

用赝势方法计算简单金属的弹性常数

李 树 山 林 光 海

(中国科学院力学研究所)

1981年4月25日收到

提 要

本文利用单参数 Heine-Abarenkov 模型势及 Hubbard-Sham 介电函数计算了七种简单金属 (Li, Na, K, Rb, Cs, Al 和 Pb) 的二阶与三阶弹性常数。两个可调参数用零温零压下晶体的弹性常数 C_{ii} 与晶格常数的实验值来确定。计算结果与实验值或其他作者的理论计算值符合得比较好。尤其是 Al 的三阶弹性常数, 本文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

弹性常数的计算始于 Fuchs^[1] 的工作, 他用均匀形变方法计算了碱金属的二阶弹性常数。后来, Cousins^[2] 和 Suzuki 等人^[3] 把这种方法推广到了计算三阶弹性常数。Suzuki 等人^[3] 利用单参数 Heine-Abarenkov 模型势和 Hartree 介电函数计算了碱金属的三阶弹性常数。以后, Suzuki^[4] 和 Зароченцев 等人^[5] 又利用双参数 Heine-Abarenkov 模型势计算了 Al 和 Pb 的三阶弹性常数。Srinivasan^[6] 利用三种较复杂的多参数势 (4 至 7 个参数) 计算了碱金属的二阶与三阶弹性常数。Shimada^[7] 利用自己提出的模型势 (7 个参数) 计算了碱金属与 Al 和 Pb 的二阶弹性常数及其体积导数。

本文利用我们在文献[8]中所采用的单参数 Heine-Abarenkov 模型势和 Hubbard-Sham 介电函数计算了七种简单金属的二阶与三阶弹性常数。计算结果与实验值或其他作者的理论计算值符合得比较好。

二、Brugger 弹性常数与 Fuchs 弹性常数的关系

对于体心立方 (bcc) 和面心立方 (fcc) 晶体, Brugger 弹性常数^[9] 只有三个独立的二阶常数 (C_{11} , C_{12} 和 C_{44}) 与六个独立的三阶常数 (C_{111} , C_{112} , C_{123} , C_{144} , C_{155} 和 C_{456})。将每单位未形变体积的晶体能量 E 按 Lagrange 应变参数 η_{ij} 展开成 Taylor 级数, 取到三阶项, 得到

$$E = E(0) + \frac{1}{2} [C_{11}(\eta_{11}^2 + \eta_{22}^2 + \eta_{33}^2) + 2C_{12}(\eta_{11}\eta_{22} + \eta_{11}\eta_{33} + \eta_{22}\eta_{33}) + 4C_{44}(\eta_{23}^2 + \eta_{13}^2 + \eta_{12}^2)] + \frac{1}{6} [C_{111}(\eta_{11}^3 + \eta_{22}^3 + \eta_{33}^3)$$

$$\begin{aligned}
& + 3C_{112}(\eta_{11}^2\eta_{22} + \eta_{11}^2\eta_{33} + \eta_{22}^2\eta_{11} + \eta_{22}^2\eta_{33} + \eta_{33}^2\eta_{11} + \eta_{33}^2\eta_{22}) \\
& + 6C_{123}\eta_{11}\eta_{22}\eta_{33} + 12C_{144}(\eta_{11}\eta_{23}^2 + \eta_{22}\eta_{13}^2 + \eta_{33}\eta_{12}^2) \\
& + 12C_{155}(\eta_{11}\eta_{13}^2 + \eta_{11}\eta_{12}^2 + \eta_{22}\eta_{23}^2 + \eta_{22}\eta_{12}^2 + \eta_{33}\eta_{23}^2 + \eta_{33}\eta_{13}^2) \\
& + 48C_{456}\eta_{23}\eta_{13}\eta_{12}], \tag{1}
\end{aligned}$$

其中 $E(0)$ 是未形变晶体的能量.

Fuchs^[1] 使用了三种形变参数 (ν , γ_i 和 ε_i , $i = 1, 2, 3$) 来描述晶体的形变. 其中 ν 描述均匀体积形变, $\nu = Q/Q_0$, Q_0 与 Q 为形变前后的原子体积; γ_i 和 ε_i 描述晶体体积不变的剪切形变. 设晶体形变前后的位置矢量为 \mathbf{r}_0 和 \mathbf{r} , 形变张量为 (α_{ij}) , 则有

$$\mathbf{r} = (\alpha_{ij})\mathbf{r}_0. \tag{2}$$

Lagrange 应变张量与形变张量的关系为^[2]

$$(\eta_{ij}) = \frac{1}{2} (\alpha_{ij}^*)(\alpha_{ij}) - \frac{1}{2} (\delta_{ij}), \tag{3}$$

其中 * 号表示转置矩阵. 为了描述二阶与三阶 Fuchs 弹性常数, 需要六种形变, 其形变张量分别为:

1. ν 形变

$$(\alpha_{ij})_\nu = \nu^{1/3}(\delta_{ij}), \tag{4}$$

2. $\gamma_1\nu$ 形变

$$(\alpha_{ij})_{\gamma_1\nu} = \nu^{1/3} \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{5}$$

3. $\varepsilon_1\nu$ 形变

$$(\alpha_{ij})_{\varepsilon_1\nu} = \nu^{1/3} \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \varepsilon_1)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{6}$$

4. $\varepsilon_1\varepsilon_2\nu$ 形变

$$(\alpha_{ij})_{\varepsilon_1\varepsilon_2\nu} = \nu^{1/3} \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_1)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \varepsilon_2)^{-1} \end{bmatrix}, \tag{7}$$

5. $\gamma_1\varepsilon_2\nu$ 形变

$$(\alpha_{ij})_{\gamma_1\varepsilon_2\nu} = \nu^{1/3} \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1(1 + \varepsilon_2) & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \varepsilon_2)^{-1} \end{bmatrix}, \tag{8}$$

6. $\gamma_1\gamma_2\gamma_3\nu$ 形变

$$(\alpha_{ij})_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\nu} = \nu^{1/3} \begin{bmatrix} 1 + \gamma_1\gamma_2\gamma_3 & \gamma_1 & \gamma_1\gamma_2 \\ \gamma_2\gamma_3 & 1 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{9}$$

利用(3)式可得到上述六种形变的 Lagrange 应变张量, 再利用(1)式对 Fuchs 形变参数求导, 即可得到二阶与三阶 Fuchs 弹性常数. 结果如下:

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=1} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) = B, \tag{10}$$

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma_1^2} \right|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \nu=1}} = C_{44} = C, \quad (11)$$

$$\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \right|_{\substack{\varepsilon_i=0 \\ \nu=1}} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) = C', \quad (12)$$

其中 B, C 和 C' 是 Fuchs 定义的二阶弹性常数.

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \nu^3} \right|_{\nu=1} = \frac{1}{9} (C_{111} + 2C_{123} + 6C_{112}) - \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}), \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \gamma_1^2 \partial \nu} \right|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \nu=1}} = \frac{1}{3} (C_{144} + 2C_{155}) + \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) + \frac{4}{3} C_{44}, \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \nu} \right|_{\substack{\varepsilon_i=0 \\ \nu=1}} = \frac{2}{3} (C_{111} - C_{123}) + \frac{8}{3} (C_{11} - C_{12}) + \frac{4}{3} (C_{11} + 2C_{12}), \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{\varepsilon_i=0 \\ \varepsilon_j=0 \\ \nu=1}} = C_{111} + 2C_{123} - 3C_{112} + 7(C_{11} - C_{12}), \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \gamma_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \varepsilon_j=0 \\ \nu=1}} = C_{155} - C_{144} + 4C_{44}, \quad (17)^*$$

$$\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \gamma_1 \partial \gamma_2 \partial \gamma_3} \right|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \nu=1}} = C_{456} + 2C_{44}. \quad (18)^*$$

如果算出了 Fuchs 弹性常数, 利用上述公式就可以解出 Brugger 弹性常数. (*文献[3]所给出的该公式有错误.)

二阶 Fuchs 弹性常数的体积关系为

$$B(\nu) = \nu \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2}, \quad (19)$$

$$C(\nu) = \nu^{-1} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma_1^2} \right|_{\gamma_i=0}, \quad (20)$$

$$C'(\nu) = \frac{1}{4} \nu^{-1} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \right|_{\varepsilon_i=0}, \quad (21)$$

当 $\nu = 1$ 时, 就得到(10)–(12)式. 利用(19)–(21)式, 可直接求得 B, C 和 C' 的压力导数. 结果为

$$\left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_{\nu=1} = \left(\frac{\partial B}{\partial \nu} / \frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_{\nu=1} = -\frac{1}{B} \left(\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \nu^3} \right|_{\nu=1} + B \right), \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial P} \right|_{\nu=1} = \left(\frac{\partial C}{\partial \nu} / \frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_{\nu=1} = -\frac{1}{B} \left(\left. \frac{\partial^3 E}{\partial \gamma_1^2 \partial \nu} \right|_{\substack{\gamma_i=0 \\ \nu=1}} - C \right), \quad (23)$$

$$\left. \frac{\partial C'}{\partial P} \right|_{\nu=1} = \left(\frac{\partial C'}{\partial \nu} / \frac{\partial P}{\partial \nu} \right)_{\nu=1} = -\frac{1}{B} \left(\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \nu} \right|_{\substack{\varepsilon_i=0 \\ \nu=1}} - C' \right), \quad (24)$$

其中

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \nu} \right|_{\nu=1} = -\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=1} = -B. \quad (25)$$

三、晶体总能的赝势理论

用赝势方法^[8], 单位未形变体积的晶体能量 E 可写成(采用原子单位 $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$)

$$E = E_{cg} + E_0 + E_{cw} + E_{bs}, \quad (26)$$

$$E_{cg} = \frac{z}{\Omega_0} \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - 0.115 + 0.031 \ln r_s \right), \quad (27)$$

$$E_0 = \frac{z}{\Omega_0} \frac{3Hr_c^2}{r_s^3}, \quad (28)$$

$$E_{cw} = -\frac{z}{\Omega_0} \frac{Mz^{2/3}}{r_s}, \quad (29)$$

$$E_{bs} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{q}}' F(\mathbf{q}, k_f), \quad (30)$$

其中 z 是原子价, r_s 由形变后的原子体积给出, $\Omega = z4\pi r_s^3/3$, E_{cg} 是自由电子气的能量, E_0 是电子-离子相互作用能的平均值, H 是修正系数. 这两项仅与体积形变有关, 与剪切形变无关. E_{cw} 是 Ewald 能, M 是 Ewald 常数. E_{bs} 是带结构能, 求和对所有非零的倒易点阵矢量 \mathbf{q} 进行. k_f 是费密波数,

$$k_f = \left(\frac{3\pi^2 z}{\Omega} \right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (31)$$

F 是能量-波数特性,

$$F(\mathbf{q}, k_f) = \frac{|S(\mathbf{q})|^2 |w(\mathbf{q})|^2 \chi}{\varepsilon(\mathbf{q})} e^{-0.03(q/2k_f)^4}. \quad (32)$$

其中指数项是为改善求和的收敛性而外加的衰减因子. $S(\mathbf{q})$ 是结构因子, 对于 bcc 和 fcc 晶体, $|S(\mathbf{q})| = 1$. χ 叫做扰动特性,

$$\chi = -\frac{3z}{4k_f} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| \right), \quad (33)$$

其中 $x = q/2k_f$. ε 是介电函数,

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{16\pi}{\Omega q^2} \chi(1-f). \quad (34)$$

其中 $(1-f)$ 代表自由电子气的交换关联修正, 本文采用 Hubbard-Sham 近似^[10],

$$f = \frac{q^2}{2(q^2 + k_f^2 + 2k_f/\pi)}. \quad (35)$$

如果 $f = 0$, 则 ε 就是通常的 Hartree 介电函数.

$w(q)$ 是离子实和电子相互作用的赝势 $w(r)$ 的 Fourier 分量. 本文采用单参数 Heine-Abarenkov 模型势^[11],

$$w(r) = \begin{cases} 0 & r < r_c; \\ -\frac{2z}{r} & r > r_c, \end{cases} \quad (36)$$

$$w(q) = -\frac{8\pi z}{\Omega q^2} \cos(qr_c). \quad (37)$$

赝势参数 r_c 和 E_0 的修正系数 H 利用零温零压下晶体的弹性常数 C_{44} 和晶格常数的实验值确定,

$$\begin{aligned} C_{44}(\Omega_0) &= (C_{44})_{\text{实验}}, \\ P(\Omega_0) &= 0. \end{aligned} \quad (38)$$

七种简单金属的晶格常数和势参数列于表 1 中, C_{44} 实验值列于表 3 中.

表 1 原始数据和势参数

	结 构	z	a_0 (Å)	参考文献	r_{s0}	r_c	H
Li	bcc	1	3.480	[12]	3.238	1.304	1.104
Na	bcc	1	4.225		3.931	1.704	1.190
K	bcc	1	5.225		4.862	2.197	1.301
Rb	bcc	1	5.585		5.197	2.344	1.356
Cs	bcc	1	6.045		5.625	2.507	1.437
Al	fcc	3	4.032	[5]	2.065	1.081	1.192
Pb	fcc	4	4.914		2.286	1.451	1.418

四、体积相关能的导数

令 E_v 表示晶体总能中仅仅与体积直接相关的部分, 则由上节可知, $E_v = E_{cg} + E_c$. 由于 E_v 对剪切形变参数 r_i 和 ε_i 的导数均为零, 所以它只对下面两个 Fuchs 弹性常数有贡献.

$$\left. \frac{\partial^2 E_v}{\partial v^2} \right|_{v=1} = \left(\frac{1}{9} r_s^2 \frac{\partial^2 E_v}{\partial r_s^2} - \frac{2}{9} r_s \frac{\partial E_v}{\partial r_s} \right)_{r_s=r_{s0}} = \frac{z}{9Q_0} \left(\frac{22.1}{r_{s0}^2} - \frac{3.664}{r_{s0}} - 0.093 + \frac{54Hr_c^2}{r_{s0}^3} \right), \quad (39)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_v}{\partial v^3} \right|_{v=1} = \left(\frac{1}{27} r_s^3 \frac{\partial^3 E_v}{\partial r_s^3} - \frac{2}{9} r_s^2 \frac{\partial^2 E_v}{\partial r_s^2} + \frac{10}{27} r_s \frac{\partial E_v}{\partial r_s} \right)_{r_s=r_{s0}} = \frac{z}{27Q_0} \left(-\frac{176.8}{r_{s0}^2} + \frac{25.648}{r_{s0}} + 0.558 - \frac{486Hr_c^2}{r_{s0}^3} \right). \quad (40)$$

五、Ewald 能的导数

E_{ew} 定义为在均匀价电子气中按周期排列的正离子的静电势能, 它可以写为 E_1 和 E_2 两项之和^[4]. E_1 是单位体积中一个离子与所有其它离子平均相互作用能的一半, E_2 是单位体积中一个离子与所有电子平均相互作用能的一半. E_1 和 E_2 由下式给出:

$$E_1 = \frac{1}{2Q_0} \sum_l' \frac{z^2 e^2}{(r_l^2)^{1/2}}, \quad (41)$$

$$E_2 = -\frac{n}{2Q_0} \iiint \frac{z e^2 d\mathbf{r}}{(r^2)^{1/2}}. \quad (42)$$

其中求和遍及原点以外的全部晶格点, 积分遍及全部晶体体积. n 是价电子密度,

$$n = \frac{z}{Q_0} = \frac{2\alpha z}{a_0^3}, \quad (43)$$

其中 a_0 是晶格常数, α 是结构常数, 对于 bcc 结构, $\alpha = 1$, 对于 fcc 结构, $\alpha = 2$. 于是,

采用原子单位 ($e^2 = 2$) 得到

$$E_{ew} = \frac{z^2}{\Omega_0} \left(\sum_l' \frac{1}{(r_l^2)^{1/2}} - \frac{2\alpha}{a_0^3} \iiint \frac{d\mathbf{r}}{(r^2)^{1/2}} \right). \quad (44)$$

在均匀形变中, 形变后的 r^2 与 Lagrange 应变参数 η_{ij} 和形变前矢量 \mathbf{r}_0 的分量 x_i 的关系式为

$$\mathbf{r}^2 = \mathbf{r}_0^2 + 2 \sum_{ij} \eta_{ij} x_i x_j. \quad (45)$$

利用(45)式将(44)式对 Fuchs 形变参数直接求导, 可以得到 Ewald 能对 Fuchs 弹性常数的贡献.

为计算方便起见, 做如下变量代换,

$$x_{li} = \frac{a_0}{2} l_i, \quad x_i = \frac{a_0}{2} u_i,$$

其中 $i = 1, 2, 3$, l_1, l_2 和 l_3 是确定晶格点的整数, 于是有

$$\begin{aligned} r_l^2 &= \left(\frac{a_0}{2}\right)^2 \left(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + 2 \sum_{ij} \eta_{ij} l_i l_j \right), \\ r^2 &= \left(\frac{a_0}{2}\right)^2 \left(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + 2 \sum_{ij} \eta_{ij} u_i u_j \right), \\ d\mathbf{r} &= \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 du_1 du_2 du_3. \end{aligned} \quad (46)$$

我们将文献[3]的定义扩展到适合于 bcc 和 fcc 结构, 定义如下晶格和,

$$S_n^{(l,m)} = \sum_l' \frac{l_1^{2m}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{n/2}} - \frac{\alpha}{4} \iiint \frac{u_1^{2m} du_1 du_2 du_3}{(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{n/2}}, \quad (47)$$

$$S_n^{(l_1, m)} = \sum_l' \frac{l_1^{2l_1} l_2^{2m}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{n/2}} - \frac{\alpha}{4} \iiint \frac{u_1^{2l_1} u_2^{2m} du_1 du_2 du_3}{(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{n/2}}, \quad (48)$$

$$S_n^{(l_1^k, l_2^l, m)} = \sum_l' \frac{l_1^{2k} l_2^{2l} l_3^{2m}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{n/2}} - \frac{\alpha}{4} \iiint \frac{u_1^{2k} u_2^{2l} u_3^{2m} du_1 du_2 du_3}{(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{n/2}}. \quad (49)$$

利用这些晶格和, 可以得到 Ewald 能及其对 Fuchs 弹性常数的贡献. 结果如下:

$$E_{ew} = \frac{2z^2}{a\Omega_0} S_1^{(0)} = -\frac{z}{\Omega_0} \frac{M z^{2/3}}{r_s}, \quad (50)$$

其中 $a = a_0 \nu^{1/3}$, Ewald 常数为

$$M = -\left(\frac{3}{a\pi}\right)^{1/3} S_1^{(0)}, \quad (51)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{ew}}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=1} = -\frac{4}{9} \frac{z}{\Omega_0} \frac{M z^{2/3}}{r_{s0}}, \quad (52)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial \nu^3} \right|_{\nu=1} = \frac{28}{27} \frac{z}{\Omega_0} \frac{M z^{2/3}}{r_{s0}}, \quad (53)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{ew}}{\partial \gamma_1^2} \right|_{\gamma_1=0} = \frac{2z^2}{a_0 \Omega_0} \left(3S_5^{(1,1)} - \frac{1}{3} S_1^{(0)} \right) = \frac{z}{\Omega_0} \frac{M_1 z^{2/3}}{r_{s0}}, \quad (54)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial \gamma_1^2 \partial \nu} \right|_{\gamma_1=0} = -\frac{z}{\Omega_0} \frac{M_1 z^{2/3}}{3r_{s0}}, \quad (55)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{ew}}{\partial s_1^2} \right|_{s_1=0} = \frac{2z^2}{a_0 \Omega_0} \left[6(S_5^{(2)} - S_5^{(1,1)}) - \frac{4}{3} S_1^{(0)} \right] = \frac{z}{\Omega_0} \frac{M_2 z^{2/3}}{r_{s0}}, \quad (56)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \nu} \right|_{\substack{\varepsilon_1=0 \\ \nu=1}} = -\frac{z}{\Omega_0} \frac{M_2 z^{2/3}}{3r_{s0}}, \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{\varepsilon_1=0 \\ \varepsilon_2=0 \\ \nu=1}} &= \frac{2z^2}{a_0 \Omega_0} [15(3S_7^{(2,1)} - S_7^{(3)} - 2S_7^{(1,1,1)}) + 21(S_5^{(2)} - S_5^{(1,1)}) - 2S_1^{(0)}] \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{M_3 z^{2/3}}{r_{s0}}, \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial r_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{r_1=0 \\ \varepsilon_2=0 \\ \nu=1}} &= \frac{2z^2}{a_0 \Omega_0} \left[15(S_7^{(1,1,1)} - S_7^{(2,1)}) + 12S_5^{(1,1)} - \frac{2}{3} S_1^{(0)} \right] \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{M_4 z^{2/3}}{r_{s0}}, \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^3 E_{ew}}{\partial r_1 \partial r_2 \partial r_3} \right|_{\nu=1} &= \frac{2z^2}{a_0 \Omega_0} \left(-15S_7^{(1,1,1)} + 6S_5^{(1,1)} - \frac{1}{3} S_1^{(0)} \right) \\ &= \frac{z}{\Omega_0} \frac{M_5 z^{2/3}}{r_{s0}}. \end{aligned} \quad (60)$$

上述公式中共出现了六个晶格和,但是利用晶格和的三个恒等式

$$S_5^{(2)} + 2S_5^{(1,1)} = \frac{1}{3} S_1^{(0)}, \quad (61)$$

$$S_7^{(1,1,1)} + 2S_7^{(2,1)} = S_5^{(1,1)}, \quad (62)$$

$$S_7^{(3)} + 2S_7^{(2,1)} = S_5^{(2)}, \quad (63)$$

我们只需计算其中三个就够了。计算中,对于 bcc 结构,要求 l_1, l_2 和 l_3 全是偶数或者是奇数,而对于 fcc 结构,则要求 $l_1 + l_2 + l_3 =$ 偶数。文献 [3] 已经计算了 bcc 结构的晶格和,用类似方法可得到 fcc 结构的晶格和,结果列于表 2 中。

表 2 晶格和

	$S_1^{(0)}$	$S_5^{(2)}$	$S_5^{(1,1)}$	$S_7^{(3)}$	$S_7^{(2,1)}$	$S_7^{(1,1,1)}$
bcc	-1.81963	-0.44965	-0.078447	-0.3078	-0.07090	0.06336
fcc	-2.29243	-0.57384	-0.096652	-0.5678	-0.001528	-0.09360
	M	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
bcc	1.792	0.3655	0.1959	-4.560	2.251	-0.8021
fcc	1.792	0.3706	0.1653	4.598	-0.7914	1.241

六、带结构能的导数

设晶体形变前后的倒易点阵矢量为 \mathbf{q}_0 和 \mathbf{q} , 倒易点阵的形变张量为 (β_{ij}) , 则有

$$\mathbf{q} = (\beta_{ij})\mathbf{q}_0, \quad (64)$$

(β_{ij}) 是 (α_{ij}) 的转置逆矩阵^[2],

$$(\beta_{ij}) = (\alpha_{ij}^*)^{-1}. \quad (65)$$

q_0 可以写为

$$q_0 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{bmatrix}, \quad (66)$$

所以

$$q = \frac{2\pi}{a_0} (\beta_{ij}) \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{bmatrix}. \quad (67)$$

利用 $\Omega = a^3/2\alpha$, k_f 也可以用晶格常数表示,

$$k_f = \left(\frac{6\alpha z}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\pi}{a}. \quad (68)$$

令 $x = q/2k_f$, 考虑到 $a = a_0\nu^{1/3}$, 所以

$$x = \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{3}} (\beta_{ij}) \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{bmatrix}. \quad (69)$$

因为六种形变的 (α_{ij}) 中都有一个 $\nu^{1/3}$ 因子, 所以由(65)式可知, 它们的 (β_{ij}) 中都有一个 $\nu^{-1/3}$ 因子, 而这刚好与(69)式中的 $\nu^{1/3}$ 相消, 也就是说 x 与 ν 无关,

$$\frac{\partial x}{\partial \nu} = 0. \quad (70)$$

于是, E_{bs} 可以写成

$$E_{bs} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_x' F(x, r_s). \quad (71)$$

其中 r_s 只与 ν 有关, x 只与 r_i 和 ε_i 有关, 当 r_i 和 ε_i 等于零时,

$$x = \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{1}{3}} (m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (72)$$

利用(71)式可以得到带结构能对 Fuchs 弹性常数的贡献^[3]. 结果如下:

$$\left. \frac{\partial^2 E_{bs}}{\partial \nu^2} \right|_{\nu=1} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_x' A_0(x) \left(\frac{1}{9} r_s^2 \frac{\partial^2 F}{\partial r_s^2} - \frac{2}{9} r_s \frac{\partial F}{\partial r_s} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (73)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{bs}}{\partial \nu^3} \right|_{\nu=1} = \frac{1}{\Omega_0} \sum_x' A_0(x) \left(\frac{1}{27} r_s^3 \frac{\partial^3 F}{\partial r_s^3} - \frac{2}{9} r_s^2 \frac{\partial^2 F}{\partial r_s^2} + \frac{10}{27} r_s \frac{\partial F}{\partial r_s} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (74)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{bs}}{\partial r_1^2} \right|_{r_1=0} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{4}{3}} \sum_x' \left(\frac{A_1(x)}{x^2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{A_2(x)}{x^3} \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (75)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{bs}}{\partial r_1^2 \partial \nu} \right|_{r_1=0} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{4}{3}} \sum_x' \frac{r_s}{3} \left(\frac{A_1(x)}{x^2} \frac{\partial^3 F}{\partial x^2 \partial r_s} + \frac{A_2(x)}{x^3} \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial r_s} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (76)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E_{bs}}{\partial \varepsilon_1^2} \right|_{\varepsilon_1=0} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{4}{3}} \sum_x' \left(\frac{A_3(x)}{x^2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{A_4(x)}{x^3} \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (77)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{bs}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \nu} \right|_{\varepsilon_1=0} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^{\frac{4}{3}} \sum_x' \frac{r_s}{3} \left(\frac{A_3(x)}{x^2} \frac{\partial^3 F}{\partial x^2 \partial r_s} + \frac{A_4(x)}{x^3} \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial r_s} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (78)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{bs}}{\partial \varepsilon_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{\varepsilon_1=0 \\ \varepsilon_2=0}} = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z}\right)^2 \sum_x' \left(\frac{A_5(x)}{x^3} \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} + \frac{A_6(x)}{x^4} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{A_7(x)}{x^5} \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{r_s=r_{s0}}, \quad (79)$$

$$\left. \frac{\partial^3 E_{br}}{\partial r_1^2 \partial \varepsilon_2} \right|_{\substack{r_i=0 \\ \varepsilon_i=0 \\ \nu=1}} = -\frac{1}{Q_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z} \right)^2 \sum_x' \left(\frac{A_8(x)}{x^3} \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} + \frac{A_9(x)}{x^4} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{A_0(x)}{x^5} \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{\substack{r_i=0 \\ \varepsilon_i=0 \\ r_s=r_{s0}}} , \quad (80)$$

$$\left. \frac{\partial^3 F_{br}}{\partial r_1 \partial r_2 \partial r_3} \right|_{\substack{r_i=0 \\ \nu=1}} = -\frac{1}{Q_0} \left(\frac{\pi}{6\alpha z} \right)^2 \sum_x' \left(\frac{A_{10}(x)}{x^3} \frac{\partial^3 F}{\partial x^3} + \frac{A_{11}(x)}{x^4} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{A_{11}(x)}{x^5} \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{\substack{r_i=0 \\ r_s=r_{s0}}} . \quad (81)$$

这里

$$A_0(x) = \Sigma 1, \quad (82)$$

$$A_1(x) = \Sigma m_1^2 m_2^2, \quad (83)$$

$$A_2(x) = \Sigma m_1^2 (m_1^2 + m_2^2), \quad (84)$$

$$A_3(x) = \Sigma (m_2^2 - m_1^2)^2, \quad (85)$$

$$A_4(x) = \Sigma 2m_1^2 (m_1^2 + 5m_2^2), \quad (86)$$

$$A_5(x) = \Sigma (m_2^2 - m_1^2)^2 (m_2^2 - m_1^2), \quad (87)$$

$$A_6(x) = \Sigma m_1^2 (2m_1^4 + 9m_2^4 - 11m_1^2 m_2^2), \quad (88)$$

$$A_7(x) = \Sigma 3m_1^2 m_2^2 (m_2^2 + 5m_1^2), \quad (89)$$

$$A_8(x) = \Sigma m_1^2 m_2^2 (m_2^2 - m_1^2), \quad (90)$$

$$A_9(x) = \frac{1}{3} A_7(x), \quad (91)$$

$$A_{10}(x) = \Sigma m_1^2 m_2^2 m_3^2, \quad (92)$$

$$A_{11}(x) = 2A_8(x). \quad (93)$$

以上求和均为在倒易点阵中对绝对值相等的所有矢量 \mathbf{x} 进行, 所以结果是 x 的函数. 例如, $A_0(x)$ 即是 x 值相等的矢量 \mathbf{x} 的数目.

由于带结构项中增加衰减因子改善了收敛性, 所以本文的求和只计算到 $x \leq 3$. 另外为了计算简单起见, 在 F 对 x 和 r , 求导数时, 认为衰减因子和分母的 ε 是不变的.

七、计算结果与讨论

本文计算了 Li, Na, K, Rb, Cs, Al 和 Pb 的二阶弹性常数及其压力导数和三阶弹性常数, 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. 表中的实验数据, 二阶弹性常数均为外推到 0K 的值, 其压力导数, 碱金属是常温下的值, Al 和 Pb 是外推到 0K 的值; Al 的三阶弹性常数是常温下的值.

本文只用了二阶弹性常数 C_{44} 和晶格常数的实验值来定可调参数, 计算了其余八个独立的二阶与三阶弹性常数. 计算结果表明, 二阶弹性常数 B 与 C' , 除 Pb 的 C' 比实验值大三倍外, 其他与实验值的偏差均在 30% 以内. 二阶弹性常数的压力导数, 除 Li 的 dC'/dP 与 dC/dP 和 Pb 的 dC'/dP 外, 其他与实验值的偏差均在 45% 以内. 三阶弹性常数只有 Al 的实验数据. 本文计算的 C_{111} , C_{112} 和 C_{155} 与实验值符合得比较好; C_{144} 和 C_{456} 与

表 3 二阶弹性常数及其压力导数

		B	C'	C	参考 文献	$\frac{dB}{dP}$	$\frac{dC'}{dP}$	$\frac{dC}{dP}$	参考 文献
		10^{11}dyn/cm^2							
Li	计算	1.302	0.1446	1.158		3.475	0.298	1.726	本文
		1.335	0.117	1.166		3.528	0.256	1.678	[7]
		1.787	0.115	1.15		3.305	0.198	1.213	[6]
		1.336	0.119	1.164		3.497	0.247	1.646	[3]
	实验	1.295	0.1188	1.158	[13]	3.51	0.085	1.08	[13]
Na	计算	0.674	0.0868	0.61		3.627	0.292	1.647	本文
		0.737	0.0761	0.630		3.677	0.251	1.484	[7]
		0.76	0.025	0.54		3.70	0.11	1.51	[6]
		0.715	0.070	0.624		3.629	0.226	1.567	[3]
	实验	0.76	0.072	0.61	[14]	3.80	0.238	1.69	[15]
K	计算	0.320	0.0434	0.286		3.756	0.281	1.569	本文
		0.363	0.0376	0.286		3.716	0.238	1.275	[7]
		0.39	0.015	0.26		3.72	0.065	1.52	[6]
		0.349	0.0345	0.298		3.819	0.253	1.539	[3]
	实验	0.366	0.0377	0.286	[16]	3.97	0.251	1.62	[17]
Rb	计算	0.248	0.0336	0.221		3.779	0.284	1.585	本文
		0.281	0.0279	0.213		3.673	0.230	1.221	[7]
		0.299	0.028	0.227		3.498	0.159	1.34	[6]
		0.270	0.026	0.230		3.832	0.253	1.565	[3]
	实验	0.306	0.0274	0.221	[18]	3.65	0.229	1.48	[6]
Cs	计算	0.181	0.0241	0.160		3.794	0.296	1.640	本文
		0.216	0.0218	0.160		3.694	0.227	1.148	[7]
		0.232	0.018	0.162		3.428	0.249	1.159	[6]
实验	0.231	0.022	0.160	[19]	2.84			[20]	
Al	计算	5.973	2.677	3.162		4.408	1.438	3.224	本文
		7.944	1.306	3.161		3.890	0.640	1.587	[7]
		5.816	2.212	3.513		4.89	1.51	3.42	[5]
		7.693	1.145	4.47		3.37	0.74	1.60	[4]
	实验	7.938	2.619	3.162	[21]	4.57	1.63	2.22	[22]
Pb	计算	6.404	2.081	1.942		5.257	1.017	2.616	本文
		4.887	0.647	1.945		4.809	0.796	2.210	[7]
		4.479	0.906	1.992		4.80	1.01	2.58	[5]
		6.573	1.055	4.09		3.89	0.514	1.86	[4]
	实验	4.879	0.506	1.942	[23]	5.29	0.239	1.80	[24]

表4 三阶弹性常数 (10^{11} dyn/cm²)

		C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{155}	C_{456}	参考文献
Li	计算	-15.55	-2.87	-3.97	-4.98	-3.41	-4.91	本文
		-18.00	-4.22	-4.92	-5.50	-3.76	-5.00	[6]
		-14.89	-2.97	-4.66	-5.15	-3.31	-4.84	[3]
Na	计算	-8.31	-1.54	-2.22	-2.55	-1.71	-2.53	本文
		-7.59	-2.09	-2.49	-2.56	-1.83	-2.46	[6]
		-8.06	-1.66	-2.66	-2.78	-1.68	-2.34	[3]
K	计算	-3.987	-0.773	-1.095	-1.176	-0.788	-1.169	本文
		-3.85	-1.11	-1.27	-1.32	-0.94	-1.20	[6]
		-4.041	-0.878	-1.347	-1.343	-0.807	-1.034	[3]
Rb	计算	-3.097	-0.609	-0.848	-0.910	-0.618	-0.903	本文
		-3.32	-0.71	-0.99	-1.04	-0.64	-0.89	[6]
		-3.123	-0.688	-1.038	-1.059	-0.635	-0.794	[3]
Cs	计算	-2.253	-0.450	-0.608	-0.663	-0.464	-0.655	本文
		-2.49	-0.54	-0.71	-0.76	-0.46	-0.63	[6]
Al	计算	-99.2	-28.0	15.0	-15.1	-31.9	-4.6	本文
		-81.9	-32.4	10.1	3.5	-42.2	-0.1	[5]
		-68.6	-32.2	14.2	4.9	-34.7	9.2	[4]
	实验	-107.6	-31.5	3.6	-2.3	-34.0	-3.0	[25]
		-122.4	-37.3	2.5	-6.4	-36.8	-2.7	[26]
Pb	计算	-88.0	-39.3	10.3	-4.9	-33.3	0.23	本文
		-52.2	-24.8	3.6	1.4	-25.8	1.1	[5]
		-54.7	-31.6	7.2	4.1	-32.3	6.1	[4]

实验值的正负号和数量级是一致的,而文献[4]和[5]的结果则不一致; C_{123} 比实验值大三倍,但也与文献[4]和[5]的结果接近。总之,本文计算的Al的三阶弹性常数比文献[4]和[5]的计算结果更接近于实验值。其他金属的三阶弹性常数计算结果,除Pb的 C_{144} 和 C_{456} 外,与其他作者的计算结果是接近的。

本文对 Suzuki 等人^[3]的简单理论模型提出了改进,使之不仅对碱金属,而且对Al和Pb都得到了比较好的计算结果。其他作者的理论模型比较复杂,有的还用了许多可调参数,但是从计算结果看,并没有太大的改进,有的结果(如Al的三阶弹性常数)还不如我们的结果好。总之,本文所提出的计算简单金属弹性常数的方法是一种简便可行的方法。

参 考 文 献

- [1] K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc. A*, **153**(1936), 622.
 [2] C. S. G. Cousins, *Proc. Phys. Soc.*, **91**(1967), 235.

- [3] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev.*, 175(1968), 766.
 [4] T. Suzuki, *Phys. Rev. B*, 3(1971), 4007.
 [5] E. B. Зароченцев и др., *Физика низких температур*, 4(1978), 382.
 [6] R. Srinivasan, K. S. Girirajan, *J. Phys. Chem. Solids*, 34(1973), 611.
 [7] K. Shimada, *Physica Status Solidi (B)*, 61(1974), 325.
 [8] 李树山、林光海, *物理学报*, 29(1980), 1048.
 [9] K. Brugger, *Phys. Rev.*, 133(1964), A1611.
 [10] L. J. Sham, *Proc. Roy. Soc. A*, 283(1965), 33.
 [11] N. W. Ashcroft, *Phys. Letters*, 23(1966), 48.
 [12] J. Donohue, *The Structures of Elements*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1974).
 [13] R. A. Felice, J. Trivisonno, *Phys. Rev. B*, 16(1977), 5173.
 [14] M. E. Diederich, J. Trivisonno, *J. Phys. Chem. Solids*, 27(1966), 637.
 [15] R. H. Martinson, *Phys. Rev.*, 178(1969), 902.
 [16] W. R. Marquardt, J. Trivisonno, *J. Phys. Chem. Solids*, 26(1965), 273.
 [17] P. A. Smith, C. S. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, 26(1965), 279.
 [18] E. J. Gutman, J. Trivisonno, *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967), 805.
 [19] F. J. Kollarits, J. Trivisonno, *J. Phys. Chem. Solids*, 29(1968), 2133.
 [20] M. S. Anderson *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 30(1969), 1587.
 [21] G. N. Kamm, G. A. Alers, *J. Appl. Phys.*, 35(1964), 327.
 [22] P. S. Ho, A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.*, 40(1969), 3151.
 [23] D. L. Waldorf, G. A. Alers, *J. Appl. Phys.*, 33(1962), 3266.
 [24] R. A. Miller, D. E. Schuele, *J. Phys. Chem. Solids*, 33(1969), 589.
 [25] J. F. Thomas, *Phys. Rev.*, 175(1968), 955.
 [26] V. P. N. Sarma, P. J. Reddy, *Physica Status Solidi (A)*, 13(1972), 563.

CALCULATION OF ELASTIC CONSTANTS OF SIMPLE METALS BY PSEUDOPOTENTIAL METHOD

LI SHU-SHAN LIN GUANG-HAI
(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The second and third order elastic constants of seven simple metals (Li, Na, K, Rb, Cs, Al and Pb) are calculated using the one-parameter Heine-Abarenkov model potential with the Hubbard-Sham dielectric function. The two adjustable parameters are determined from the experimental data of the elastic constant C_{44} and the lattice constant of the crystal at 0 K and zero pressure. The calculated results are in comparatively good agreement with the experiments or the theoretical calculations of other authors. Especially for Al, the present results of the third order elastic constants are closer to the experimental data than those found in the literatures.