

文章编号: 1000-5862(2018)01-0057-05

第一性原理声子色散曲线计算误差评估 ——1 维原子链模型

李 新 欧阳楚英*

(江西师范大学物理与通信电子学院计算材料物理实验室,江西 南昌 330022)

摘要: 声子色散曲线的计算是研究固体材料晶格振动动力学的重要内容. 由于边界条件的影响, 声子频率的计算在布里渊区边界会产生一定误差. 以 1 维原子链模型在简谐近似条件下的声子色散关系的解析解为参照, 对第一性原理方法计算的声子色散曲线进行评估, 重点考察布里渊区边界声子频率的误差, 进而对色散关系、热力学参量等的计算误差进行分析. 研究表明: 基于密度泛函理论计算的晶格动力学具有较好的可信度.

关键词: 晶格振动; 声子色散曲线; 热力学量

中图分类号: TB 383 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.01.10

0 引言

材料科学的发展对社会和经济的发展影响巨大. 近年来, 计算材料学随着计算机软、硬件技术的发展而取得了空前的发展. 早在 20 世纪 60 年代, 基于密度泛函理论的第一性原理计算的理论已取得长足发展^[1]. 第一性原理计算通常描述的是材料的基态性质, 即第一性原理计算出的结果均为材料在温度为 0 K 的性质. 但在现实情况下, 材料的工作温度一般为环境温度, 有些甚至在高温下工作. 由于材料中原子的热运动, 第一性原理计算的结果对实验的指导常常有偏差.

如何描述固体材料中原子的热运动是当前计算材料科学中的难点问题之一. 根据固体物理的基本理论^[2], 固体材料中的原子通常在其平衡位置(格点)做热振动, 可用格波对其进行描述, 再根据格波的量子化提出声子的概念. 利用统计物理方法研究声子运动是目前研究固体材料的热力学性质的基础. 在计算材料学中, 通过利用准简谐近似来处理原子的振动, 并采用力常数方法^[3]或线性响应方法^[4-5]来计算声子频率进而获得声子色散和声子谱. 然而, 这 2 种方法都会遇到边界条件处理的问题. 在倒格子空间布里渊区的边界上, 声子色散曲线不连续, 发生所谓色散曲线折叠现象. 从理论上来

说, 色散曲线的折叠是倒格子空间中晶格周期性的体现. 然而, 实际材料计算过程中, 受晶胞大小的选择以及计算精度的影响, 常常对色散曲线的计算出现较大误差.

为了系统地估计第一性原理计算中对色散曲线估算的误差问题, 通过简单的 1 维原子链模型, 对 1 维原子链的色散关系及相关的热力学性质进行了研究. 本文首先通过简单的理论模型, 获得 1 维原子链色散曲线的解析解. 其次, 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过计算材料学方法计算该模型的晶格色散曲线. 通过选择不同晶胞的大小, 比较由于边界条件的影响对晶格色散曲线的影响. 然后, 根据声子谱获得声子态密度, 进而分析热容量、晶格振动熵和自由能等物理量. 最后, 通过比较分析, 可以更准确地预测材料的物理与化学性质, 让材料得到更好的利用.

1 理论模型与计算细节

1.1 1 维无穷长原子链模型及解析解

图 1 给出了 1 维原子链的结构模型, 图 1(a)、图 1(b) 和图 1(c) 分别给出了 1 维单原子链晶胞模型, 图 1(d) 给出了 1 维双原子链模型. 对单原子链, 假设原子间的间距为 a (晶格常数), 原子质量为

收稿日期: 2017-12-02

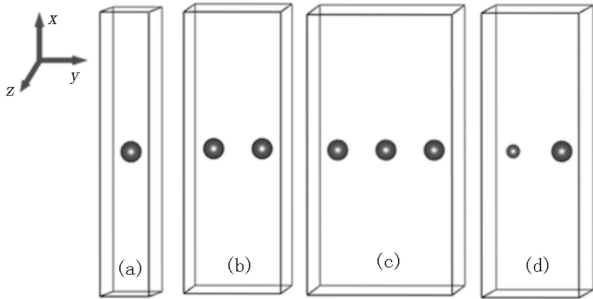
基金项目: 国家自然科学基金(11564016, 11664012) 和江西省自然科学基金(20133ACB21010) 资助项目.

通信作者: 欧阳楚英(1976-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 主要从事锂离子电池材料方面的研究. E-mail: cyouyang@jxnu.edu.cn

m 其坐标用 μ 表示. 在简谐近似条件下, 假设弹性系数为 β , 则 1 维原子的振动方程可写成^[2,6] $m\ddot{\mu} = \beta(\mu_{n+1} - \mu_n) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1})$, 求解该振动方程可得其振动频率和波矢量直接的关系

$$\omega = 2 \sqrt{\beta/m} |\sin(aq/2)|, \quad (1)$$

(1) 式即为 1 维单原子链的色散关系. 在第一布里渊区 $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ 内, 可以画出其色散关系.



(a) ~ (c) 分别为 1 维同元素的单、双以及三原子链模型, 本质上为 1 维单原子链选取不同大小的晶胞. (d) 为 1 维不同元素的双原子链模型.

图 1 1 维原子链的结构示意图

类比 1 维单原子链的情况, 对 1 维双原子链模型, 设 2 种原子的质量分别为 M 和 m , 则其振动方程可分别表示为^[2,6] $m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$, $M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$. 求解方程可得 $\omega_+^2 = \frac{\beta}{mM}((m+M) + (m^2 + M^2 + 2mM\cos(2aq))^{1/2})$, (2) $\omega_-^2 = \frac{\beta}{mM}((m+M) - (m^2 + M^2 + 2mM\cos(2aq))^{1/2})$, (3) 在 (2) ~ (3) 式中, 由于 ω_+ 频率更高, 称为光学支, 而 ω_- 频率较低, 称为声学支. 当 $q \rightarrow 0$ 时 $\omega_- \rightarrow 0$, 代表原胞的质心振动, 而 $\omega_+ \rightarrow (2\beta/(mM/(m+M)))^{1/2}$, 代表 2 种原子的相对运动.

1.2 第一性原理计算参数

为了计算给出 (1) 式中单原子链的声子色散关系, 首先选择了 Si 原子构建结构模型, 并从技术上通过修改 Si 的原子量来改变其质量, 测试不同原子质量(原子量分别取为 28, 14, 56) 对声子频率计算的影响. 然后, 测试了 C 和 O 原子的单原子链模型, 测试不同相互作用(弹性系数) 下声子频率的改变. 最后, 为了计算 (2) ~ (3) 式中双原子链的声子色散曲线, 计算了 Si-Si 双原子链(原子量均取 28)、Si(28)-Si(20) 双原子链(不同原子量), 以及 Si-C 双原子链的声子色散曲线.

通过第一性原理计算, 优化并确定了晶格常数 a 的大小, 并进而计算其动力学矩阵. 第一性原理计算采用了 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP) 软件包来实现^[7-8]. VASP 软件包已经被证明可以精确地计算 Si、C 及 O 等物质的相互作用, 保证了本文

的计算方法和软件本身引入的误差很小. 电子之间的交换关联作用选用了 Perdew-Wang^[9] 的广义梯度近似(GGA)^[10] 方法, 赝势采用的是缀加平面波赝势(PAW)^[11-12]. 在第一布里渊区中采用 Monkhorst-Pack 方法^[13] 对 k 点的积分. 由于声子计算需要非常高的精度, 对总能量和原子受力的收敛精度分别设置为 10^{-8} eV 和 10^{-5} eV $\cdot \text{\AA}^{-1}$. 波函数采用了平面波方法展开, 展开的截断能设置为 550 eV. 采用密度泛函微扰理论(density-functional perturbation theory, DFPT)^[4] 计算了动力学矩阵, 利用 PHONOPY 软件包^[14] 来处理数据并获得声子频率和色散关系, 并根据声子色散关系和声子态密度, 可以利用统计物理方法来获得声子对自由能、熵等的贡献.

在考虑晶格振动对自由能的贡献时, 声子系统的热力学量可以作为系统温度的函数. 振动亥姆霍兹自由能(F) 可以用下式计算^[15]:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{q,s} \hbar \omega(q,s) +$$

$$k_B T \sum_{q,s} \ln(1 - \exp(-\hbar \omega(q,s)/(k_B T))). \quad (4)$$

晶格振动对熵(S) 和定容比热容量(C_V) 的贡献, 可表示为^[16]

$$S = -k_B \sum_{q,s} \ln(1 - \exp(-\hbar \omega(q,s)/(k_B T))) -$$

$$\frac{1}{T} \sum_{q,s} \frac{\exp(\hbar \omega(q,s)/(k_B T))}{(\exp(\hbar \omega(q,s)/(k_B T)) - 1)^2}, \quad (5)$$

$$C_V = \sum_{q,s} k_B (\hbar \omega(q,s)/(k_B T))^2 \cdot \frac{\exp(\hbar \omega(q,s)/(k_B T))}{(\exp(\hbar \omega(q,s)/(k_B T)) - 1)}. \quad (6)$$

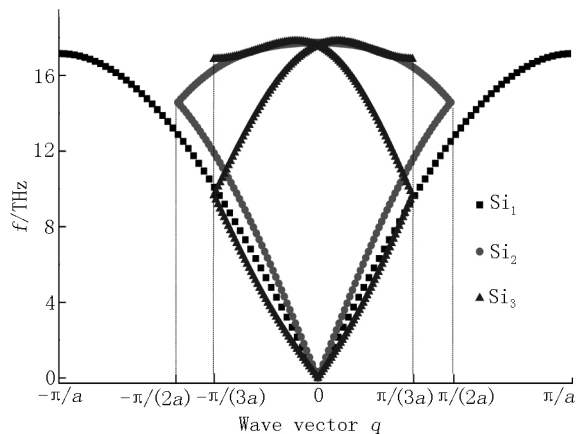
2 结果与讨论

2.1 声子色散曲线

2.1.1 1 维单原子链 晶体声子色散曲线为材料的晶格动力学性质提供了重要信息. 声子色散曲线可以用来判断晶体的稳定性, 提供可能的相变信息, 若计算的声子频率为正值, 则说明体系在局域内是稳定的; 若出现了虚频(软模), 则说明结构不稳定^[17].

图 2 为 1 维 Si 原子链的声子色散曲线. 首先, 可以看出声子色散曲线未出现虚频, 这说明 Si 的 1 维原子链结构是稳定的. 分别考虑晶胞中含有 1 个、2 个和 3 个 Si 原子的情况, 并为了方便起见分别叫做 1 维单原子、双原子以及三原子链, 虽然其本质上还是 1 维单原子链.

从图 2 可以直观地看到, 随着原胞内原子数目



Si₁、Si₂ 和 Si₃ 分别代表晶胞中含有 1 个、2 个和 3 个 Si 原子。

图 2 1 维 Si 原子链在不同晶胞大小下的声子色散曲线的增加,色散曲线的条数分别为 1 条、2 条和 3 条,这与晶格振动理论一致。从理论上说,晶胞增大后,色散曲线上的频率应该一致。由于晶胞增大 1 倍后,晶格常数增加 1 倍,因而倒格子空间的基矢量变为原来的 1/2,因此第一布里渊区相应变为原来的 1/2。对于单原子的晶胞而言,其第一布里渊区取值在 $-\pi/a \sim \pi/a$ 之间。当晶胞扩大 1 倍后(晶胞中含有 2 个 Si 原子),晶格常数变为 $2a$,因此第一布里渊区范围为 $-\pi/(2a) \sim \pi/(2a)$,而其色散曲线由单原子链在布里渊区边界 $q = \pm\pi/(2a)$ 处折叠产生。因此,从理论上来说,1 维单原子和双原子链在 $-\pi/(2a) \sim \pi/(2a)$ 范围内应该重合。从图 2 中可以看出 2 条曲线并没有完全重合,没有重合的原因主要在于计算过程中周期性边界条件的处理上对色散曲线产生的误差造成。从图 2 中明显看出,最大误差值可以达到 1 THz,这说明边界条件对计算布里渊区边界处的声子频率产生的误差非常明显。

为了测试不同原子质量对声子频率在布里渊区边界的影响,设定 Si 的相对原子质量为 14、28 和 56,并分别计算其色散曲线,计算结果如图 3 所示。从理论上讲,根据(1)式描述给出的色散关系,理论上 ω_1 与 ω_2 的大小应该分别为 ω_3 的 $\sqrt{2}/2$ 与 $\sqrt{2}$ 倍。从图 2 可以看出,计算出来的结果与理论符合较好,计算出来的相对误差分为 0.27% 与 0.15%。这表明原子质量在声子色散曲线计算过程中产生的误差非常小。

弹性系数对声子频率的影响也至关重要。为了测试不同弹性系数下的频率改变,测试了 Si、C 和 O 原子的单原子链模型。由于这些原子之间的相互作用不同,因此对应的弹性系数也不一样。在计算过程中,为了避免因原子质量影响声子频率的大小,设定这些元素的原子量都相同,并固定为 20。计算结果如图 4 所示。由(1)式的关系可知,声子频率与弹性系数的平方根成正比,因此,相互作用越强,其频率越高。在图 4 中 C、Si、O 对应的 1 维单原子链频率依

次递减。通过查阅键能表可知,原子之间的相互作用力依次为 $C > Si > O$,因此对应的频率大小也应该为 $C > Si > O$,结果与图 4 中所示一致。需要说明的是,在图 4 中的布里渊区大小不同,是因为 3 种元素的平衡晶格常数不同而形成的。

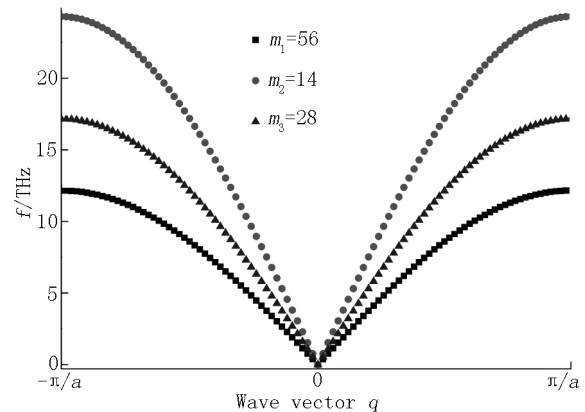


图 3 1 维 Si 单原子链在不同原子质量情况下声子色散曲线

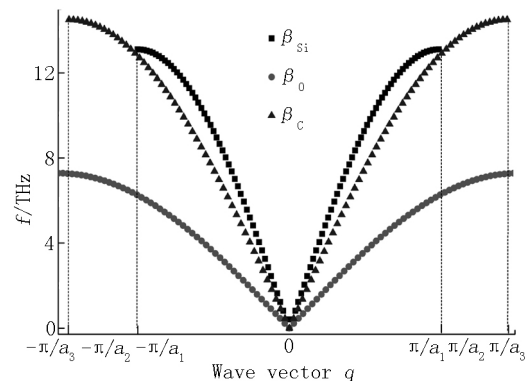


图 4 1 维 C、Si 和 O 单原子链的声子色散曲线

2.1.2 1 维双原子链 由固体物理知识可知,1 维双原子链由于 2 种原子的质量不同,进而光学支和声学支直接产生间隙,间隙大小和原子质量相关。在布里渊区的边界 $q = \pm\pi/(2a)$ 处,由(2)式和(3)式可知,光学支的最低频率值为 $(\omega_+)_\text{min} = \sqrt{2\beta/m}$,而声学支的最大值为 $(\omega_-)_\text{max} = \sqrt{2\beta/M}$ 。因此,这 2 个频率之比为 2 种原子质量之比的算术平方根。图 5(a)、图 5(b)、图 5(c) 分别为 Si(28)-C(12) 双原子链、Si(28)-Si(14) 双原子链(不同原子量),以及 Si-Si 双原子链(原子量均取 28)的声子色散曲线。在图 5(c) 中光学支和声学支没有产生间隙,因为这 2 种原子的质量相同。对于 Si(28)-C(12) 双原子链 2 个频率之比的理论值约为 1.53。在图 5(a) 中,光学支的最低频率值为 40.76 THz,而声学支的最大值为 26.29 THz,其比值约为 1.55,与理论估计非常接近,这表明计算误差非常小。同样对 Si(28)-Si(14) 双原子链进行分析,这 2 种元素完全相同,仅仅是人为设置了其中一种元素的质量为真实质量的 1/2。因而其频率比的理论值为 $\sqrt{2}$,而计算值约为

1.414, 理论值和计算值之间完全吻合. 这些结果再次证明了由于原子质量引起的在布里渊区边界上的误差非常小.

2.2 热力学性质

材料的热力学性质是材料的本质属性之一. 对晶格动力学研究, 色散曲线是一方面, 而晶格振动对热力学的贡献是材料科学更为关心的问题. 通过上述讨论知道, 由于晶胞周期性造成的布里渊区边界上的色散曲线折叠, 在布里渊区边界折叠处的频率会出现较大误差, 而原子本身质量引起的频率改变产生的误差非常小. 那么这些误差对于热力学量的影响究竟有多大?

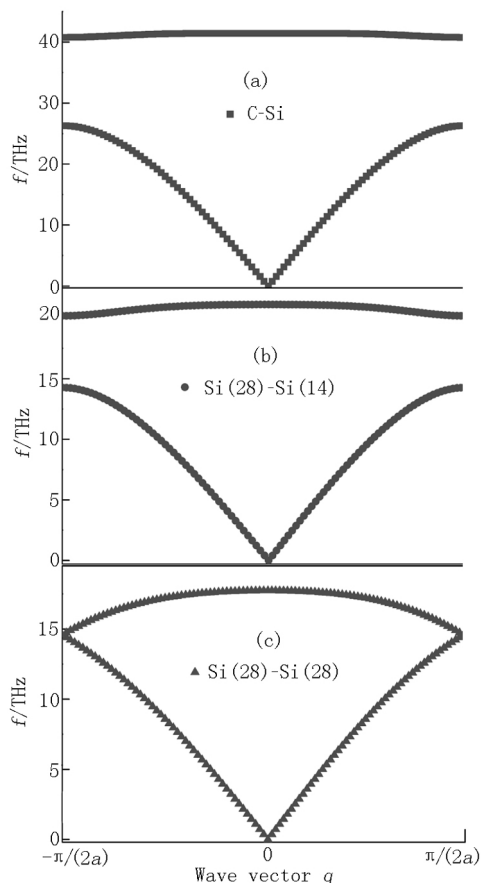


图5 (a) 1 维 Si-C 双原子链, (b) Si(28)-Si(14) 双原子链, 以及 (c) Si(28)-Si(28) 双原子链的声子色散曲线

为了分析这些误差对热力学量的影响, 选择了晶胞中含有 1 个和 2 个 Si 原子的情况进行了计算, 通过 (4) ~ (6) 式可以获得晶格振动对系统的赫姆霍兹自由能 (Free Energy)、熵 (Entropy)、热容量 (C_V) 等热力学量的贡献. 由于这些热力学量均为广延量, 把双原子系统的计算值除以 2, 并和单原子系统的相应热力学量进行比较, 其比较结果如图 6 所示. 理论上而言, 晶胞中含 1 个和 2 个原子的计算结果应该完全一致, 而图 6 中给出的计算结果, 从趋势和数值大小上看 2 者的计算结果基本接近. 然而 2 条曲线并没有完全重合, 不同模型计算的热力学量

还有一定的误差, 这个误差的来源即为布里渊区边界上频率差异造成的. 在室温 300 K 下, 赫姆霍兹自由能、熵、热容量的差值分别为 1.2 meV 、 $0.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 此外, 在 $0 \sim 400 \text{ K}$ 的温度范围内, 随着温度的升高, 热容量迅速增加, 在 $400 \sim 800 \text{ K}$ 增速放缓. 当热容为 800 K 时, 热容量计算值接近杜隆-珀蒂高温极限 $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与理论模型吻合.

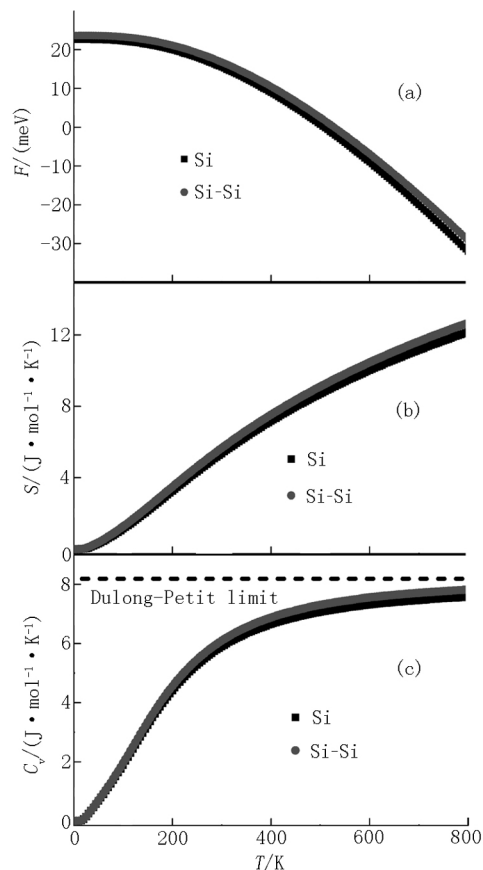


图6 晶胞中含有 1 个和 2 个 Si 原子的 1 维单原子链的自由能 (a)、熵 (b) 以及定容热容量 (c) 随温度的变化关系比较

3 总结

本文首先通过简谐近似, 推导了 1 维原子链模型的声子色散关系的解析解, 并以此作为标准来评估第一性原理线性响应方法计算的声子色散曲线的误差. 研究结果表明: 第一性原理计算的 1 维原子链的声子色散曲线没有出现虚频, 这说明 1 维原子链模型的声子计算能够获得合理的声子频率. 通过计算和解析解的比较, 发现晶胞大小对声子频率的计算会产生较大的误差, 其原因在于布里渊区边界处声子谱折叠时边界条件对计算精度有一定的影响, 在误差最大时可以达到 1 THz 左右. 同时利用改变原子质量来考察对声子频率的影响, 计算结果和解析模型几乎一致, 误差几乎可以忽略. 为了考察边界

条件对晶格振动热力学量的影响,比较了晶胞中含有1个和2个Si原子的自由能、熵以及定容热容量等物理量,发现2个体系计算的结果吻合较好,这表明边界条件虽然对声子频率的估算会有一定的误差,但对热力学量的估算误差很小。上述结论对评估计算材料学中晶格振动热力学参量的可信度给出了正面的指导。

4 参考文献

- [1] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): 1133-1138.
- [2] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] Wei Siqing, Chou Mengyuan. Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 69(19): 2799-2802.
- [4] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Review of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515-562.
- [5] 龚鑫. 第一性原理计算研究锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的热力学性质 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2014.
- [6] Suiker A, Metrikine A, de Borst R. Comparison of wave propagation characteristics of the Cosserat continuum model and corresponding discrete lattice models [J]. *Int J Solids Struct*, 2001, 38(9): 1563-1583.
- [7] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(1): 558-561.
- [8] Käckell P, Furthmüller J, Bechstedt F, et al. Characterization of carbon-carbon bonds on the $\text{SiC}(001) \sqrt{2} \times \sqrt{2}$ surface [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(15): 10304-10307.
- [9] Perdew J P, Wang Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [10] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [11] Blochl P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [12] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [14] Togo A, Oba F, Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(13): 134106.
- [15] Kormann F, Dick A, Grabowski B, et al. Free energy of bcc iron: integrated ab initio derivation of vibrational, electronic and magnetic contributions [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(3): 33102.
- [16] Du Taoyuan, Xu Bo, Wu Musheng, et al. Insight into the vibrational and thermodynamic properties of layered lithium transition-metal oxides LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$): A first-principles study [J]. *J Phy Chem C*, 2016, 120(11): 5876-5882.
- [17] Liu Bo, Wang Hewen, Ouyang Chuying. Vibration and thermodynamic properties of layered $\text{LiM}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) cathode materials for Li ion batteries [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2017, 12: 2963.

The Evaluation of the Accuracy of the Phonon Dispersion Curve from First Principles Calculations ——One Dimensional Atomic Chain Model

LI Xin, OUYANG Chuying*

(College of Physics and Communication Electronics, Laboratory of Computational Materials Physics,
Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Calculation of the phonon dispersion curve is one important challenge in the study of the lattice vibration dynamics of solid state materials. Due to the influence of the boundary conditions, some errors will be produced at the boundary of the Brillouin Zone when the phonon frequency is calculated. In the study, the analytic solution of the phonon dispersion relation of one dimensional atomic chain is obtained under the harmonic approximation. Using this analytic solution as a reference, the accuracy of the phonon dispersion curve obtained from first principles calculations is evaluated, and specific attention is paid to the phonon frequencies at the Brillouin Zone boundary. Finally, the accuracy of the dispersion relation and the thermodynamically quantities are evaluated. These results confirm that the lattice dynamics calculation with density functional theory is reliable.

Key words: lattice vibration; phonon dispersion curve; thermodynamic quantities

(责任编辑: 冉小晓)