

Fe 在高压下第一性原理计算的芯态与价态划分*

孙 博¹⁾ 刘绍军^{1)†} 祝文军²⁾

1) 北京师范大学物理系, 北京 100875)

2) 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2005 年 9 月 16 日收到, 2006 年 6 月 30 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法的第一性原理计算, 对过渡金属 Fe 元素进行自旋极化的总能量计算, 能量计算精度取为平均每个原子 0.01 eV. 通过分析分波能带展宽与能带电子对总能量的贡献, 讨论了在不同压强范围下第一性原理计算时 Fe 原子芯态与价态的合理划分. 结果显示, 当压强增加到约 140 GPa 时, 3p 电子对总能量的贡献将不能忽略, 而在地心压强下, 3s 电子的贡献可以忽略.

关键词: 第一性原理计算, 高压, 芯态与价态

PACC: 7145N, 9410D

1. 引 言

Fe 是地球上丰度位列第四的元素, 也是应用最广泛的金属元素之一. 厚度约为 3000 km 的地幔包裹着由液态外核和固态内核构成的地心, 而 Fe 元素是其中的主要化学成分^[1-3]. 在高温高压极端条件下, Fe 的许多物理性质尚不清楚^[4-6], 如 Fe 的相图中还有很多不确定的区域, Fe 在高压下的熔化曲线还存在至少 2000 K 的不确定度. 虽然高压实验水平已经有了很大的提高^[7-11], 但目前仍无法实现对地心条件(135—360 GPa, 5000 K)的直接测量. 采用包括第一性原理计算在内的计算模拟成为研究地心条件下 Fe 的物态及其特性的重要手段, 并得到了许多有价值的结论^[12-20].

Fe 原子的核外电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, 通常情况下 3d⁶ 4s² 当作价电子, 决定着 Fe 的大多数化学性质. 但随着压强的升高, 内层的电子轨道被“压破”, 相应内层电子的影响显现出来^[21, 22], 应视为价电子处理. 尽管全电子计算可将所有内层电子的贡献包含在内, 但第一性原理电子结构计算(特别是基于平面波方法)的计算量通常随价电子的数目呈指数增长^[23-27]. 因此为了使大量的第一性原理计算能合理有效进行, 有必要对不同压强下赝势处理方案中的芯态与价态的合理划分作仔细的

讨论.

2. 计算理论与方法

为了分析不同压强下赝势处理方案中芯态与价态的合理划分, 最直接的方法是比较不同芯态与价态划分下计算得到的结合能曲线. 以体心立方(BCC)结构的 Fe 为例, 通常的计算以 3d4s 为价态, 3d 以内的电子作芯电子处理, 相应的赝化处理的第一性原理计算得到的平衡晶格常数下的电子结构与总能量等性质能符合要求. 当减小晶格常数, 3p 及更内层的电子能级的分波能带将相应展宽而对总能量有贡献. 如图 1 所示, 当设定总能量计算的误差要求(对于本文 Fe 的计算, 我们取每个原子的总能量误差小于 0.01 eV, 以保证进一步的高压熔化曲线计算时熔点误差在 10² K 量级), 比较 3d4s 与 3p3d4s 分别作为价电子时赝势计算的结合能曲线, 当晶格常数 $a < 0.258$ nm, 即对应的外界压强 $P = -dE/dV$ 达到 110 GPa 时, 原子结合能的偏差将大于要求的能量误差 0.01 eV. 由此得出 110 GPa 将 3p 电子作为价电子的大致分界点. 当晶格常数继续减小, 即压强进一步增大时, 其他内层电子作为价电子处理的压强值可由类似的方法确定. 对于 3p 电子, 当压强小于分界值(即 $P < 110$ GPa), 把 3p 作为价电子或芯电子处理得到的结合能曲线理论上应完全重合. 但

* 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10576004)和国家自然科学基金(批准号: 60471034)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: shaojun@bnu.edu.cn

是因为赝势是非局域算符,即

$$\hat{V}^{\text{ps}} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l^{\text{ps}}(r) \langle lm|,$$

赝势算符 \hat{V}^{ps} 的径向部分 $V_l^{\text{ps}}(r)$ 是与角量子数 l 有关的,价态越多,需要构造的赝势的径向分量也越多.芯态与价态的不同划分导致赝化处理时系统误差的区别,使得结合能曲线在相应的分界值以外也不能完全重合. BCC 结构 Fe 的三种芯态与价态划分计算得到的平衡晶格的性质、平衡结合能有明显的差异.因为这种系统误差的存在,导致上述从结合能曲线的直接比较来确定分界值的办法得到的计算结果有很大的不确定性.我们通过分析分波能带展宽与总能量的关系来确定芯态与价态的划分,可避免上述方法中的系统误差,从而消除计算结果的不确定性.

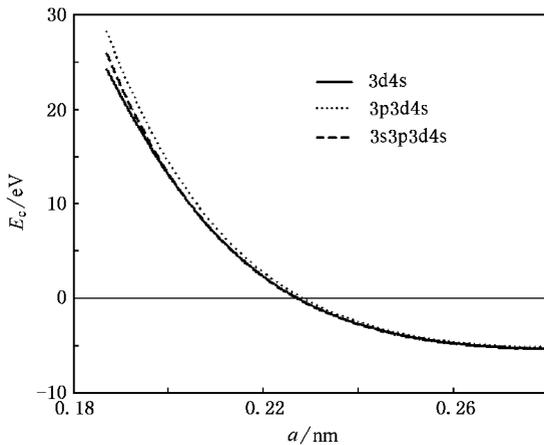


图 1 高压下三种芯态与价态划分方案计算的结合能曲线

从紧束缚表象看孤立原子形成晶体时从原子能级到固体能带的形成,由二阶矩近似讨论能带展宽与相应能带对总能的贡献

$$U_n \approx \lambda_n \mu_n,$$

其中 λ_n 是与能带有关的系数, μ_n 是相应能带的二阶矩.当设定的能量误差很小(如 0.01 eV)时,即相当于晶格常数 $a \rightarrow \infty$,此时 λ_n 应与能带无关^[28].基于紧束缚的二阶矩近似,我们可以对能带的展宽(即相应分波能带的二阶矩)与总能的关系来确定不同芯态与价态划分的赝势处理方案.

能带的二阶矩由下列公式给出:

$$\bar{E}_{n\sigma} = \frac{\int E \rho_{n\sigma}(E) \lambda E}{\int \rho_{n\sigma}(E) \lambda E}, \quad (1)$$

$$\bar{E}_n = \frac{\bar{E}_{n\downarrow} + \bar{E}_{n\uparrow}}{2}, \quad (2)$$

$$\mu_{n\sigma}^2 = \frac{\int (E - \bar{E}_{n\sigma})^2 \rho_{n\sigma}(E) \lambda E}{\int \rho_{n\sigma}(E) \lambda E}, \quad (3)$$

$$\bar{\mu}_n = \frac{\sqrt{\mu_{n\downarrow}^2} + \sqrt{\mu_{n\uparrow}^2}}{2}, \quad (4)$$

式中 $\rho_{n\sigma}(E)$ 为相应的电子能态密度, σ 为自旋标号, n 为能带标号, \bar{E}_n 为能带的平均能量, $\bar{\mu}_n$ 为能带的二阶矩平均值.

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法的 VASP 计算程序,交换关联作用选择广义梯度近似^[29]对 BCC 结构的 Fe 进行自旋极化的总能量计算.初步的估算得出 3s 以内的电子对总能有贡献的压强区域远大于感兴趣的研究范围,因此我们仅比较三种芯态与价态划分方案对应的投影缀加波赝势^[30]计算结果,即分别以 3d4s, 3p3d4s 和 3s3p3d4s 作为价电子的计算.

对布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法,用 $10 \times 10 \times 10$ 的 k 点抽样,对应的简约布里渊区含 44 个 k 点,平面波基函数的截断能量取 385 eV,这种选择可保证计算有效性的同时使得由布里渊区数值积分及平面波基函数的截断这两项数值计算误差小于所设定的原子结合能的能量误差要求(0.01 eV).在此基础上,分别用三种芯态与价态划分方案计算了 Fe 的结合能曲线、压强-晶格常数关系曲线及平衡态的结合能、晶格常数 a_0 、体模量 B_0 等物理量.

本文采用

$$E_c(a) = E_{\text{total}}(a) - E_{\text{total}}(a \rightarrow \infty) \quad (5)$$

公式计算结合能曲线.这里 E_c 为平均每个原子的结合能,单位为 eV; E_{total} 为平均每个原子的总能量,单位为 eV; $E_{\text{total}}(a \rightarrow \infty)$ 为晶格常数 a 趋于无穷大时每个原子的总能量即孤立原子的总能量.计算时,通过逐渐增大晶格常数,直到晶体总能量随晶格常数的变化小于计算所需要的能量误差,从而得出孤立原子的总能量进一步得到晶体的结合能曲线.对于本文 BCC 的 Fe 的计算,最大的晶格常数取到 0.9 nm.

3. 结果及讨论

表 1 给出了平衡态晶格性质的计算结果与实验值的比较.

表 1 平衡态的晶格常数、结合能、体模量与实验值及其他第一性原理计算结果的比较

	实验测量值 ^[31]	本文计算值			文献计算值	
		3d4s	3p3d4s	3s3p3d4s	文献 [21]	文献 [32]
a_0/nm	0.2867	0.2838	0.2838	0.2838	0.285	0.285
E_c/eV	4.280	5.239	5.142	5.311	—	6.80
B_0/GPa	173.1	195.6	189.7	176.8	176	186

图 2 给出了三种赝势计算的结合能曲线,在平衡晶格常数 a_0 及以外(相应于低压及负偏压的情况),曲线大致重合,即在那些区域 3p, 3s 等内层电子的贡献很小,通常将 3d4s 作为价电子的赝势计算已符合要求.但随晶格常数减小曲线不再重合(高压情况,见图 1),说明在高压情况下选择不同的芯态与价态划分方案对计算精度产生了明显的影响.图 3 是拟合结合能曲线得到的压强与晶格常数关系曲线.

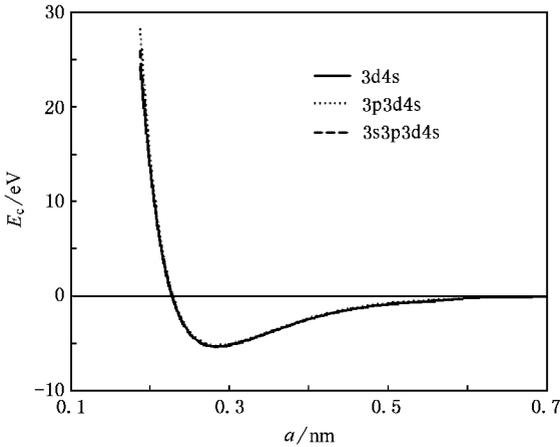


图 2 三种芯态与价态划分方案计算的结合能曲线

结合能曲线对应的压强值为

$$P = - \frac{dU}{d\Omega} \tag{6}$$

对于 BCC 结构 $\Omega = a^3/2$,代入(5)式后得

$$P = - \frac{2dU(a)}{3a^2 da} \tag{7}$$

压强由 3s3p3d4s 为价电子的赝势计算的结合能获得.

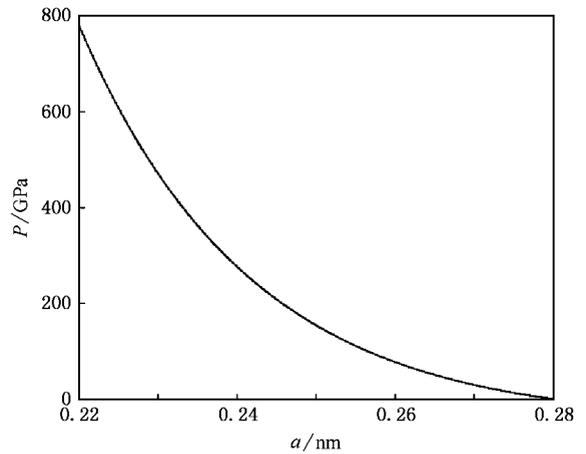


图 3 压强与晶格常数关系曲线

表 2 为负偏压区域以 3d4s 为价电子的赝势处理的合理计算所得到的总能量.当晶格常数 $a \approx 0.76 \text{ nm}$ 时,相邻两次计算每个原子总能量的差接近 0.01 eV 而相应的 3d4s 杂化轨道二阶矩约为 0.4 eV,即当分波轨道的二阶矩增加至 0.4 eV 时,在设定的 0.01 eV 的能量误差要求下,必需加入相应的子带因展宽对总能的贡献,而相应能级(带)的电子需按价电子处理.下面将以此作判据计算、讨论高压下的芯态与价态划分.

表 2 总能量与二阶矩随晶格常数的变化

a/nm	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.80	0.82	0.84	0.86
$E_{\text{total}}/\text{eV}$	-2.926	-2.906	-2.891	-2.876	-2.863	-2.855	-2.854	-2.843	-2.835	-2.831
μ_{3d4s}	0.421	0.409	0.409	0.407	0.405	0.405	0.405	0.404	0.404	0.403

表 3 给出了以 3s3p3d4s 为价态的赝势处理计算时,各子带的二阶矩随晶格常数(即压强)的变化.从表 3 可以看出:当压强达到 140.5 GPa 时,3p 轨道的展宽达到 0.4 eV,需当作价态来处理;同理,当压强达到 694.6 GPa 时,3s 轨道电子对总能的贡献将不能忽略.由此,我们得到 Fe 在高压下第一性原理计

算的芯态与价态划分如下: $P < 140 \text{ GPa}$ 时,3d4s 为价电子; $140 \text{ GPa} < P < 690 \text{ GPa}$ 时,3p3d4s 为价电子; $P > 690 \text{ GPa}$ 时,3s3p3d4s 为价电子.690 GPa 已经涵盖了我们的研究范围,因此更高的压强下对应的芯态与价态划分处理本文没有讨论.

图 4、图 5 是压强分别为 26.5 和 362 GPa 时 3p

表 3 $3p$ 和 $3s$ 子能带二阶矩随晶格常数的变化

a/nm	0.220	0.230	0.240	0.245	0.250	0.255	0.260	0.265	0.270	0.2838	0.290	0.300
μ_{3p}	1.244	0.865	0.602	0.505	0.423	0.355	0.300	0.254	0.217	0.147	0.129	0.110
μ_{3s}	0.444	0.284	0.186	0.155	0.133	0.118	0.110	0.104	0.100	0.095	0.094	0.093
P/GPa	778.8	470.4	276.5	208.4	154.4	111.6	77.8	51.0	30.2	0.0	< 0	< 0

能带(布里渊区 Γ - X 方向色散曲线)和态密度(DOS)的比较,这两个压强分别位于上述赝势计算时价态包含或不包含 $3p$ 电子的不同区域. 两种压强下 $3p$ 能带的展宽有明显的差异:压强为 26.5 GPa 时,在误差要求的范围内, $3p$ 能带展宽对总能贡献可以忽略,而当压强在 362 GPa 时, $3p$ 轨道需作为价态处理.

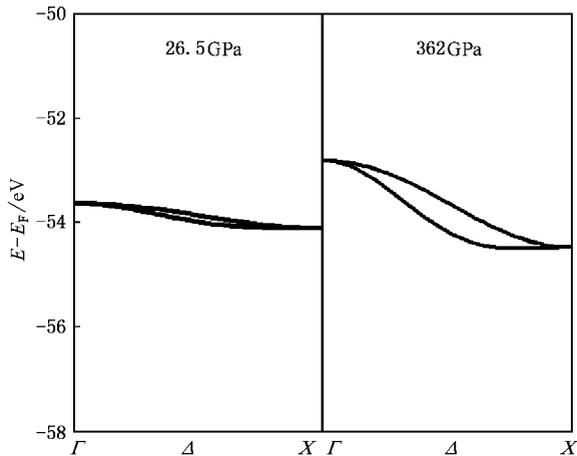
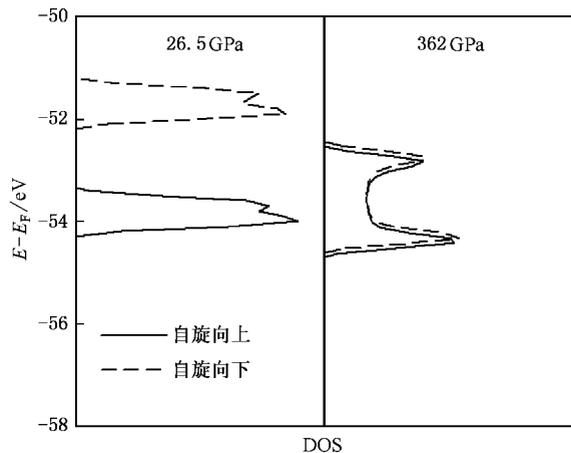
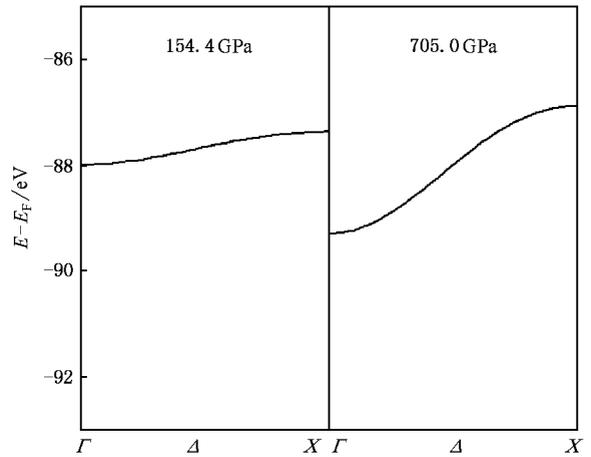
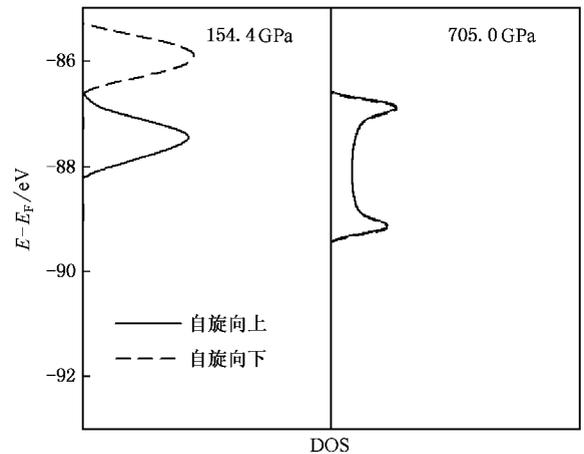
图 4 压强为 26.5 和 362 GPa 下 $3p$ 能带比较 (E_F 为费米能)图 5 $3p$ 轨道电子态密度比较

图 6、图 7 给出了 $3s$ 轨道的类似讨论. 压强分别为 154.4 和 705 GPa 的能带展宽情况. 与 $3p$ 轨道相

反, $3s$ 轨道在 362 GPa 下可当作芯态,而在 705 GPa 时就必须当作价态来处理.

图 6 压强为 154.4 和 705 GPa 下 $3s$ 能带比较图 7 $3s$ 轨道电子态密度比较

4. 结 论

基于密度泛函理论的平面波赝势方法的第一性原理计算,对过渡金属 Fe 元素进行自旋极化的总能量计算,能量计算精度取为 0.01 eV. 通过分析分波能带展宽与能带电子对总能量的贡献,讨论了在不

同压强范围的第一性原理计算时 Fe 原子芯态与价态的合理划分. 结果显示, 当压强增加到约 140 GPa

时 $3p$ 电子对总能的贡献将不能忽略, 而在地心压强(360 GPa)下 $3s$ 电子的贡献可以忽略.

- [1] Birch F 1952 *J. Geophys. Res.* **57** 227
- [2] Anderson D L 1989 *Theory of Earth* (London : Blackwell Scientific Publications)
- [3] Poirier J P 1991 *Introduction to the Physics of the Earth 's Interior* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [4] Laio A , Bernard S , Chiarotti G L *et al* 2000 *Science* **287** 1027
- [5] Shen G , Mao H K , Hemley R J *et al* 1998 *Geophys. Res. Lett.* **25** 373
- [6] Andrault D , Fuquet G , Kunz M *et al* 1997 *Science* **278** 831
- [7] Brown J M , McQueen R G 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 7485
- [8] Mao H K , Wu Y , Chen L C *et al* 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 21737
- [9] Saxena S K , Shen G , Lazor P 1993 *Science* **260** 1312
- [10] Boehler R 1993 *Nature* **363** 534
- [11] Mathon O , Baudelet F , Hafner J *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **56** 15629
- [12] Söderlind P , Moriarty J A , Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14063
- [13] Wasserman E , Stixrude L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8269
- [14] Moroni E G , Kresse G , Hafner J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15629
- [15] Corso A D , Gironcoli S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 273
- [16] Belonoshko A B , Ahuja R , Johansson B 2000 *Phys. Rev. B* **84** 3638
- [17] Alfè D , Kresse G , Gillan M J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 132
- [18] Alfè D , Price G D , Gillan M J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045123
- [19] Vočadlo L , Alfè D , Gillan M J *et al* 2003 *Nature* **424** 536
- [20] Isaak D G , Anderson O L 2002 *Physica B* **328** 345
- [21] Wijs G A , Kresse G , Vočadlo L *et al* 1998 *Nature* **392** 805
- [22] Alfè D , Gillan M J , Price G D 1999 *Nature* **401** 462
- [23] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Physica B* **54** 11169
- [24] Chen Q , Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
- [25] Yu Y , Gu C Z , Xu L F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [于 洋、顾长志、徐力方 2004 物理学报 **53** 2710]
- [26] Guo X G , Chen X S , Sun Y L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3545 (in Chinese) [郭旭光、陈效双、孙沿林等 2004 物理学报 **53** 3545]
- [27] Wang R Z , Ke S H , Huang M C 1992 *Chin. Phys.* **1** 202
- [28] Harrison W A 1999 *Elementary Electronic Structure* (Singapore : World Scientific)
- [29] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [30] Kresse G , Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [31] Kittile C 1976 *Introduction to Solid State Physic* (5th ed) (New York : Wiley)
- [32] Liu S J , Duan S Q , Ma B K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 9705

The division of iron 's core and valence states under high pressures via first-principles calculation ^{*}

Sun Bo¹⁾ Liu Shao-Jun^{1)†} Zhu Wen-Jun²⁾

¹⁾ *Department of Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 ,China)*

²⁾ *Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)*

(Received 16 September 2005 ; revised manuscript received 30 June 2006)

Abstract

We performed first-principles calculation for the body-centered cubic iron based on density-function theory , employing the pseudopotentials and plane-wave method . We set the computational precision of the energy of one atom to 0.01 eV and make the spin-polarized total-energy calculation . The calculated results show that the 3p state should be treated as valence state when pressure is higher than 140 GPa , while the contribution to the total energy due to the dispersion of 3s state can be ignored for the whole range of earth 's core condition .

Keywords : first-principles calculation , high pressure , core and valence states

PACC : 7145N , 9410D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10576004) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60471034) .

[†] Corresponding author. E-mail : shaojun@bnu.edu.cn