

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0477-04

用 DV- X_α 法与用单原子理论计算单质铁 电子结构及性质的比较^①

彭 浩¹, 谢佑卿¹, 王崇愚², 王山鹰², 彭 坤¹

(1. 中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083; 2. 北京钢铁研究总院, 北京 100081)

[摘 要] 利用密度泛函理论中的电荷自洽离散变分 X_α 方法(Self-consistent-charge discrete variational method, 简称 DVM 或 DV- X_α 方法) 计算出单质 Fe 的电子结构为 $(3d_c)^{4.077} (3d_m)^{2.190} (4s_c + 4s_f)^{0.790} (4p)^{0.943}$, 结合能为 529.307 kJ/mol, 磁矩为 $18.82 \times 10^{24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。将该法计算结果与纯金属单原子理论(即 OA 理论)所得结果进行了比较, 并讨论了两种方法的优劣。

[关键词] 金属 Fe; 电子结构; 电荷自洽离散变分 X_α 法

[中图分类号] O 572.2

[文献标识码] A

随着材料工艺的发展, 人们在材料制备工艺上已积累了丰富知识和经验, 但就材料科学与工艺整体而言, 还未完全脱离凭经验的试验方法。如何使材料设计由凭经验变为科学设计, 物理学家、化学家及材料科学家在这方面作了许多有益探索。目前, 材料的设计主要有 3 种途径: 第一种是上述的凭经验的试验法; 第二种是基于量子力学的纯理论的材料设计法, 该方法主要求解金属固体体系 Schrodinger 方程, 其运算过程极其繁冗复杂, 随着计算机技术的不断突破, 再加上基于第一原理的理论的不断修正、创新, 现已发展成一门新的交叉学科——计算材料学^[1], 在这一领域, 科学工作者期望能在局域近似条件下得到多元体系的高精度解; 第三种方法是理论与经验相结合的方法, 在这方面我国学者余瑞璜等人迈出了有益而又艰辛的一步。余瑞璜在 Pauling 的理论基础上, 建立了“固体与分子经验电子理论”(简称 EET 理论)^[2]。谢佑卿在 EET 理论基础上引入系统论思维建立了以经验势函数^[3]为基础的纯金属单原子理论(OA 理论)^[4]和特征晶体理论(CC 理论)^[5], 并以此构建了金属系统科学。这些理论能有效指导材料的科学设计。

目前, 就材料设计而言, 以第一原理为基础的材料设计已得到广泛共识, 但以经验势函数为基础的材料设计, 引起的争议颇多。本文作者就此以密度泛函理论中的 DV- X_α 方法计算了单质 Fe 的电子

结构、结合能和磁矩, 并与 OA 理论的结果进行了比较。材料设计理论的不断涌现与完善, 以及这些理论与先进的计算机技术的完美结合, 使材料科学者, 更为精确和详尽地了解基于原子的电子层次的材料设计, 并有效指导材料研制、开发与生产。

1 DV- X_α 方法及 OA 理论原理简介

DV- X_α 方法是由 Ellis 等人于 1970 年发展起来的一种量子力学第一原理方法, 该法首先从 Hartree-Fock 的自洽场理论出发, 用统计平均交换关联势代替 Hartree-Fock 方程中的交换关联相互作用项, 得到 X_α 方程^[6], 在此基础上, 结合丢番图(diaphantus)多维数值积分方法^[7], 用取样点上被积函数值的求和代替积分, 解决了多中心积分的困难, 从而直接计算有效 Hamiltonian 矩阵元。

Hartree-Fock 方程是基于量子力学的基本原理和假设, 利用变分原理, 导出原子、分子体系的单电子 Schrodinger 方程:

$$F_i(1) \Psi_i(1) = \epsilon_i \Psi_i(1) \quad (1)$$

$$F_i(1) = h(1) + \sum_j (2J_j(1) - k_j(1)) \quad (2)$$

式中 $F_i(1)$ 称为 Fock 算符, 它是由单电子算符 $h(1)$ 、双电子排斥算符 $J_i(1)$ 和双电子交换算符 $k_j(1)$ 组成, 即

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59671030); 湖南省重点科研基金资助项目(99JZY1005)

[收稿日期] 2000-06-02; [修订日期] 2000-11-07

[作者简介] 彭 浩(1976-), 男, 硕士。

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{r=1}^N \frac{Z_r}{r_{1r}} \quad (3)$$

$$J_j(1) = \int \frac{|\Psi_j(2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (4)$$

$$k_j(1) \Psi_i(1) = \delta(m_{si}, m_{sj}) \int \Psi_i(2) \Psi_j^*(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(1) d\tau_2 \quad (5)$$

若将 F 写成动能和势能的形式

$$F_i(1) = T(1) + V(1) \quad (6)$$

则 $T = -\frac{1}{2} \nabla_1^2$, 而 $V(1)$ 又可进一步写成

$$V(1) = V_N(1) + V_C(1) + V_{X_\alpha}(1) \quad (7)$$

式中 $V_N(1)$ 为核库仑势, $V_C(1)$ 为电子库仑势, $V_{X_\alpha}(1)$ 为电子交换关联势。上世纪 50 年代, Slater 采用统计平均近似理论, 利用自由电子气模型, 得到定域交换关联势, 并以此代替 H-F 方程中的交换关联作用项得到 X_α 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N(r) + V_C(r) + V_{X_\alpha}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (8)$$

DV- X_α 方法的出发点是 X_α 方程, 它以离散变分法取代通常的 Rayleigh ritz 变分法, 在实空间里, 选择一组离散的取样点并赋予权重, 用相应的单粒子方程的近似解确立波函数, 通过对函数中适当参数求变分, 使误差函数对所有取样点最小, 从而得到久期方程。

在 OA 理论中, 纯金属的电子结构是以若干基本原子态 Φ_k 组成的单原子态 Ψ_a 中准电子占有数 QEO 来描述, 即

$$\Psi_a = \sum_k c_k \Phi_k \quad (9)$$

在金属与合金原子的外壳层中存在共价电子 n_c 、近自由电子 n_f 和非键电子 n_n 。在每一基本原子态中, 电子分布遵守 Pauli 不相容原理。如果以 s_k^c 和 d_k^c 分别表示相应轨道上的非键电子数和近自由电子数, 则纯金属单原子状态参数可由下列各式求得:

$$\begin{cases} s_c = \sum_k c_k s_k^c, & d_c = \sum_k c_k d_k^c, \\ n_n = d_n = \sum_k c_k d_k^n, \\ n_f = s_f = \sum_k c_k s_k^f, & n_c = s_c + d_c, \\ n_v = n_c + n_f, & R = \sum_k c_k R_k, \quad \sum_k c_k = 1 \end{cases} \quad (10)$$

式中 R_k 由修正后的 Pauling 公式求得。每种基本原子组成的晶体的特征性质(晶格常数和结合

能)可由已建立的一系列公式求得^[8]。初态特征晶体是未受合金元素影响的纯单质, 按这一概念, 初态特征晶体可以是能独立存在的自然态单质, 亦可为不能独立存在的非自然态单质。为科学地设计材料, 除计算相图外还必须计算合金系的电子结构参数图、晶体结构参数图和物理性质参数图。运用 OA 理论便可求得各相中组元的初态特征晶体和初态液态的电子结构参数、晶体结构参数和物理性质。绝大部分单质初态特征晶体的热力学性质皆可由 SGTE 数据库给出^[9]。

2 DV- X_α 软件简介

DV- X_α 软件系统组成如图 1 所示。MOL 为系统核心程序, 它完成 DV- X_α 方程的自洽场迭代求解过程。软件中 DIRAC 程序和 PROJEK 程序为其它程序准备数据。DIRAC 程序计算原子或离子的径向波函数及原子或离子的势场。PROJEK 程序通过投影算子作用, 求解由球谐函数线性组合构成属于分子点群的、以不可约表示的对称化分子轨道, 同时对具有相同对称类型的分子轨道施以正交化处理。ENERGY 程序采用逐点相消方法计算分子体系的结合能及总能。另外还有 3 个文件(atmin.dat, gpin.dat, mol.inp) 是进行分子/原子团计算的输入数据文件。

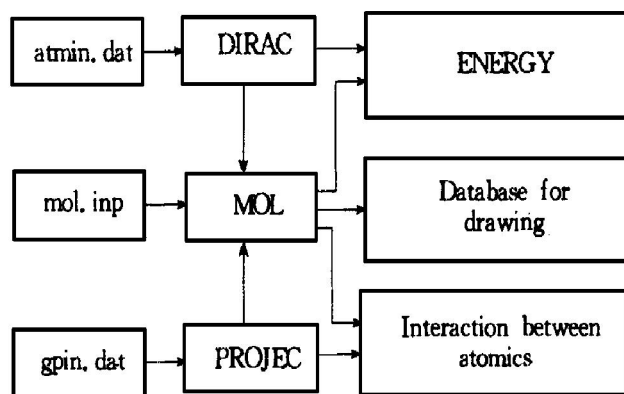


图 1 DV- X_α 软件系统结构

Fig. 1 Structure for DV- X_α program

3 DV- X_α 方法的计算结果及讨论

选定的 Fe 原子团簇如图 2 所示, 计算中将 Fe 原子的基本原子态作为基函数, 并对 1s, 2s, 2p, 3s, 3p 态的电子作冻芯处理, 即在处理过程中只考虑外层 3d, 4s 态电子的交互作用。作者将 DV- X_α 方法与 OA 理论算得的结果相比较(为比较方便,

电子结构采用 OA 理论的表述方法), 结果见表 1。由表 1 可看出, OA 理论算得的结果与实验吻合较好, 而 DV- X_α 方法则有较大的偏差, 其主要原因如下:

1) DV- X_α 法忽略了边界效应, 当用有限个数原子构成的团簇来代替有复杂交互作用的实际固体体系时, 因选用团簇表面原子进行计算而导致结果失真。

2) DV- X_α 法采用丢番图离散求和技术来代替连续函数的积分, 使得数值误差偏大。

3) DV- X_α 法采用了固定基函数。在密度泛函中基函数的选择是一个关键, 分子轨道线性组合法(LMTO)及全势扩展平面波法(FLAPW)分别用自洽法计算得到不固定基函数和半固定基函数, 虽然其基值能较好地接近真实情况, 但这两种方法计算量较大, 对计算机硬件要求高。而 DV- X_α 方法采用固定基函数, 尽管计算量减少了不少, 但在选择基函数时有时要靠经验估计。作者计算单质 Fe 时, 其基函数为自由态的电子状态, 取到 4p 态就中止, 故其波函数形式是不完备的, 因此 DV- X_α 法解得的波函数必定与真实波函数有误差。

从材料设计角度考虑, DV- X_α 方法不能解释晶体结构类型的成因, 且还需建立电子结构参数与晶体结构和参数及晶体性质之间的定量关系式。在处

理非同类原子的复杂合金体系时, 由有限原子团簇推广至无限的实际固体体系, 所带来的误差是较大的; 而且用这些方法计算某一特定固体体系的某一性质都要设计特定的模型和算法, 由该模型和算法计算出的结果可能与实验值相差甚远。OA 理论通过引入系统论思维和建立经验势函数, 构架起微观电子结构层次与固体体系宏观性质之间的桥梁。在计算单质时, 由该理论所得的结果与实验值吻合较好。以 OA 理论为基础的 CC 理论, 在处理合金系问题时亦得到了令人满意的结果。与 DV- X_α 方法相比, OA 理论或 CC 理论针对不同的金属合金需要引入不同的实验数据和修正参数, 在数理逻辑上不严密, 其普适性不是很好, 但就目前材料设计所处的条件来看, 这种经验与理论相结合的方法比较简单实用, 并且无需先进昂贵的计算机软、硬件支持。

设计具有一定力学、化学、磁性或光学性质的材料都是基于这样的一个基本原理, 即材料所表现出的宏观性质都是与单个分子或原子所组成的区域(如单胞)有关。但是在涉及到原子结构层次上的众多的物理量中, 哪一个是应关注的重点和如何将原子层次的理论与宏观性质沟通是用第一原理为指导理论的材料设计所必须考虑的问题。当然, 随着计算机技术的日新月异, 以第一原理为基础的材料设

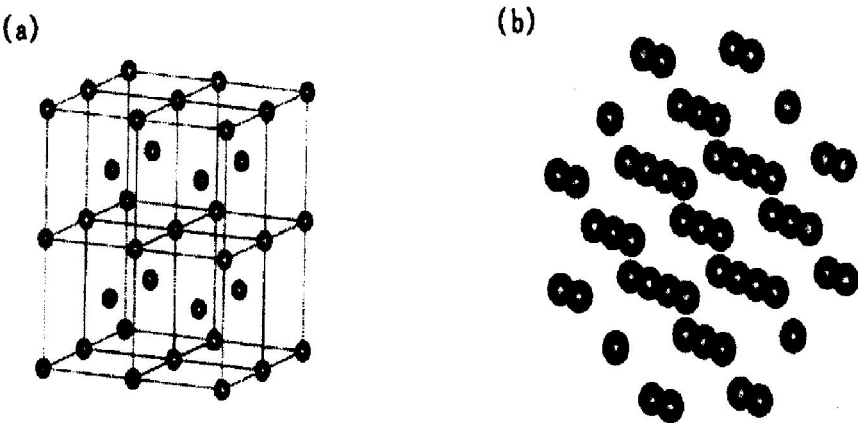


图 2 计算单质 Fe 的原子团簇
Fig. 2 Fe cluster for calculation
(a) —Legend for bcc Fe; (b) —Fe cluster

表 1 α Fe 的电子结构及性质

Table 1 Electronic structure and properties of α Fe

Method	Outer electron structure	Bonding energy/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\mu_{\text{B}}/(\text{A}\cdot\text{m}^2)$
DV- X_α	$(3\text{d}_{\text{c}})^{4.077}(3\text{d}_{\text{m}})^{2.190}(4\text{s}_{\text{c}}+4\text{s}_{\text{f}})^{0.790}(4\text{p})^{0.943}$	529.307	18.82×10^{-24}
OA ^[10]	$(3\text{d}_{\text{n}})^{0.02}(3\text{d}_{\text{c}})^{4.47}(3\text{d}_{\text{m}})^{2.39}(4\text{s}_{\text{c}})^{0.60}(4\text{s}_{\text{f}})^{0.52}$	413.240	20.69×10^{-24}
Experiment		413.070 ^[10]	$20.55\times 10^{-24[11]}$

计,必然会尽可能多的考虑周边环境问题,尽可能少的作理想或孤立的假设。随着这一过程的不断完善,该方法会更为精确和详尽地揭示基于原子层次的现象,并有效指导材料研制、开发与生产。今后,还可能在基于原子核层次的研究上给出一些新结构材料,并提供在实验上无法取得的一些数据。

4 结论

1) 用 DV- X_α 方法计算得到单质 Fe 的电子结构为 $(3d_e)^{4.077}(3d_m)^{2.190}(4s_e+4s_f)^{0.790}(4p)^{0.943}$, 结合能为 529.307 kJ/mol, 磁矩为 $18.82 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

2) 在以经验势函数为基础的材料设计计算中需要一定的实验数据和修正系数,理论上的严密性不够,但能比较准确计算金属的相关性质。DV- X_α 等以第一原理为基础的材料设计在理论上较为完备严密,但就指导实际的材料设计和生产来说还需进一步完善。

[REFERENCES]

[1] Arthur J F. Density functional theory as a major tool in computational materials science [J]. Review of Material Science, 1995, 25(1): 7- 36.

[2] YU Ru-huang (余瑞璜). 固体与分子经验电子理论 [J]. Science Bulletin (科学通报), 1978, 23(4): 217- 224.

[3] XIE Your-qing. Relationship of lennard-jones potential and morse potential with $W_x(r)$ potential [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(3): 63- 68.

[4] XIE Your-qing (谢佑卿), ZHANG Xiao-dong (张晓东). 纯 Cu 的电子结构和性质 [J]. Science in China, Series A (中国科学 A 辑), 1993, 23(5): 545- 551.

[5] XIE Your-qing (谢佑卿), MA Li-ying (马柳莺). Cu-Ni 合金的组织 and 性质 [J]. Science in China, Series A (中国科学 A 辑), 1993, 23(9): 999- 1008.

[6] Slater J C. Magnetic effects and the Hartree-Fock equation [J]. Physical Review, 1951, 81(4): 385- 398.

[7] Haselgrove C B. A method for numerical integration [J]. Math Comp, 1961, 15(8): 323- 329.

[8] XIE Your-qing (谢佑卿), ZHANG Xiao-dong (张晓东). 纯 Ni 的电子结构和性质 [J]. Science in China, Series A (中国科学 A 辑), 1993, 23(8): 875- 882.

[9] Dinsdale A T. SGTE for pure element [J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317- 322.

[10] XIE Your-qing. Electronic structure and properties of pure iron [J]. Acta Metal Mater, 1994, 42(11): 3705- 3715.

[11] King H W. Thermodynamic properties of the elements [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagram, 1981, 2(2): 260- 261.

Comparison between DV- X_α method and single-atom theory for calculating electronic structure and physical properties of pure Fe

PENG Hao¹, XIE Your-qing¹, WANG Cong-yu², WANG Shan-ying², PENG Kun²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. General Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China)

[Abstract] By self-consistent-charge discrete variational method (DV- X_α), the electronic structure and physical properties of pure Fe were calculated as outer electron structure $(3d_e)^{4.077}(3d_m)^{2.190}(4s_e+4s_f)^{0.790}(4p)^{0.943}$, bonding energy $E_B=529.307 \text{ kJ/mol}$, magnetic moment $\mu_B=18.82 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$. Results of DV- X_α were compared with the results of single-atom theory and the advantage and disadvantage of two methods were discussed.

[Key words] Fe; electronic structure; self-consistent-charge discrete variational method

(编辑 吴家泉)