

用赝势方法计算某些简单金属的状态方程

李 树 山 林 光 海

(中国科学院力学研究所)

1979年10月5日收到

提 要

本文提出了一种确定简化的 Heine-Abarenkov 模型赝势参数的新方法,使用零温、零压下晶体的体积模量和晶格常数的实验值来确定赝势参数 r_c 以及电子-离子平均相互作用能的修正系数 H 。用这种模型势和二阶微扰理论计算了十一种简单金属的状态方程。在 293 K 计算出的压力-体积关系与实验数据进行了比较。除了 Zn 在不同实验数据之间本身就偏离较大外,理论与实验的符合都比较好。

一、引 言

自从 Bridgman 最早在实验上测定多种金属在高压下的压力-体积关系后,已经有很多方法来测定高压下固体的压力-体积关系,例如压砧法、冲击波法、X 射线衍射法以及超声法等。这些方法得到的实验数据都不太一致^[1]。所以,从理论上计算高压下固体的状态方程除了有理论本身的意义外,也可以用来检验不同方法得到的实验数据的可靠性。

已经有一些文献 [1—6] 采用赝势理论计算了高压下简单金属的压力-体积关系和零温体积模量。Singh, Young^[2] 和 Singh^[3] 利用简化的 Heine-Abarenkov 势计算了许多种金属的零温体积模量。他们发现,对于 $Z > 2$ 的金属,计算结果与实验偏离较大。Ashcroft 和 Langreth^[4] 用同样的理论模型来计算简单金属的零温压缩系数,只不过他们多用一个零压条件来定电子-离子平均相互作用势的修正系数,就得到了与实验符合较好的结果。Friedli 和 Ashcroft^[5] 利用类似的方法计算了 Al 的高压状态方程,也得到了较好的结果。Senoo 等人^[1]和 Bakc 等人^[6]用了双参量的 Heine-Abarenkov 势计算了简单金属的压力-体积关系。但是双参量赝势的微扰展开二阶项的分析表达式很复杂,特别在计算压缩系数和热压时,就更为复杂。

本文采用简化的 Heine-Abarenkov 势计算了十一种简单金属 (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Al, Mg, Zn, Si 和 Ge) 的状态方程,提出了一种确定赝势参数的新方法。我们采用零温零压下晶体的体积模量和晶格常数的实验值来确定势参数 r_c 和电子-离子平均相互作用势的修正系数 H , 计算得到的压力-体积关系与实验符合,也与双参量赝势的计算结果^[1]符合。

二、理论模型

假定把金属中的电子分成两类。一类为束缚电子,它们属于满壳层,并和原子核组成

离子实. 假定离子实中的电子波函数不受核间距离的影响. 另一类电子由价电子组成, 它们被看成是近于自由的, 叫做传导电子. 这些假定对于碱金属和多价金属是很好的近似. 这样, 一块由 N 个原子组成的理想晶格系统, 就有 N 个按晶格排列的离子实和 ZN 个传导电子, Z 为原子价. 设系统的总体积为 V , 所以对应的平均传导电子密度可写成

$$\frac{ZN}{V} = \frac{3}{4\pi r_s^3}.$$

用原子单位 $\hbar = 2m = \frac{e^2}{2} = 1$, 则系统的 Schrödinger 方程为

$$\sum_i (-\nabla_i^2 + V_i + U_i + M_i)\Psi = (E - E_1)\Psi, \quad (1)$$

其中 $-\nabla_i^2$ 为第 i 个传导电子的动能算符; V_i 是 Hartree 势的位能算符, 是第 i 个传导电子受所有离子实作用的总位能, $V_i = \sum_\alpha v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)$, \mathbf{R}_α 是第 α 个离子实的位置坐标; U_i 是所有传导电子对第 i 个电子的相互作用能算符; M_i 是质量算符, 包括交换空穴质量 M_{ex} 和关联空穴质量 M_c ; E_1 是 N 个正点电荷的相互作用能; E 为系统的总能量. 用赝势方法^[7]可将 (1) 式改写成

$$\sum_i (-\nabla_i^2 + W_i + U_i + M_i)\varphi = (E - E_1)\varphi = E'\varphi, \quad (2)$$

其中 W_i 为第 i 个电子和所有离子实相互作用的赝势算符

$$W_i = \sum_\alpha w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha), \quad (3)$$

w 为离子实和电子相互作用的赝势. φ 为赝势波函数. 将 W_i 看成一阶小量, 令 $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots$, $E' = E'_0 + E'_1 + E'_2 + \dots$, 用微扰理论, 得到

$$E = \sum_{\mathbf{K} < K_f} \left(K^2 + \langle \mathbf{K} | W_i + U_i + M_i | \mathbf{K} \rangle + \sum_q' \frac{|\langle \mathbf{K} + \mathbf{q} | W_i + U_i + M_i | \mathbf{K} \rangle|^2}{K^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{q})^2} \right) + E_1, \quad (4)$$

其中 $|\mathbf{K}\rangle$ 代表一个平面波

$$|\mathbf{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

K_f 为费密波数, $K_f = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}$, 求和 \sum_q' 表示 $q = 0$ 除外. (4) 式中的第一项就是自由电子气的费密动能

$$\sum_{\mathbf{K} < K_f} K^2 = \frac{3}{5} ZNK_f^3 = ZN \frac{2.21}{r_s^2}; \quad (6)$$

第二项中的 $\sum_{\mathbf{K} < K_f} \langle \mathbf{K} | M_{ex} | \mathbf{K} \rangle$ 为自由电子近似下的交换能

$$\sum_{\mathbf{K} < K_f} \langle \mathbf{K} | M_{ex} | \mathbf{K} \rangle = -\frac{3ZNK_f}{2\pi} = -ZN \frac{0.916}{r_s}, \quad (7)$$

$\sum_{\mathbf{K} < K_f} \langle \mathbf{K} | M_c | \mathbf{K} \rangle$ 为自由电子近似下的关联能, 可写成

$$\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | M_c | \mathbf{K} \rangle = ZN(-0.115 + 0.031 \ln r_s), \quad (8)$$

(6), (7) 和 (8) 三式相加, 就得到自由电子气的能量 E_{eg}

$$E_{eg} = ZN \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - 0.115 + 0.031 \ln r_s \right), \quad (9)$$

$\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | w_i | \mathbf{K} \rangle$ 是离子实和电子相互作用势的平均值

$$\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | w_i | \mathbf{K} \rangle = NZ \lim_{\mathbf{K} \rightarrow 0} w(\mathbf{K}), \quad (10)$$

其中 $w(\mathbf{K})$ 为 $w(\mathbf{r})$ 的 Fourier 分量

$$w(\mathbf{K}) = \frac{N}{V} \int e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} w(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (11)$$

$\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | U_i | \mathbf{K} \rangle$ 为传导电子之间的平均相互作用能

$$\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | U_i | \mathbf{K} \rangle = \lim_{\mathbf{K} \rightarrow 0} \frac{4\pi Z^2 N^2}{K^2 V}, \quad (12)$$

E_1 在减去上式后, 就能写成 Ewald 能的形式^[8]

$$E_{ew} = E_1 - \sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | U_i | \mathbf{K} \rangle = - \frac{ZN\alpha Z^{\frac{3}{2}}}{r_s}, \quad (13)$$

α 为 Ewald 常数. 对于面心立方、体心立方和六方密堆积结构, α 为 1.792; 对于金刚石结构, α 为 1.671^[9]. 这样, E_1 和 $\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | w_i | \mathbf{K} \rangle$, $\sum_{\mathbf{K} < \mathbf{K}_f} \langle \mathbf{K} | U_i | \mathbf{K} \rangle$ 三项之和可以改写成 E_{ew} 和 E_0 之和. 其中 E_0 定义为

$$E_0 = NZ \lim_{\mathbf{K} \rightarrow 0} \left(w(\mathbf{K}) + \frac{8\pi ZN}{K^2 V} \right). \quad (14)$$

(4) 式的第三项叫做带结构能, 用 E_{bs} 来代表,

$$E_{bs} = N \sum_{\mathbf{q}}' \frac{|s(\mathbf{q})|^2 |w(\mathbf{q})|^2 \chi}{\varepsilon(\mathbf{q})}, \quad (15)$$

$s(\mathbf{q})$ 是与晶格结构有关的结构因子.

$$s(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i); \quad (16)$$

χ 叫做扰动特性,

$$\chi = - \frac{3Z}{4K_f^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{\eta + 1}{\eta - 1} \right| \right), \quad (17)$$

其中 $\eta = q/2K_f$, ε 是电子气的屏蔽因子,

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{16\pi N}{Vq^2} \chi(1 - f), \quad (18)$$

$(1 - f)$ 是交换关联项 M_i 对二阶项的贡献,

$$f = \frac{q^2}{2(q^2 + K_f^2 + 2K_f/\pi)}. \quad (19)$$

这样, 每个电子的能量 U 可以写成

$$U = \frac{1}{ZN} (E_{eg} + E_0 + E_{ew} + E_{bs}). \quad (20)$$

赝势 $w(\mathbf{r})$ 有很多种选择方法, 这里选取 Ashcroft^[9] 提出的简化 Heine-Abarenkov 势,

$$w(r) = \begin{cases} 0 & r < r_c \\ -\frac{2Z}{r} & r > r_c \end{cases} \quad (21)$$

其 Fourier 分量为

$$w(q) = -\frac{8\pi ZN}{Vq^2} \cos(qr_c). \quad (22)$$

于是, E_0 为

$$E_0 = ZN \frac{3r_c^2}{r_s^3}. \quad (23)$$

在带结构项 (15) 式中, 应对所有的 q 求和, 但为了避免 $w(q)$ 在高 q 端的振荡, 我们只对 $q \leq 4K$, 求和^[10]. 至于 q 大于 $4K$, 各项的贡献, 以及三阶微扰项的贡献, 我们都在 E_0 表达式 (23) 中加上修正系数 H 来近似表达出来. 这样 E_0 项就修改成

$$E_0 = ZN \frac{3Hr_c^2}{r_s^3}. \quad (24)$$

系统的冷压 P_x 为

$$P_x = -\frac{dE}{dV} = -\frac{1}{4\pi r_s^2} \frac{dU}{dr_s}, \quad (25)$$

零温下的压缩系数 K 为

$$K = -\left(V \frac{dP_x}{dV}\right)^{-1} = -\left(\frac{r_s}{3} \frac{dP_x}{dr_s}\right)^{-1}. \quad (26)$$

按照德拜连续各向同性介质模型, 忽略 Poisson 比与体积的关系, 得到 Grüneisen 系数 γ 为

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{d \ln K}{d \ln V} - \frac{1}{6} = \frac{r_s}{6K} \frac{dK}{dr_s} - \frac{1}{6}. \quad (27)$$

于是, 利用 Mie-Grüneisen 方程, 在温度 T 时, 系统的压力 P 为

$$P = P_x + \frac{9KT\gamma}{4\pi Zr_s^3} \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2 - \frac{1}{1680} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4 \right], \quad (28)$$

其中 K 为玻耳兹曼常数, Θ_D 为德拜温度, 方括弧内一项为德拜函数展开到四次项的高温展开式, 适用于 $T \geq$ 室温.

三、赝势参数的确定

从上一节赝势方法能量的表达式 (20) 可以知道, 如果已知赝势参数 r_c 和 E_0 的修正系数 H , 就能从 (28) 式求出系统在一定温度下的压力-体积关系. 确定势参数有各种不同的方法. 考虑到以往的赝势参数 r_c 大都用实验测得的离子实半径值, 而不同的实验数据又偏差很大, 所以本文提出用零温零压下晶体的体积模量和晶格常数的实验值来确定

势参数 r_c 和修正系数 H .

由零温零压条件 $P_x = 0$ 得到

$$H = \frac{1}{9r_c^2} \left[0.031r_s^3 - 4.42r_s + (0.916 + \alpha Z^{\frac{2}{3}})r_s^2 + r_s^4 \frac{d(E_{bs}/ZN)}{dr_s} \right] \Big|_{r_s=r_{sx}}, \quad (29)$$

再利用零温零压体积模量 $B_M = 1/K$ 和 (29) 式, 得到

$$B_M = \frac{1}{12\pi} \left[\frac{0.093}{r_s^3} - \frac{4.42}{r_s^5} + \frac{2(0.916 + \alpha Z^{\frac{2}{3}})}{r_s^4} + \frac{4}{r_s^2} \frac{d(E_{bs}/ZN)}{dr_s} + \frac{1}{r_s} \frac{d^2(E_{bs}/ZN)}{dr_s^2} \right] \Big|_{r_s=r_{sx}}. \quad (30)$$

这样, 已知 B_M 和 r_{sx} 就可以定出 r_c 和 H . 在计算中为简单起见还忽略了带结构项分母中 ϵ 对 r_s 的微商.

对十一种简单金属计算所使用的原始数据和计算出的 r_c 与 H 值均列于表 1 中. 其中体积模量 B_M 值, 只有碱金属和 Al 是外推到零温的值, 其他金属因没有零温数据, 只能用常温下的数据来代替.

表 1 十一种金属的原始数据与计算结果

| 金属 | 使用的数据 | | | | | | | | 势参数 | | - E(RY/electron) | | | | |
|----|-------|------|------------|------|---|-------|-------------|------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------|------|
| | Z | 晶体结构 | 原子体积 | | 体积模量 (10^{11} dyn/cm ²) | | 德拜温度 (K) | | H | r_c | 本文理论计算 | 实验 | | 百分偏差 | |
| | | | Ω_s | 来源 | r_{sx} | B_M | 来源 | Θ_D | | | | 来源 | 数值 | | 来源 |
| Li | 1 | bcc | 142.2 | | 3.238 | 1.37 | | 430 | | 1.074 | 1.348 | 0.544 | 0.517 | | -5.2 |
| Na | 1 | bcc | 254.5 | | 3.931 | 0.78 | | 160 | | 1.080 | 1.844 | 0.460 | 0.461 | | 0.2 |
| K | 1 | bcc | 481.4 | [11] | 4.862 | 0.37 | [13] | 100 | | 1.210 | 2.332 | 0.383 | 0.388 | [13] | 1.3 |
| Rb | 1 | bcc | 587.9 | | 5.197 | 0.306 | | 59 | | 1.199 | 2.574 | 0.362 | 0.371 | | 2.4 |
| Cs | 1 | bcc | 745.5 | | 5.625 | 0.231 | | 43 | [17a] | 1.245 | 2.798 | 0.338 | 0.347 | | 2.6 |
| Ca | 2 | fcc | 293.5 | | 3.272 | 1.75 | [14] | 220 | | 1.347 | 1.785 | 0.721 | 0.734 | [1] | 1.8 |
| Al | 3 | fcc | 111.3 | | 2.069 | 7.938 | [15] | 375 | | 1.175 | 1.180 | 1.369 | 1.383 | | 1.1 |
| Mg | 2 | hcp | 155.9 | | 2.650 | 3.56 | | 342 | | 1.188 | 1.409 | 0.871 | 0.890 | [4] | 2.1 |
| Zn | 2 | hcp | 102.0 | [12] | 2.301 | 7.2 | [16] | 235 | | 0.990 | 1.308 | 0.977 | 1.05 | | 7.0 |
| Si | 4 | dia | 134.3 | | 2.001 | 9.78 | | 580 | [18] | 1.089 | 1.167 | 1.815 | 1.964 | [1] | 7.6 |
| Ge | 4 | dia | 151.8 | | 2.085 | 7.52 | [17b] | 400 | [19] | 1.143 | 1.176 | 1.778 | 1.970 | | 9.7 |

四、计算结果与讨论

1. 晶体总能

晶体总能是相对于彼此完全分离的离子与电子系集的能量, 因此 E 为

$$E = E_{\text{结合}} + E_{\text{电离}}, \quad (31)$$

其中 $E_{\text{结合}}$ 是金属的结合能, $E_{\text{电离}}$ 是价电子的总电离能. E 的理论计算值与实验值的比较

列于表 1 中。其中 Li, Zn, Si 和 Ge 四种元素的相对偏差在 5—10% 之间, 其余七种元素的相对偏差在 0.2—2.6% 之间。

2. 压力-体积关系

本文计算了十一种简单金属的状态方程。用作比较的实验数据选了两组。一组是由冲击波测量整理的的数据, 引自文献 [17b] 表 4d-12。另一组是 Bridgman 静压测量数据, 转引自文献 [17b] 表 4d-1, 其中 Cs 和 Ca 有相变发生。对于 Bridgman 四十年代的全部数据, 本文按 Senoo 等人^[20]提出的方法进行了修正。

从计算的十一种金属的压力-体积关系 ($T = 293\text{K}$) 来看, 除了 Zn 在不同实验数据之间本身就偏离较大外, 理论计算与实验的符合都较好, 其中 Cs 和 Ca 是指相变前的实验点(见图 1 至图 12, 图中“+”代表冲击波实验数据, “●”代表修正的 Bridgman 数据)。对于 Al, 我们一直计算到高压 $P = 0.8 \text{ Mbar}$ (见图 8), 结果表明, 不仅与冲击波实验数据符合较好, 而且与 Senoo 等人^[21]用较复杂的双参量赝势的理论计算结果也十分接近。这说明本文这种简单模型是有可能推广到高压的。关于和冲击压缩实验数据的比较, 我们拟另文讨论。

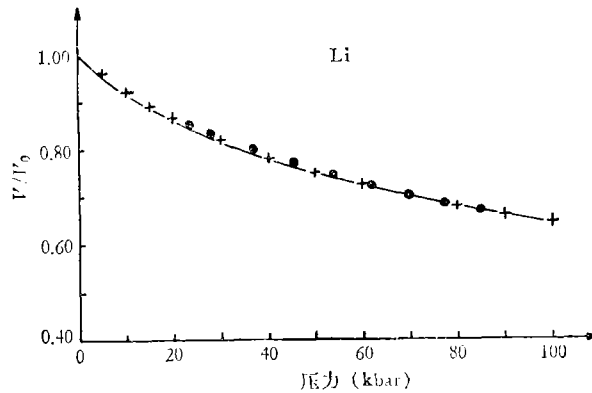


图 1

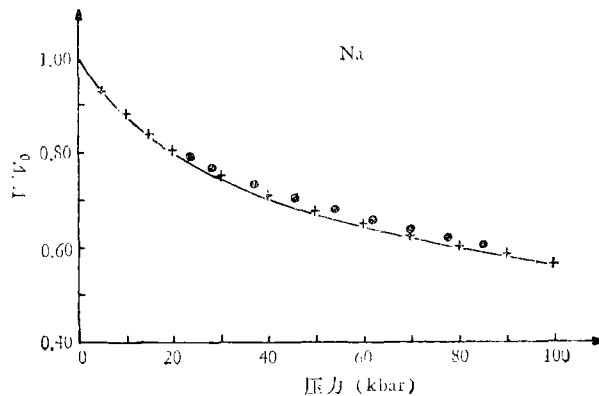


图 2

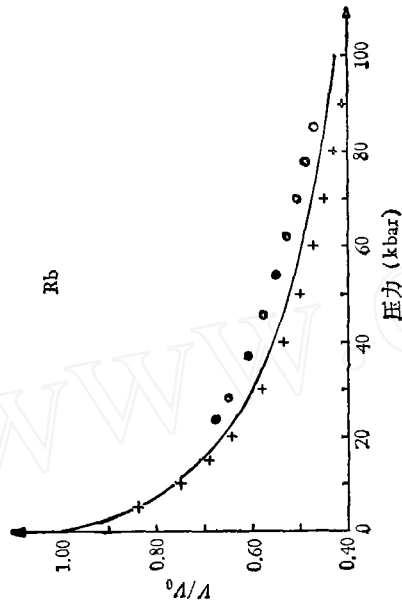


图 4

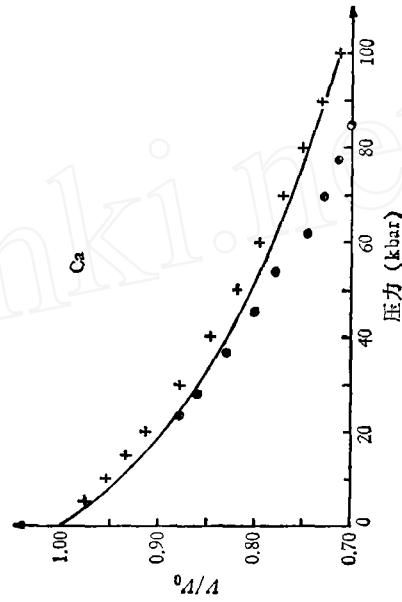


图 6

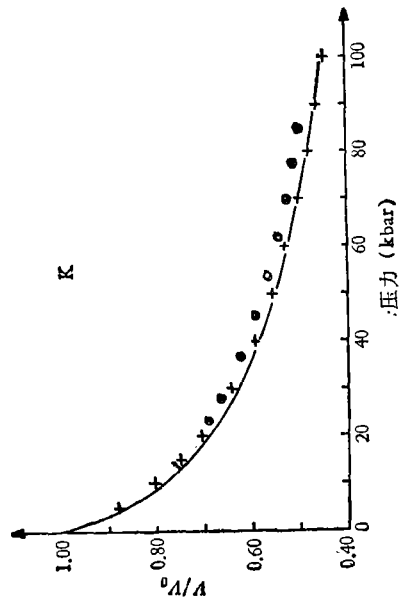


图 3

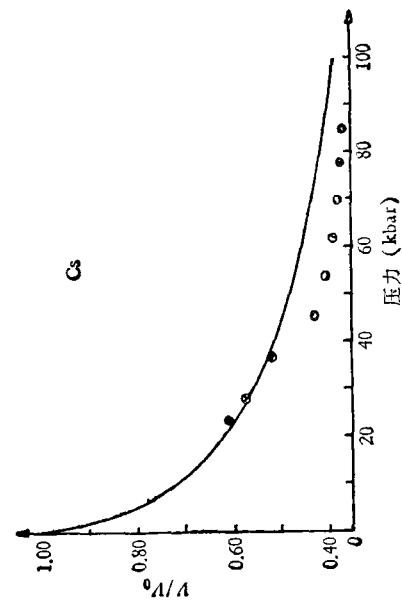


图 5

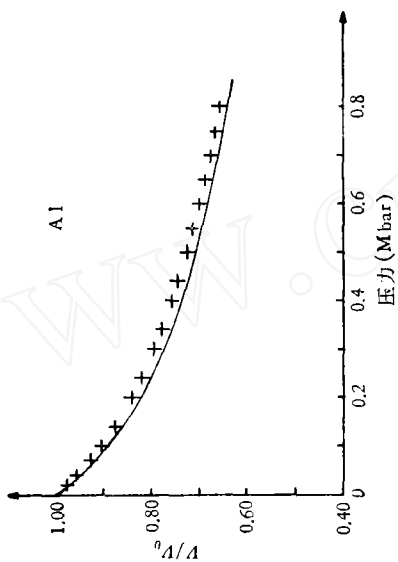


图 8

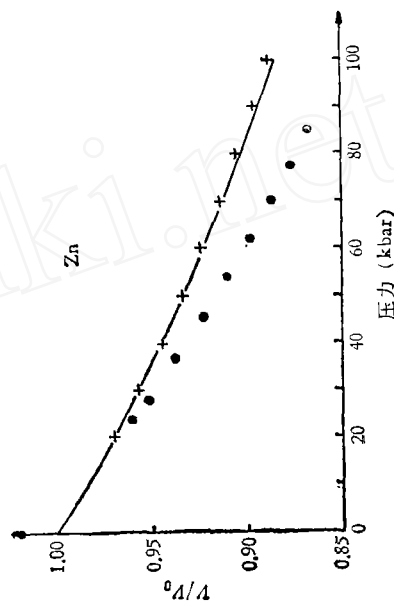


图 10

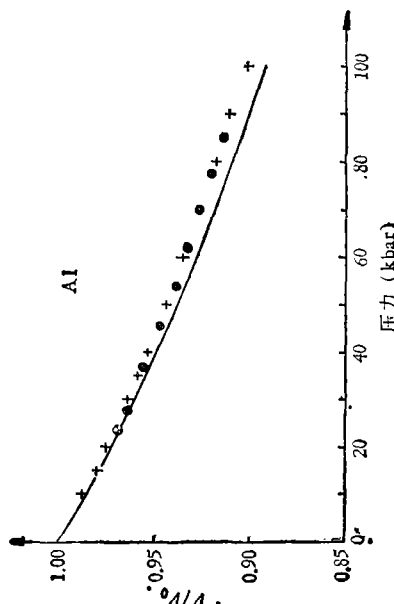


图 7

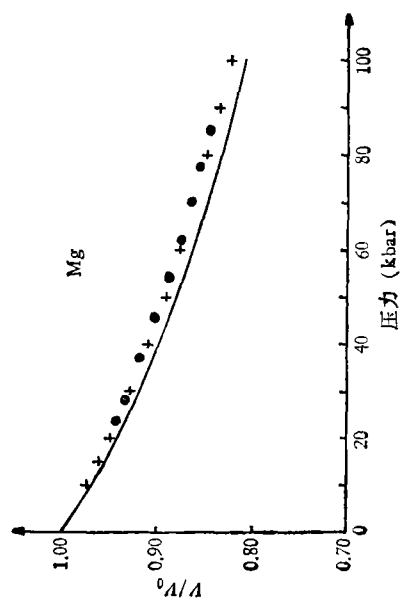


图 9

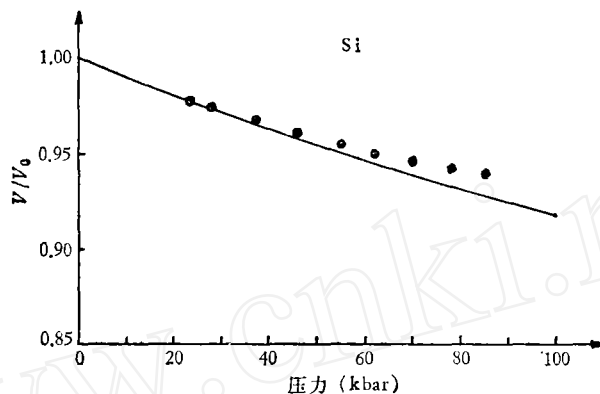


图 11

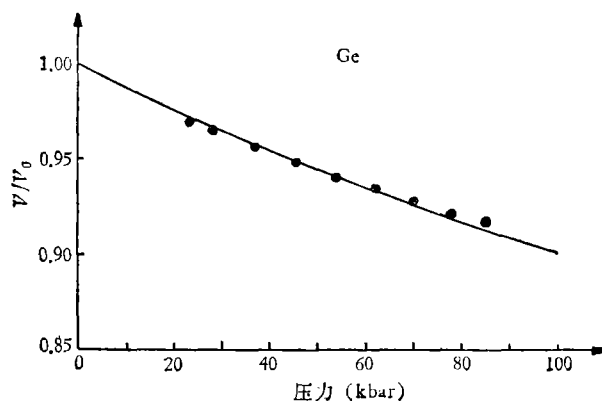


图 12

参 考 文 献

- [1] M. Senoo *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **41**(1976), 1562.
- [2] S. P. Singh, W. H. Young, *J. Phys. F*, **3**(1973), 1127.
- [3] S. P. Singh, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 3313.
- [4] N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.*, **155**(1967), 682.
- [5] C. Friedli, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 5552.
- [6] В. Г. Вакс, *и др.*, *Физика твёрдого тела*, **19**(1977), 1271.
- [7] W. A. Harrison. "Pseudopotentials in the Theory of Metals", Benjamin Inc., New York (1966).
- [8] C. A. Sholl, *Proc. Phys. Soc.*, **92**(576) (1967), 434.
- [9] N. W. Ashcroft, *Phys. Letters*, **23**(1966), 48.
- [10] M. L. Cohen, V. Heine, "Solid State Physics", ed. H. Ehrenreich, Academic Press, New York (1970), Vol. 24, p. 37.
- [11] J. Donohue, "The Structures of Elements", John Wiley and Sons Inc., New York (1974).
- [12] A. O. E. Animalu, V. Heine, *Phil. Mag.*, **12**(120) (1965), 1249.
- [13] В. Г. Вакс, А. В. Трефилов, *Физика твёрдого тела*, **19** (1977), 244.
- [14] W. E. Forsythe, "Smithsonian Physical Tables", 9th ed., Smithsonian Institution, Washington (1956).
- [15] G. N. Kamm, G. A. Alers, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 327.
- [16] G. W. C. Kaye, T. H. Laby, "Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical Functions", 14th ed., Longmans, Green and Co., London (1973).

- [17] D. E. Gray, "American Institute of Physics Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York, a) 1st ed., (1957); b) 3rd ed., (1972).
[18] N. Pearlman, P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, **88**(1952), 398.
[19] I. Estermann, J. R. Weertman, *J. Chem. Phys.*, **20**(1952), 972.
[20] M. Senoo *et al.*, *Japan J. Appl. Phys.*, **15**(1976), 871.

CALCULATIONS OF THE EQUATIONS OF STATE FOR SOME SIMPLE METALS WITH PSEUDOPOTENTIAL METHOD

LI SHU-SHAN LIN GUANG-HAI

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A new method for the determination of the parameter in the pseudopotential of the simplified Heine-Abarenkov model is proposed. In the present method the values of the parameter γ in the pseudopotential and the correction coefficient Π for the average value of electron-ion interaction energy are determined from the experimental data of the bulk modulus and the lattice constant of the crystal at 0 K and 0 kbar. The equations of state for eleven simple metals (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Al, Mg, Zn, Si and Ge) are calculated by means of this model potential and the second order perturbation theory. The calculated pressure-volume relations at 293K are compared with the experimental data. The agreement for all metals is fairly good except Zn for which the discrepancy between the different experimental data is relatively large.