

## 5 种金属高压熔化曲线的理论计算\*

辛杰 向士凯<sup>†</sup> 蔡灵仓

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 绵阳 621900)

(2011 年 2 月 19 日收到; 2011 年 3 月 23 日收到修改稿)

利用从头算法确定了基于对势的平均场模型中的未知势参数, 从而确定了势函数, 然后利用得到的势函数构建平均场, 进一步计算了 5 种金属材料 Al, Cu, Ni, Na, K 在熔点处原子振动的自由体积. 计算的结果表明, 熔化曲线上原子振动的自由体积与原子晶胞体积之比是常数这一假设并不普遍适用; 对该假设修正后可以比较准确地计算材料的熔化曲线.

**关键词:** 高压熔化, 自由体积理论

**PACS:** 64.70.D-

## 1 引言

熔化属于一级相变, 熔化曲线通常指 P-T 相图上固相与液相的分界线. 高压下固体熔化温度与压力的关系在材料科学、高压物理以及地球物理等领域有着重要的应用价值, 因此长期以来熔化曲线的研究受到了学者们的广泛关注. 目前研究物质高压熔化有 3 种途径: 1) 实验研究, 目前研究高压熔化的实验技术主要有激光加热金刚石压砧技术 (LHDAC)<sup>[1,2]</sup> 和冲击波 (SW) 压缩技术<sup>[3,4]</sup> 两种, 由于测量技术的局限, 这两种方法测量的结果往往有较大的误差, 一些过渡金属如 Ta, Mo, V 用这两种实验方法测得的熔化温度差别很大<sup>[5]</sup>, 最近的研究表明, 这可能与样品与传压介质以及金刚石中的碳的反应和高温测量时传压介质的干扰有关<sup>[2]</sup>; 2) 第一性原理计算<sup>[6-11]</sup>, 该方法有不依赖于实验参数的优点, 是目前计算材料高压熔化曲线的主要方法, 对于简单结构的材料如 Al, Fe 计算结果比较准确, 但对于一些 bcc 结构的过渡金属计算结果与实验差别较大<sup>[11]</sup>, 并且第一性原理计算需要的计算量很大, 也限制了该方法的应用; 3) 构建简单模型, 主要有 Lindemann 熔化模型<sup>[12]</sup>、自由体积理论<sup>[13]</sup>、位错熔化理论<sup>[14]</sup>等. 由于熔化与原子的热运动和电子结构的改变密切相关, 二者的运动相互耦合, 是非常复杂的问题, 目前还没有一种能够普遍适用的简单熔化模型.

提出较早并且应用最广的熔化理论是 Lindemann 熔化定律<sup>[12]</sup>, 该定律假设固体原子的热运动的平均振幅与晶格常数的比例随温度的升高而变大, 当这一比例达到一定常数的时候发生熔化, 并且该常数不随压力变化. 由此假设可以得到计算熔化温度  $T_m$  随压力变化的公式为

$$T_m(P) = CV^{2/3}\delta^2\nu^2, \quad (1)$$

这里  $C$  是与材料有关的常数,  $V$  是一定压力下晶胞的体积,  $\delta \equiv \langle u^2 \rangle^{1/2}/a$  是熔化时固体原子的方均根振幅与晶格常数的比,  $u$  是原子的振幅,  $a$  是相应压力下的晶格常数,  $\nu$  是原子的振动频率. 按照假设, 对于确定的晶体结构,  $\delta$  是常数, 并且  $\delta$  不随压力变化, 通常的做法是由常压的熔化温度确定  $\delta$ .

1969 年, Ross 将 Lindemann 熔化定律改写为自由体积形式<sup>[13]</sup>. Lindemann 熔化定律的假设写成自由体积形式为: 在熔化曲线上  $V_f$  与  $V$  之比为常数,  $V_f$  相当于原子热运动的有效体积,  $V$  为原子所在原胞的真实体积. 计算时该常数的值也是由常压下的实验值确定. 陈栋泉等<sup>[15]</sup>认为在熔化曲线上  $V_f$  为小量, 原子仍在平衡位置附近振动, 因此可以将势能  $U(r)$  在原胞中心处展开, 对  $U(r)$  取简谐近似, 经过简单的推导, 可以得到一个计算熔化温度的解析公式.

Lindemann 熔化定律的物理图像非常直观, Martin 和 Luo 对该定律的假设进行了检验. Mar-

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 10904133)、国防基础科研计划 (批准号: A1520070078) 和中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2010A0101001) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: skxiang@caep.ac.cn

tin 和 O'Connor<sup>[16]</sup> 用 Bragg 散射技术测量了 Al, Cu 和几种碱金属卤化物晶体在熔点附近的  $\delta$  值, 发现  $\delta$  的确随着温度的升高而变大, 并且  $\delta$  达到一定程度时晶体熔化, 但该实验仅仅测量了常压下的数据, 只是部分验证了 Lindemann 熔化定律的假设. 2005 年, Luo 等用分子动力学方法模拟了 Lennard-Jones(LJ) 势能的系统<sup>[17]</sup>, 发现随着压力的增大  $\delta$  并不是常数, 其变化是不可忽略的, 在常压和极端压力下,  $\delta$  分别为 0.116 和 0.145, 极端压力下比常压下大出约 30%, 可见不管是用 Lindemann 熔化定律的假设  $\delta = \text{常数}$  还是利用其自由体积形式  $V_f/V = \text{const}$  来计算熔化曲线, 都将会造成很大的误差. 为了得到比较精确的熔化曲线, 必须对  $\delta$  或  $V_f$  随压力变化的规律有准确的描述, 对于加压时发生固固相变的材料, 还要对常压相和高压相分段计算熔化曲线.

以上两项工作非常重要但并不充分, Martin 和 O'Connor 并未检验  $\delta$  是否不随压力变化, Luo 等仅仅模拟了 LJ 势能的系统, 对于其他势能的系统  $\delta$  是如何变化的没能回答, 并且该结果不能给出  $\delta$  随压力变化规律的函数表达式, 无法利用他的结果计算熔化曲线.

本文结合第一性原理总能计算, 利用平均场近似模型计算了五种金属材料在熔点处原子的自由体积, 对  $V_f/V = \text{const}$  的假设进行检验, 发现该假设并不合理. 利用计算到的自由体积数据, 拟合出  $V_f$  随  $V$  变化的表达式, 可以比较准确地计算熔化曲线, 对于加压时有固固相变的材料, 也可以很方便地采用分段计算的方法计算熔化曲线.

## 2 计算方法与计算细节

固体中原子的热运动是复杂的集体运动, 严格求解原子的运动状态是不可能的. 因此做如下近似: 假设固体中每个原子在系统中其他各原子所处平衡位置所形成的平均势场中独立运动, 这样就把求解整个体系的热力学问题化为求解一个原胞中原子的运动问题. 定义自由体积<sup>[13]</sup> 为

$$V_f = \int_V \exp\left(-\frac{U(r) - U(0)}{k_B T}\right) dr, \quad (2)$$

其中  $V$  为原子所在原胞的真实体积,  $U(r)$  为原子位于距离中心  $r$  处的势能,  $U(r) - U(0)$  表示原子从平衡位置移动到离中心  $r$  处势能的变化. 根据定义,  $V_f$  相当于原子热运动的有效体积, 每个原子的自由体积都是相同的. 图 1 是二维简单立方结构的原胞和自由体积示意图. 中间方框围起的就是中心原子原胞的真实体积  $V$ , 虚线围起来的表示中心原子运

动的范围, 即自由体积  $V_f$ .

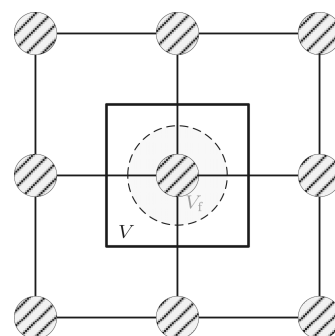


图 1 二维简单立方晶格的原胞和自由体积示意图

为了计算自由体积  $V_f$ , 需要知道 (2) 式中的势能  $U(r)$ . 本文采用基于对势的平均场从头算法<sup>[18-20]</sup> 来构建势能  $U(r)$ , 此方法有计算量小、结果精确的优点. 具体方法如下.

总能可以写成对势  $\varphi(|R|)$  的和

$$U(0) = E(a) = \frac{1}{2} \sum_R \varphi(|R|), \quad (3)$$

$U(0)$  表示所有原子处在平衡位置时参考原子的势能,  $R$  表示参考原子以外所有原子的位矢,  $a$  为晶格常数. 参考原子位移之后势能的变化可以表述为

$$U(r) - U(0) = \frac{1}{2} \sum_R \varphi(|R - r|) - \frac{1}{2} \sum_R \varphi(|R|). \quad (4)$$

对于宏观体系, 在实际计算中, 需要对 (3), (4) 式中的对势分区处理, 以参考原子为中心, 某个截断半径  $R_{\text{cut}}$  为半径的球的内部, 采用实际的对势求和, 在球外的区域, 采用均匀化背景处理, 认为原子是按照其真实宏观原子数密度均匀化分布的原子云, 因此, 球外区域对势的求和就可以化为积分:

$$\sum_{|R| > R_{\text{cut}}} \varphi(|R|) = \int_{R_{\text{cut}}}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(a) \varphi(r) dr, \quad (5)$$

其中  $\rho$  为原子数密度. 原子的对势采用 Rose 模型<sup>[21]</sup>

$$\varphi(|R|) = -e_0(1 + \alpha(r - r_0))e^{-\alpha(r - r_0)}, \quad (6)$$

$e_0, \alpha, r_0$  为参数. 此时 (7) 式可以改写为

$$\begin{aligned} E(a) &= \frac{1}{2} \sum_{|R| \leq R_{\text{cut}}} \varphi(|R|) + \frac{1}{2} \sum_{|R| > R_{\text{cut}}} \varphi(|R|) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{|R| \leq R_{\text{cut}}} \varphi(|R|) \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2} \int_{\infty}^{R_{\text{cut}}} 4\pi r^2 \rho(a) \varphi(|R|) dr, \quad (7)$$

此时的  $E(a)$  是所有原子在平衡位置时的总能, 即冷能. 利用第一性原理总能计算方法计算出不同晶格常数  $a$  下的总能  $E(a)$ , 用 (7) 式拟合出对势中的参数  $e_0, \alpha, r_0$ , 然后就可以利用

$$U(r) - U(0) = \frac{1}{2} \sum_{|R| \leq R_{\text{cut}}} \varphi(|R - r|) - \frac{1}{2} \sum_{|R| \leq R_{\text{cut}}} \varphi(|R|) \quad (8)$$

计算出原子位移前后的势能差.

为了利用 (2) 式计算自由体积, 还必须知道一定压力下熔点处原子球胞的真实体积  $V$ , 这就需要我们从文献中的压力和温度数据计算出  $V$ . 首先采用第一性原理计算得到的总能拟合出简化的 4 阶 Birch 状态方程 (EOS)<sup>[22]</sup> 为

$$E_c = A_0 + A_1 X + A_2 X^2 + A_3 X^3 + A_4 X^4, \quad (9)$$

其中下标  $c$  表示冷能,  $X = V^{-2/3}$ ,  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$  为拟合常数, 然后可求出冷压:

$$P_c = -\frac{\partial E_c}{\partial V} = \frac{2(A_1 V^2 + 2A_2 V^{4/3} + 3A_3 V^{2/3} + 4A_4)}{3V^{11/3}}. \quad (10)$$

由于在熔点处温度远大于德拜温度  $\Theta$ , 所以热压的计算采用经典模型

$$P_n = \frac{\gamma}{\nu} \frac{3R}{M} T, \quad (11)$$

其中下标  $n$  表示热压,  $\gamma$  是格林艾森系数, 本文采用其 Dugdal-MacDonald 形式<sup>[23]</sup>, 利用 (10) 式计算得到,  $\nu$  是比容,  $R$  是气体常量,  $M$  是摩尔质量. 总的压力

$$P = P_c + P_n. \quad (12)$$

利用 (12) 式就可根据文献中熔化时的温度  $T$  和压力  $P$  解出相应的原子球胞真实体积  $V$ , 然后就可以结合 (8) 式用 (2) 式计算自由体积.

文献 [17] 的研究结果表明, 在熔化曲线上, 并不满足  $V_f/V = \text{const}$  的假设, 因此我们将此假设修正为

$$V_f = V_{f0} + a(V_{m0} - V)^b, \quad (13)$$

其中  $a, b$  为拟合常数, 尽管 (13) 式非常简单, 仅用两个参数, 但可以很好地描述  $V_f$  随  $V$  变化的规律, 计算起来也很方便.  $a > 0$  时可以描述如 Al 和 Cu 这类自由体积  $V_f$  随  $V$  增大而减小的情况,  $a < 0$  时可以描述如 fcc 结构的 Na 和 bcc 结构的 K 这类自由体积  $V_f$  随  $V$  增大而减小的情况, 参数  $b$  可以调

整这种变化的快慢. 由实验值定出参数  $a$  和  $b$  后, 直接求解

$$\int_V \exp\left(-\frac{U(r) - U(0)}{k_B T_m}\right) dr = \int_{V_{m0}} \exp\left(-\frac{U(r) - U(0)}{k_B T_{m0}}\right) dr + a(V_{m0} - V)^b \quad (14)$$

可以得到对应原子真实晶胞体积  $V$  的熔化温度  $T_m$ , 然后再利用 (12) 式计算出相应的压力  $P$ , 即得到熔化曲线. 对于高压时有固固相变的材料, 在三相点明确的前提下可以利用 (14) 式分段计算熔化曲线.

在计算中  $R_{\text{cut}}$  取为  $5a_0$ , 即常态下晶格常数的 5 倍, 经检验, 此时 (7) 式右边积分项只有  $10^{-6}$  eV 的量级, 完全满足精度要求. 总能的计算由第一性原理总能计算软件 VASP<sup>[24]</sup> 完成, 采用平面波赝势结合广义梯度近似 (GGA) 方法, 原子的交换关联函数采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的 PBE 函数 (GGA)<sup>[25]</sup>. 所采用的赝势是 PAW 赝势<sup>[26,27]</sup>, 赝势电子组态分别取 Al  $3s^2 3p^1$ , Cu  $3p^6 3d^{10} 4s^1$ , Ni  $3p^6 3d^8 4s^2$ , Na  $2p^6 3s^1$ , K  $3p^6 4s^1$ . 截断能分别取为 Al 350 eV, Cu 500 eV, Ni 500 eV, Na 600 eV, K 400 eV, 能量自洽精度均设定为平均每个原子  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, Brillouin 区格点均取  $21 \times 21 \times 21$ .

### 3 计算结果

我们用上述方法计算了 Al, Cu, Ni, Na, K 在熔点处原子热振动的自由体积, 计算采用的原始熔点数据分别取自文献 Al<sup>[28,29]</sup>, Cu<sup>[30-32]</sup>, Ni<sup>[33]</sup>, Na<sup>[34,35]</sup>, K<sup>[34]</sup>. 结果如图 2 所示.

由图 2 可以看到, 只有 Ni 在熔点处的自由体积大致符合  $V_f/V = \text{const}$  的假设, 对于 Al 和 Cu 和 fcc (面心立方) 结构的 K,  $V_f/V$  随体积的增大而减小, 与之相反 bcc (体心立方) 结构的 K 和 fcc 结构的 Na, 其  $V_f/V$  的值随体积的增大而增大, 都不满足熔化曲线上  $V_f/V = \text{const}$  的假设. 并且由 Na 和 K 熔点处的自由体积数据可以看出, 对于同一种材料, 不同的相在熔点处的  $V_f/V$  有着不同的变化规律, 因此对于高压下有固固相变的材料要对不同的相分开来计算.

接下来我们首先计算了 Al, Cu, Ni 金属的熔化曲线. Al, Cu, Ni 在常压下为面心立方 (fcc) 结构, 在我们所研究的温度和压力范围没有发现固固相变, 这是一类最简单的情况. 利用前文计算得到的熔点处的自由体积, 拟合出这 3 种材料 (13) 式中的参数  $a, b$  的值. 然后用 (14) 式计算相应材料的熔化曲

线, 也列出了其他文献 [8,36,37] 报道的数据, 同时也将按照  $V_f/V$  为常量计算得到的熔化曲线列出作为对比, 结果如图 3 所示.

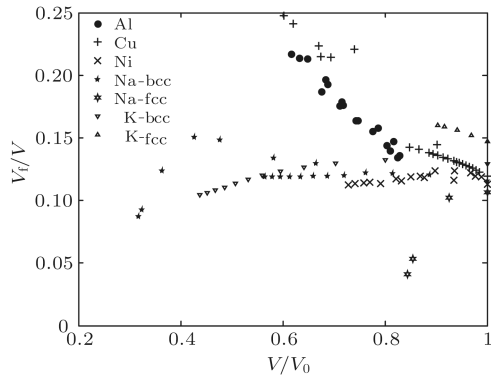


图 2 Al, Cu, Ni, Na, K 熔点处原子的自由体积与真实球胞体积之比

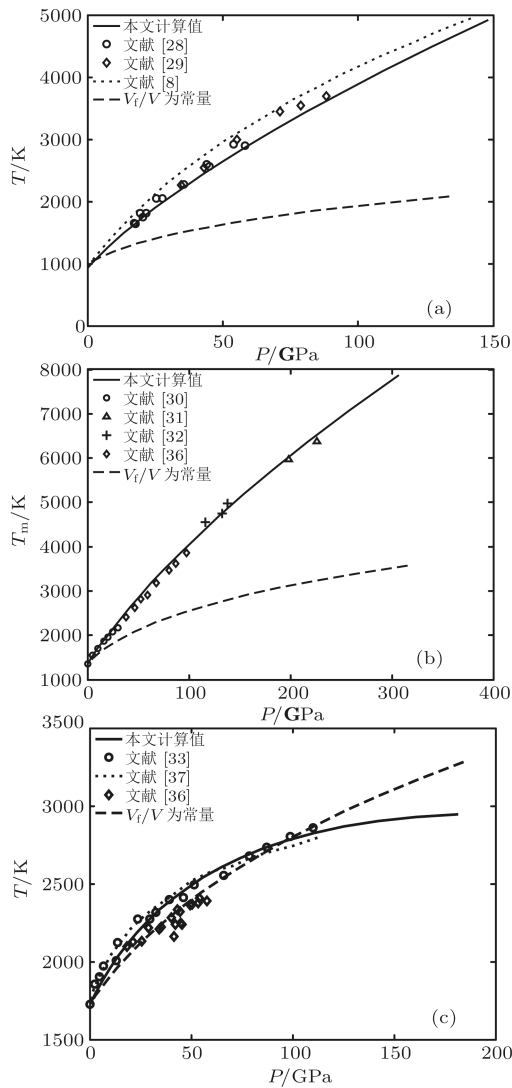


图 3 图 Al, Cu, Ni 的高压熔化曲线 (a) Al 的高压熔化曲线; (b) Cu 的高压熔化曲线; (c) Ni 的高压熔化曲线

由图 3 可以看出, 按照我们的方法计算得到的结果与其他文献中报道的数据符合得很好, 而按照原假设  $V_f/V$  为常量计算得到的结果随着压力的增大与其他文献中报道的数据相差甚远. 这说明我们的方法是行之有效的, 在高压下材料不满足  $V_f/V$  为常量这个假设, 该假设只在很低的压力下近似成立. 在以往的研究中由于不涉及很高的压力, 因此可以使用该假设计算熔化曲线, 当研究的压力范围拓展至更高压力时, 必须对该假设进行修正.

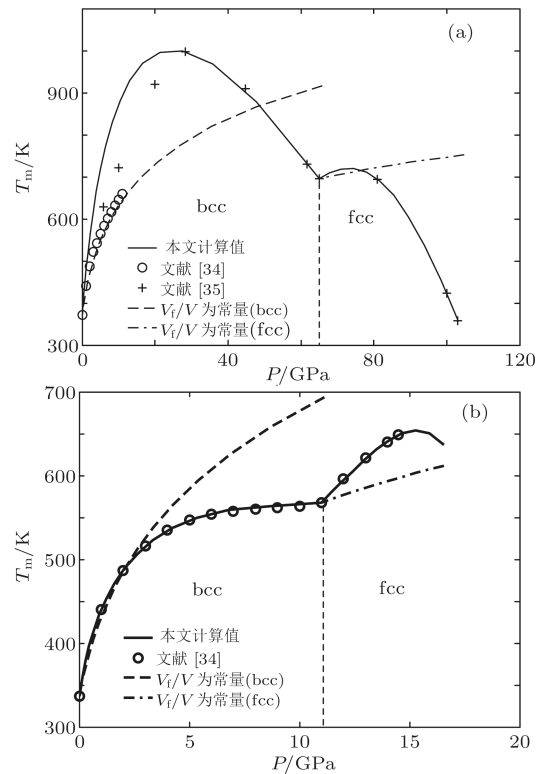


图 4 Na, K 的高压熔化曲线 (a) Na 的高压熔化曲线; (b) K 的高压熔化曲线

计算 Na 和 K 的熔化曲线要复杂一些. 它们在高压下会发生固固相变, 并且 Na 还存在着反常熔化现象. 对于 Na 这类有反常熔化现象的材料, 没有成熟的计算方法, 一般是采用 Kechin 方程 [38] 拟合实验值得到熔化曲线. 对于这类材料本文的方法依然有效, 将常压相和高压相分开计算. 计算 Na 的熔化曲线时, 采用常压熔点、熔化温度最高点、以及 bcc-fcc-液态三相点这 3 个点的自由体积数据来确定 (13) 式中的参数  $a, b$  的值, 以确保熔化曲线通过三相点. 对于高压相的熔化曲线, 以三相点为起点来计算. K 熔化曲线的计算与 Na 类似, 常压相熔化曲线的计算采用常压熔点、压力中间点、三相点这 3 个点的自由体积数据确定参数  $a, b$  的值. 同时我们也按照  $V_f/V$  为常量计算了相应的熔化曲线作为对比, 如图 4 所示.

由计算结果可以看出, 我们所采用的方法计算得到的熔化曲线能够很好地描述实验值, 尤其是 K 的计算结果, 与实验值符合得很好. Na 的结果稍差一些, 低压段与实验结果差别较大, 但是本文的计算结果很好地描述了 Na 反常熔化的现象. 而采用原  $V_f/V$  为常量计算得到的结果与实验值相差甚远. 本文的方法对反常熔化这一现象提供了一种有效的描述方法.

## 4 结论

基于对势的平均场从头算法是一个很有效的

方法, 可以用很少的计算量得到比较精确的结果. 本文用该方法确定势能函数  $U(r)$ , 然后计算了材料在熔点处的自由体积, 计算结果表明目前用来计算熔化曲线的自由体积理论的中心假设并不合理. 将其修正为 (13) 式后, 可以较好地计算熔化曲线.

采用原假设  $V_f/V$  为常量计算得到的融合曲线是单参数依赖的, 整条曲线依赖于常压下的实验值. 本文的方法本质上是将原方法的单参数依赖改为多参数依赖, 采用一个经验函数 (13) 式描述熔化曲线上自由体积  $V_f$  的变化规律, 该函数的合理性还需要进一步检验. 本文所采用计算熔化曲线的方法过多地依赖实验数据, 应用上也有一定的局限.

- [1] Errandonea D, Somayazulu M, Hausermann D, Mao H K 2003 *J. Phys.: Condens Matter* **15** 7635
- [2] Dewaele A, Mezouar M, Guignot N, Loubeyre P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 255701
- [3] Dai C D, Hu J B, Tan H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043519
- [4] Partouche S D, Pelissier J L, Abeyta F G 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 2178
- [5] Ross M, Boehler R, Japel S 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 2178
- [6] Alfè D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 060101
- [7] Bouchet J, Bottin F, Jomard G, Zèrah G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 094102
- [8] Vocadlo L, Alfè D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214105
- [9] Wang Y, Ahuja R, Johansson B 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014104
- [10] Ji G F, Zhang Y L, Cui H L, Li X F, Zhao F, Meng C M, Song Z F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4103 (in Chinese) [姬广富, 张艳丽, 崔红玲, 李晓凤, 赵峰, 孟川民, 宋振飞 2009 物理学报 **58** 4103]
- [11] Cazorla C, Gillan M J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 194502
- [12] Lindemann F A 1910 *Phys. Z.* **11** 609
- [13] Ross M 1969 *Phys. Rev.* **184** 233
- [14] Burakovsky L, Preston D L, Silbar R R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15011
- [15] Chen D Q, Li M S, Cai L C 2001 *Chin. J. High Pressure Phys.* **15** 81 (in Chinese) [陈栋泉, 李茂生, 蔡灵仓 2001 高压物理学报 **15** 81]
- [16] Martin C J, O'Connor D A 1977 *Solid State Phys.* **10** 3521
- [17] Luo S N, Strachan A, Swift D C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194709
- [18] Xiang S K, Cai L C, Jing F Q, Wang S J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184102
- [19] Xiang S K, Cai L C, Jing F Q, Wang S J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174102
- [20] Xiang S K, Cai L C, Jing F Q, Wang S J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 424
- [21] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [22] Birch F 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 1257
- [23] Dugdal J S, MacDonald D K C 1953 *Phys. Rev.* **89** 832
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Hänström A, Lazor P 2000 *J. Alloy. Compd.* **305** 209
- [29] Boehler R, Ross M 1997 *Earth Planet. Sci. Lett.* **153** 223
- [30] Mirward P W, Kennedy G C 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6750
- [31] Belonoshko A B, Ahuja R, Eriksson O 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3838
- [32] Zhang L Y, Dai C D, Xu C H, Tan H 2005 *Chin. J. High Pressure Phys.* **19** 365 (in Chinese) [张凌云, 戴诚达, 许灿华, 谭华 2005 高压物理学报 **19** 365]
- [33] Lazor P 1994 *Ph. D. Dissertation* (Uppsala: Uppsala University)
- [34] Zha C S, Boehler R 1985 *Phys. Rev. B* **31** 3199
- [35] Gregoryanz E, Degtyareva O, Somayazulu M, Hemley R J, Mao H K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 185502
- [36] Japel S, Schwager B, Boehler R, Ross M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 167801
- [37] Wang Z W, Lazor P, Saxena S K 2001 *Physica B* **293** 408
- [38] Kechin V V 2001 *Phys. Rev. B* **65** 052102

# Theoretical calculations of high-pressure melting curves of five metals\*

Xin Jie Xiang Shi-Kai<sup>†</sup> Cai Ling-Cang

(National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 19 February 2011; revised manuscript received 23 March 2011)

## Abstract

*Ab-initio* calculation method is employed to determine the potential functions and the unknown parameters in pair-potential-based mean field model for metals. Using the mean fields constructed from the potential functions, the vibration free volumes of atoms of metals Al, Cu, Ni, Na, and K at melting points are evaluated. The results indicate that the widely used hypothesis that the ratio of vibration free volume to the primitive cell volume of atoms in melting curve is a constant, is not correct. We provide a ratio model which can be used to obtain much more accurate results of melting curve.

**Keywords:** high-pressure melting, free volume theory

**PACS:** 64.70.D–

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904133), the National Defense Basic Scientific Research Program of China (Grant No. A1520070078), and the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010A0101001).

<sup>†</sup> E-mail: skxiang@caep.ac.cn