2}}{9r^2} \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (13)$$

其中势函数 $u(r)$ 可通过(7)式得到:

$$\begin{aligned} \kappa = \frac{\sqrt{2}}{9r} \left\{ \alpha^2 D_1 \exp[-\alpha(r - R_0)] \right. \\ \left. - \beta^2 D_2 \exp[-\beta(r - R_0)] \right\} \\ - \frac{2\sqrt{2}}{9r^2} \left\{ \alpha D_1 \exp[-\alpha(r - R_0)] \right. \\ \left. - \beta D_2 \exp[-\beta(r - R_0)] \right\}. \quad (14) \end{aligned}$$

分别将 Au 和 Ag 的平衡态最近邻原子距离 r_0 及表 4 中数据代入(14)式中, 得 Au 和 Ag 在 0 K 下的体弹性模量分别为: $\kappa_{Au} = 1.951 \times 10^{11}$ Pa, $\kappa_{Ag} = 1.443 \times 10^{11}$ Pa. CASTEP 软件计算的结果: $\kappa_{Au} = 1.993 \times 10^{11}$ Pa, $\kappa_{Ag} = 0.902 \times 10^{11}$ Pa. 对比表明计算结果符合较好.

由于第一性原理计算给出的体弹性模量均是 0 K 下的结果. 而一般实际使用均是在室温以上, 所以计算室温及以上的体弹性模量的结果具有重要意义. 本研究基于(14)式可以计算不同温度下的体弹性模量. 为此, 分别计算了常温下 Au 和 Ag 的体弹性模量, 并与实验数据进行对比分析. 对于 293 K 条件下, 由(9)式进行计算, Au 和 Ag 的原子热振动位移为 $\bar{\delta}_{Au} = 9.04 \times 10^{-4}$ nm, $\bar{\delta}_{Ag} = 1.253 \times 10^{-3}$ nm. 令 r'_0 为 293 K 下的平衡态最近邻原子距离, 由 $r'_0 = r_0 + \bar{\delta}$, 得 293 K 下 Au 平衡态最近邻原子距离为 $r'_0 = 0.289123$ nm, Ag 平衡态最近邻原子距离为 $r'_0 = 0.284052$ nm. 代入到(14)式中可得 293 K 下, Au 和 Ag 的体弹性模量分别为: $\kappa_{Au} = 1.86782 \times 10^{11}$ Pa, $\kappa_{Ag} = 1.36006 \times$

10^{11} Pa. 而文献[10]中数据: $\kappa_{Au} = 1.71 \times 10^{11}$ Pa, $\kappa_{Ag} = 1.036 \times 10^{11}$ Pa, 对比发现 Au 的体弹性模量相对误差为 8%, Ag 的体弹性模量相对误差为 31%, 表明计算所得结果与实验数据是符合的. 同时表明本方法是计算高温体弹性模量的一种有效方法.

3.2.3 杨氏模量的计算

由杨氏模量与势函数的关系^[12]:

$$Y = \frac{1}{6} \frac{dU/dV}{dr/r}, \quad (15)$$

其中 $U = N_0 u(r)$, $V = \frac{N_0}{4} (\sqrt{2}r)^3$, N_0 为 1 mol 的原子总数. 由于杨氏模量是一维的量, 并且势能 $U(r)$ 为标量, 单位面积上的应力 $\frac{dU(r)}{dV}$ 为矢量^[13], 所以要乘上因子 1/6.

化简得:

$$Y = \frac{\sqrt{2}}{18r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2\sqrt{2}}{18r^2} \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (16)$$

分别代入 293 K 条件下 Au 和 Ag 的平衡态最近邻原子距离 r'_0 及内聚能势函数, 得 Au 和 Ag 的杨氏模量为: $Y_{Au} = 0.93094 \times 10^{11}$ Pa, $Y_{Ag} = 0.67697 \times 10^{11}$ Pa. 由文献[10]中数据: $Y_{Au} = 0.795 \times 10^{11}$ Pa, $Y_{Ag} = 0.732 \times 10^{11}$ Pa, 对比发现 Au 的杨氏模量相对误差为 17%, Ag 的杨氏模量相对误差为 7%, 表明计算结果与试验数据是较为符合的.

3.2.4 格林艾森常数的计算

格林艾森常数通过(11)式计算^[14], 其中 κ 和 α_V 由前面的计算结果得到, C_V 采用文献中数据 $C_V^{Au} = 24.27$ J/mol·K, $C_V^{Ag} = 24.23$ J/mol·K, 摩尔体积 $V = \frac{N_A}{4} (\sqrt{2}r)^3$, N_A 为阿伏伽德罗常数, r 为平衡态最近邻原子距离. 在 293 K 下, 代入数据计算得 Au 和 Ag 的格林艾森常数分别为: $\gamma_{Au} = 2.64$, $\gamma_{Ag} = 2.56$. 由文献[10]中 293 K 下, Au 和 Ag 的格林艾森常数分别为: $\gamma_{Au} = 3.03$, $\gamma_{Ag} = 2.40$. 对比发现 Au 的格林艾森常数相对误差为 12%, Ag 的格林艾森常数相对误差为 7%, 说明计算数据与实验数据符合程度非常好.

4 结 论

1) 采用第一性原理和 Chen-Möbius 反演势理论得到了精度较高的金和银的反演势.

2) 解决了以往拟合势函数中存在的全局精度不高、普适性不强等问题, 给出了全局性精度高的

双指数型势函数的解析表达式, 并拟合得到了 Au 和 Ag 的参数值^[15-17].

3) 利用反演对势计算了 Au 和 Ag 的声子谱及态密度, 并与 Sutton-Chen 的 EAM 势和第一性原理的计算结果对比^[18,19], 说明晶格反演方法可以得到有效的势函数.

4) 基于计算得到的内聚能曲线, 计算了线膨胀系数、体弹性模量、格林艾森常数等物理量, 并与实验值符合较好, 给出了计算非 0 K 下材料相关物理参数的有效方法.

参考文献

- [1] Gong Y L, Wen C E, Li Y C, Wu X X, Cheng L P, Han X C, Zhu X K 2013 *Mater. Sci. Engineer. A* **569** 144
- [2] Gong Y L, Wen C E, Wu X X, Ren S Y, Cheng L P, Zhu X K 2013 *Mater. Sci. Engineer. A* **583** 199
- [3] Xu M L 2014 *Rare Met.* **33** 65
- [4] Yu J, Chen J C, Hong Z J, Feng J 2011 *Acta Mater. Compos. Sin.* **28** 150
- [5] Xia L, Chen S, Lu J S 2013 *Precious Metals* **34** 82
- [6] Chen N X 2012 *Möbius Inversion in Physics* (Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd)
- [7] Flahive P G, Graham W R 1980 *Surf. Sci.* **91** 449
- [8] Xia L, Lu J S, Chen S 2014 *Precious Metals.* **35** 31
- [9] Zhang J X, Wu X J, Huang Y H, Xu K W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 393 (in Chinese) [张建新, 吴喜军, 黄育红, 徐可为 2006 物理学报 **55** 393]
- [10] Brandes E A, Brook G B 1992 *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)* (Oxford: Reed Educational and Publishing Ltd.)
- [11] Liu C, Zhou T, Zheng R L 2006 *J. Southwest China Normal Univ. (Natural Science)* **31** 83
- [12] Wan S M 1987 *Sci. Sin. A* **2** 170
- [13] Hu J Q, Xie M, Zhang J M, Liu M M, Yang Y C, Chen Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247102 (in Chinese) [胡洁琼, 谢明, 张吉明, 刘满门, 杨有才, 陈永泰 2013 物理学报 **62** 247102]
- [14] Xia L 2013 *M. S. Dissertation* (Kunming: Kunming University of Science and Technology) (in Chinese) [夏璐 2013 硕士学位论文 (昆明: 昆明理工大学)]
- [15] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [16] Prodan I D, Scuseria G E, Martin R L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 45106
- [17] Chen S, Liu Z G, Chen D Q, Luo X M, Xu K, Deng D G 2005 *Chinese Journal of Rare Metals* **29** 413
- [18] Jia Y F, Shu X L, Xie Y, Chen Z Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 076105
- [19] Liu Y, Ling P, Shu H B, Cao D, Dong Q M, Wang L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067304

Application and foundation on inversion lattice potential of gold and silver*

Ren Xian-Li Chen Song[†] Xie Ming Li Mu-Yang Hu Jie-Qiong
Yang Yun-Feng Yang Wei-Yi

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 11 March 2015)

Abstract

How to construct an accurate interatomic potential function is an important and basic problem in the simulation procedure. Using first-principles method, the single atom energies in different lattice constants are calculated to achieve the ground state curves of Au and Ag. These energies are calculated in the Perdew and Zunger form of the local-density approximation ultra-soft pseudo potentials. The cut-off energies of the plane wave bases of Au and Ag are set to be 320 eV and 300 eV respectively, which are sufficient for their full converge. The Brillouin zone is all sampled with a $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack mesh of k points for Au and Ag. Allowable error in total energy is smaller than 1×10^{-6} eV per atom. The lattice cohesive energies in different lattice constants are calculated to achieve the lattice energy and atom distance curves after subtracting the value of ground state energy from each of these energy. Then the accurate inversion potential curves are obtained according to the Chen-Möbius inversion theory and self-compiled program. Based on the fitting consequences of inversion potential curves, using different potential function formulas, a double exponential potential function to fit the inversion potential is presented. This function provides the accurate formulas and parameters for the following research. Moreover, the phonon spectra and the densities of states of Au and Ag are calculated respectively by using the inversion potential data, the embedded atom method (EAM) potential theory and first principles method to verify the reliability of the inversion potential. The comparison of the results among the three methods shows that the tendencies of these curves are similar. But they still have some deviations especially in the range of high frequency. However these curves indicate that the inversion potential can reasonably reflect the interaction between atoms. Meanwhile, the inversion potential method has great advantage in calculation quantity compared with the EAM potential method. The inversion method needs less time in calculation. In addition, the thermal expansion coefficients, the elastic moduli and the Grüneisen constants of Au and Ag are also calculated based on the fitting formulas and parameters. The results agree well with the experimental data, which implies that these inversion potentials are effective and accurate.

Keywords: gold, silver, lattice inversion, accurate inversion potential

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.15.Nc, 71.20.-b

DOI: [10.7498/aps.64.147101](https://doi.org/10.7498/aps.64.147101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51267007, 51461023, 51164015, U1302272), the Innovation Team of Yunnan Province, China (Grant No. 2012HC027), and the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant Nos. 2010CD126, 2012FB195).

[†] Corresponding author. E-mail: cs@ipm.com.cn