

专题: 原子分子和材料物性数据

稀土金属的弹性性质及其压力依赖性研究*

黄承宁[#] 刘倍雷[#] 王越超[†] 高兴誉 戚家伟 刘海风 宋海峰[‡]

(北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理全国重点实验室, 北京 100094)

(2025年4月29日收到; 2025年5月23日收到修改稿)

稀土金属在工程技术领域具有重要应用, 同时因其与 f 电子相关的独特行为受到凝聚态物理的广泛关注. 本文结合第一性原理计算与数据汇编, 对稀土金属的弹性性质随原子序数变化开展分析, 并以 Ce 和 Yb 为例, 对高压 0—15 GPa 范围内的弹性演化进行研究讨论, 对比了不同 f 电子处理方法的模拟表现. 结果表明, 稀土金属随原子序数变化存在明显的延展性差异, 在压力作用下的相变处弹性性质会发生显著改变. 特别是, 在 Ce 的 fcc 同构相变和 Yb 的 fcc-bcc 相变中出现脆、延性转变. 这些与随原子序数或压力条件改变发生的成键特性变化密切相关. 此外, 研究发现, 将 f 电子作为芯层电子处理的模拟方法能够较好地描述稀土金属在常压下的弹性性质, 但在描述高压下的结构相变及弹性性质演化趋势时, 将 f 电子作为价电子并考虑电子关联效应修正的处理方法则更为有效. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 中访问获取.

关键词: 稀土材料, 弹性性质, 第一性原理计算**PACS:** 71.20.Eh, 43.35.Cg, 63.20.dk**DOI:** 10.7498/aps.74.20250574**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250574

1 引言

稀土元素有“工业维生素”的美誉, 被广泛应用于国防军工、航空航天、核工业等诸多领域. 同时, 它们是一类典型强关联电子体系, 表现出诸多反常的物理性质. 在不同温度或压力条件下, 稀土金属会发生复杂的相变现象^[1], 受到人们的广泛关注.

一方面, 包含声速、弹性模量和弹性常数在内的弹性性质是表征材料力学性能的重要参数. 弹性性质与状态方程、声子谱密切相关, 同时与比热容、热膨胀系数和德拜温度等热力学量存在联系^[2,3]. 此外, 材料的弹性性质与熔点、延展性之间也存在相关性^[4,5]. 由于稀土金属常被用于铸造合金, 对其

物理性质的认识有助于理解多组分体系的性能. 另一方面, 声速等弹性性质还反映了物质微观结构与键合行为, 其压力依赖性通常被作为压致相变研究的重要参考^[6]. 考虑到, 高压条件也是一些稀土材料在装备中的真实服役环境. 因此, 开展稀土金属的弹性性质及其压力依赖性研究具有重要的基础科学与工程应用价值.

在实验方面, 材料的弹性性质测量通常可通过超声波脉冲法、共振声谱法及静态应力-应变法实现^[7]. 其中, 超声波脉冲法通过测定声速推导获得弹性模量等性质, 共振声谱法利用样品固有频率与弹性模量的关系实现测量, 而静态应力-应变法通过金刚石压砧加载获取力学响应性质. 针对稀土金属的弹性性质已经开展过大量研究. 例如, 早在

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3501503) 和国家自然科学基金 (批准号: U2230401) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.

[†] 通信作者. E-mail: yuechao_wang@126.com

[‡] 通信作者. E-mail: song_haifeng@iapcm.ac.cn

20 世纪 70 年代, 研究者们就通过测量推算获得了 Ho, Tb 等体系在常压下的弹性模量^[8]. 伴随高压实验技术的进步, 1989 年, Boguslavskii 等^[9] 采用超声脉冲法测量获得了 8.4 GPa 内 Pr 和 La 的弹性性质, 发现了伴随结构相变发生的弹性性质反常现象. 2003 年, Jeong 等^[10] 通过静态加载下 Ce 的压力-体积关系获得了其等温体模量, 发现在 0.8 GPa 附近伴随同构相变的模量不连续变化. 此后, Decremps 等^[11] 测量了 Ce 包含横波声速和纵波声速的弹性性质, 并被 Wang 等^[12] 和 Lipp 等^[13] 的工作所验证. 直到最近, 捕捉并理解稀土金属中反常的弹性压力依赖仍是人们关注的焦点^[14,15].

第一性原理计算可通过模拟应变导致的能量或应力变化来获得材料的弹性性质, 是补充实验的重要手段. 然而, 由于稀土金属中未填满的局域 *f* 轨道, 传统密度泛函理论难以定量或定性地描述这些材料的弹性性质. 即便是常压下的模拟结果与实验相比仍存在较大的误差^[16]. 总体而言, 目前关于稀土金属的弹性性质数据仍较为分散, 由于早期实验装置设计的缺陷或实验手段的不同, 不同实验测得的弹性结果可能存在差异, 缺乏系统整理的可靠数据集. 并且, 不同第一性原理计算结果之间的差异仍缺乏细致讨论. 这些问题严重阻碍了机器学习等先进数据挖掘方法在稀土相关领域的研究应用, 限制了人们对于稀土材料性能, 特别是其高压下行为的理解.

本文整理和分析了 13 种稀土金属 Ce-Yb 在常压下的声速、模量与弹性常数数据, 并以 Ce, Yb 为例开展了 0—15 GPa 压力范围内弹性性质随压力变化的规律研究, 针对实验与第一性原理模拟数据开展了分析与对比. 整理获得了稀土金属的弹性数据集及第一性原理计算方法的规律性表现.

2 方法

2.1 弹性的第一性原理计算方法

固体材料在弹性形变范围内所受的应力与应变之间符合广义胡克定律^[2]:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j, \quad (1)$$

其中, σ 为应力; ε 为应变; C_{ij} 为弹性常数, 描述了晶体对外加应变产生响应的难易程度. 施加应变

后, 体系的应变能可以表示为

$$\Delta E = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (2)$$

其中, V_0 表示平衡体积. 本文采用能量-应变法^[2] 计算稀土金属的弹性性质, 即通过给结构施加不同应变后计算出体系的应变能, 再利用 (2) 式进行二次多项式拟合, 获得弹性常数. 相较于应力-应变法, 能量-应变法的数值精度受平面波离散、*k* 点离散的误差影响较小, 更适用于应力计算收敛难度较高的金属材料.

根据弹性常数, 可基于 Voigt-Reuss-Hill 方法^[17] 计算获得材料的宏观弹性模量. Voigt 假设应变均匀, 获得体模量 B_V 、剪切模量 G_V 为

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}), \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3C_{44} + 3C_{55} + 3C_{66}). \quad (4)$$

Reuss 假设应变均匀, 获得体模量 B_R 和剪切模量 G_R 分别为

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2S_{12} + 2S_{13} + 2S_{23}}, \quad (5)$$

$$G_R = 1 / [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})], \quad (6)$$

其中, S_{ij} 表示弹性柔度常数, 是弹性常数矩阵逆矩阵的矩阵元. Voigt-Reuss-Hill 方法的体模量 B_H 、剪切模量 G_H 取为 Voigt 方法和 Reuss 方法的算术平均:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (7)$$

体模量表征了材料抵抗各向同性压缩的能力, 剪切模量表征了材料抵抗剪切应力的能力. 为简化符号, 后文将 B_H , G_H 表示为 B , G .

声速作为实验直接可测的物理量, 是作为表征材料结构变化的重要数据参考. 可根据材料的模量由以下公式获得:

$$C_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (8)$$

$$C_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (9)$$

其中 C_L 和 C_T 分别是纵波声速和横波声速, ρ 是材料的密度.

在计算宽压力范围的材料弹性时, 采用当前压力下的密度进行声速计算:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (10)$$

其中 m 是原子质量, V 是当前压力下的原子体积.

2.2 计算细节

本文采用 HTEM(high-temperature elastic moduli) 程序^[18] 开展弹性性质的计算. 程序支持七大晶系, 宽温压范围内, 基于能量-应变方法或应力-应变方法的弹性性质高通量计算. 施加应变后的结构应变能或应力需通过第一性原理软件计算获得. 我们基于投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法的 VASP(Vienna *ab initio* simulation package) 软件^[19] 开展结构弛豫与给定结构的总能计算. 电子交换关联项采用广义梯度近似法的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 泛函近似^[20]. 为考察 f 电子的不同处理方式对于稀土材料弹性性质计算结果的影响, 分别考虑了将 f 电子作为价电子处理的 PAW 赝势 (将采用这一赝势的 DFT 计算记作 f-band)、将 f 电子作为芯层电子处理的 PAW 赝势 (将采用这一赝势的 DFT 计算记作 f-core) 和将 f 电子作为价电子处理同时进行电子关联效应修正的 DFT+ U 方法. 计算中平面波截断能取为 600 eV, k 点网格取 $24 \times 24 \times 24$, 收敛性测试表明, 以上参数能够使总能精度达到 1 meV/atom, 应力计算精度达到 0.1 GPa. 结构弛

豫收敛精度设置为 1×10^{-2} eV/Å, 静态计算收敛精度设置为 1×10^{-6} eV.

2.3 数据获取

除本文开展的第一性原理计算工作外, 我们对现有实验或理论工作中报道的稀土材料弹性数据进行了标准化整理. 所有数据均规范标注来源, 可通过科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 访问获取.

3 结果与讨论

3.1 常压下稀土金属的弹性性质

常压下稀土金属 Ce-Yb 的体模量和剪切模量计算结果如图 1 所示, 具体数值如表 1 所列. 可以看出, f-band 计算获得的体模量结果与之前 Söderlind 等^[16] 采用 f-band, 同时考虑轨道极化 (orbital polarization, OP) 的 GGA+OP 结果数值上接近, 具有基本一致的趋势. f-core 计算获得的体模量和剪切模量与之前工作采用将 f 电子作为芯层电子的计算结果具有相同的趋势. 与 Delin 等^[21] 结果的差异源于他们采用了基于全势 LMTO 基组的计算方法. 与 Ouyang 等^[22] 的结果存在差异的原因可能是采用了不同交换关联泛函 (Ouyang 等^[22] 采用的是 GGA-PW91, 而本工作采用 PBE). 这里需要说明的是本文对于所有稀土金属均采用了面向立方 (fcc) 结构. 已有研究表明, 对于同样作为密堆积结构的 fcc 和六角密排 (hcp) 结构, 常压下弹性性质差异可以忽略不计^[16].

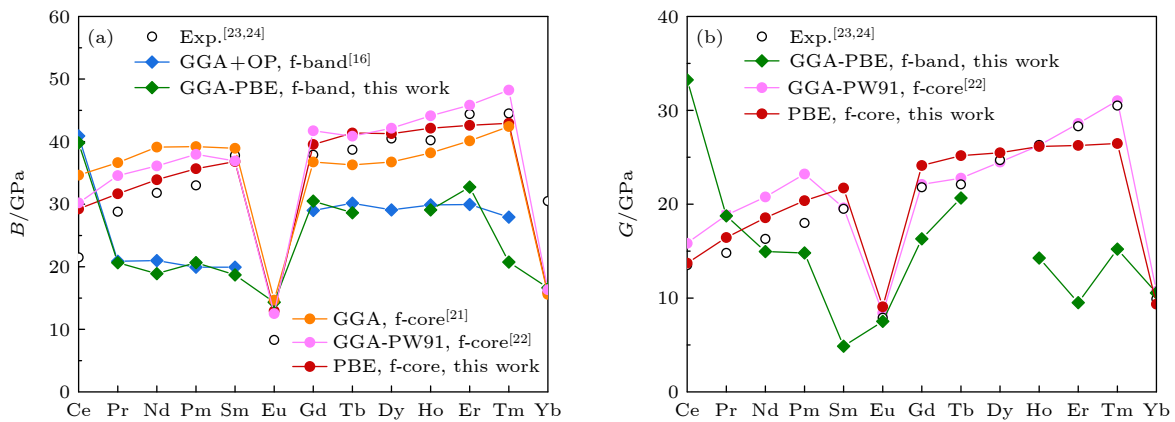


图 1 稀土金属 Ce-Yb 的模量 (实验数据取自文献^[23,24], 除本文计算外, 理论数据取自文献^[16,21,22]) (a) 体模量; (b) 剪切模量
Fig. 1. Elastic modulus of rare earth metals (Ce-Yb) (Experimental data are taken from Refs. [23,24], and theoretical data are taken from Refs. [16,21,22], except for the computational results from this work): (a) Bulk modulus; (b) shear modulus.

表 1 实验与理论计算的镧系元素 Ce-Yb 弹性性质
Table 1. Calculated elastic constants, bulk modulus (B), shear modulus (G) and B/G for rare earth Ce-Yb.

	Method	B/GPa	G/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B/G	Ref.
Ce	f-band	39.80	33.24	63.20	28.10	50.90	—	—	1.19	This work
	GGA+OP, f-band	40.89	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	29.23	13.72	39.29	24.21	20.45	—	—	2.13	This work
	PBE, f-core	34.62	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	30.21	15.86	43.46	23.59	21.71	—	—	1.90	[22]
γ -Ce	PBE+ U	27.20	15.76	40.59	20.52	21.33	—	—	1.73	This work
	Expt.	14.83	12.86	24.1	10.2	19.4	—	—	1.15	[25]
Pr	PBE, f-band	20.64	18.75	39.30	11.31	22.80	—	—	1.10	This work
	GGA+OP, f-band	20.88	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	31.66	16.45	44.80	25.10	23.20	—	—	1.92	This work
	GGA, f-core	36.65	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	34.57	18.83	60.77	25.36	17.4	17.88	67.34	1.83	[22]
	PBE+ U	24.27	11.58	35.20	18.80	14.60	—	—	2.09	This work
	Expt.	28.80	14.80	—	—	—	—	—	1.95	[24]
Nd	PBE, f-band	18.9	14.95	30.90	12.90	21.00	—	—	1.26	This work
	GGA+OP, f-band	20.98	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	33.9	18.55	49.10	26.29	25.70	—	—	1.83	This work
	GGA, f-core	39.12	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	36.12	20.77	65.24	25.88	19.11	17.77	71.77	1.74	[22]
	PBE+ U	28.57	25.65	46.90	19.41	38.90	—	—	1.11	This work
	Expt.	31.8	16.3	—	—	—	—	—	1.95	[24]
Pm	PBE, f-band	20.67	14.81	31.60	15.20	22.00	—	—	1.2	This work
	GGA+OP, f-band	19.92	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	35.67	20.37	52.40	27.31	28.20	—	—	1.75	This work
	GGA, f-core	39.21	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	37.96	23.21	70.36	24.63	21.00	18.62	77.17	1.64	[22]
	PBE+ U	16.80	10.94	24.20	13.10	17.20	—	—	1.54	This work
	Expt.	35.37	16.70	—	—	—	—	—	2.12	[23]
Sm	PBE, f-band	18.70	4.87	18.10	19.00	18.50	—	—	3.84	This work
	GGA+OP, f-band	19.91	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	36.81	21.72	54.60	27.91	30.10	—	—	1.69	This work
	GGA, f-core	38.94	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	36.91	19.60	61.81	21.27	18.64	24.56	68.58	1.88	[22]
	PBE+ U	12.10	7.39	15.90	10.21	13.70	—	—	1.64	This work
	Expt.	29.46	12.68	—	—	—	—	—	2.32	[23]
Eu	PBE, f-band	14.33	7.51	16.60	13.20	17.70	—	—	2.32	This work
	PBE, f-core	12.93	9.07	17.61	10.60	16.80	—	—	1.43	This work
	GGA, f-core	14.67	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	12.52	8.40	16.46	10.55	16.34	—	—	1.49	[22]
	PBE+ U	12.20	7.56	16.20	10.21	13.80	—	—	1.61	This work
	Expt.	14.75	5.90	—	—	—	—	—	2.5	[23]
Gd	PBE, f-band	30.50	16.31	42.70	24.40	24.00	—	—	1.87	This work
	GGA+OP, f-band	28.99	—	—	—	—	—	—	—	[16]

表 1 (续) 实验与理论计算的镧系元素 Ce-Yb 弹性性质
Table 1 (continued). Calculated elastic constants, bulk modulus (B), shear modulus (G) and B/G for rare earth Ce-Yb.

	Method	B/GPa	G/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}	B/G	Ref.
Gd	PBE, f-core	39.54	24.12	59.60	29.50	33.10	—	—	1.64	This work
	GGA, f-core	36.74	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	41.73	22.11	68.26	21.00	21.01	30.04	80.3	1.89	[22]
	PBE+ U	31.64	19.06	47.10	23.91	26.60	—	—	1.66	This work
	Expt.	38.40	22.31	—	—	—	—	—	1.72	[23]
Tb	PBE, f-band	24.37	16.76	36.50	18.30	25.20	—	—	1.45	This work
	GGA+OP, f-band	30.15	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	41.37	25.17	62.70	30.70	34.10	—	—	1.64	This work
	GGA, f-core	36.28	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	40.87	22.77	68.43	20.07	21.85	28.59	79.25	1.79	[22]
	PBE+ U	32.90	15.70	46.10	26.31	21.40	—	—	2.09	This work
Dy	Expt.	39.99	22.90	—	—	—	—	—	1.75	[23]
	GGA+OP, f-band	29.08	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	41.27	25.48	62.80	30.50	34.60	—	—	1.62	This work
	GGA, f-core	36.74	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	42.14	24.48	70.93	20.53	23.97	20.53	28.75	1.72	[22]
Ho	Expt.	38.50	25.45	—	—	—	—	—	1.51	[23]
	PBE, f-band	29.09	14.26	35.90	25.69	27.50	—	—	2.04	This work
	GGA+OP, f-band	29.88	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.14	26.15	64.80	30.80	34.90	—	—	1.61	This work
	GGA, f-core	38.20	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	44.12	26.26	75.40	22.30	26.74	29.63	85.06	1.68	[22]
Er	PBE+ U	14.63	7.03	15.50	14.19	20.40	—	—	2.08	This work
	Expt.	39.75	26.73	—	—	—	—	—	1.49	[23]
	PBE, f-band	32.73	9.51	34.40	31.90	26.00	—	—	3.46	This work
	GGA+OP, f-band	29.95	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.60	27.78	65.60	31.10	34.80	—	—	1.53	This work
	GGA, f-core	40.12	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	45.82	28.60	81.54	24.27	28.85	28.34	88.05	1.60	[22]
Tm	PBE+ U	29.43	17.13	35.70	26.30	37.50	—	—	1.72	This work
	Expt.	41.15	29.68	—	—	—	—	—	1.38	[23]
	PBE, f-band	20.75	15.21	47.70	8.86	9.02	3.86	58.40	1.36	This work
	GGA+OP, f-band	27.93	—	—	—	—	—	—	—	[16]
	PBE, f-core	42.93	26.46	67.00	30.90	34.20	—	—	1.62	This work
	GGA, f-core	42.41	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	48.23	31.02	88.44	25.58	30.28	28.04	94.21	1.58	[22]
Yb	PBE+ U	21.81	10.97	25.60	19.92	24.59	—	—	1.99	This work
	Expt.	44.5	30.5	—	—	—	—	—	1.45	[24]
	PBE, f-band	16.63	10.55	20.10	14.89	24.10	—	—	1.58	This work
	PBE, f-core	15.87	9.35	18.60	14.50	22.30	—	—	1.69	This work
	GGA, f-core	15.58	—	—	—	—	—	—	—	[21]
	GGA, f-core	16.34	10.72	23.21	12.91	17.44	—	—	1.52	[22]
Yb	PBE+ U	10.68	3.82	17.66	13.33	20.75	—	—	2.79	This work
	Expt.	13.13	9.9	—	—	—	—	—	1.33	[24]

在不同第一性原理计算方案的趋势和大小方面, 除具有特殊核外电子排布的 Ce, Eu, Yb 之外, f-band 的结果相较于 f-core 的结果普遍偏低. f-band 计算得到的体模量在 Pr 至 Sm 的轻稀土金属和 Gd 至 Tm 的重稀土金属序列中呈现两个数值基本不变的平台, 但轻稀土与重稀土之间存在明显的突变. 剪切模量在 Ce 至 Sm 下降, 在 Sm 和 Eu 处达到最低, 在重稀土金属中呈现先上升后达到平稳的趋势. 而采用 f-core 方法计算获得的体模量和剪切模量与实验在数值和趋势 (随原子序数增加总体呈现缓慢上升, 在 Eu 和 Yb 分别达到最小)^[23,24] 上吻合最好. 这一现象与除 Ce 外, 常压下局域 4f 电子几乎不参与键合的特征相符合^[21].

体模量和剪切模量的比值 B/G 通常被作为判断金属延展性的重要指标. 根据 Pugh^[5] 提出的经验判据, 如果 $B/G > 1.75$, 那么这种材料表现为延性, 反之为脆性. 作为数据应用, 计算了 B/G 并将结果展示于图 2(a). 根据实验值计算获得的数据表明, 轻稀土金属从 Ce 至 Eu 都表现为延性, Gd 和 Tb 处于延性和脆性的边界, 而重稀土金属从 Dy

至 Lu 都表现为脆性. f-core 计算获得的 B/G 结果与实验在定性上基本一致, 不过不能反映 Nd-Eu 延性逐渐增强的趋势. 一般而言, 由于金属键的特性, 金属材料一般具有较好的延展性. 为研究发生延性到脆性变化的原因, 我们进行了价电子数的分析. 图 2(b) 所示为 f-core 方法计算获得 s, d 价电子填充数随原子序数的变化. 结果表明, 轻稀土、重稀土区段出现了明显的 s, d 价电子填充数目变化, 重稀土金属相比轻稀土具有更少的 s 轨道价电子和更多的 d 轨道价电子. 定性而言, 6s 轨道电子相对弥散, 易形成金属键, 而 5d 轨道电子相对局域并具有方向性. 这与 s 电子填充较多的轻稀土区段延性较强、d 电子填充较多的重稀土区段普遍呈现脆性的特征相一致. 因此, 轻重稀土区段可能出现了 s, d 电子成键主导性的差异. 为验证这一猜想, 我们进一步计算了可用于判断材料成键情况的指标^[26,27] 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$, 展示于图 2(c). 一般而言, 柯西压力越小表明键合作用的共价性越强. 在 d 电子较多的重稀土区段, 柯西压力均为负值, 支持重稀土金属 d 电子成键主导、共价性增强这一

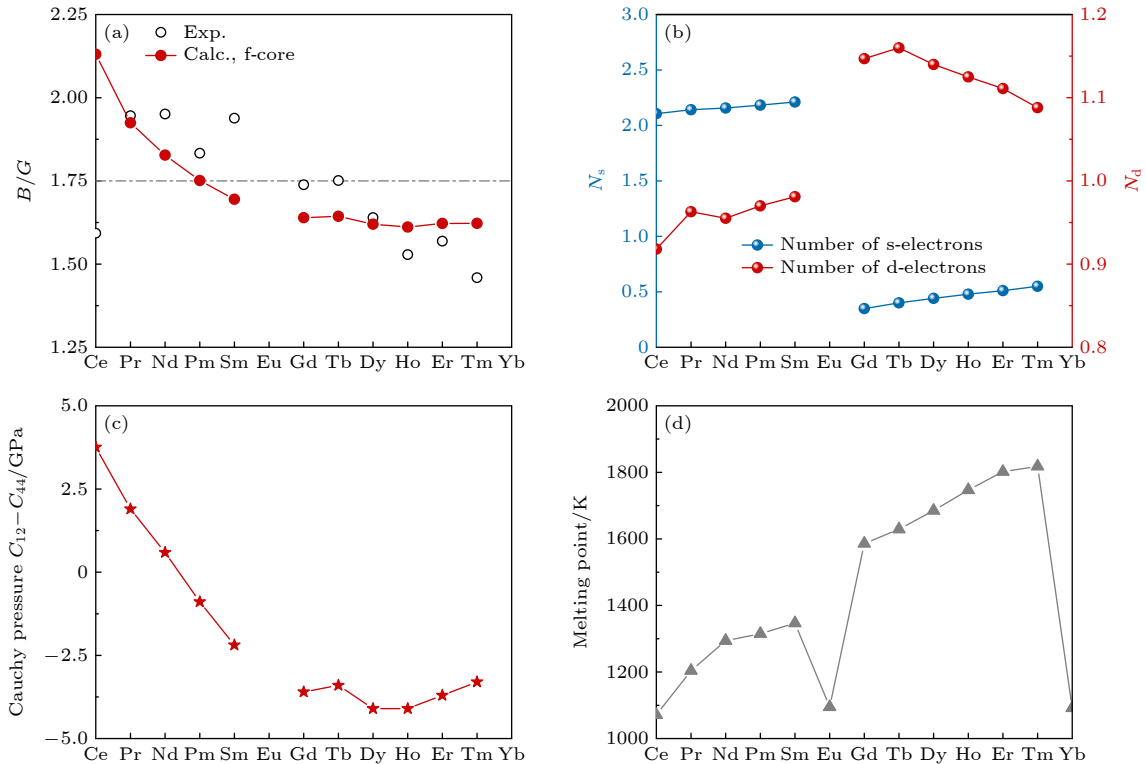


图 2 (a) 稀土金属体模量和剪切模量的比值 B/G , 并与已有的实验^[23,24] 进行比较; (b) f-core 方法计算获得 s, d 价电子填充数; (c) 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随原子序数变化; (d) 稀土金属的熔点^[28]

Fig. 2. (a) Ratio of bulk modulus to shear modulus (B/G) for rare earth metals. Comparisons are made with the experimental results^[23,24]. (b) The s- and d-valence electron occupation numbers calculated using the f-core method. (c) The variation of Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) with the atomic number. (d) Melting points for rare-earth metals^[28].

表现, 而轻稀土金属成键主要由 s 电子主导. 同时, 图 2(d) 展示的稀土金属的熔点数据^[28]表明, 重稀土金属具有更高熔点, 这是共价相互作用强的又一佐证. 需要说明的是, 由于 Eu 和 Yb 存在特殊的价态, 以上分析主要针对的是除这两者之外的三价稀土金属.

3.2 高压下稀土金属的弹性性质演化

接下来分别以轻、重稀土体系 Ce, Yb 为例, 开展高压下稀土金属的弹性性质演化研究, 整理了高压下弹性数据, 并采用第一性原理方法计算了 0—15 GPa 的弹性性质.

Ce 在常压及室温下稳定存在为 γ -Ce 相 (fcc 结构), 当压力升至约 0.8 GPa 时发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的 fcc 同构相变, 伴随 4f 电子局域化引起的体积塌缩. 在 0.8—15 GPa 范围内, Ce 会依次经历 $\alpha \rightarrow \alpha'$ (正交相, ~ 5 GPa) 和 $\alpha' \rightarrow$ 体心四方相 (~ 12 GPa) 的结构转变^[29].

图 3 所示为 Ce 的模量与声速计算结果, 并与整理获得的实验数据进行对比. 实验结果表明, Ce 的纵波声速、体模量在 0—0.8 GPa 呈明显下降趋势, 在 0.8 GPa 附近出现约 15% 的显著跳变, 随后呈现增速放缓的增大趋势, 在 5 GPa 附近再次出现跃升. 横波声速、剪切模量在 0.8 GPa 附近表现出台阶式跃升, 随后基本持平并在 3—5 GPa 区间持续降低^[30], 在 5 GPa 发生跳变后持续增大. 结合 Ce 的实验相图^[29], 这种模量与声速的突变与 $\gamma \rightarrow \alpha$ (0.8—1.2 GPa) 和 $\alpha \rightarrow \alpha'$ (4 GPa 附近) 相变直接相关, 从 γ 相到 α 相伴随着弹性性质 (体积模量、剪切模量、声速) 的显著增大, 模量的跳变是 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的直接证据. 需要说明的是, Lipp 等^[13]测量获得的弹性数据与其他实验值存在不同的可能原因是其采用了特殊的非静水压实验装置.

在计算方面, 我们同时考虑了 f-band, f-core 和通过预设初始局域磁矩同时进行占据矩阵控制 (occupation matrix control, OMC)^[31], 以区分相

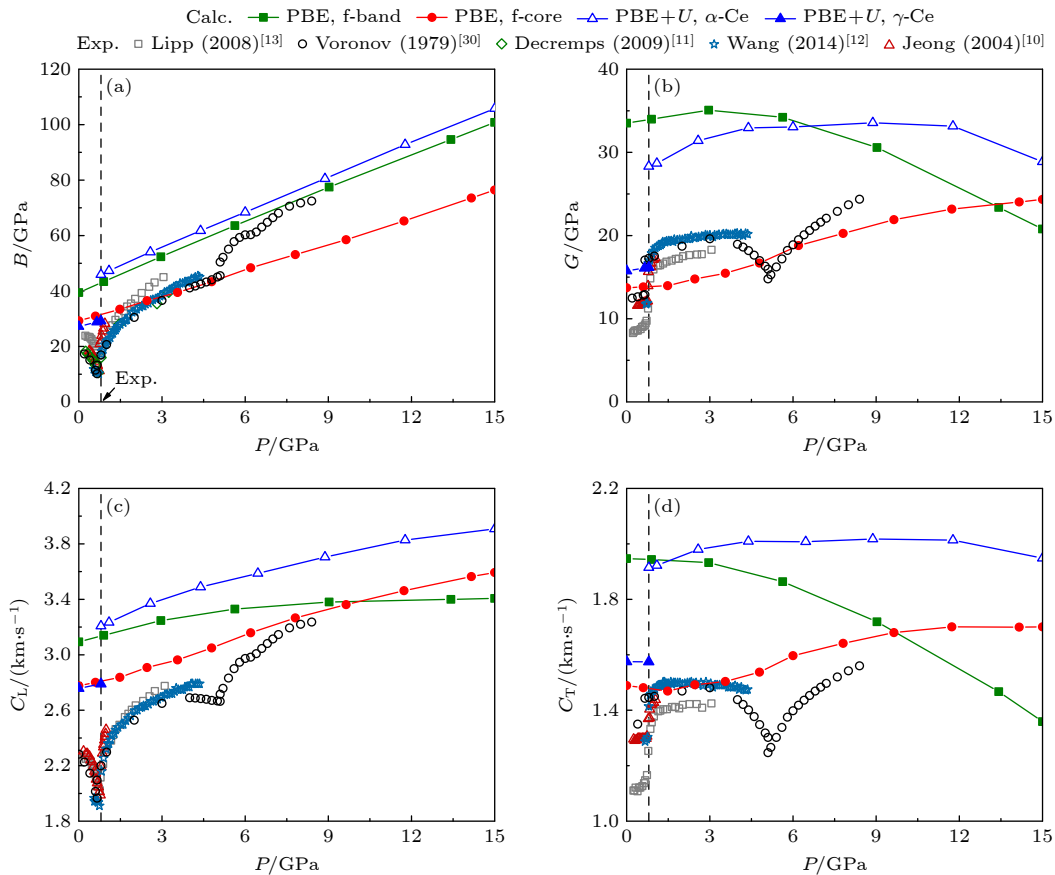


图 3 (a) Ce 体模量随压强的变化; (b) 剪切模量随压强的变化; (c) 纵波声速随压强的变化; (d) 横波声速随压强的变化. 并与已有的实验结果^[11–13,30]进行比较, 图中虚线是实验给出的 Ce 的 γ - α 相变压力点

Fig. 3. (a) Bulk modulus B for Ce as a function of pressure. (b) Shear modulus G as a function of pressure. (c) Longitudinal wave velocity C_L as a function of pressure. (d) Transverse wave velocity C_T as a function of pressure. Comparisons are made with existing experimental results^[11–13,30]. The dashed line in the figure marks the experimentally reported γ - α phase transition pressure.

同 fcc 结构的低压铁磁性 γ 相与 0.8 GPa 以上非磁性 α 相^[32] 的 DFT+ U 方法 (参考最近的文献^[32], U 值采用 3.0 eV). 采用 f-band 计算获得的结果相较 f-core 的结果在较低压强下普遍具有更大的体模量与剪切模量. f-core 计算获得的声速等弹性性质均随压力增强呈现单调上升趋势, 与实验上剪切模量与横波声速存在增速缓慢、基本不变的趋势具有明显不同. 在采用 PBE+ U 方法的理论计算中, 考虑电子关联效应修正的 PBE+ U 计算结果虽未模拟获得 γ 相体模量先减小、后转变为 α 相后增大的特征, 但刻画了 γ 相和 α 相的体模量之间的相对大小差异^[33], 且在剪切模量方面获得了与实验一致的特征: 即发生相变处台阶式增大、相变后增大平缓的趋势.

图 4(a) 所示为 Ce 的 B/G 比值随压力变化. B/G 分别在 fcc 同构 γ - α 相变和 α - α' 相变发生的 0.8 GPa 附近和 5 GPa 附近呈现出显著的突变特征. 在 γ - α 相变处, 出现了明显的 B/G 比值下降,

表现出延性材料向脆性材料的转变. 采用 f-band 的 PBE 计算给出的结果更加偏向于脆性, 而采用 f-core 的 PBE 计算给出的结果更偏向于延性. PBE+ U 结果在 ~ 0.8 GPa 给出了与延性向脆性转变定性一致的结果, 但 B/G 的上升趋势比实验较为缓慢, 这与获得了相较实验更弱的体模量上升趋势有关. 为研究这一脆韧性变化的原因, 我们沿用常压下基于价电子填充数与柯西压力的分析框架, 进一步的价电子填充数 (图 4(b), (c)) 结果表明, 采用 f-band 的 PBE 计算结果中 s 轨道电子占比相较 f-core 的 PBE 计算明显偏少, 而 d, f 轨道电子占比更高. 说明在考虑 f-band 计算中, 方向性强的 d, f 轨道价电子在高压下成键作用更强. 我们同时在图 4(d) 给出了柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压力演化结果. 结果表明, f-band 计算结果的柯西压力为负, 键合作用的确呈现明显的共价性.

Yb 在常压及室温下以 fcc-Yb 相稳定存在, 在常温条件下, 当压力升至约 4 GPa 时发生 fcc \rightarrow bcc

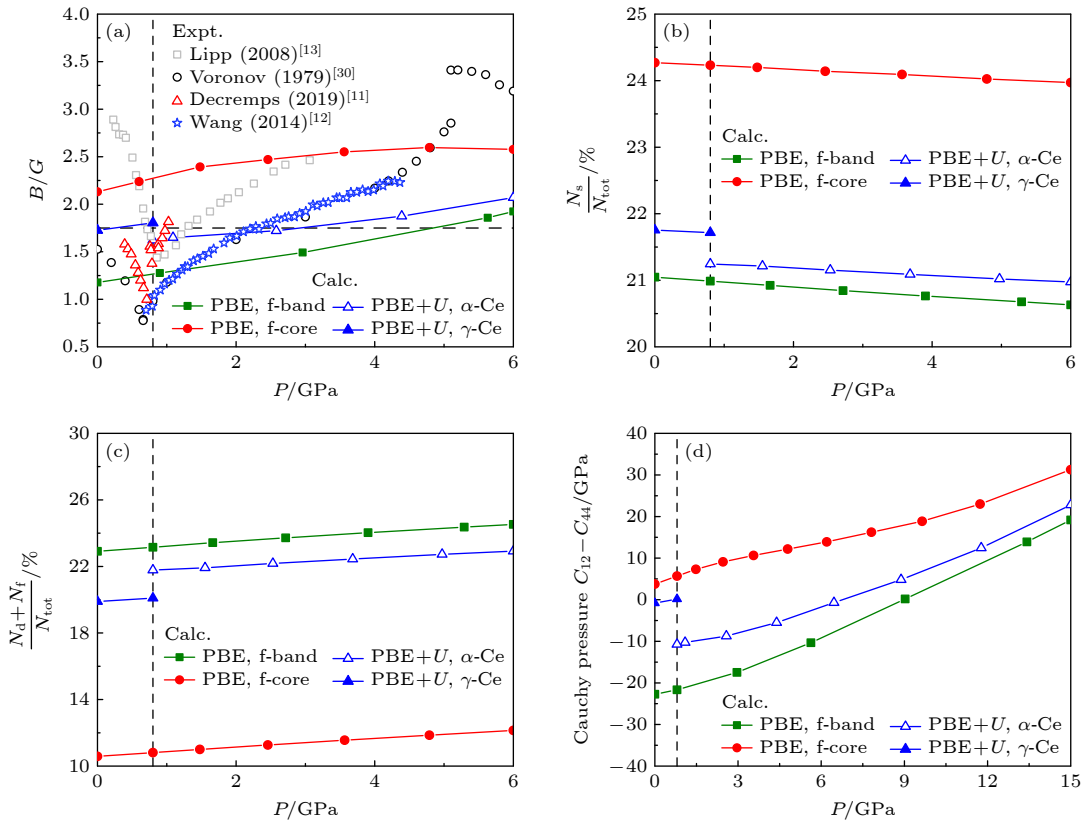


图 4 (a) B/G 随压强的变化关系, 并与已有的实验结果^[11-13,30] 进行比较; (b) s 价电子数随压强的变化; (c) d, f 价电子数随压强的变化; (d) 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压强的变化

Fig. 4. (a) B/G ratio as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[11-13,30] are provided. (b) The s valence electron occupation as a function of pressure. (c) The d, f valence electron occupation as a function of pressure. (d) Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) as a function of pressure.

(面心立方到体心立方) 结构相变, 形成高压 bcc-Yb 相. 在 4 GPa 以上至 15 GPa 范围内, Yb 会进一步经历 bcc→hcp 相和 hcp→fcc 相变^[34].

图 5 为 Yb 在 fcc 和 bcc 相下的焓差 ($\Delta H_{\text{fcc-bcc}}$) 随压力的变化, 且对比了两种 f 电子处理方式及 DFT+ U 修正的结果. f-core 明显高估了 fcc 结构的稳定性, 使预测的相变压力点 ($\Delta H = 0$) 偏高. 考虑 f-band 可以相对合理地描述 fcc-bcc 相变, 预测的相变压力点相较实验相变压力点 (4 GPa) 相对偏低, 而考虑 $U = 4$ eV^[35] 的电子关联效应修正后的相变压力点为 3.72 GPa, 与实验相变压力点非常接近.

图 6 进一步展示了 Yb 的模量与声速计算结果, 并与实验数据进行了对比. 在 4 GPa 附近, 实验测量的纵波声速与体模量存在不连续下降, 后逐渐回升. 横波声速与剪切模量则不连续上升, 后逐渐增大. 采用 f-band 与 PBE+ U 方法, 能够模拟获得体积模量的突降行为, 对于其他物性在 fcc-bcc 相交界处呈现增大趋势, 在临近相界位置处, PBE+ U

计算获得的剪切模量性质存在软化. 但 f-core 模拟获得的体积模量在 fcc-bcc 相交界处变化趋势为增加, 与实验相反.

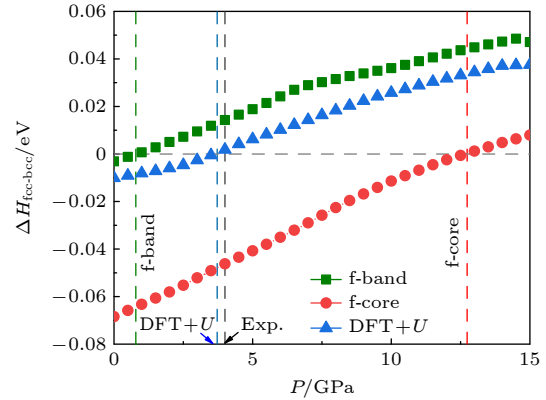


图 5 Yb 的 fcc-bcc 相焓差随压强的变化

Fig. 5. Enthalpy difference between fcc and bcc phase for Yb as a function of pressure.

图 7(a) 所示为 Yb 的 B/G 比值随压力的变化. 在 4 GPa 附近和 5.6 GPa 附近, 由于分别出现

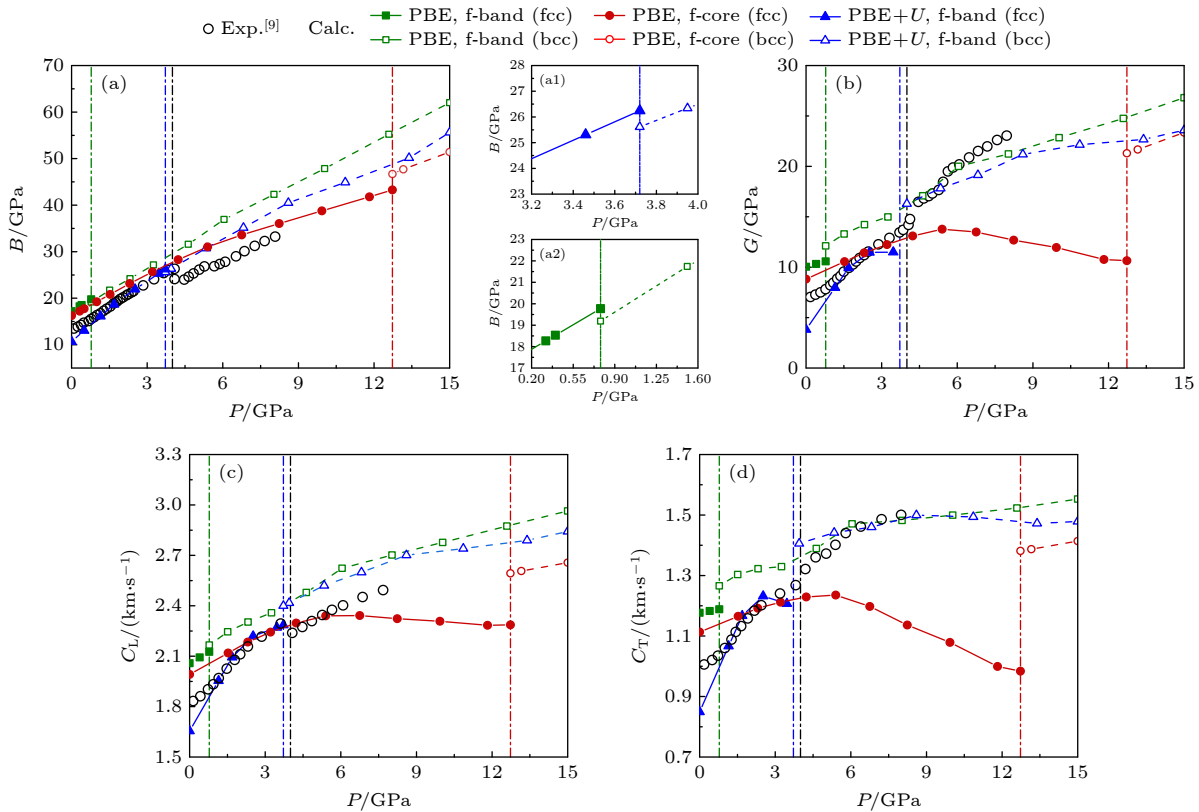


图 6 (a) Yb 的体模量随压强的变化, 小图为相变压力点附近体模量随压强的变化; (b) 剪切模量随压强的变化; (c) 纵波声速随压强的变化; (d) 横波声速随压强的变化. 并与已有的实验结果^[9] 进行比较

Fig. 6. (a) Bulk modulus for Yb as a function of pressure, with the inset showing the bulk modulus variation near the phase transition pressure. (b) Shear modulus as a function of pressure. (c) Longitudinal wave velocity C_L as a function of pressure. (d) Transverse wave velocity C_T as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[9] are provided.

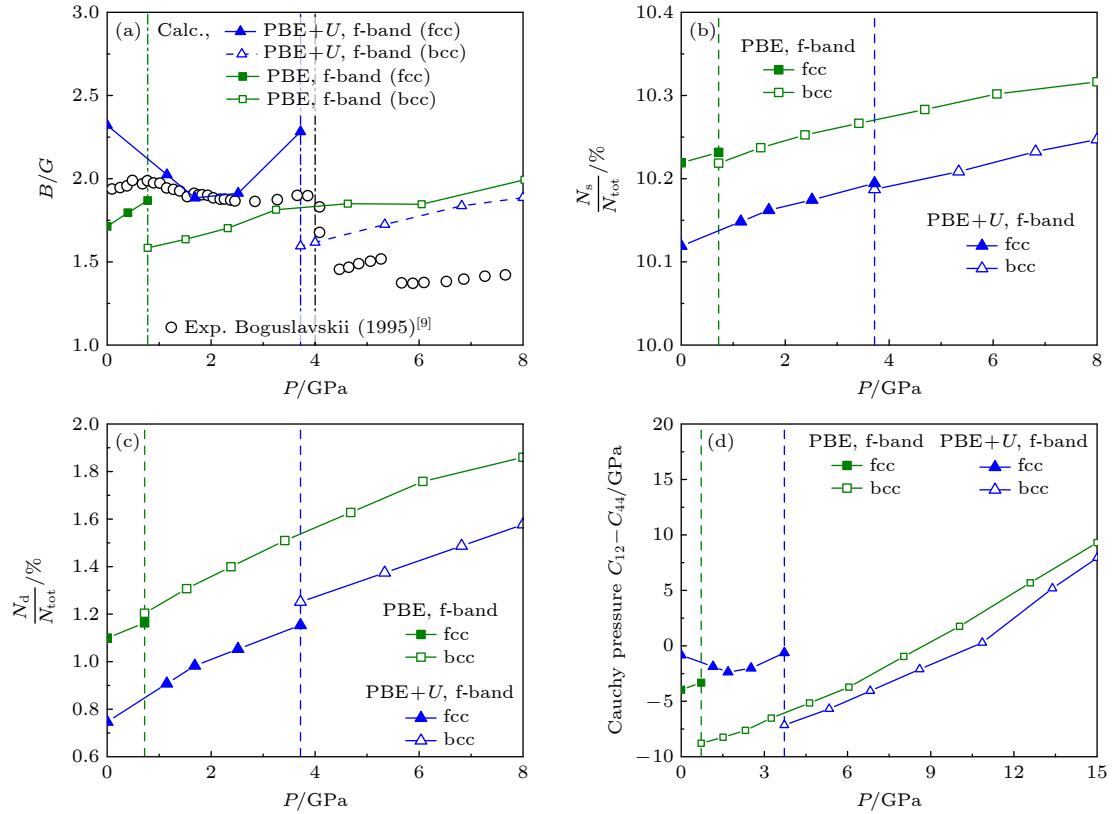


图 7 (a) 对于 Yb, B/G 随压强的变化, 并与已有的实验结果^[9] 进行比较; (b) s 价电子数随压强变化; (c) d 价电子数随压强变化; (d) 柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压强的变化

Fig. 7. (a) B/G ratio for Yb as a function of pressure. Comparisons with existing experimental results^[9] are provided. (b) The s-valence electron occupation as a function of pressure. (c) The d-valence electron occupation as a function of pressure. (d) Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) as a function of pressure.

了 fcc-bcc 相变和 bcc-hcp 相变, B/G 呈现出显著的不连续特征. 特别是, 在 fcc-bcc 相变过程中, 材料特性发生了由延性转变为脆性的定性转变. 采用 f-band 与 PBE+ U 计算获得的 B/G 能够定性地描述伴随着这一结构相变的延展性变化. 进一步的轨道填充数 (图 7(b), (c)) 分析结果表明, 随 fcc-bcc 相变, 采用 f-band 的 PBE, PBE+ U 方法均给出了 s 轨道电子占比逐渐降低, 而 d 轨道电子占比提高的表现. 这说明, fcc, bcc 相之间延展性的差异与 s 轨道电子向方向性更强的 d 轨道的填充转化有关. 为验证这一假设, 图 7(d) 展示了柯西压力 $C_{12}-C_{44}$ 随压力演化结果. 结果表明, 相变处的柯西压力出现了明显下降, 支持 bcc 态下键作用的共价性更强. 需要注意的是, 伴随压力作用下的 fcc-bcc 相变, Yb 由延性到脆性的转变与 Satikunvar 等^[36] 报道的在高温下发生的 fcc-bcc 相变具有一致的趋势, 即 bcc 相呈现更强的脆性.

以上我们分析了 Ce 与 Yb 的弹性性质随压力变化, 考虑 f 作为价电子的 f-band 方法相较于 f-core

能够更好描述其声速、弹性性质演化, 特别是, 在 Ce 的 γ - α 相变和 Yb 的 fcc-bcc 相变前后均观察到了显著的延、脆性. 我们基于价电子数目与柯西压力的框架, 从电子成键作用角度开展了分析, 两者均与电子转移导致的更强共价性有关.

4 结 论

稀土金属因其独特的力学性能和压致相变行为受到凝聚态物理和材料科学的广泛关注. 本研究结合第一性原理计算与数据汇编, 系统整理了稀土金属在常压下的弹性数据, 基于价电子数目与柯西压力的框架探讨了稀土金属延展性与键合状态之间的关系, 以 Ce 与 Yb 为例, 讨论了高压下弹性性质演化与结构相变之间的联系, 并获得了不同第一性原理方法在稀土材料弹性性质计算方面的规律性表现.

结果表明, 常压下, 轻重稀土金属存在明显的脆韧性差异, 这与随原子序数变化发生的 s, d 价

电子主导性变化密切相关, 重稀土键合作用共价性增强的特征与柯西压力降低、熔点普遍增高的特征表现一致. 在压力作用下, Ce 和 Yb 的脆韧性在相变处会发生明显改变, 两者均与电子转移导致的更强共价性有关. 在第一性原理方法表现方面, 在常压下, f-core 方法能够很好描述稀土金属的弹性及同族序列内变化趋势, 但为合理描述结构相变导致的弹性性质演化趋势, 将 f 电子作为价电子考虑是必要的. 在此基础上, 进一步考虑 f 电子强关联效应修正, 能够模拟获得与实验更加接近的弹性性质表现. 本研究为稀土材料的设计与优化提供了数据支持, 并对开发更加可靠的计算方法有所帮助.

数据可用性声明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行数据库 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150> 中访问获取.

参考文献

- [1] McMahan A K, Huscroft C, Scalettar R T, Pollock E L 1998 *J. Comput. Aid Mol. Des.* **5** 131
- [2] Grimvall G 1999 *Thermophysical Properties of Materials* (Amsterdam: Elsevier)
- [3] Jia T T, Chen G, Zhang Y S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155206
- [4] Li W G, Kou H B, Zhang X Y, Ma J Z, Li Y, Geng P J, Wu X Z, Chen L M, Fang D N 2019 *Mech. Mater.* **139** 103194
- [5] Pugh S 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [6] Xu L, Li X, He Q, Yang J, Sun S L, Li J, Hu J B, Wu Q 2025 *J. Appl. Phys.* **137** 015902
- [7] Xie M Y, Li F X 2022 *Adv. Mech.* **52** 33 (in Chinese) [谢明宇, 李法新 2022 *力学进展* **52** 33]
- [8] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley)
- [9] Boguslavskii Y Y, Goncharov V A, Il'ina G G 1989 *J. Less-Common Met.* **147** 249
- [10] Jeong I K, Darling T W, Graf M J, Proffen T, Heffner R H, Lee Y, Vogt T, Jorgensen J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105702
- [11] Decremps F, Antonangeli D, Amadon B, Schmerber G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 132103
- [12] Wang Z G, Bi Y, Xu L, Liu L 2014 *Mater. Res.* **1** 026501
- [13] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, Aracne C, Evans W J, McMahan A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165703
- [14] Lipp M J, Jenei Z, Cynn H, Kono Y, Park C, Kenney-Benson C, Evans W J 2017 *Nat. Commun.* **8** 1198
- [15] Xu L, Wang Z G, Li Z G, Li X H, Yao S L, Li J, Zhou X M, Yu Y Y, Hu J B, Wu Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 074102
- [16] Söderlind P, Turchi P E A, Landa A, Lordi V 2014 *J. Phys. : Condens. Matter.* **26** 416001
- [17] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [18] Yang Z, Xian J W, Gao X Y, Tian F Y, Song H F 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 194101
- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B Condens Matter.* **50** 17953
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Delin A, Fast L, Johansson B, Eriksson O, Wills J M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4345
- [22] Ouyang Y F, Tao X M, Zeng F J, Chen H M, Du Y, Feng Y P, He Y 2009 *Physica B* **404** 2299
- [23] Seitz F, Turnbull D 1964 *Solid State Physics: Advance in Research and Applications* (New York: Academic press)
- [24] Material Properties <https://material-properties.org> [2025-03-19]
- [25] Stassis C, Gould T, McMasters O D, Gschneidner K A, Nicklow R M 1979 *Phys. Rev. B* **19** 5746
- [26] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Tech.* **8** 345
- [27] Eberhart M E, Jones T E 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134106
- [28] Kim S, Chen J, Cheng T, et al. PubChem 2025 update. 2025 *Nucleic Acids Res.* **53** D1516. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/melting-point/> [2025-03-19]
- [29] Nikolaev A V, Tsvyashchenko A V 2012 *Phys. -Usp.* **55** 657
- [30] Voronov F F, Goncharova V A, Stal'gorova O V 1979 *J. Exp. Theor. Phys.* **49** 687
- [31] Chen J L, Kaltsoyannis N 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 11426
- [32] Eryigit S, Parlak C, Eryigit R 2022 *J. Phys. : Condens. Matter* **34** 295402
- [33] Tran F, Karsai F, Blaha P 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155106
- [34] Chesnut G N, Vohra Y K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1712
- [35] Morée J B, Amadon B 2018 *Phys. Rev. B* **98** 205101
- [36] Satikunvar D D, Bhatt N K, Thakore B Y 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 035107

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Elastic properties and their pressure dependence of rare earth metals*

HUANG Chengning[#] LIU Beilei[#] WANG Yuechao[†] GAO Xingyu
XIAN Jiawei LIU Haifeng SONG Haifeng[‡]

(National Key Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics
and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

(Received 29 April 2025; revised manuscript received 23 May 2025)

Abstract

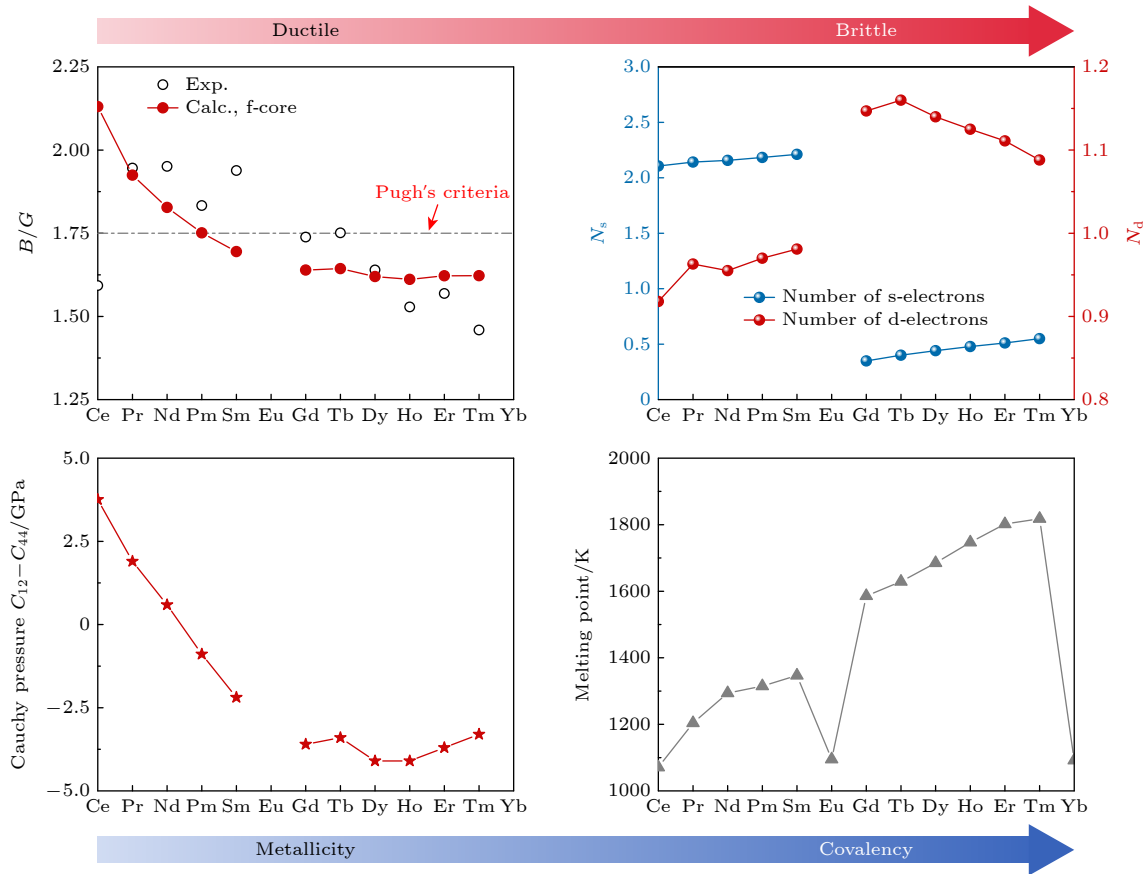
Rare earth metals are of significant importance in engineering and technological applications, and their unique f-electron-related behaviors have attracted widespread interest in condensed matter physics. In this work, we investigate the elastic properties of rare earth metals ranging from Ce to Yb by combining first-principles calculations with systematic data compilation. Taking Ce and Yb as representative cases, we investigate the evolution of their elastic properties under high-pressure conditions (0–15 GPa), and we systematically compare the simulation performances of different f-electron treatment approaches. The results indicate a significant difference in ductility between light and heavy rare earth metals under ambient pressure. Under pressure, the elastic properties of Ce and Yb undergo marked changes in phase transitions. Specifically, the B/G ratio, a key indicator of ductility, decreases from about 2.0 in light lanthanides to around 1.5 in heavy lanthanides, crossing the critical threshold of 1.75. Notably, during the fcc iso-structural phase transition in Ce and the fcc-bcc phase transition in Yb, a significant brittle-ductile transition is observed. These transitions are closely related to the bonding characteristics modulated by atomic number or pressure condition. For instance, as the atomic number increases, the Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) decreases with the variation of s and d valence electrons, indicating an enhanced covalent bonding tendency. In addition, this study reveals that simulating f-electrons as core electrons can adequately describe the elastic properties and trends of rare earth metals under ambient pressure. However, when modeling high-pressure structural phase transitions and their related elastic evolution, the method of treating f-electrons as valence electrons and performing electron correlation correction shows better accuracy. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00150>.

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2021YFB3501503) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U2230401).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: yuechao_wang@126.com

[‡] Corresponding author. E-mail: song_haifeng@iapcm.ac.cn



Keywords: rare-earth materials, elastic properties, first-principles calculations

PACS: 71.20.Eh, 43.35.Cg, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.74.20250574

CSTR: 32037.14.aps.74.20250574



稀土金属的弹性性质及其压力依赖性研究

黄承宁 刘倍雷 王越超 高兴誉 戚家伟 刘海风 宋海峰

Elastic properties and their pressure dependence of rare earth metals

HUANG Chengning LIU Beilei WANG Yuechao GAO Xingyu XIAN Jiawei LIU Haifeng SONG Haifeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 157102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250574

CSTR: 32037.14.aps.74.20250574

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250574>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土掺杂对 LiFePO_4 性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO_4

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

基于机器学习和第一性原理计算的Janus材料预测

Prediction of magnetic Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2024, 73(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241278>

Er^{3+} 掺杂 TiO_2 的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er^{3+} -doped TiO_2

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo_2C

物理学报. 2025, 74(10): 106301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039>

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations

物理学报. 2023, 72(7): 078201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300>

SrSnO_3 作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of SrSnO_3 as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>