

碱卤离子晶体结合能及弹性常数的 物理力学计算

袁建民 赵伊君 张志杰

(国防科学技术大学原子分子物理与物理力学研究中心)

提要 修正了计算原子相互作用势的 Gordon-Kim 方法, 利用离子的 Roothaan-Hartree-Fock 波函数, 计算了离子晶体中离子间相互作用势, 进而计算了 NaCl, NaF, NaBr, KCl, KF, KBr, RbCl, RbF 和 RbBr 离子晶体的晶格常数, 结合能和弹性常数。计及离子间的色散作用后, 计算结果和实验值符合的较好。

关键词 离子晶体; 相互作用势; 结合能; 弹性常数

一、引言

晶体的结合能, 弹性常数等是其重要的力学性质, 材料科学的发展迫切期待能用物理力学方法予以计算。早在三十年代, Fuchs^[1] 就对金属弹性常数的计算进行过尝试, 赵伊君和张志杰^[2] 利用 Morse 势计算了部分金属的弹性常数和状态方程等。固体性质的计算一般可分为两大类, 其一是根据量子理论, 利用自洽场或赝势等方法比较准确地求出其微观结构和宏观性质^[3]。另一种方法是从经典概念出发, 认为晶体由一个个原子或离子组成, 求出离子间的相互作用势, 从而得出晶格常数、结合能、弹性常数等宏观性质。本文利用第二种方法计算具有 NaCl 结构的碱卤离子晶体的晶格常数、结合能和弹性常数。

Gordon 和 Kim^[4] 在 1972 年提出了一个简单可行的计算原子间相互作用势的方法, 这种方法不需要任何实验数据, 直接从原子、分子和离子的波函数出发, 计算出相互作用势。该方法首先被用于计算惰性气体原子间的相互作用势, 得到了比较好的结果, 但在势能曲线的极小点附近以及原子间距比较大处和实验数据偏离较大。随后 Gordon 和 Kim^[5] 把这种方法用于计算具有闭壳层结构的离子间相互作用势, 并计算了碱卤晶体的弹性常数。后来 Rae^[6] 提出了对 GK 方法进行交换能的自相互作用修正的思想。Cohen, Gordon 和 Waldmann^[7] 也提出了对 GK 方法中的交换能进行修正, 并对离子间相互作用势和晶体性质进行了计算, 但 Cohen 等人对 GK 方法的修正和 Rae 的不同, 并且在计算晶体性质时没计及离子间的色散作用。本文中我们考虑了有限电子个数和 Rae 的自相互作用修正, 改进了 Gordon-Kim^[4] 方法中的交换能, 利用 Roothaan-Hartree-Fock 原子波函数^[8], 计算了离子之间的近程排斥作用, 考虑了离子间的色散作用, 计算了部分碱卤离子晶体的性质, 计算结果大部分比 Cohen 等人的结果好。

本文于 1987 年 10 月 9 日收到来稿。1988 年 6 月 10 日收到修改稿。

二、理论模型和计算方法

计算原子间相互作用势的 GK 方法,除采用 Born-Oppenheimer 和绝热近似外,还有若干基本假定:(1)原子中的电子分布,取原子结构计算结果,不考虑由原子间相互作用引起的电子云分布的畸变。(2)静电 Coulomb 作用直接从电荷分布求出,而对交换能、动能和相关能则根据自由电子气体模型的能量密度求出。这样,一个 Q_1 价正离子和一个 Q_2 价负离子的相互作用势可以写成:

$$V(R) = -\frac{Q_1 \cdot Q_2}{R} + V_c + V_k + V_{ex} + V_{corr} + V_{dis} \quad (1)$$

其中 V_c 是非点电荷的 Coulomb 相互作用, V_k 是动能项, V_{ex} 是交换项, V_{corr} 是近程相关项, V_{dis} 是色散项。

当电荷密度分布是球对称的时, V_c 为^[10]:

$$V_c(R) = \int_0^\infty 4\pi r_1^2 dr_1 \int_0^\infty 4\pi r_2^2 dr_2 \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) / |R - r_1 - r_2| \quad (2)$$

其中

$$I = \frac{Z_a \cdot Z_b + Q_1 \cdot Q_2}{(Z_a - Q_1)(Z_b + Q_2) \cdot R} - \frac{2Z_b}{(Z_b + Q_2)(R + r_1 + |R - r_1|)} - \frac{2Z_a}{(Z_a - Q_1)(R + r_2 + |R - r_2|)} + F(R, r_1, r_2) \quad (3)$$

$$F(R, r_1, r_2) = \begin{cases} \frac{2}{R + r_1 + |R - r_1|} & r_2 < |R - r_1| \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{R}{4r_1 \cdot r_2} - \frac{(r_1 - r_2)^2}{4R \cdot r_1 \cdot r_2} & |R - r_1| < r_2 < R + r_1 \\ r_2^{-1} & r_2 > R + r_1 \end{cases} \quad (4)$$

对 r_1 和 r_2 的积分采用五点 Cotes 积分。

在椭球坐标中,动能项、交换能项和近程相关能项为

$$V_k(R) = \pi \int_0^\infty d\lambda' \int_{-1}^1 d\mu \cdot r_1 \cdot r_2 \{ [\rho_a + \rho_b] \cdot E_k(\rho_a + \rho_b) - \rho_a E_k(\rho_a) - \rho_b E_k(\rho_b) \} \quad (5a)$$

$$V_{ex}(R) = \pi \int_0^\infty d\lambda' \int_{-1}^1 d\mu \cdot r_1 \cdot r_2 \{ [\rho_a + \rho_b] \cdot E_{ex}(\rho_a + \rho_b) - \rho_a E_{ex}(\rho_a) - \rho_b E_{ex}(\rho_b) \} \quad (5b)$$

$$V_{corr}(R) = \pi \int_0^\infty d\lambda' \int_{-1}^1 d\mu \cdot r_1 \cdot r_2 \{ [\rho_a + \rho_b] \cdot E_{corr}(\rho_a + \rho_b) - \rho_a E_{corr}(\rho_a) - \rho_b E_{corr}(\rho_b) \} \quad (5c)$$

其中均匀分布电子气的动能、交换能^[10]和相关能^[11]的密度分别为

$$E_k(\rho) = \left(\frac{3}{10} \right) \cdot (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (6a)$$

$$E_{\text{ex}}(\rho) = -\left(\frac{3}{4}\right) \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (6b)$$

$$E_{\text{corr}}(\rho) = \begin{cases} 0.031 \ln r_i - 0.048 + 0.009 r_i \ln r_i - 0.01 r_i, & r_i \leq 0.7 \\ -0.06156 + 0.001898 \ln r_i, & 0.7 < r_i \leq 10.0 \\ -0.438 r_i^{-1} + 1.325 r_i^{-3/2} - 1.47 r_i^{-2} - 0.4 r_i^{-5/2}, & r_i > 10.0 \end{cases} \quad (6c)$$

为提高数值积分的精度, (5) 式中已对椭球坐标做了如下变换:

$$\lambda = \frac{\lambda'}{R} + 1 \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{1}{2} [\lambda' + (1 + \mu)R] \\ r_2 &= \frac{1}{2} [\lambda' + (1 - \mu)R] \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

对(5)式中 λ' 的积分采用 15 点 Gauss-Laquerre 积分, 对 μ 采用 20 点 Gauss-Legendre 积分。

考虑到相互作用体系电子数是有限的和按 Kac^[6] 理论, 用下式代替 (6b):

$$E_{\text{ex}}(\rho) = -[\alpha(N) - 1 + \gamma(N)] \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (9)$$

其中 $\gamma(N)$ 由下面两式确定:

$$\frac{N}{2} = 2N^2 \left[(\delta x)^3 - \frac{9}{8} (\delta x)^4 + \frac{1}{4} (\delta x)^6 \right] \quad (10)$$

$$\gamma(N) = 1 - \frac{8}{3} \delta x + 2(\delta x)^2 - \frac{1}{3} (\delta x)^4 \quad (11)$$

其中 N 是有效电子数。由于外壳层电子对原子相互作用起主要作用, 所以对我们计算的问题取 $N = 16$ 。 $\alpha(N)$ 取为^[12]:

$$\alpha(N) = 0.6985 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1 - \frac{2 \times 2.5148}{N}}{\left(1 + \frac{2 \times 3.7723}{N}\right)^{2/3}} \quad (12)$$

色散势 $V_{\text{dis}}(R)$ 取为

$$V_{\text{dis}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} \quad (13)$$

其中 C_6 、 C_8 取 Shanker 等人^[13]给的数据。

计算晶体性质时, 不考虑自由离子形成晶体后离子的变形, 只考虑两体作用, 忽略多体作用。对近程排斥势

$$V_{\text{it}}(R) = V_{\text{c}}(R) + V_{\text{h}}(R) + V_{\text{ex}}(R) + V_{\text{corr}}(R) \quad (14)$$

只计及到最近邻的离子, 对 $V_{\text{dis}}(R)$ 则计及到次近邻离子。这样结合能为:

$$\begin{aligned} D_e = & -\frac{\alpha M}{R} + 6V_{\text{it}}^{+-}(R) + 6V_{\text{dis}}^{+-}(R) \\ & + 6V_{\text{dis}}^{++}(\sqrt{2}R) + 6V_{\text{dis}}^{--}(\sqrt{2}R) \end{aligned} \quad (15)$$

其中 α_M 是 Madelung 常数, R 是最近邻离子间距, 上标 + 表示正、负离子. 改变 R 使得 (15) 式的 D_e 取极小值, 即求出结合能和晶格常数.

将弹性常数也分成点 Coulomb 力的贡献和其它势的贡献:

$$C_{11} = C_{11}^{\text{coul}} + C_{11}^{\text{others}} \quad (16a)$$

$$C_{12} = C_{12}^{\text{coul}} + C_{12}^{\text{others}} \quad (16b)$$

$$C_{44} = C_{44}^{\text{coul}} + C_{44}^{\text{others}} \quad (16c)$$

根据 Cowley^[16] 的结果有:

$$C_{11}^{\text{coul}} = -\frac{2.55604}{2R^4} \quad (17a)$$

$$C_{12}^{\text{coul}} = \frac{0.11298}{2R^4} \quad (17b)$$

$$C_{44}^{\text{coul}} = \frac{1.27802}{2R^4} \quad (17c)$$

根据弹性常数的一般表达式^[7], 其它势对弹性常数的贡献为:

$$C_{11}^{\text{others}} = \frac{1}{R} \left(\frac{d^2(V_{sr}^{+-} + V_{dis}^{+-})}{dr^2} \right)_R + \frac{1}{R} \left(\frac{d^2(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr^2} \right)_{\sqrt{2}R} + \frac{1}{\sqrt{2}R^2} \left(\frac{d(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr} \right)_{\sqrt{2}R} \quad (18a)$$

$$C_{12}^{\text{others}} = -\frac{1}{R^2} \left(\frac{d(V_{sr}^{+-} + V_{dis}^{+-})}{dr} \right)_R + \frac{1}{2R} \left(\frac{d^2(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr^2} \right)_{\sqrt{2}R} - \frac{5}{2\sqrt{2}R^2} \left(\frac{d(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr} \right)_{\sqrt{2}R} \quad (18b)$$

$$C_{44}^{\text{others}} = \frac{1}{R^2} \left(\frac{d(V_{sr}^{+-} + V_{dis}^{+-})}{dr} \right)_R + \frac{1}{2R} \left(\frac{d^2(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr^2} \right)_{\sqrt{2}R} + \frac{3}{2\sqrt{2}R^2} \left(\frac{d(V_{dis}^{++} + V_{dis}^{--})}{dr} \right)_{\sqrt{2}R} \quad (18c)$$

由 (16), (17) 和 (18) 容易证明, 在平衡点有 $C_{12} = C_{44}$.

三、计算结果和讨论

GK 方法中的电子密度相加近似对于具有闭壳层结构的原子、分子和离子引起的误差是比较小的, 在核间距大于 $R_e/2$ (R_e 是极小点的位置) 时, 一般和自洽场的密度分布之差小于 10%^[19], 由此引起的误差和电子气体近似是相容的. 我们通过计算发现, 由 GK 方法算出的势能曲线极小点的位置, 势阱深度以及极小点以外势能曲线的高低对距核较远的电子分布很敏感^[18], 我们用原子的 X_α 波函数^[23]计算的势阱深度可以比用 Roothaan-Hartree-Fock 波函数得到的深一倍, 见图 1, 而这两种波函数仅在 r 较大时才有显著差别.

GK^[4] 的原模型主要是由电子云分布的重迭引起的相互作用, 因此, 当核间距增大时, 随着重迭的减小而很快的趋于零. 我们注意到交换能密度和 $\rho^{1/3}$ 成正比, 而动能密度和 $\rho^{2/3}$ 成正比, 所以当核间距增大时, 重迭减小使交换能越来越起主导作用, 并引起一个额外

势阱, 这样 GK 原模型在核间距较大时是不适用的。我们对 GK 模型中的交换项采用修正式(9), 在很大程度上消除了 GK 模型产生的额外势阱, 使得求出的近程排斥势较为准确; 当核间距较大时, 我们考虑了 V_{di} 对相互作用势的贡献。图 2 绘出了我们计算的离子间的近程排斥势。为方便比较, 同时还绘出了利用 GK 原模型^[4]计算的势、由 Cohen 等给出的修正因子计算的势和由实验确定的经验势。从图中可以看到, 除 NaCl 和 NaBr 外, 我们计算的势能曲线与实验确定的经验势吻合的最好。

表 1 和表 2 中列出了我们计算的离子晶体性质的结果, 同时还列出了 Cohen 和 Gordon^[7] 的计算结果和实验值以便于比较。由于对近程势只计及到最近邻, 色散势只计及到次近邻, 从表中看出, 对结合能和晶格常数, 我们的计算结果和实验值的符合程度与 [7] 的差不多, 但是, 对弹性常数, 除去 NaCl 和 NaBr 的 C_{12} 与 C_{44} , 我们的结果比 [7] 中的好。从图 2 看出, 对 NaCl 和 NaBr, 我们计算的势没有 [7] 好。[7] 的计算中也计及到次近邻, 但没有考虑色散势。我们认为, 由于 [7] 中选用的交换能修正参数与本文的不同,

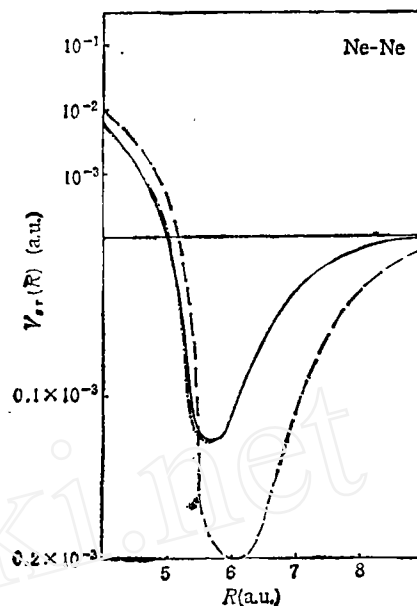
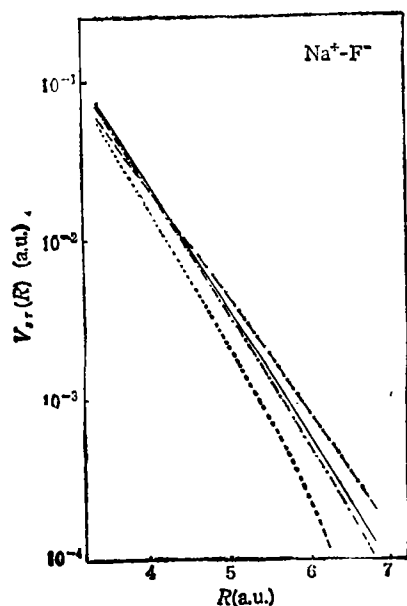
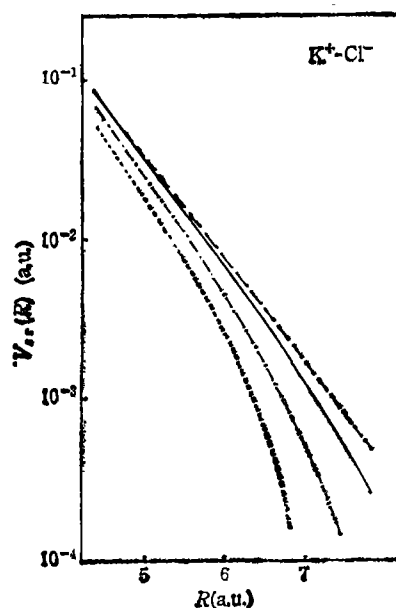


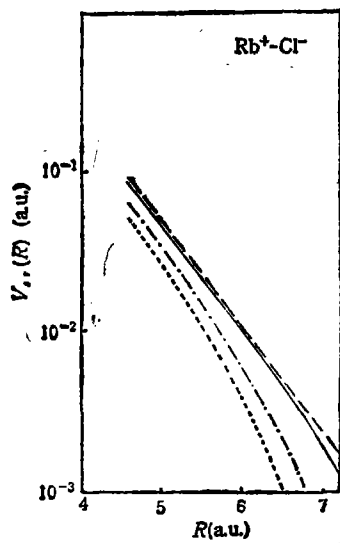
图 1 利用 GK 原模型^[4]计算的 He-Ne 原子间作用势。——用 RHF 波函数的计算结果; —— x_α 波函数的结果; - · - · - SIC 波函数^[10]的结果



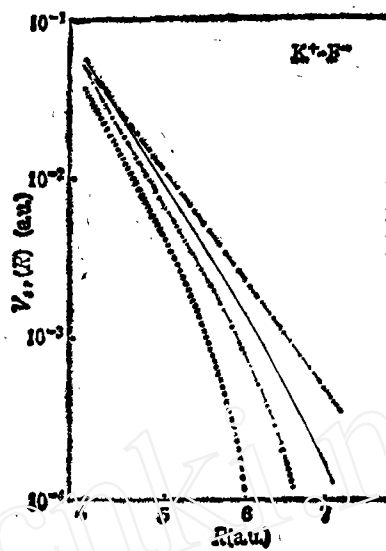
(a)



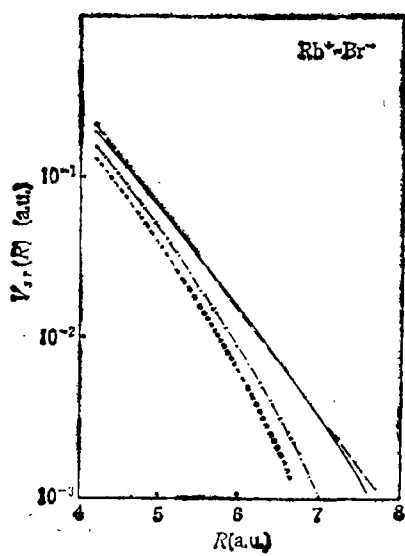
(b)



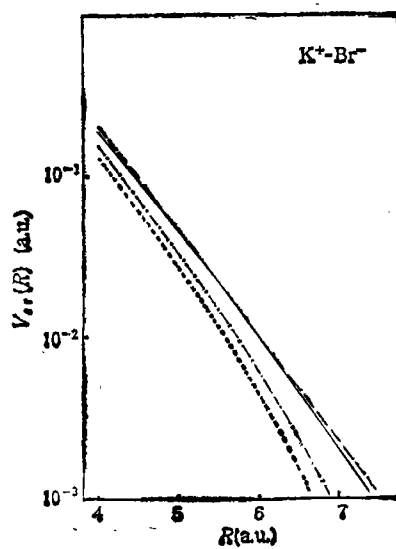
(c)



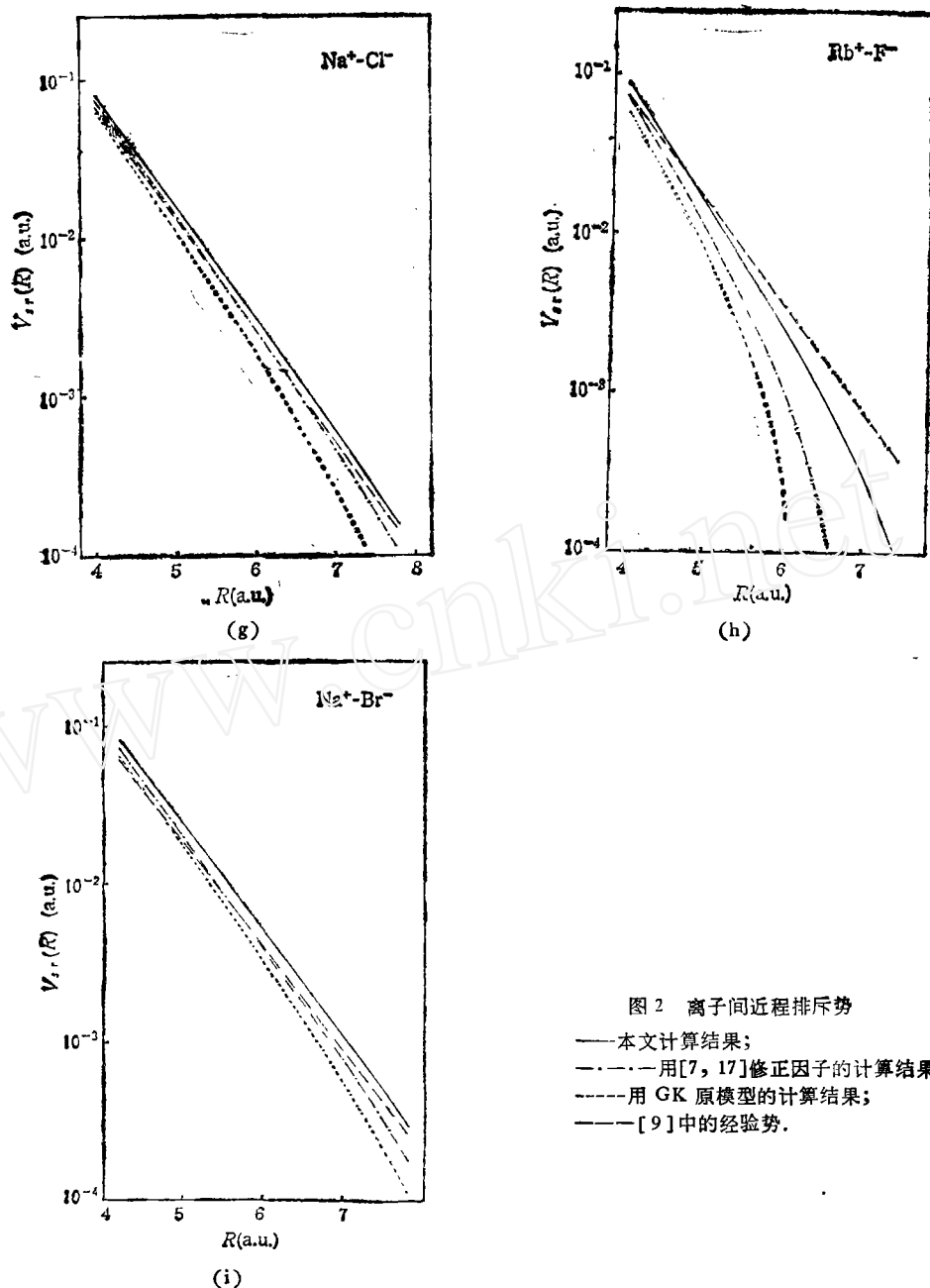
(d)



(e)



(f)



他们又没有考虑色散,这两种效果互相抵消,使他们能得到如此好的结果。

本文对晶体性质的计算,忽略了离子间的多体效应,多体效应在电子气体模型可分为两个因素,其一是因为多个离子的电子云分布的重迭,由能量密度的不可加性引起,其二是晶体中环境的影响,使正离子膨胀和负离子收缩而引起的相互作用的改变。Muhlhausen 和 Gordon^[14] 的计算表明,第一个因素引起的效应和第二个因素引起的效应相比是很小的,因此,在适当地考虑离子在晶体中的膨胀和收缩,用对势模型处理离子晶体还

表 1 碱卤晶体的晶格常数和结合能¹⁾

	$R_e(\text{\AA})$			$De(\text{kcal/mole})$		
	CG 值	本文结果	实验值	CG 值	本文结果	实验值
NaCl	2.86	2.832	2.820	182.7	185.8	185.3
NaBr	3.04	2.974	2.989	172.6	177.8	174.3
KF	2.60	2.610	2.670	204.1	201.1	194.5
KCl	3.03	3.056	3.147	175.3	176.4	169.5
KBr	3.20	3.199	3.298	167.2	170.1	159.3
RbF	3.77	2.808	2.815	194.0	191.5	
RbCl	3.19	3.228	3.291	169.4	169.4	

1) CG 值和实验值取于[7].

表 2 碱卤晶体的弹性常数¹⁾

	$C_{11}(10^{11}\text{dyn/cm}^2)$			$C_{12}(10^{11}\text{dyn/cm}^2)$			$C_{44}(10^{11}\text{dyn/cm}^2)$		
	CG 值	本文结果	实验值	CG 值	本文结果	实验值	CG 值	本文结果	实验值
NaF	8.08	9.88	10.85	2.78	2.34	2.28	2.78	2.35	2.90
NaCl	4.86	5.86	6.00	1.27	0.86	1.27	1.27	0.86	1.40
NaBr	4.56	5.41	4.90	1.03	0.58	0.98	1.03	0.58	1.09
KF	7.08	8.01	7.57	1.61	1.38	1.35	1.61	1.38	1.34
KCl	4.44	4.55	5.02	0.85	0.68	0.52	0.85	0.68	0.68
KBr	4.16	4.16	4.30	0.70	0.50	0.55	0.70	0.50	0.57
RbF	6.70	6.76		1.30	1.04		1.30	1.04	
RbCl	4.18	4.33	4.50	0.69	0.56	0.52	0.69	0.56	0.50
RbBr	3.74	4.10	3.97	0.56	0.44	0.40	0.56	0.44	0.41

1) 表中 CG 值和实验值取于[7].

是可行的,但现在对离子的膨胀和收缩的处理还带有一定的人为性. 用 GK 方法描述金属中原子实之间的相互作用,再与赝势等方法结合起来描述自由电子的作用,在金属力学性质的计算中有一定的发展前途. 另外,利用我们算出的相互作用势计算晶体的状态方程等热力学性质也是我们进一步要做的工作.

参 考 文 献

- [1] Fuchs, K., Proc. Roy. Soc. (London), A153 (1936), 622; *ibid.*, A 157(1936), 444.
- [2] 赵伊君,张志杰,力学学报,5(1982),470.
- [3] Slater, J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids 4, McGraw-Hill (1974).
- [4] Gordon, R. G., Young Sik Kim, J. Chem. Phys., 56(1972), 3122.
- [5] Young Sik Kim, Gordon, R. G., Phys. Rev. B9 (1974), 3548.
- [6] Rae, A. I. M., Mol. Phys., 29(1975), 467; Chem. Phys. Lett., 8(1973), 574.
- [7] Cohem, A. J., Gordon, R. G., Phys. Rev. B12(1975), 3228.
- [8] Clementi, E., Roetti, C., At. Data Nucl. Tables, 14(1974), 177.
- [9] Michielsen, J., et al, J. Chem. Soc. Faraday Trans., II 71(1975), 1730.
- [10] Slater, J. C., Quantum Theory of Atomic Structure 2, McGraw-Hill (1960).
- [11] Carr, W. J., et al, Phys. Rev., 124(1961), 747; *ibid.*, 133 (1964), A371.
- [12] Gázquez, J. L., Keller, J., Phys. Rev., A16(1977), 1358.

- [13] 张志杰, 赵伊君, 原子的 s 波函数, 原子能出版社(1983).
- [14] Muhlhausen, C., Gordon, R. G., *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 900.
- [15] Shanker, J., Agrawal, G. G., Singh, R. P., *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 670.
- [16] Cowley, R. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A268**(1962), 121.
- [17] Waldman, M., Gordon, R. G., *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 1325.
- [18] 袁建民, 碱卤离子间相互作用势及碱卤晶体和分子性质的计算, 国防科技大学硕士论文(1984).
- [19] Flygare, W. H., *Molecular Structure and Dynamics*, Prentice-Hall (1978).

PHYSICAL MECHANICS CALCULATIONS FOR THE COHESIVE ENERGIES AND ELASTIC CONSTANTS OF ALKALI-HALIDE CRYSTALS

Yuan Jianmin Zhao Yijun Zhang Zhijie

(At. Mol. Phys. and Physical Mechanics Research Center,
National Univ. of Defense Tech., Changsha, Hunan)

Abstract The Gordon-Kim method of calculating interatomic potentials is modified with corrections to the exchange and dispersion interactions and the interionic potentials in alkali-halide crystals are calculated based on Roothaan-Hartree-Fock ionic wavefunctions. The lattice constants, cohesive energy and elastic constants of NaCl , NaF , NaBr , KCl , KF , KBr , RbCl , RbF and RbBr are evaluated using the calculated interionic potentials. The agreement of the present result with the experiment is good.

Key words ionic crystals, interatomic potentials, cohesive energy, elastic constant.