

# 单原子状态自洽法的算法

彭红建<sup>1,2</sup>, 谢佑卿<sup>2</sup>, 李小波<sup>2</sup>

1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 针对传统的算法存在解的精度不高和计算时间长等问题, 通过对单原子状态自洽法的算法进行分析, 利用数值运算功能极强的 MATLAB(MATrix LABoratory)为工具, 以金属 Cu 为例, 对确定晶体电子结构的计算方法单原子状态自洽法编程求解。研究表明: 此法编程时间短, 利用该编程求解, 解的精度更高, 计算效率提高了近 100 倍, 便于引入其他性质, 增强标定电子结构的准确性。

**关键词:** 单原子状态自洽法; 算法; MATLAB

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)05-0900-06

## Algorithms of single-atom self-consistency method

PENG Hong-jian<sup>1,2</sup>, XIE You-qing<sup>2</sup>, LI Xiao-bo<sup>2</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Systematic analysis of algorithms of single-atom self-consistency method shows that traditional algorithms have the following problems: the accuracy of answer is not high and the time of calculation is too long and so on. The MATLAB (MATrix LABoratory) software aggregated the strongest value calculation as a tool. Take metal Cu for example. The solution is introduced for one-atom self-consistency for determining electronic structure of crystals which finished making program in a short time. The answer is more accurate than ever. Its efficiency is enhanced almost by one hundred times. It is convenient to add other properties to accurately determine the electronic structure of crystal.

**Key words:** single-atom self-consistency method; algorithm; MATLAB

谢佑卿等经过研究, 建立了合金系统科学框架, 它由纯金属系统科学, 合金物理与化学和合金统计热力学 3 部分组成, 其核心内容是纯金属单原子(OA)理论<sup>[1-6]</sup>和合金特征晶体理论(CC)<sup>[7-10]</sup>, 单原子状态自洽法是在余瑞璜发展的 Pauling 键长公式<sup>[11]</sup>, 吕振家等建立的结合能公式<sup>[12-13]</sup>的基础上建立的确定晶体电子结构的计算方法<sup>[14]</sup>。长期以来, 研究者用 BASIC 和 FORTRAN 等语言编程解决问题, 耗费大量的时间用于编程, 而有的编程人员不懂专业, 这导致编制的

程序不是最优秀的, 存在解的精度不高和计算时间长等问题, 且所选的基本原子态数目不能太多, 否则导致求解太慢而影响分析速度。在此, 本文作者以 MATLAB 为工具<sup>[15]</sup>, 利用其中集成了最优秀算法的函数来解非线性方程和非线性方程组(只定义方程, 输入参数就求解), 这样减少了繁琐的编程, 而把时间和精力放在模型建立和参数定义的研究上, 且由于采用最优秀的算法, 解的精度和计算效率提高了许多, 很好地满足该方法扩展的需要。

收稿日期: 2006-12-12; 修回日期: 2007-01-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471058); 湖南省科技计划资助项目(06FJ3033)

作者简介: 彭红建(1972-), 男, 湖南湘潭人, 博士研究生, 从事金属材料的研究

通信作者: 彭红建, 男, 博士研究生; 电话: 0731-8879287; E-mail: phj108@163.com

# 1 单原子状态自洽法的原理

根据纯金属的晶格常数( $a$ )和结合能( $E_c$ )实验值来确定晶体的电子结构, 即通过  $a$  和  $E_c$  方程来确定键长、键数和键上电子对数<sup>[16]</sup>。其基本方程为

$$a = \frac{1}{G_1} \left\{ 2R(1) - \beta \lg \left[ \frac{n_c}{\sum_s I_s \times 10^{(G_1 - G_s)a/\beta}} \right] \right\};$$

$$r_s = G_s a;$$

$$n_1 = n_c / \sum_s I_s \times 10^{(r_1 - r_s)/\beta};$$

$$n_s = n_1 \times 10^{(r_1 - r_s)/\beta}. \quad (1)$$

式中:  $n_c$  和  $R(1)$  是杂化原子的共价电子数和单键半径;  $r_s$ ,  $I_s$  和  $n_s$  是各类键的键长、键数和键上共价电子对数;  $G_s$  和  $I_s$  是与晶格类型相关的常数;  $\beta$  按 EET 理论取值<sup>[11]</sup>:

$$\beta = \begin{cases} 0.710, & \text{当 } n_1 < 0.25 \text{ 或 } n_1 > 0.75 \text{ 时,} \\ 0.600, & \text{当 } 0.300 \leq n_1 \leq 0.700 \text{ 时,} \\ 0.710 - 2.2\varepsilon, & \text{当 } n_1 = 0.25 + \varepsilon \text{ 或 } n_1 = 0.750 - \varepsilon \text{ 时.} \end{cases} \quad (2)$$

关于  $\beta$  的具体取值要通过自洽得到,  $\beta$  值迭代示意图如图 1 所示, 其中 flag 表示判断  $\beta$  值收敛的语句。

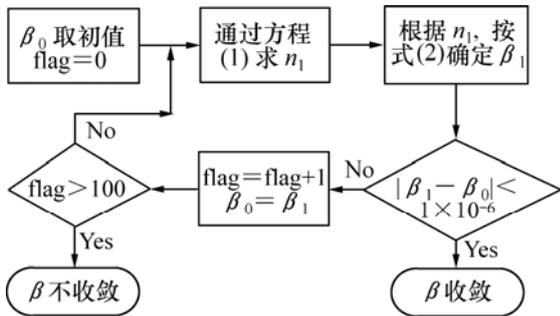


图 1  $\beta$  值迭代示意图

Fig.1 Schematic diagram for overlapping of  $\beta$  value

在平衡状态,  $r_s=r_{s,0}$ , 1 mol 晶体的结合能  $E_c$  为:

$$E_c = A \left[ \sum_s \frac{I_s n_s}{r_{s,0}} f + \frac{n_f}{\bar{r}_0} f' \right];$$

$$\bar{r}_0 = \sum_s I_s r_{s,0} / \sum I_s. \quad (3)$$

式中:  $n_s$  和  $r_{s,0}$  由式(1)给出;  $f'$  和  $f$  分别为近自由电子和共价电子的成键能力;  $A$  为屏蔽效应常数。其中  $n_c$ ,  $R(1)$  和  $n_f$  由基本原子态线性组合得到。

在纯金属中, 每 1 个原子一般由 2 个或多个基本原子状态杂化而成。每 1 个基本原子状态中的外层电子可分为共价电子、近自由电子、磁电子和非键电子。在每 1 个基本原子态中, 电子分布均遵守 Pauli 不相容原理, 电子占有数满足如下的关系:

$$\begin{cases} 0 \leq n_{n,l} \leq 2(2l+1), \\ \sum_n \sum_l n_{n,l} = n_{T_0} \end{cases} \quad (4)$$

式中: 下标  $n$  和  $l$  分别为主量子数和角量子数;  $n_T$  为核外总电子数。

纯金属的杂化原子状态  $\psi_a$  由若干基本原子态  $\varphi_k$  组成:

$$\psi_a = \sum_k c_k \varphi_k. \quad (5)$$

式中: 系数  $c_k$  是  $\varphi_k$  基本原子态的成分。

以  $s_k^c$  和  $d_k^c$  分别表示  $k$  基本态中  $s$  和  $d$  轨道中的共价电子数,  $d_k^n$  和  $s_k^f$  分别表示相应轨道上的非键电子数和近自由电子数,  $R_k$  为基本原子态的单键半径, 则纯金属的单原子状态参数可由下式求得:

$$s_c = \sum_k c_k s_k^c, \quad d_c = \sum_k c_k d_k^c,$$

$$s_f = \sum_k c_k s_k^f, \quad d_n = \sum_k c_k d_k^n,$$

$$n_c = s_c + d_c, \quad n_v = n_c + n_f,$$

$$n_f = s_f, \quad R = \sum_k c_k R_k, \quad \sum_k c_k = 1. \quad (6)$$

# 2 单原子状态自洽法的算法

若纯金属由  $k$  态杂化组合得到, 则问题可归结为解一个非线性方程组,

$$\begin{cases} a - a(c_1, c_2, \dots, c_k) = 0, \\ E_c - E(c_1, c_2, \dots, c_k) = 0, \\ c_1 + c_2 + \dots + c_k - 1 = 0, \end{cases} \quad (7)$$

式中:  $a$  为晶格常数的实验值;  $E_c$  为结合能的实验值;  $a(c_1, c_2, c_3)$  为晶格常数关于  $c_1, c_2$  和  $c_3$  的函数;  $E(c_1, c_2, c_3)$  为结合能关于  $c_1, c_2$  和  $c_3$  的函数。

当  $k=2$  时, 双态杂化, 方程(6)为超定方程组, 无精确解, 只有最小二乘解。

当  $k=3$  时, 三态杂化, 方程(6)为洽定方程组, 若有解, 则为精确解。

当  $k>3$  时, 多态杂化, 方程(6)为欠定方程组, 有无穷多解。

因此, 采用三态杂化求解来确定晶体的电子结构。

图 2 所示为单原子状态自洽法流程图, 其中 2 个较难的算法需用 MATLAB 中的函数来解决。

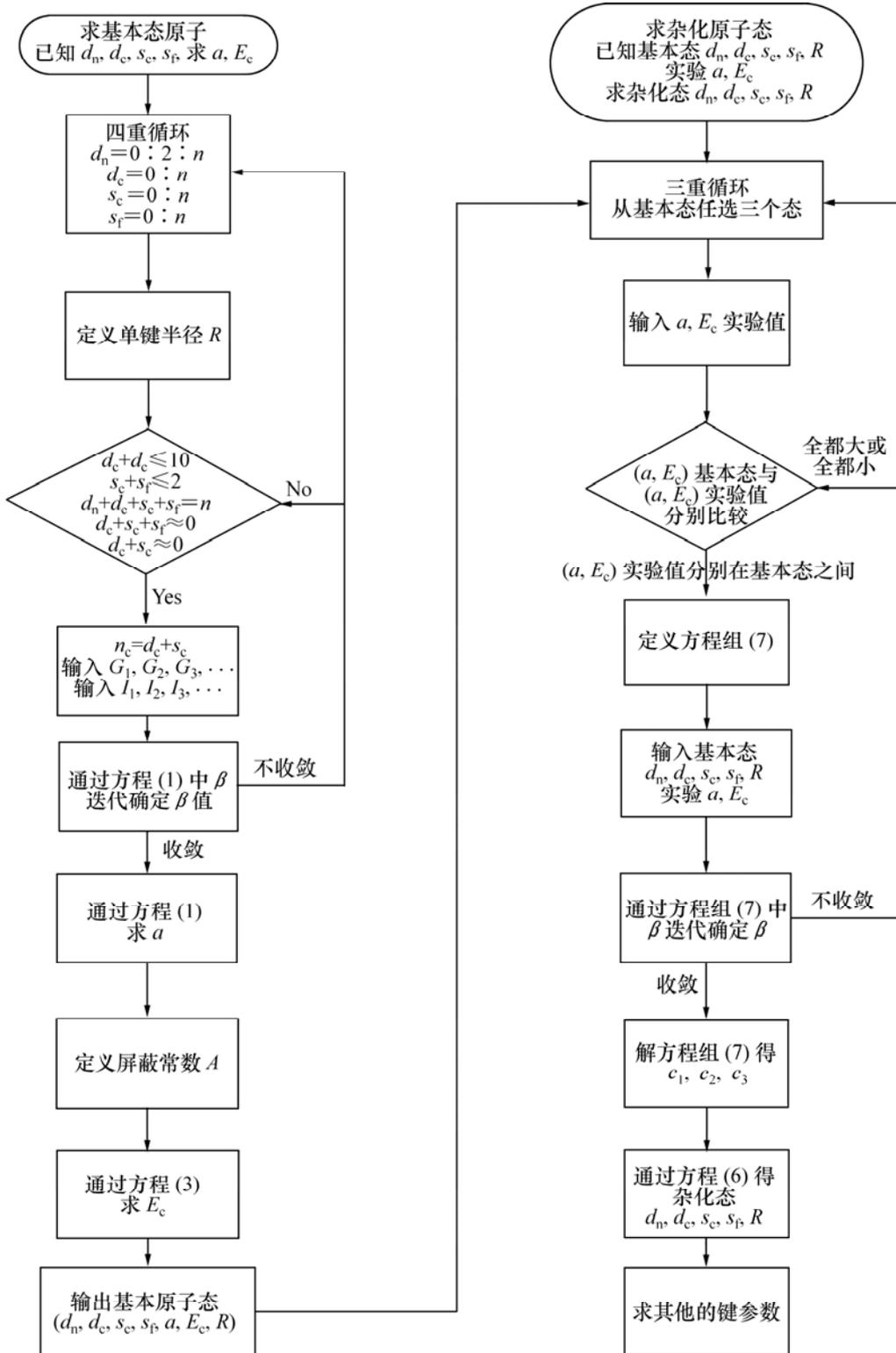


图 2 单原子状态自洽法流程图

Fig.2 Schematic procedure for single-atom self-consistency method

第 1 个是在求基本态中解非线性方程(1), 利用 `fzero` 函数, 函数所采用的算法是二分法、`secant` 法和逆二次内插法的组合。其基本调用形式为

$$x=fzero(fun, x_0, options, P_1, P_2, \dots).$$

其中:  $x$  为函数的解;  $x_0$  为函数解的初始值; `fun` 为非线性方程的表达式; `options` 为控制参数。变量  $P_1, P_2, \dots$  等一并传递给目标函数 `fun`。

第 2 个是在求杂化态中解非线性方程(7), 利用 `fsolve` 函数, 函数所采用的算法是非线性最小二乘法。使用最小二乘法的好处是如果等式系统没有零解, 该算法仍然返回一个残差很小的点。其基本调用形式为

$$x=fsolve(fun, x_0, options, P_1, P_2, \dots).$$

其中:  $x$  为函数的解,  $x_0$  为函数解的初始值(以向量形式表达); `fun` 为非线性方程组的表达式; `options` 为控制参数。变量  $P_1, P_2, \dots$  等一并传递给目标函数 `fun`。

### 3 单原子状态自洽法程序的特点

#### a. 计算的精度提高。

可以通过 `options` 参数控制逼近实验值  $a$  和  $E_c$  的精度, 一般为  $1 \times 10^{-6}$ 。金属 Cu 的基本原子态及赝晶体的特征性质如表 1 所示, 与以前的计算<sup>[17]</sup>比较, 选同样的基本态, 杂化也选同样的三态, 而计算结果更准确, 且还能找出满足此精度( $1 \times 10^{-6}$ )的其他 4 个解, 与第一原理计算结果相近<sup>[18]</sup>。

#### b. 计算效率提高了近 100 倍。

若不对基本态中的  $d_n$  加以限制, 则金属 Cu 的基本态有 26 个, 满足条件的三态杂化解有 70 个, 计算时间约为 850.3 s(在 CPU 为 PIII750, 内存为 128 MB

计算机上计算的)。如果考虑磁电子或 p 轨道电子, 那么基本态的数目还将增多, 计算效率的提高为此提供了计算条件。

#### c. 可扩展性强。

如果有  $n$  种性质来确定晶体电子结构, 且要精确满足  $n$  种性能的值, 一般需要  $n$  个基本态杂化才可解决。本解法只需将方程组(7)扩展, 将新性质的方程包含进去就可解决。如对于磁性金属, 方程组(7)扩展为:

$$\begin{cases} a - a(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) = 0, \\ E_c - E(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) = 0, \\ m_s - m_s(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) = 0, \\ m_d - m_d(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) = 0, \\ c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 - 1 = 0, \end{cases} \quad (8)$$

由于实验值存在误差, 且每个实验值误差精度不一样, 精确地满足每一个实验值没有必要, 只要大致满足在每一个实验值的精度范围之内即可。可以通过三态杂化来满足多种性质, 因为解非线性方程组时采用非线性的最小二乘法也能满足这种要求。将方程组(8)改为方程组(9):

$$\begin{cases} a - a(c_1, c_2, c_3) = 0, \\ E_c - E(c_1, c_2, c_3) = 0, \\ m_s - m_s(c_1, c_2, c_3) = 0, \\ m_d - m_d(c_1, c_2, c_3) = 0, \\ c_1 + c_2 + c_3 - 1 = 0. \end{cases} \quad (9)$$

这种扩展不是最好的, 因为它只控制了一个反映各种性质总的误差, 还需要手动从中去挑选满足各种性质精度的解。更好的方法是采用 `fgoalattain` 函数替代 `fsolve` 函数。`fgoalattain` 函数可以控制每一个目标到达的精度。

表 1 金属 Cu 的基本原子态及赝晶体的特征性质

Table 1 Basic atomic states and corresponding pseudo crystal characteristic properties of Cu metal

基本原子态 序号	$d_n$	$d_c$	$s_c$	$s_f$	单键半径/ ( $10^{-10}\text{m}$ )	晶格常数/ ( $10^{-10}\text{m}$ )	结合能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	键上最大电子 对数	$\beta$
1	6	3	0	2	1.202 0	4.010 1	194.245 8	0.246 7	0.710 0
2	6	3	2	0	1.202 0	3.725 6	386.077 0	0.413 0	0.600 0
3	6	4	0	1	1.152 0	3.666 7	279.633 7	0.330 2	0.600 0
4	6	4	1	0	1.152 0	3.584 8	415.052 2	0.412 3	0.600 0
5	4	5	0	2	1.173 4	3.645 2	349.536 0	0.412 6	0.600 0
6	4	5	2	0	1.173 4	3.521 8	585.789 1	0.576 8	0.600 0
7	4	6	0	1	1.137 7	3.477 8	446.778 8	0.494 1	0.600 0
8	4	6	1	0	1.137 7	3.421 3	608.610 7	0.575 9	0.600 0

表 2 金属 Cu 的原子状态参数、键参数和特征性质

Table 2 Atomic state parameters, bond parameters and characteristic properties of Cu metal

参数	第 1 个解	第 2 个解	第 3 个解	第 4 个解	第 5 个解
基本原子态 1	1	3	3	3	3
基本原子态 2	3	4	5	6	7
基本原子态 3	7	7	7	7	8
基本原子态 1 的成分	0.214 7	0.711 9	0.457 6	0.755 8	0.790 2
基本原子态 2 的成分	0.306 7	0.078 4	0.333 2	0.032 2	0.131 4
基本原子态 3 的成分	0.478 6	0.209 8	0.209 2	0.212 0	0.078 4
$d_n$	5.042 9	5.580 5	4.915 2	5.511 5	5.580 5
$d_c$	4.742 4	4.419 5	4.751 6	4.456 3	4.419 5
$s_c$	0	0.078 4	0	0.064 4	0.078 4
$s_f$	1.214 7	0.921 6	1.333 2	0.967 8	0.921 6
$n_c$	4.742 4	4.497 9	4.751 6	4.520 6	4.497 9
$n_t$	5.957 1	5.419 5	6.084 8	5.488 5	5.419 5
$a$	3.615 2	3.615 2	3.615 2	3.615 2	3.615 2
$E_c$	336.00	336.00	336.00	336.00	336.00
$R$	1.155 9	1.149 0	1.156 2	1.149 7	1.149 0
$r_1$	2.556 3	2.556 3	2.556 3	2.556 3	2.556 3
$r_2$	3.615 2	3.615 2	3.615 2	3.615 2	3.615 2
$r_3$	4.427 7	4.427 7	4.427 7	4.427 7	4.427 7
$n_1$	0.391 2	0.371 1	0.392 0	0.372 9	0.371 1
$n_2$	0.006 7	0.006 4	0.006 7	0.006 4	0.006 4
$n_3$	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3
$\beta$	0.600 0	0.600 0	0.600 0	0.600 0	0.600 0

由于使用了成熟和优秀的算法,且采用函数调用的形式,使编程从数学问题解脱出来,着重考虑问题的物理模型和参数的选择,如单键半径和屏蔽常数的选择、过渡元素是否考虑 p 轨道等问题,这些方面只要简单修改程序就可以实现,便于对新问题进行尝试。

## 4 结 论

a. 利用数值运算功能极强的 MATLAB 为工具,以金属 Cu 为例,对确定晶体电子结构的计算方法单原子状态自治法编程求解,能在短时间内完成编程,解的精度更高,计算效率提高了近 100 倍,并且能满足该方法扩展的需要。

b. 通过晶格常数和结合能标定电子结构时,存在多解的现象,应增加标定电子结构的准确性。

## 参考文献:

- [1] XIE You-qing. The framework of metallic materials systematic science[J]. Mater Rev, 2001, 15(4): 12-15.
- [2] 谢佑卿, 马柳莺. 晶体价电子结构的理论晶格参量[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 16(1): 1-10.  
XIE You-qing, MA Liu-ying. The theoretical lattice parameter of valence electron structure of crystal[J]. J Cent South Inst of Mining and Metall, 1985, 16(1): 1-10.
- [3] XIE You-qing. A new potential function with many-atom interactions in solid[J]. Science in China: Series A, 1993, 36(1): 90-99.
- [4] XIE You-qing. Electronic structure and properties of pure iron[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(11): 3705-3714.
- [5] 彭红建, 谢佑卿. 贵金属 Ir 的原子状态与物理性质[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 937-941.

- PENG Hong-jian, XIE You-qing. Atomic states and physical properties of rare metal Ir[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2006, 37(5): 937-941.
- [6] 陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建. 面心立方和液体 Au 的热力学性质[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 537-542.
- TAO Hui-jin, XIE You-qing, PENG Hong-jian, Thermodynamic properties of FCC and Liquid Au[J]. J Cent South Univ: Science and Technology, 2006, 37(3): 537-542.
- [7] Xie Y Q, Peng K, Liu X B. Influences of  $x_{Ti}/x_{Al}$  on atomic states, lattice constants and potential energy planes of ordered FCC TiAl type alloys[J]. Physica B, 2004, 344: 5-20.
- [8] Xie Y Q, Liu X B, Peng K. Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC TiAl<sub>3</sub> type alloys[J]. Physica B, 2004, 353: 15-33.
- [9] Xie Y Q, Peng H J, Liu X B. Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC Ti<sub>3</sub>Al type alloys[J]. Physica B, 2005, 362: 1-17.
- [10] Xie Y Q, Tao H J, Peng H J, Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC TiAl<sub>2</sub> type alloys[J]. Physica B, 2005, 366: 17-37.
- [11] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. 科学通报, 1978, 23(4): 217-219.
- YU Rui-huang. Solid and molecule experiential electron theory[J]. Chinese Science Bulletin, 1978, 23(4): 217-219.
- [12] 吕振家, 王绍铿. 碱金属和碱土金属结合能的计算[J]. 科学通报, 1979, 24(8): 742-745.
- LÜ Zhen-jia, WANG Shao-keng. Calculations on cohesive energies of alkali and alkaline-earth metals[J]. Chinese Science Bulletin, 1979, 24(8): 742-745.
- [13] 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算[J]. 中国科学: A 辑, 1988, 31(3): 323-330.
- XU Wan-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Calculations on cohesive energies of transitional metal[J]. Science in China: Series A, 1988, 31(3): 323-330.
- [14] 谢佑卿, 马柳莺, 张晓东. 确定晶体电子结构的单原子状态自洽法[J]. 科学通报, 1992, 37(16): 1529-1532.
- XIE You-qing, MA Liu-ying, ZHANG Xiao-dong. One atom self-consistency method for determining electronic structure of crystal[J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 37(16): 1529-1532.
- [15] 飞思科技研发中心. MATLAB 6.5 辅助优化计算与设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003: 11-25.
- The Center of Research of FECIT Sci-Tec. Auxiliary optimization computation and designations of MATLAB 6.5[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003: 11-25.
- [16] 谢佑卿. 金属材料系统科学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 25-98.
- XIE You-qing. Metallic materials systematic science[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1998: 25-98.
- [17] 谢佑卿, 张晓东. 金属 Cu 电子结构和物理性质[J]. 中国科学: A 辑, 1993, 36(5): 545-552.
- XIE You-qing, ZHANG Xiao-dong. Electronic structure and physical properties of Cu metal[J]. Science in China: Series A, 1993, 36(5): 545-552.
- [18] Eckardt H, Fritsche L, Noffke J. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals[J]. J Phys F: Met Phys, 1984, 14: 97-112.