

## 用赝势方法计算贵金属的弹性常数

李 树 山

(中国科学院力学研究所)

**摘要** 利用我们在文献[1]中提出的贵金属赝势与重迭能形式计算了 Cu、Ag 和 Au 在 OK 的二阶弹性常数的压力导数与三阶弹性常数。五个待定参数用零温零压下晶体的总能、三个二阶弹性常数以及晶格常数的实验值确定。理论计算与实验的比较表明,本文对于 Au 的计算结果比其他作者的计算结果更接近于实验值。

### 一、引 言

贵金属由于有内层  $d$  电子,存在着  $s-d$  电子的混合效应以及离子实之间的重迭能,所以比起简单金属来,弹性常数的计算要复杂得多。Cousins<sup>[2]</sup> 最早给出了重迭能对二阶与三阶弹性剪切常数贡献的一般表达式。Thomas<sup>[3]</sup> 和 Barua 等人<sup>[4]</sup> 利用 Harrison 修正点离子模型势和 Born-Mayer 重迭能分别计算了 Cu 和 Ag 以及 Au 的三阶弹性常数。他们没有考虑  $d$  电子的混合效应,因此 Au 的计算结果并不很理想。利用我们在文献[1]中提出的贵金属赝势与重迭能形式,并且粗略地考虑了  $d$  电子的混合效应,本文计算了 Cu、Ag 和 Au 在 OK 的二阶弹性常数的压力导数与三阶弹性常数。理论计算与实验的比较表明,本文对于 Au 的计算结果比文献[4]的计算结果更接近于实验值,而对于 Cu 和 Ag 的计算结果,与文献[3]差不多。

### 二、贵金属的赝势理论

用赝势方法<sup>[1,5]</sup>,单位未形变体积的贵金属能量  $E$  可写成(采用原子单位  $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$ )

$$E = E_{eg} + E_o + E_{cw} + E_{oi} + E_{bs} \quad (1)$$

$$E_{eg} = \frac{z}{Q_0} \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - 0.115 + 0.031 \ln r_s \right) \quad (2)$$

$$E_o = \frac{z}{Q_0} \frac{R}{r_s^3} \quad (3)$$

$$E_{cw} = - \frac{z}{Q_0} \frac{M z^{2/3}}{r_s} \quad (4)$$

$$E_{oi} = \frac{z}{Q_0} \frac{H}{r_s} e^{-lr_s} \quad (5)$$

$$E_{bs} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_q' F(q, k_f) \quad (6)$$

其中

$$l = 2 \left( \frac{\pi z}{3\sqrt{2}} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{A}{R_0} \quad (7)$$

$$F(q, k_f) = \frac{|S(q)|^2 |w(q)|^2 \chi}{\varepsilon(q)} e^{-0.03(q/2k_f)^4} \quad (8)$$

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{16\pi}{\Omega q^2} \chi (1 - f) \quad (9)$$

$\Omega_0$  与  $\Omega$  分别是形变前后的原子体积,  $E_{0l}$  是重迭能,  $A$  和  $R_0$  是赝势参数,  $R$  和  $H$  是待定参数, 其他符号的意义同文献[5]. 对于自由电子气的交换关联修正, 本文采用 Singwi 等人<sup>[6]</sup> 给出的近似

$$\begin{aligned} f = \frac{9}{32} (2x)^2 & \left\{ \frac{2}{105} \left[ 24 \left( \frac{1}{2x} \right)^2 + 44 + (2x)^2 \right] \right. \\ & - \frac{1}{x} \left[ \frac{8}{35} \left( \frac{1}{2x} \right)^2 - \frac{4}{15} + \frac{1}{6} (2x)^2 \right] \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| \\ & \left. + (2x)^2 \left[ \frac{1}{210} (2x)^2 - \frac{2}{15} \right] \ln \left| \frac{x^2-1}{x^2} \right| \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

其中  $x = q/2k_f$ .

Moriarty<sup>[7]</sup> 指出, 贵金属  $d$  电子的混合效应在  $q$  的中间范围 ( $1 < q/k_f < 3$ ) 最为显著. Thomas<sup>[3]</sup> 指出, 对弹性常数的主要贡献也来自这个区域 ( $2 < q/k_f < 3$ ). 所以计算贵金属弹性常数考虑  $d$  电子的混合效应是必要的. 在 (8) 式中的矩阵元  $w(q)$  应该包括没有混合的赝势矩阵元  $w_0(q)$  和混合矩阵元  $w_h(q)$  两部分,

$$w(q) = w_0(q) + w_h(q) \quad (11)$$

S. Lal 等人<sup>[8]</sup> 假定  $w_h(q)$  正比于  $w_0(q)$ , 比例因子是  $q$  的函数, 并给出了一个经验表达式. 为简便起见, 本文假定比例因子是常数, 于是得到

$$w(q) = S w_0(q) \quad (12)$$

其中  $S$  作为待定参数由宏观实验数据确定.

本文利用我们在文献[1]中提出的贵金属赝势,

$$\left. \begin{aligned} w_0(r) &= 0 & r < R_0 \\ &= \frac{2z}{r} (e^{A(1-r/R_0)} - 1) & r \geq R_0 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

其 Fourier 分量为

$$w_0(q) = \frac{8\pi z A q R_0 \sin q R_0 - A^2 \cos q R_0}{\Omega q^2 (A^2 + q^2 R_0^2)} \quad (14)$$

五个待定参数  $A$ 、 $R_0$ 、 $R$ 、 $H$  和  $S$  利用零温零压下晶体的总能, 二阶弹性常数  $C'$ 、 $C$  和  $B$  以及晶格常数的实验值确定. 三种贵金属的原始数据及势参数计算结果列于表 1 和表 2 中. 表 1 中的  $R_m$  是赝势的极小值位置.

体积相关能 ( $E_{cg} + E_0$ ), Ewald 能以及带结构能对 Fuchs 弹性常数的贡献, 我们在文献[5]中已经给出, 只要将其中  $3Hr_0^2$  改为  $R$ , 并令  $\alpha = 2$  即可. 下面只给出重迭能的

表1 原始数据和势参数

	结构	$z$	$a_0(\text{\AA})$	来源	$r_{90}$	$R_0$	$A$	$S$	$R$	$H \times 10^{-4}$	$I$	$R_m$
Cu	fcc	1	3.603	[9,10]	2.661	1.636	4.803	0.9916	-0.1749	10.01	5.314	2.338
Ag	fcc	1	4.069		3.005	1.691	4.854	1.523	1.844	35.28	5.192	2.413
Au	fcc	1	4.065		3.002	1.561	3.856	2.958	4.227	6.331	4.470	2.335

表2 计算的总能及其各项对二阶弹性常数的贡献

		$E$	来源	$C'$	$C$	$B$	来源
单 位		Ry/electron		$10^{11} \text{dyn/cm}^2$			
Cu	$E_v$	-0.1261		0	0	3.073	
	$E_{ew}$	-0.6734		0.289	2.596	-5.578	
	$E_{oi}$	0.0272		2.625	7.808	14.676	
	$E_{bs}$	-0.0525		-0.214	-2.034	2.219	
	$E$	-0.8248		2.700	8.370	14.390	
	实验值	-0.8248	[11,12]	2.70	8.37	14.39	[13]
Ag	$E_v$	-0.0730		0	0	3.392	
	$E_{ew}$	-0.5963		0.178	1.596	-3.430	
	$E_{oi}$	0.0196		1.702	4.813	8.765	
	$E_{bs}$	-0.1235		-0.172	-1.300	2.145	
	$E$	-0.7732		1.708	5.109	10.872	
	实验值	-0.7732	[11,12]	1.708	5.109	10.872	[14]
Au	$E_v$	0.0154		0	0	5.699	
	$E_{ew}$	-0.5969		0.179	1.602	-3.444	
	$E_{oi}$	0.0314		1.833	5.625	10.764	
	$E_{bs}$	-0.4072		-0.414	-2.683	5.013	
	$E$	-0.9573		1.598	4.544	18.032	
	实验值	-0.9573	[11,12]	1.598	4.544	18.032	[14]

贡献。

### 三、重迭能的导数

设  $V(r)$  是两个距离为  $r$  的离子的重迭能, 则单位未形变体积的重迭能为

$$E_{oi} = \frac{1}{2Q_0} \sum_r V(r) = \frac{2}{a_0^3} \sum_r V(r) \quad (15)$$

考虑到重迭能的短程性, 上式仅对 12 个最近邻求和。对于均匀体积形变,

$$\sum_r V(r) = 12V(r).$$

我们在文献[1]中已利用贵金属的赝势在均匀体积形变下得到了重迭能,

$$E_{0l} = \frac{z}{\Omega_0} \frac{H'}{r} e^{-Ar/R_0} = \frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{r_s} e^{-lr_s} \quad (16)$$

其中

$$r = 2 \left( \frac{\pi z}{3\sqrt{2}} \right)^{\frac{1}{3}} r_s \quad (17)$$

在均匀体积形变下,比较(15)和(16)两式可知

$$V(r) = -\frac{zH'}{6r} e^{-Ar/R_0} = -\frac{zH}{6r_s} e^{-lr_s} \quad (18)$$

令形变前矢量  $r_0$  的分量为  $x_i = \frac{a_0}{2} n_i$ , 则形变后的  $r^2$  与 Lagrange 应变参数  $\eta_{ij}$  的关系式为

$$r^2 = \left( \frac{a_0}{2} \right)^2 \left( n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + 2 \sum_{ij} \eta_{ij} n_i n_j \right) \quad (19)$$

利用(15)、(18)和(19)式,我们可以得到重迭能对 Fuchs 弹性常数的贡献<sup>[2]</sup>. 结果如下:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{0l}}{\partial v^2} \right|_{v=1} &= \frac{4}{3a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 - \frac{8\sqrt{2}}{3a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{9} \left( \frac{4}{r_{s0}} + 4l + l^2 r_{s0} \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial v^3} \right|_{v=1} &= \frac{2\sqrt{2}}{9} \left( \frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 - \frac{8}{3a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{40\sqrt{2}}{9a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= -\frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{27} \left( \frac{28}{r_{s0}} + 28l + 9l^2 r_{s0} + l^3 r_{s0}^2 \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{0l}}{\partial r_1^2} \right|_{v=1} &= \frac{1}{a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{3\sqrt{2}}{a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= -\frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{12} \left( \frac{1}{r_{s0}} + l - l^2 r_{s0} \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial r_1^2 \partial v} \right|_{v=1} &= \frac{\sqrt{2}}{6} \left( \frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 + \frac{5}{3a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{\sqrt{2}}{a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{36} \left( \frac{1}{r_{s0}} + l + 2l^2 r_{s0} - l^3 r_{s0}^2 \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 E_{0l}}{\partial \varepsilon_1^2} \right|_{v=1} &= \frac{2}{a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{14\sqrt{2}}{a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= -\frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{6} \left( \frac{5}{r_{s0}} + 5l - l^2 r_{s0} \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial v} \right|_{v=1} &= \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 + \frac{6}{a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{14\sqrt{2}}{3a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{H}{18} \left( \frac{5}{r_{s0}} + 5l + 6l^2 r_{s0} - l^3 r_{s0}^2 \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \varepsilon_2} \Big|_{\substack{\varepsilon_1=0 \\ \varepsilon_2=0 \\ \nu=1}} &= -\frac{\sqrt{2}}{4} \left( \frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 + \frac{17}{2a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{31\sqrt{2}}{2a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= -\frac{\alpha}{Q_0} \frac{H}{24} \left( \frac{9}{r_{s0}} + 9l + 20l^2 r_{s0} + l^3 r_{s0}^2 \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial \gamma_1^2 \partial \varepsilon_2} \Big|_{\substack{\gamma_1=0 \\ \varepsilon_2=0 \\ \nu=1}} &= \frac{\sqrt{2}}{4} \left( \frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 + \frac{5}{2a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{11\sqrt{2}}{2a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= -\frac{\alpha}{Q_0} \frac{H}{24} \left( \frac{7}{r_{s0}} + 7l - 2l^2 r_{s0} + l^3 r_{s0}^2 \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 E_{0l}}{\partial \gamma_1 \partial \gamma_2 \partial \gamma_3} \Big|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \nu=1}} &= \frac{2}{a_0} \left( \frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 + \frac{2\sqrt{2}}{a_0^2} \left( \frac{dV}{dr} \right)_0 \\ &= \frac{\alpha}{Q_0} \frac{H}{6} \left( \frac{1}{r_{s0}} + l + l^2 r_{s0} \right) e^{-lr_{s0}} \end{aligned} \quad (28)$$

其中  $V(r)$  导数的下标 0 表示  $r = r_0$ 。

#### 四、计算结果与讨论

本文计算了 Cu、Ag 和 Au 在 OK 的二阶弹性常数的压力导数与三阶弹性常数，并和现有的实验数据以及其他作者的理论计算作了比较，结果列于表 3 和表 4 中。为了考察总能的各项对弹性常数的相对影响，表 2 和表 5 分别列出了各项对二阶与三阶弹性常数的贡献。表 1 和表 2 的实验数据均为外推到 OK 的值，总能的实验值取为结合能与自由原子第一电离能的和。表 3 中的实验数据均为 300 K 的值。本文带结构项求和取 258 个最近的倒易点阵矢量，亦即计算到  $x \leq 4$ 。

表 3 二阶弹性常数的压力导数

		$\frac{dC'}{dP}$	$\frac{dC}{dP}$	$\frac{dB}{dP}$	来源
Cu	计算	0.92	2.63	5.81	本文
		0.90	2.58	5.80	[3]
	实验	0.375	2.63	5.44	[15]
		0.580	2.35	5.59	[16]
Ag	计算	0.83	2.09	5.78	本文
		0.78	2.07	5.72	[3]
	实验	0.755	3.04	4.11	[15]
		0.639	2.31	6.18	[16]
Au	计算	0.38	0.55	4.89	本文
		0.44	1.40	3.54	[4]
	实验	0.380	1.52	5.21	[15]
		0.438	1.79	6.43	[16]

从表 3 和表 4 可以看到，本文对于 Au 的计算结果总的来说比文献[4]的计算结果更接近于实验值，尤其是 Au 的三阶弹性常数，与实验值符合得相当好。本文对于 Cu 和 Ag

表 4 三阶弹性常数

		$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{123}$	$C_{144}$	$C_{155}$	$C_{456}$	来源
单 位		$10^{11} \text{ dyn/cm}^2$						
Cu	计算	-186.14 -170.2	-96.72 -96.5	7.00 -1.0	1.12 3.4	-83.17 -83.2	0.97 1.2	本文 [3]
	实验	-127.1 -150 -200	-81.4 -85 -122	-5.0 -25 -50	-0.3 -13.5 -13.2	-78.0 -64.5 -70.5	-9.5 -1.6 2.5	[15]300 K [17]300 K [17]4.2 K
Ag	计算	-137.73 -126.4	-70.99 -71.2	-0.98 -5.7	0.40 1.7	-53.21 -54.0	-0.83 -1.1	本文 [3]
	实验	-84.3	-52.9	18.9	5.6	-63.7	8.3	[15]300 K
Au	计算	-183.66 -149.09	-95.58 -73.96	-18.52 10.00	-1.25 -12.24	-43.46 -60.83	-6.72 -15.61	本文 [4]
	实验	-172.9	-92.2	-23.3	-1.3	-64.8	-1.2	[15]300 K

表 5 总能各项对三阶弹性常数的贡献

		$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{123}$	$C_{144}$	$C_{155}$	$C_{456}$
单 位		$10^{11} \text{ dyn/cm}^2$					
Cu	$E_p$	-18.38	-6.08	0.06	-3.07	-3.07	0
	$E_{sw}$	32.53	4.31	4.27	11.87	-4.06	3.50
	$E_{ot}$	-186.06	-92.43	9.56	-2.56	-87.31	2.56
	$E_{bt}$	-14.23	-2.52	-6.89	-5.12	11.27	-5.09
	$E$	-186.14	-96.72	7.00	1.12	-83.17	0.97
Ag	$E_p$	-20.48	-6.91	-0.13	-3.39	-3.39	0
	$E_{sw}$	20.00	2.65	2.63	7.30	-2.50	2.15
	$E_{ot}$	-121.71	-59.84	5.94	-1.41	-57.02	1.41
	$E_{bt}$	-15.54	-6.89	-9.42	-2.10	9.70	-4.39
	$E$	-137.73	-70.99	-0.98	0.40	-53.21	-0.83
Au	$E_p$	-34.32	-11.53	-0.13	-5.70	-5.70	0
	$E_{sw}$	20.08	2.66	2.64	7.33	-2.50	2.16
	$E_{ot}$	-129.97	-64.99	6.85	-1.96	-61.08	1.96
	$E_{bt}$	-39.45	-21.72	-27.88	-0.92	25.82	-10.84
	$E$	-183.66	-95.58	-18.52	-1.25	-43.46	-6.72

的计算结果与文献[3]的结果较为接近。

本文所采用的理论模型,对 Cu、Ag 和 Au 三者都能精确地描述其总能和二阶弹性常数。而文献[3]和[4]指出,他们的模型在合理的赝势参数范围内不能全部准确地拟合 Au 的五个实验数据,例如得到的 Au 的总能与实验值有 6% 的偏差。所以尽管同样是五个待定参数,我们的模型计算 Au 要比他们的模型好得多。从得到的混合因子  $S$  来看,在弹性

常数计算中,  $d$  电子的混合效应对 Cu 的影响不大, 对 Ag, 特别是对 Au, 有很大的影响。

从表 2 和表 5 可以看到, 虽然重迭能只占总能的 3 % 左右, 可是它却对二阶弹性常数以及  $C_{111}$ 、 $C_{112}$  和  $C_{155}$  起着决定性的作用。从表 4 和表 5 可以看到, 贵金属的  $C_{111}$ 、 $C_{112}$  和  $C_{155}$  大部分与实验值符合得比较好, 而它们的主项是重迭能的贡献, 从而也就说明了我们所采用的重迭能公式是一个比较好的近似。对于  $C_{123}$ 、 $C_{144}$  和  $C_{456}$  来说, 重迭能的贡献不再起决定作用, 其他各项的贡献也起很大作用, 而  $E_v$  和  $F_{55}$  总是不太准确的, 所以贵金属的这三个三阶弹性常数大部分与实验值有较大的偏差。

### 参 考 文 献

- [1] Lin Guozhai, Li Shushan, High Temperatures-High Pressures, 15 (1983), 547.
- [2] Cousins, C. S. G., Proc. Phys. Soc., 91(1967), 235.
- [3] Thomas, Jr. J. F., Phys. Rev., B7(1973), 2385.
- [4] Barua, B. P., Sinha, S. K., J. Appl. Phys., 49(1978), 3967.
- [5] 李对山, 林光海, 物理学报, 31(1982), 33.
- [6] Singwi, K. S., et al., Phys. Rev., 176(1968), 589.
- [7] Moriarty, J. A., Phys. Rev., B6 (1972), 1239.
- [8] Lal, S., et al., J. Phys. F: Metal Phys., 5(1975), 697.
- [9] Donnay, J. D. H., Ondik, H. M., Crystal Data, Determinative Tables, 3d ed., v. 2: Inorganic Compounds, American Crystallographic Association (1973).
- [10] Touloukian, Y. S., et al., Thermal Expansion, Metallic Elements and Alloys, IFI/Plenum, New York (1977).
- [11] Несменянов, А. Н., Давление Пара Химических Элементов, Издательство АН СССР, Москва (1961).
- [12] Куриленко, О. Д., Краткий Справочник по Химии, Наукова Думка, Киев(1974).
- [13] Cain, L. S., Thomas, Jr., J. F., Phys. Rev., B4(1971), 4245.
- [14] Neighbours, J. R., Alers, G. A., Phys. Rev., 111(1958), 707.
- [15] Hiki, Y., Granato, A. V., Phys. Rev., 144 (1966), 411.
- [16] Daniels, W. B., Smith, C. S., Phys. Rev., 111(1958), 713.
- [17] Salama, K., Alers, G. A., Phys. Rev., 161(1967), 673.

## CALCULATIONS OF ELASTIC CONSTANTS OF NOBLE METALS WITH PSEUDOPOTENTIAL METHOD

Li Shushan

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

### Abstract

The third order elastic constants and the pressure derivatives of the second order elastic constants of noble metals (Cu, Ag and Au) at 0 K are calculated using the model pseudopotential and the overlap energy of noble metals proposed by us in the paper [1]. Five undetermined parameters are determined by experimental data of the total energy, three second order elastic constants and the lattice constant of the crystal at 0 K and zero pressure. The comparisons between theoretical calculations and experiments show that the present calculated results for gold are closer to the experimental data than those of the other authors.