

第一性原理对金的高压相变和 零温物态方程的计算*

侯 永 袁建民†

(国防科学技术大学理学院物理系,长沙 410073)

(2006 年 9 月 14 日收到,2007 年 1 月 26 日收到修改稿)

在密度泛函理论下,用缀加平面波加局域轨道方法,分别采用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)对金的面心立方晶格结构(fcc)、体心立方晶格结构(bcc)和六角密堆积结构(hcp)的结构能量进行了计算.在GGA下,计算得出fcc向hcp和hcp向bcc的相变分别发生在380 GPa和1250 GPa;而LDA下相变分别发生在490 GPa和790 GPa.当计算压强达到2 TPa时,bcc在这两种近似下仍然保持稳定的结构.根据不同体积下不同结构的电子态密度的特征,对发生相变的物理原因进行了定性的分析,在此基础上得到了金的零温状态方程.

关键词:缀加平面波方法,固态相变,电子态密度,物态方程

PACC: 7115T, 8130H, 6470K, 7120C

1. 引 言

在较高温度和压强下,金(Au)的面心立方晶格结构(fcc)比较稳定,所以Au一直作为物态方程的压标首选材料.目前,在室温下金刚石对顶砧(DAC)实验技术已经达到300 GPa^[1,2],要在实验上获得更高的压强就需要知道在更高压强下压标材料的性质,而要得到更高压强区域的材料性质,只有通过冲击压缩实验和第一性原理电子结构的计算.尽管密度泛函理论(DFT)^[3]的电子结构计算还不能提供物态方程的压标所需要的精度,但仍然具有很好的指导意义.特别是采用广义梯度近似(GGA)^[4]和局域密度近似(LDA)^[5]处理晶体中电子交换关联作用后计算得到的结果更精确,所以在DFT下的电子结构计算在物态方程压标性质的计算中扮演着越来越重要的角色.

第一性原理计算可以用于研究多种相变过程^[6,7]和状态方程^[8].目前,已经有一些关于Au的静态结构和零温性质的计算^[9-16],然而这些理论计算范围最高只达到几百GPa. Godwal 和 Jeanloz^[9]使用LMTO(the linear muffin-tin-orbital)方法,在LDA^[5]下

计算了Au的fcc结构的物态方程,压强达到200 GPa. Ahuja 等人^[10]采用全势LMTO(FP-LMTO),分别在GGA和LDA下对Au的fcc和hcp的静态结构和相变进行了计算,Ahuja 等人没有考虑可能存在的bcc结构,计算压强超过了200 GPa,得到fcc-hcp的相变分别发生在200 GPa(GGA),241 GPa(LDA). Boettger^[11]利用LCGTO-FF(all-electron linear combinations of Gaussian-type-orbitals-fitting-function)方法,分别在GGA和LDA下对Au的fcc,hcp和bcc的静态结构和相变进行了计算,计算结果所得到的压强达到1000 GPa,得到fcc-hcp的相变分别发生在410 GPa(GGA),350 GPa(LDA),在计算的区域没有发现向bcc结构的相变.为了得到更高的压强区域,我们采用缀加平面波加局域轨道(APW+lo)方法,也分别在GGA和LDA下对Au的fcc,hcp和bcc的静态结构和相变进行了计算,计算结果所得到的压强达到了2000 GPa.

2. 计算方法

本文是在密度泛函理论的框架下,分别采用GGA和LDA近似,利用标量相对论近似,用APW+

* 国家自然科学基金(批准号:10474138)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jmyuan@nudt.edu.cn

lo 方法对 Au 的 fcc, hcp 和 bcc 进行了计算. 在计算时 hcp 的结构常数 c/a 采用理想比 $\sqrt{8/3}$. 通过对 fcc 进行收敛性测试得到 $R_{\text{min}} K_{\text{max}}$ 取为 8 较为合适, 其中 R_{min} 是原胞中最小的原子球半径, K_{max} 是 K 矢量在数值上的最大值. 为了便于比较, 对这三种晶格结构 $R_{\text{min}} K_{\text{max}}$ 均取为 8, 原子球半径均取为 1.8 a. u., 格点数均取为 10000. 在布里渊区分别得到 $21 \times 21 \times 21$, $26 \times 26 \times 14$ 和 $21 \times 21 \times 21$ 个采样点, 在不可约布里渊区分别得到 286, 1008 和 286 个采样点, 采用四面体方法对动量空间进行积分, 如果在计算过程中连续两次迭代的能量差小于 0.1 mRy 则认为迭代收敛. 我们利用维也纳工业大学的程序包 WEIN2K^[17] 进行计算.

3. 结果与分析

本文首先对 Au 的 fcc, bcc 和 hcp 这三种晶格结构在常压附近的晶格结合能分别采用 GGA, LDA 近似进行了计算, 由于零温下晶体的晶格振动能在 mRy 范围, 在计算过程中没有考虑晶格振动对能量的影响. 利用 Murnaghan 方程进行拟合得到这三种晶格结构单个原子的平衡体积 V_0 , 体积弹性模量 B 以及体积弹性模量对压强的一阶导数 B' , 结果如表 1. 从表 1 中可以看出本文结果与其他理论计算结果符合较好, 在采用相同近似的情况下误差均在 1% 的范围内, 我们在同一种近似下得到的三种不同的晶格结构的平衡体积的误差在 0.3% 以内. 与实验结果^[18]比较发现, 零压下, 在 GGA 近似下得到的晶格体积比试验结果大 6%, 在 LDA 近似下得到的晶格体积比试验结果小 2.5%; 体弹模量以及它对压强的一阶导数在 GGA 近似下分别小 17%, 10%; 在 LDA 近似下分别大 15%, 6%. 从而可以看出在对 Au 的计算中采用 LDA 近似比采用 GGA 近似的得到结果与实验更接近. 在图 1 中, 我们给出 LDA 近似下三种晶格结构的 $E(V)$ 曲线, 从图中可以看出在平衡体积附近时 fcc 结构的结合能最低, bcc 结构的结合能量最高, 这与实际上 Au 在常温常压下是 fcc 结构相吻合.

我们又在体积 $1.0-0.4 V_0$ 范围内每隔 $0.05 V_0$ 对 Au 的 fcc, hcp 和 bcc 这三种不同晶格结构的结合能分别在 GGA, LDA 近似下进行了计算, 然后采用方程 $E = a + bV^{-1/3} + cV^{-2/3} + dV^{-1}$ ^[19] 进行拟合, 拟合结果与每个点的误差在 0.1 mRy 范围内, 其中 V_0

是已经得出的平衡体积(对 GGA, LDA 两种近似下的 V_0 是不同的, 如表 1). 为了确定在不同体积下的最稳定状态, 我们采用焓 $H = E + PV$ 来表达^[20, 21], 其中 $P = -dE/dV$. 图 2, 3 分别给出的是在 GGA, LDA 近似下焓与压强的关系, 从中预测出 fcc-hcp-bcc 相变时系统的压强以及相变时单个原胞的体积. 结果见表 2. fcc-hcp 相变时单个原胞的体积和系统的压强与 Boettger^[11] 和 Ahuja 等人^[10] 的计算结果比较时发现, 虽然相变时单个原胞的体积比差别不大, 但相变时系统的压强差别较大. 由于在静高压实验上还没有这一区域的结果, 各种理论计算结果还没有一致的压强和体积, 所以预测的这些相变过程只能给出定性的分析.

表 1 不同方法得到 Au 的三种晶格常数(原子单位), 体积弹性模量(B) 和它对压力的一阶导数(B')

方法	模型	$V_0/\text{a. u.}$	B/GPa	B'
fcc				
APW + lo(本文)	GGA	121.3	137.6	6.07
APW + lo(本文)	LDA	111.6	192.5	5.82
LCGTO-FF ^[11]	GGA	120.9	142	5.5
LCGTO-FF ^[11]	LDA	111.4	190	5.1
FLAPW ^[12]	GGA	121.4	142	
FLAPW ^[12]	LDA	112.4	198	
FP-LMTO ^[10]	GGA	118.2	219	3.7
FP-LMTO ^[10]	LDA	113.1	193	4.8
FP-LMTO ^[16]	LDA	113.4	176	6.1
实验 ^[18]	298 K	114.45	167	5.5
hcp				
APW + lo(本文)	GGA	121.8	137.3	5.34
APW + lo(本文)	LDA	111.7	191.3	5.67
LCGTO-FF ^[11]	GGA	121.38	137	5.3
LCGTO-FF ^[11]	LDA	111.49	183	5.0
FP-LMTO ^[10]	GGA	116.88	216	3.7
FP-LMTO ^[10]	LDA	111.35	191	4.7
bcc				
APW + lo(本文)	GGA	121.82	135.8	5.37
APW + lo(本文)	LDA	111.81	195.3	5.49
LCGTO-FF ^[11]	GGA	121.05	139	5.6
LCGTO-FF ^[11]	LDA	111.62	187	4.9

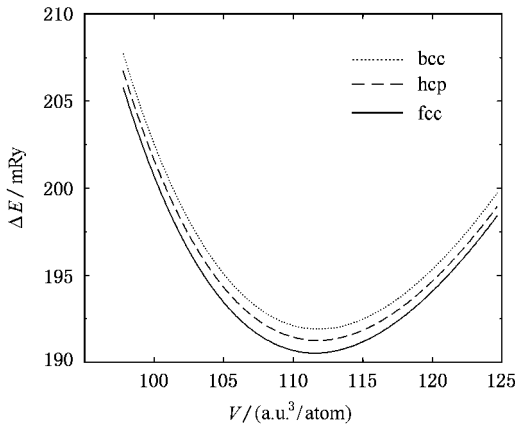


图 1 在 LDA 近似下平衡体积附近三种晶格结构能与体积的关系

表 2 Au 的 fcc-hcp-bcc 相变时的压强和相变时的相对体积的比较

方法	模型	相变时体积比 V/V_0	相变时压强/GPa
fcc-hcp			
APW + lo (本文)	GGA	0.570	380
APW + lo (本文)	LDA	0.574	490
LCGTO-FF ^[111]	GGA	0.590	414
LCGTO-FF ^[111]	LDA	0.599	347
FP-LMTO ^[101]	GGA	0.60	200
FP-LMTO ^[101]	LDA	0.55	241
hcp-bcc			
APW + lo (本文)	GGA	0.421	1250
APW + lo (本文)	LDA	0.511	790

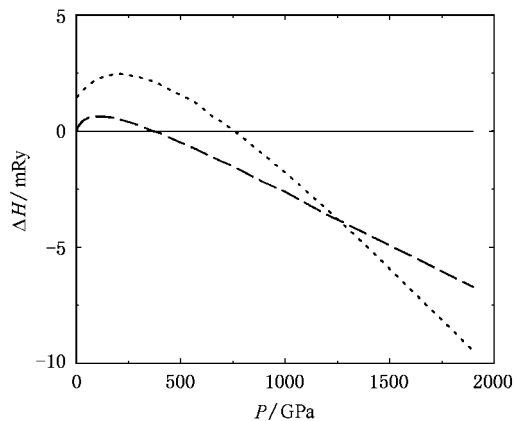


图 2 在 GGA 近似下焓与压强的关系 实线是 fcc-fcc 的焓差 ; 虚线是 hcp-fcc 的焓差 ; 点线是 bcc-fcc 的焓差

为了更好的理解相变机理,我们在 LDA 下分别计算了在四种不同体积($V/V_0 = 1.0, 0.55, 0.5, 0.4$)下 Au 的三种晶格结构的电子态密度,结果见图 4. 由于 hcp 结构的基元有两个原子,为了和 fcc, bcc 晶格结构的电子态密度进行比较,图中画出的电子态密度是两个原子进行了平均的结果.从图 4 种可以看出随着单个原子的体积缩小,这三种晶格结构的

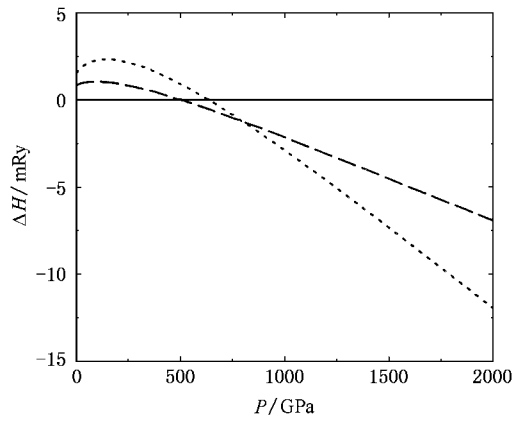


图 3 在 LDA 近似下焓与压强的关系 实线是 fcc-fcc 的焓差 ; 虚线是 hcp-fcc 的焓差 ; 点线是 bcc-fcc 的焓差

电子态密度都有明显的展宽.在图 4(a)中, fcc 和 hcp 晶格结构的电子态密度非常接近,与 bcc 晶格结构的电子态密度差别较大.这很好的解释了图 1 中 fcc, hcp 的 $E(V)$ 曲线较接近的原因,从而也可以看出随着外界条件(压强)的变化, fcc 最有可能向 hcp 晶格结构转变.另外,在图 4 中插图给出在费米面附近态密度的放大结果可以看出, fcc 晶格结构的电子态密度宽度较宽且较为平坦,而 hcp, bcc 的电子态密度宽度较窄且有明显小峰出现,这可能就是在平衡体积附近 Au 是 fcc 晶格结构而不是 hcp, bcc 的原因.随着压强的增大,在费米面附近 fcc 晶格结构的电子态密度发生了弯曲(见图 4(b)(c)的插图),这时 hcp 晶格结构的电子态密度较为平坦, bcc 晶格结构的电子态密度宽度较宽,而恰好是在这两个体积附近发生的 fcc-hcp, hcp-bcc 相变.在图 4(d)中给出的结果可以明显看出在费米面附近 bcc 晶格结构的电子态密度宽度较宽且较为平坦,所以这时最稳定的相应该是 bcc 晶格结构.

在此基础上本文得出 Au 的静态物态方程,见图 5. 考虑到 fcc, hcp 和 bcc 这三种晶格结构相变的影响,在 GGA 近似下, $P < 380$ GPa 采用 fcc 的计算结果, $380 \text{ GPa} < P < 1250$ GPa 采用 hcp 的计算结果, $P > 1250$ GPa 采用 bcc 的计算结果;在 LDA 近似下, $P < 490$ GPa 采用 fcc 的计算结果, $490 \text{ GPa} < P < 790$ GPa 采用 hcp 的计算结果, $P > 790$ GPa 采用 bcc 的计算结果.从图 5 可以看出我们得到的 $P(V)$ 曲线与 Boettger^[11] 分别采用 GGA, LDA 两种近似在室温下得到的结果总体上符合较好,在低压区我们的计算结果略低是由于我们没有考虑温度对压强的贡献.随着压强的增加相对于温度带来的贡献越来越

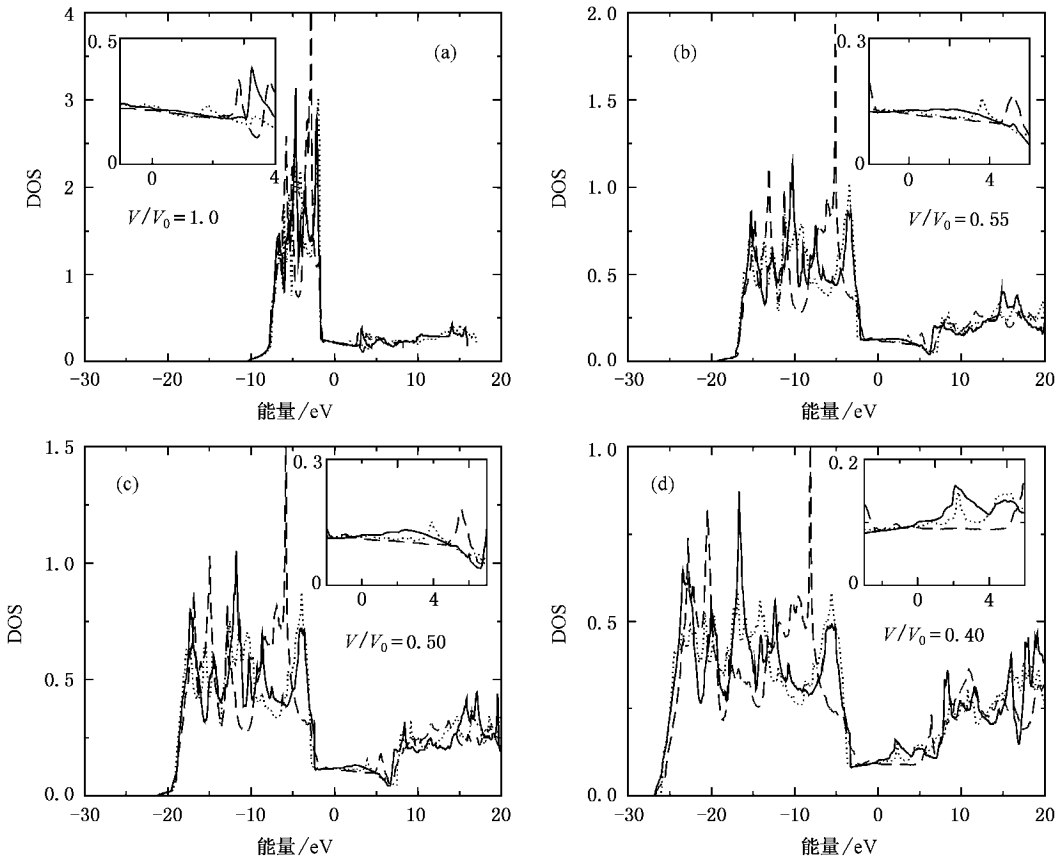


图 4 Au 在 $V/V_0 = 1.0, 0.55, 0.5, 0.4$ 时三种晶格的电子态密度。实线是 fcc 结构的态密度，点线是 hcp 结构的态密度，虚线是 bcc 结构的态密度。插图给出三种晶格结构在费米面附近的态密度的放大

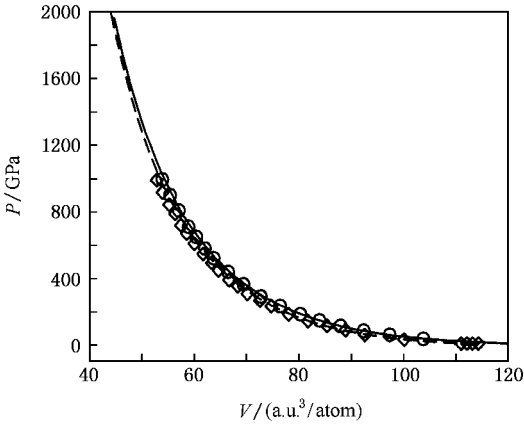


图 5 压强与体积的关系图。实线和虚线表示本文在 GGA/LDA 近似下的计算结果；○和◇分别代表 Boettger 在 GGA/LDA 近似下的计算结果^[11]

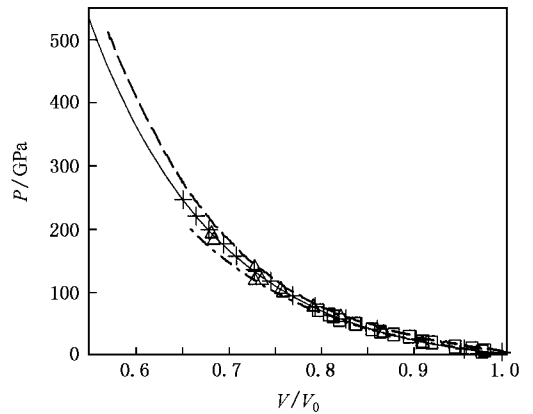


图 6 压强与体积的关系图。实线是本文的计算结果；□是 Heinz 等人的实验结果^[18]；△是 Bell 等人的实验结果^[25]；虚线是 Batani 等人的冲击压缩实验结果^[23]；点虚线是 Shim 等人 EOS 的结果^[22]；+ 是 Souvatzis 等人的计算结果^[24]

小。在高压区由于计算方法的不同我们的计算结果略高。另外在图 5 中相变点处都能光滑连接，无明显跃迁现象。在图 6 中，我们又与实验结果以及其他理论计算结果做了比较，可以看出在压强较低时各种

结果符合的都很好，随着压强的增大我们的计算结果比 Shim 等人^[22]的标准物态方程略高，比 Batani 等人^[23]的冲击压缩结果略低，但总体上与 Souvatzis 等

人^[24]的在 $T = 298 \text{ K}$ 的计算结果以及和 Heinz 等人^[18]和 Bell 等人^[25]的静高压实验结果符合很好,这充分说明了我们的计算结果的合理性.

4. 小 结

本文在密度泛函理论下,用缀加平面波加局域

轨道方法,分别采用广义梯度近似和局域密度近似对 Au 的 fcc, bcc 和 hcp 的结构能量进行了计算. 结果发现不同晶格结构之间的相变,找出了相变时的压强. 利用不同体积下不同晶格结构的电子态密度,对发生相变的物理原因进行了定性的分析,最后给出在零温下的 $P(V)$ 曲线.

- [1] Dubrovinsky L S , Saxena S K , Tutti F , Rekhi S , Lebehan T 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1720
- [2] Akahama Y , Nishimura M , Kinoshita K , Kawamura H , Ohishi Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 045505
- [3] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [4] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [5] Hedin L , Lundqvist B I 1971 *J. Phys. C* **4** 2064
- [6] Gong C W , Wang Y N , Yang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2877
(in Chinese) 宫长伟、王轶农、杨大智 2006 *物理学报* **55** 2877]
- [7] Lü M Y , Chen Z W , Li L X , Liu R P , Wang W K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3576 (in Chinese) 吕梦雅、陈洲文、李立新、刘日平、王文魁 2006 *物理学报* **55** 3576]
- [8] Xiang S K , Cai L C , Jing F Q , Wang S J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 424
- [9] Godwal B K , Jeanloz R 1989 *Phys. Rev. B* **40** 7501
- [10] Ahuja R , Rekhi S , Johansson B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 212101
- [11] Boettger J C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174107
- [12] Khein A , Singh D J , Umrigar C J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4105
- [13] Korhonen T , Puska M J , Nieminen R M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9526
- [14] Mehl M J , Papaconstantopoulos D 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4519
- [15] Philipsen P H T , Vaerends E J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1773
- [16] Tsuchiya T , Kawamura K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2121
- [17] Balaha P , Schwarz K , Madsen G , Kvasnicka D , Luitz J 2002 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* [M] (Vienna University of Technology)
- [18] Heinz D L , Jeanloz R 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 885
- [19] Teter D M , Gibbs G V , Boisen M B , Allan D C , Teter M P 1995 *Phys. Rev. B* **52** 8064
- [20] Lu L Y , Chen X R , Yu B R , Gou Q Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 802
- [21] Hou Y , Zhang D W , Yuan J M 2005 *Chin. J. of High Pressure Phys.* **19** 377 (in Chinese) 侯 永、张栋文、袁建民 2005 *高压物理学报* **19** 377]
- [22] Shim S H , Duffy T S , Kenichi T 2002 *Earth Planet Sci. Lett.* **203** 729
Greeff C W , Graf M J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 054107
- [23] Batani D , Balducci A , Beretta D , Beretta D , Bernardinello A , Löwer T , Koenig M , Benuzzi A , Faral B , Hall T 1999 *Phys. Rev. B* **61** 9287
- [24] Souvatzis P , Delin A , Eriksson O 2006 *Phys. Rev. B* **73** 054110
- [25] Bell P M , Xu J , Mao H K , Gupta Y M (edited) 1986 *Shock Waves in Condensed Matter* (New York : Plenum)

First-principle calculations of phase transitions and equation of state at $T = 0$ K for gold^{*}

Hou Yong Yuan Jian-Min[†]

(*Department of Physics , National University of Defense Technology , Changsha 410073 , China*)

(Received 14 September 2006 ; revised manuscript received 26 January 2007)

Abstract

In the framework of density functional theory , the static-lattice equation of state and structural phase stability of gold have been calculated to 2 TPa by using the augmented plane wave plus local orbital method with two distinct exchange-correlation energies ; corresponding to the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) , respectively . The fcc structure is predicted to be the most stable phase at zero pressure , transforming to the hcp structure at 380 GPa (GGA) or 490 GPa (LDA) , and the hcp structure transforming to the bcc structure at 1250 GPa (GGA) or 790 GPa (LDA) , which then remains stable to up 2 TPa . The possible reasons of the phase-transition are analyzed from the electronic density of state at the different phases and volumes . The equation of state at $T = 0$ K is also given based on the calculated structural result .

Keywords : APW + lo , phase transitions , electronic density of state , equation of state

PACC : 7115T , 8130H , 6470K , 7120C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474138).

[†] Corresponding author. E-mail : jmyuan@nudt.edu.cn