

# 晶体中隐含的半群结构

陈 难 先

(清华大学物理系 北京 100084)

**摘 要** 序列性和莫比乌斯反演已应用到物理中各类逆问题,诸如黑体辐射逆问题、比热逆问题和各类费米体系逆问题.文章要介绍这种方法对提取体材料中原子相互作用势的结合能逆问题的应用,以及对提取界面两侧原子间相互作用势的界面粘能逆问题的应用.这些方法的关键是要发现对象体系中的半群结构.

**关键词** 晶体,半群结构,逆问题

## Hidden semi – group structures in crystals

CHEN Nan-Xian

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The ordering and Möbius method has been applied to a variety of inverse problems in physics, such as the inverse blackbody, heat capacity and Fermi system problems. Recent progress in the application of this methodology to the inverse cohesion problem for inter-atomic potentials in bulk materials and to the inverse adhesion problem for inter-atomic potentials across interfaces is reviewed. The key step in this methodology is to explore the semi-group structure in the system under consideration.

**Keywords** crystal, semi-group, inverse problem

在物理世界中处处都有对称和序列性.事实上,物理系统内在代数结构的发现是十分重要的.例如,群对称就是物理应用多样的抽象代数中最老和最丰富的分支之一.在固态物理中晶体的空间群提供了许多对固体电子论的重要结果,如布洛赫波和能带论.这里考虑固体中一些其他对称和序列性.

比群更一般的概念是半群,半群中的元素一般没有逆元素存在.尽管半群在数学中极有用,但它在物理中相对来说还是相当新的,而且没有多少应用.

本文企图揭示固体中的半群结构及其对原子间相互作用势的应用,这对分子动力学及其重要.为简便,讨论从简单的方格子开始.

### 1 简单低维体系的结合能逆问题

假定一个单原子晶体的结合能可以表示为对势之和

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{R \neq 0} \Phi(|R|) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(k(n)x), \quad (1)$$

此中  $x$  是最近邻距离,  $R$  是晶格格矢量,  $\Phi(r)$  是对势,  $k(n)$  表示以  $x$  为单位的第  $n$  近邻距离,  $r(n)$  是配位数.二体近似在多数情况下还是可接受的.晶体结合能逆问题是要由实验或计算中的结合能曲线

$E(x)$  中提取原子相互作用势.

#### 1.1 一维原子链

对一维原子链,方程(1)可表示为

$$E(x) = \frac{1}{2} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(nx) + \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(-nx) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi(nx), \quad (2)$$

依数论中 Möbius 反演定理<sup>[1]</sup>,解应是

$$\Phi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) E(nx), \quad (3)$$

这里的反演系数  $\mu(n)$  是

$$\mu(n) = \begin{cases} 1, & n = 1 \\ (-1)^s, & n = p_1 p_2 \dots p_s \\ 0, & p^2 | n \end{cases} \quad (4)$$

上式表明反演系数  $\mu(n)$  只取  $\pm 1$  (当  $n$  为相异素数之积)和零(当  $n$  含重复素因子). Möbius 反演公式对物理学已有重要应用如在比热逆问题上统一了爱因斯坦和德拜的解<sup>[2-4]</sup>.

#### 1.2 2D 方格子

对图1所示方格子(1)式成为

2006-04-06 收到

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{(p,q) \neq (0,0)} \Phi(|p+iq|x), \quad (5)$$

此中  $|p+iq|$  是复整数. 相应的逆问题是根据方格子结构  $\{R\}$  和经验的或第一原理的结合能曲线  $E(x)$  提取  $\Phi(R)$ . 把(5)式改写成

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(k(n)x), \quad (6)$$

此中系数易用计算机得出(用初等数论也可导出).

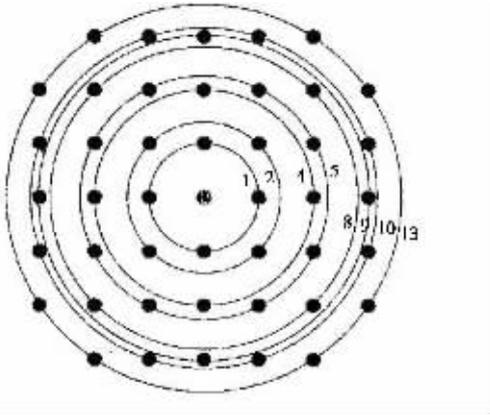


图 1 二维方格中等距离点分布

考虑到任何两个复数之积仍为复数,

$$(p_1+iq_1)(p_2+iq_2) = [p_1p_2-q_1q_2] + [p_1q_2+q_1p_2]i, \quad (7)$$

即有对任何正整数  $m$  和  $n$  必存在  $k$  使

$$k(m)k(n) = k(k), \quad (8)$$

换言之,  $\{k(n)\}$  相对于乘法是封闭的, 或  $\{k(n)\}$  构成乘法半群. 因此方格子结合能逆问题的解可写成

$$\Phi(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} K(n) E(k(n)x). \quad (9)$$

相应反演系数  $K(n)$  可用递推得出

$$\sum_{(k(n)|k(k))} K(n) r\left(b^{-1}\left[\frac{k(k)}{k(n)}\right]\right) = \delta_{k1}, \quad (10)$$

这里  $k(n)|k(k)$  意指  $k(k)/k(n) \in \{k(n)\}$ . 以上说明半群性质  $k(m)k(n) = k(k)$  在解逆问题时的重要性.

## 2 任意三维格子结合能逆问题

### 2.1 3D 简格子

这时(1)式仍有效,

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(k(n)x), \quad (11)$$

变化的是  $\{k(n)\}$ . 表 1 列出正方格子前 50 个  $[k(n)]^2$  值, 由此看出, 所谓的半群不再成立. 例如

对  $m=3$  和  $n=5$ , 就找不到一个  $k$  使  $k(k) = k(3)k(5)$  (5). 同样, 也找不到  $k$  使  $k(k) = k(3)k(12) = 3 \times 13$  或  $k(k) = k(5)k(17) = 5 \times 19 \dots$ . 换言之,  $\{k(n)\}$  对乘法不再封闭. 凡方程(1)不好解.

表 1 正方格子前 50 个  $[k(n)]^2$  值

1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
12	13	14	16	17	18	19	20	21	22
24	25	26	27	28	29	30	32	33	34
35	36	37	38	40	41	42	43	44	45
46	48	49	50	51	52	53	54	56	57

### 2.2 任意 3D 晶格

对一般晶格, 上述不再封闭的情况更明显. 但我们发现, 任意一个三维晶格中都存在隐藏的半群结构, 方程(1)的解决并不困难<sup>[5,6]</sup>. 事实上, 在  $\{k(n)\}$  中元素间进行不断的相乘运算, 即可把对乘法不封闭的集合拓展成对乘法封闭的集合  $\{B(n)\}$ . 即对任意  $m$  和  $n$ , 必存在  $k$  使  $B(k) = B(m)B(n)$ . 这时, 结合能方程变为

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} R(n) \Phi(B(n)x), \quad (13)$$

此中

$$R(n) = \begin{cases} r(b^{-1}(B(n))), & B(n) \in \{k(n)\} \\ 0, & B(n) \notin \{k(n)\} \end{cases} \quad (14)$$

注意, 为了从结合能解出原子间势(13)式和(1)式没有任何区别. 但(13)式揭示出任意晶格中内在的隐藏的一种半群性质, 它对解决上述这类逆问题十分关键. 有了半群结构(13)式立刻可写出为

$$\Phi(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} K(n) E(B(n)x), \quad (15)$$

此中反演系数  $K(n)$  满足

$$\sum_{(B(n)|B(k))} K(n) R\left(b^{-1}\left[\frac{B(k)}{B(n)}\right]\right) = \delta_{k1}. \quad (16)$$

(13) — (16) 式宜用来提取不同化学键合材料中的原子间相互作用势. 由此, 稀土金属间化合物如  $\text{NdMn}_8\text{T}_4$ ,  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Co}_{15.5}\text{V}_{1.5}$ ,  $\text{R}_2(\text{Co}, \text{Ti})_{17}\text{C}_x$ ,  $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{T})_{29}$ ,  $\text{Th}_m\text{T}_n$  ( $m:n = 7:3, 2:1, 1:1, 3:5, 1:2, 1:3, 1:5, 1:6, 2:17$ ) 已有成功计算<sup>[7-11]</sup>. 同时, 多种半导体化合物、离子晶体和过渡金属碳氮化合物  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Mn}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  的高压相变和物性均可计算<sup>[12-17]</sup>.

### 3 界面粘能逆问题

大家知道,材料的空间群由于界面的存在而大大降低.但从半群分析,人可发现不少新的有用的结构.以二维界面结构为例(图2)理想界面的粘能 $E(x)$ 与界面间距 $x$ 的关系可表为

$$E(x) = \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Phi(\sqrt{(x+l_1a+l_2b)^2+n^2a^2}), \quad (17)$$

此中 $\Phi$ 为界面两侧原子相互作用势, $a$ 和 $b$ 分别为匹配界面两侧的纵向晶格常数, $a$ 为横向晶格常数.

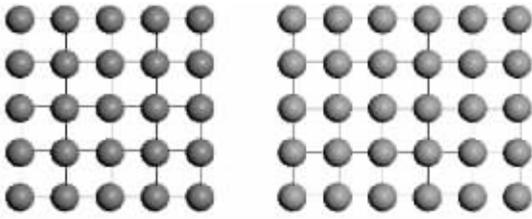


图2 简单二维界面示意图

为方便(18)式可分成两段

$$E(x) = \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \Delta(x+l_1a+l_2b), \quad (18)$$

此中 $\Delta(x)$ 定义为

$$\Delta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Phi(\sqrt{x^2+n^2a^2}). \quad (19)$$

第一步:从(14)式即有

$$\Delta(x) = E(x) - E(x+a) - E(x+b) + E(x+a+b), \quad (20)$$

第二步:(15)式可换成

$$\Delta(x) = \sum_{m=0}^{\infty} r(m)\Phi(A_m(x)), \quad (21)$$

此中

$$A_m(x) = \sqrt{x^2+ma^2}, A_{m_1} \circ A_{m_2} = A_{m_1+m_2}, \quad (22)$$

$$r(m) = \begin{cases} 1 & m = 0 \\ 2 & m = n^2 \\ 0 & m \neq n^2 \end{cases} \quad (23)$$

因此有

$$\Phi(x) = \sum_{m=0}^{\infty} r(m)\Delta(A_m(x)). \quad (24)$$

这里反演系数满足递推关系

$$\sum_{m=0}^k r(m)r(k-m) = \delta_{k0}, \quad (25)$$

在后的解为

$$\Phi(x) = \sum_{m=0}^{\infty} a^{-1}(m) [E(\sqrt{x^2+ma^2}) - E(\sqrt{x^2+ma^2}+a) - E(\sqrt{x^2+ma^2}+b)E(\sqrt{x^2+ma^2}+a+b)]. \quad (26)$$

上面我们又一次得到了一个出乎意外简单的原子相互作用势.与前面基于乘法半群结构不同,这回是基于界面系统内在隐藏的加法半群结构.类似方法已用于解决金属/陶瓷体系的界面稳定性、失配界面位错、表面团簇结构等有趣问题<sup>[18,19]</sup>.

### 4 结论与讨论

除了物理系统的群对称外,系统的半群结构也有重要意义.特别对凝聚态物理中的一大类逆问题而言.值得指出,若对集合中元素都再加上逆元素常常会增加元素分布的稠密度.例如,全体自然数的集合相对于乘法构成半群,若加上与逆运算(除法)对应的逆元素,则所有有理数就要被卷进来,元素的可数性与序列性就破坏了,数论中有关的Möbius反演也就淡不上了.最后,在物理研究中能对物理体系内隐含的代数结构多作研讨可能是很重要的.

#### 参 考 文 献

[ 1 ] Hardy G H, Wright. An Introduction to the Theory of Numbers ( fifth edition ), Oxford University Press ,1981  
 [ 2 ] Chen N X. Phys. Rev. Lett. ,1990 ,64 :1193  
 [ 3 ] Maddox J. Nature ,1990 ,344 :377  
 [ 4 ] Chen N X , Rong E Q. Phys. Rev. E ,1998 ,57 :1302-1306  
 [ 5 ] Chen N X , Chen Z D. Phys. Rev. E ,1997 ,55 :R5  
 [ 6 ] Ge X J , Chen N X , Zhang W Q. J. Appl. Phys. ,1999 ,85 :3488  
 [ 7 ] Shen J , Qian P *et al.* Modelling and Simulation in Materials Sci. and Eng. 2004 ,12 :871  
 [ 8 ] Jia L , Shen J *et al.* J. Physics :Condens. Matt. ,2005 ,17 :1351  
 [ 9 ] Liu G , Chen N X. Journal of Alloys and Compounds ,2005 ,386 :47  
 [ 10 ] Qian P , Shen J , Chen N X. J. Phys. D - Appl. Phys. 2005 ,38 :1199  
 [ 11 ] Qian P , Shen J , Chen X X. Physica B 2005 ,362 :221  
 [ 12 ] Zhang S , Chen N X. Phys. Rev. B 2002 ,66 :064106  
 [ 13 ] Zhang S , Chen N X. Philoso. Mag. 2003 ,83 :1451  
 [ 14 ] Zhang S , Chen N X. Chemical Physics 2005 ,309 :309  
 [ 15 ] Wang C , Chen N X. J. Alloys and Compounds 2005 ,388 :195  
 [ 16 ] Xie J Y , Seetharaman S *et al.* Acta Materiala 2005 ,53 :2727  
 [ 17 ] Xie J Y , Seetharaman S *et al.* Acta Materiala 2005 ,53 :5305  
 [ 18 ] Long Y , Chen N X , Zhang W Q. J. Phys. :Condensed Matter ,2005 ,17 :2045  
 [ 19 ] Long Y , Chen N X , Wang H Y. J. Phys. :Condensed Matter ,2005 ,17 :6149