

# 金属铍热力学性质的理论研究\*

宋海峰† 刘海风

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)  
(2006 年 9 月 16 日收到, 2006 年 10 月 13 日收到修改稿)

使用第一性原理方法结合平均场模型研究了压力从 0 到 150 GPa、温度从 0 到 1500 K, 金属铍六角密排结构 (hcp) 的热力学性质, 包括铍的常态性质, 等温高压物态方程, 以及常压下平衡体积、体弹模量随温度的变化, Hugoniot 曲线等. 0 K 物态方程由广义梯度近似下的密度泛函理论计算, 粒子热运动的贡献由平均场模型计算. 由于铍的 Debye 温度比较高, 计算自由能时考虑了零点振动修正. 计算结果与已有的静力学和冲击波实验数据符合得非常好.

关键词: 热力学性质, 物态方程, 第一原理计算

PACC: 6550, 6430, 7115

## 1. 引 言

虽然铍 (Be) 原子的电子排布 ( $1s^2 2s^2$ ) 极其简单, 但是由 Be 原子组成的金属却具有非常特殊的物理性质, 因此人们对金属 Be 进行了非常多的实验和理论研究. 在常态 (室温和一个大气压) 条件下, 晶体是六角密排结构 (hcp)<sup>[1]</sup>. 保持大气压状态, 改变温度进行测量, 发现金属 Be 在 1530 K 由 hcp 结构转变为体心立方结构 (bcc), 继续加热到 1560 K 金属 Be 熔化<sup>[2]</sup>, 从中可以看到一个很有趣的现象: 常压下 bcc 相只存在了很小的温度范围, 大约为 30 K. 同时人们又测量了保持室温状态, 改变压强的情况. Reichlin 等人使用金刚石压砧 (DAC) 压缩 Be, 同时观察电阻的变化, 发现一直压缩到 40 GPa 还没有观察到相变, Be 仍然是 hcp 结构<sup>[3]</sup>. Nakano 等人把实验手段又提高了一步, 使用大功率的 X 射线衍射方法观测 Be 晶体结构的变化, 把 Be 一直压缩到 171 GPa 还是没有观察到相变<sup>[4]</sup>. 同时 Be 具有非常高的 Debye 温度 (1440 K) 和非常小的 Poisson 比 (0.05), 说明 Be 的电子结构不同于自由电子的特性<sup>[5]</sup>.

理论方面, 人们主要研究了 Be 的晶格参数和电子结构<sup>[5]</sup>; Be 在常压和高压下的宏观性质<sup>[6,7]</sup>, 比如原子体积和体弹模量, Be 在高压下产生的压制相变

效应<sup>[7,8]</sup>, 以及金属 Be 表面<sup>[9]</sup>、薄膜<sup>[10]</sup>和团簇<sup>[11]</sup>的性质. 而对金属 Be 热力学性质的理论研究还不是很充分. 例如 Sin'ko 等人使用第一性原理方法给出金属 Be 的 Debye 温度随体积的变化关系, 进而用 Debye 模型计算了 hcp 相 Be 的 300 K 等温线, 但是他们没有计算 Be 更多的热力学性质. 而且进一步的计算表明: 在计算 Be 的 Hugoniot 曲线、热膨胀系数等热力学性质时, Debye 模型的计算结果与实验数据偏差较大, 因而需要采用其他模型和方法来研究 Be 的热力学性质.

Wang 的平均场模型<sup>[12-14]</sup>已经成功地研究了各种金属的热力学性质. 例如计算的金属 Ce 发生  $\alpha$ - $\beta$  结构相变时的压强和体积变化, 300 K 等温物态方程以及 Hugoniot  $P$ - $V$  关系, 都与实验数据符合得较好<sup>[12]</sup>. 还计算了五种金属 Al, Cu, Ta, Mo 和 W 的 293 K 等温物态方程和 Hugoniot  $P$ - $V$  关系, 也都落在了实验数据的不确定范围之内<sup>[13]</sup>.

本文使用第一性原理方法结合平均场模型研究了 hcp 相金属 Be 的热力学性质, 包括 Be 的常态性质, 常压下原子体积、体弹模量随温度的变化, 等温高压物态方程以及 Hugoniot 曲线等. 0 K 物态方程由广义梯度近似下的密度泛函理论计算, 粒子热运动的贡献由平均场模型计算. 由于 Be 的 Debye 温度比较高, 计算自由能时考虑了零点振动修正. 计算结

\* 国家自然科学基金 (批准号: 30135010 和 10205022) 和工程物理研究院科学技术基金 (批准号: 2002Z01041) 资助的课题.

† E-mail: song\_haifeng@iapcm.ac.cn

果与已有的静力学和冲击波实验数据符合得非常好.

## 2. 计算方法

对于一个给定温度  $T$  和原子体积  $V$  的系统, 每个粒子的 Helmholtz 自由能  $F(V, T)$  可以写为

$$F(V, T) = E_c(V) + F_e(V, T) + F_{\text{ion}}(V, T), \quad (1)$$

其中  $E_c$  是 0 K 冷能即系统粒子固定在晶格位置上的基态能量,  $F_e$  是电子热运动对自由能的贡献,  $F_{\text{ion}}$  是粒子热运动的贡献. 上式第一项可以通过广义梯度近似下的密度泛函理论求得, 第二项可以通过公式  $F_e(V, T) = E_e - TS_e$  求得, 其中电子的内能  $E_e(V, T)$  等于

$$E_e(V, T) = \int n(\epsilon, V) f \epsilon d\epsilon - \int^{\epsilon_F} n(\epsilon, V) \epsilon d\epsilon, \quad (2)$$

这里  $n(\epsilon, V)$  是由密度泛函理论求得的电子态密度,  $\epsilon_F$  是费米能级,  $f$  是费米-狄拉克分布, 而电子的熵等于

$$S_e(V, T) = -k_B \int n(\epsilon, V) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] \epsilon. \quad (3)$$

对于粒子热运动对自由能的贡献, 我们使用 Wang 的平均场模型<sup>[12-14]</sup> 计算  $F_{\text{ion}}(V, T)$ ,

$$F_{\text{ion}}(V, T) = -k_B T \left( \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \ln v(V, T) \right), \quad (4)$$

$$v(V, T) = 4\pi \int \exp\left(-\frac{g(r, V)}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (5)$$

其中  $k_B$  和  $\hbar$  分别是 Boltzmann 常数和 Planck 常数,  $m$  是粒子的质量. 在平均场模型下, Wang 等人使用准确计算的 0 K 冷能  $E_c$  来构造平均场势函数  $g(r, V)$ ,

$$g(r, V) = \frac{1}{2} [E_c(R+r) + E_c(R-r) - 2E_c(R)] + \frac{r}{2R} [E_c(R+r) + E_c(R-r)], \quad (6)$$

这里  $r$  是粒子偏离其平衡位置的距离,  $R$  是对应体积  $V$  的最近邻距离.

平均场模型只考虑了粒子热运动经典部分的贡献, 但是由于金属 Be 的 Debye 温度比较高, 量子效应明显, 因此本文考虑了 Be 的零点振动修正. 根

据 Debye 模型,  $E_{\text{zero}}(V) = \frac{9}{8} k_B \Theta(V)$ , 这里采用文献 [7] 中计算的 Debye 温度随体积的变化关系  $\Theta(V)$ . 考虑零点振动修正后, Be 的 Helmholtz 自由能  $F(V, T)$  变为

$$F(V, T) = E_c(V) + F_e(V, T) + F_{\text{ion}}(V, T) + E_{\text{zero}}(V). \quad (7)$$

## 3. 计算结果与讨论

### 3.1.0 K 物态方程

计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP 程序<sup>[15]</sup>. Be 采用了全电子投影扩充波 (PAW) 形式的平面波赝势. 平面波的截断能量为 400 eV. 倒空间中布里渊区积分采用流行的 Monkhorst-Pack 方法<sup>[16]</sup>,  $k$  点网格尺寸为  $31 \times 31 \times 31$ . 对电子占据态的求和采用特殊  $k$  点加 Methfessel-Paxton<sup>[17]</sup> 方法, 其中函数的宽度取 0.1 eV. 对 Be hcp 相进行原子弛豫时采用 PBE 形式的广义梯度近似 (GGA) 交换关联势. 平面波的截断能量和  $k$  点数目都已经过优化, 体系的总能量差小于 0.5 meV/atom.

为了获得准确的 Be 静态高压性质, 我们计算了在  $2.0-20.0 \text{ \AA}^3$  范围内共 214 个不同原子体积的基态能量, 并用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程<sup>[18]</sup> 拟合这些能量从而求出 Be 的基态性质. 如表 1 所示, 平衡体积比实验值偏小 2.3%, 体弹模量偏大. 压强由能量的偏微分求得  $P(V) = -\partial E_c(V)/\partial V$ , 得到的不考虑零点振动修正的 0 K 物态方程如图 1 中的点划线所示. 由于常温下粒子和电子热运动产生的压强很小 (这一点可以从后面的计算看出来), 因此与常温下的实验数据进行了比较, 发现在相同的体积下 0 K 物态方程的压强比文献 [20] 和 [22] 的实验值偏小, 而比文献 [4] 的压强偏大. 关于实验物态方程的比较在下一节讨论.

由 (7) 式可知, 考虑零点振动修正后, 系统的 0 K 能量为  $E_c(V) + E_{\text{zero}}(V)$ , 相应的平衡原子体积、体弹模量如表 1 所示. 0 K 物态方程如图 1 中的虚线所示. 平衡体积只比实验值偏小 0.5%, 体弹模量在实验数据范围内, 而 0 K 物态方程与文献 [20] 的静态实验数据重合. 通过比较可以清楚地看出: 考虑零点振动修正后, 提高了计算结果的准确性, 与实验值符合得非常好.

表 1 金属 Be hcp 相的平衡体积、体弹模量和体膨胀系数的计算值与实验值的比较

	平衡体积/ $\text{\AA}^3$	体弹模量 $B/\text{GPa}$	体膨胀系数 $\beta/10^{-6}\text{K}^{-1}$
理论值(0 K,不考虑零点振动修正)	7.92	122	
理论值(0 K,考虑零点振动修正)	8.07	116	
理论值(300 K,考虑零点振动修正)	8.14	114	30
实验值(300 K)	8.11 <sup>a)</sup>	110 <sup>b)</sup> , 114 <sup>c)</sup> , 118 <sup>d)</sup>	34 <sup>e)</sup>

a)文献 19 ]b)文献 20 ]c)文献 21 ]d)文献 22 ]e)文献 23 ]

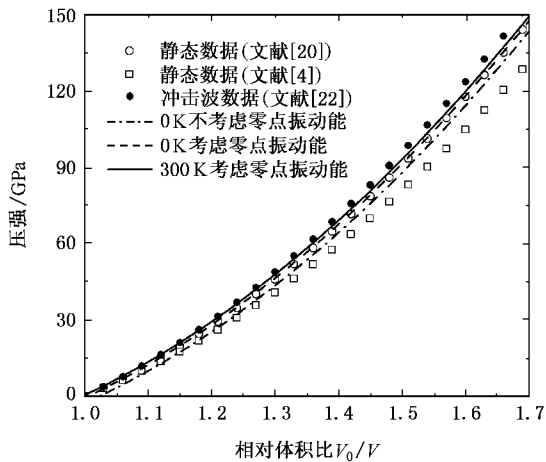


图 1 金属 Be hcp 相的等温高压物态方程(实线和虚线分别代表考虑零点振动能修正计算的 300 K 和 0 K 物态方程,点划线代表不考虑零点振动能修正的 0 K 物态方程.空心圆圈和空心方块分别代表文献 20 ]和文献 4 ]的静力学压缩实验数据,实心圆点代表由冲击波数据约化而来的数据(文献 22 ]).原子体积  $V_0$  取常压下实验值  $8.11\text{\AA}^3$ )

### 3.2. 常态性质和 300 K 物态方程

通过上面的公式求出 Helmholtz 自由能  $F(V, T)$  后,就可以计算系统在某一温度和温度下的热力学性质.在常压下,给定温度的平衡体积  $V(T)$  可以通过方程  $(\partial F/\partial V)_T = 0$  求得,进而可以求得体膨胀系数

$$\beta(V, T) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P=0}. \quad (8)$$

体弹模量由下面的公式求得

$$B(V, T) = V \left( \frac{\partial^2 F(V, T)}{\partial V^2} \right)_T. \quad (9)$$

表 1 列出了考虑零点振动能修正后,金属 Be hcp 相的常态性质.从表中可以看出,理论值和实验值符合得非常好,平衡体积只比实验值偏大 0.3%,体弹模量与文献 21 ]的实验数据一致,而体膨胀系数误差相对较大,比实验值偏小 12%.

我们还计算了 300 K 等温高压物态方程,从图 1

中的实线可以清楚地看出:计算结果与文献 20 ]和 [22 ]的实验值非常符合,并且计算结果处于静力学数据和冲击波数据之间,而与文献 4 ]的实验数据偏差较大. Evans 等人<sup>[20]</sup>用 X 射线衍射方法测量 Be 样品时,使用液态氦作为流体压力媒介,从而保证测量的是流体静水压,并且他们认为测量的物态方程的不确定度大约是 0.1%. Evans 等人的结果与其他实验数据<sup>[24]</sup>也符合得很好.在文献 24 ]中, Velisavljevic 等人使用铜作压力定标和媒介.而文献 4 ]的物态方程比其他实验物态方程明显偏软,可能是由于没有使用流体压力媒介从而使得测量的压力不是流体静水压造成的,对文献 4 ]的结果使用红宝石压力标度修正可能缩小实验数据之间的差异.通过上面的讨论可以看出,我们的计算结果是合理的,与实验值符合得非常好.

### 3.3. 体积膨胀和体弹模量

我们计算了在常压条件下平衡体积随温度增高而膨胀的变化关系(如图 2 a)所示,理论结果与实验数据<sup>[25]</sup>符合得较好.在图 2 b)进一步比较了理论结果与实验数据的相对误差,发现相对误差在 0.5% 以内.

图 3 显示的是在常压下金属 Be hcp 相的体弹模量随温度的变化,从图中可以看出:体弹模量随着温度的增加而减少.目前我们还没有找到高温条件下的实验数据,但是体弹模量随温度的变化趋势与其他金属<sup>[26]</sup>是一致的.

### 3.4. Hugoniot 曲线

为了考察理论物态方程在高温高压条件下计算结果的合理性,我们研究了 Hugoniot 压强  $P_H$  与体积  $V_H$  以及压强  $P_H$  与温度  $T_H$  的变化关系,并与冲击波数据导出的 Hugoniot 态进行了比较.根据 Rankine-Hugoniot 关系式, Hugoniot 曲线上的压强  $P_H$ 、体积  $V_H$  和内能  $E_H$  满足

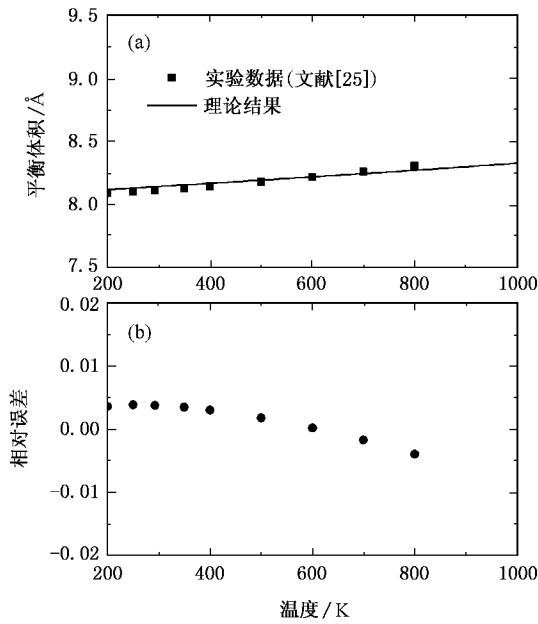


图 2 (a)在常压条件下 hcp 相 Be 的平衡体积随温度的变化(实线是理论结果,实方块是实验数据(参见文献 25)).(b)理论结果与实验数据的相对误差

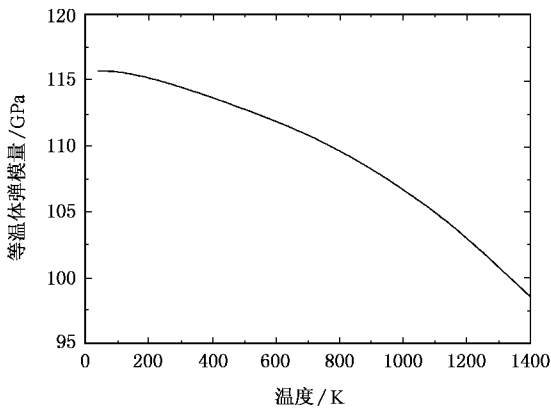


图 3 在常态条件下 hcp 相 Be 的体弹模量随温度的变化

$$P_H(V_0 - V_H) = \alpha(E_H - E_0), \quad (10)$$

这里  $V_0$  和  $E_0$  是常态下的体积和内能.系统的内能  $E_H$  可以由公式  $E = F - T(\partial F/\partial T)_V$  求出,压强由公式  $P = -(\partial F/\partial V)_T$  求出.

与静压物态方程不同,Hugoniot 曲线上的温度可以经历从室温到几万度的变化范围,因此 Hugoniot 数据是检验理论计算材料热力学性质的一个非常好的标准<sup>[27]</sup>.图 5 显示的是金属 Be hcp 相的 Hugoniot 压强随相对体积的变化关系,图 6 画出了 Hugoniot 温

度随压强的变化关系.如图 5 所示,计算结果与实验值<sup>[28]</sup>符合得非常好.

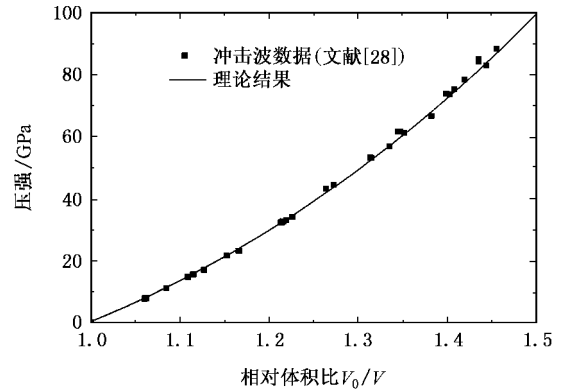


图 4 Be hcp 相的 Hugoniot 压强随相对体积比的变化(方块是实验数据(文献[28]),实线是理论计算的结果,其中原子体积  $V_0$  取常态下实验值  $8.11\text{\AA}^3$ )

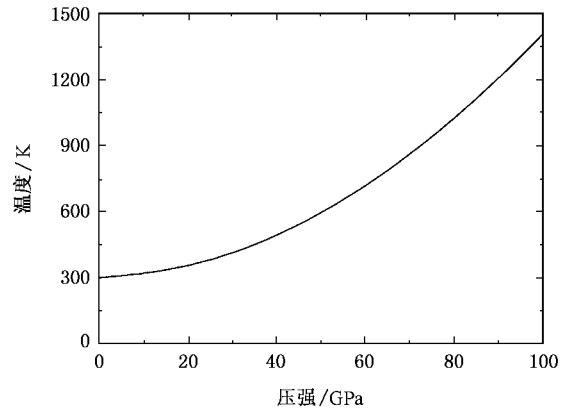


图 5 Be hcp 相的 Hugoniot 温度随压强的变化

## 4. 结 论

我们使用广义梯度近似下的密度泛函理论计算了金属 Be hcp 相的 0 K 物态方程,用平均场模型计算了粒子热运动的贡献,由于 Be 的 Debye 温度比较高,计算自由能时考虑了零点振动能修正.随后研究了压力从 0 到 150 GPa,温度从 0 到 1500 K 时,Be hcp 相的热力学性质,包括 Be 的常态性质,等温高压物态方程,以及常压下平衡体积、体弹模量随温度的变化,Hugoniot 曲线等.计算结果与已有的静力学和冲击波实验数据符合得非常好.

- [ 1 ] Mackay K J H , Hill N A 1963 *J. Nucl. Mater.* **8** 263
- [ 2 ] Webster D , London G J 1979 *Beryllium Science and Technology* ( New York )
- [ 3 ] Reichlin R L 1983 *Rev. Sci. Instrum.* **54** 1647
- [ 4 ] Nakano K , Akahama Y , Kawamura H 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 10569
- [ 5 ] Chou M Y , Lam P K , Cohen M L 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4179
- [ 6 ] Holzworth N A W , Zeng Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13653
- [ 7 ] Sin'ko G V , Smimov N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 214108
- [ 8 ] Lam P K , Chou M Y , Cohen M L 1984 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **17** 2065
- [ 9 ] Lazzeri M , Gironcoli S de 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2096
- [ 10 ] Song H J , Zhang P , Zhao X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 465 ( in Chinese ) 宋红州、张平、赵宪庚 2007 *物理学报* **56** 465 ]
- [ 11 ] Zhang W X , Liu L , Li Y F 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 642 ( in Chinese ) 张文献、刘磊、李郁芬 1999 *物理学报* **48** 642 ]
- [ 12 ] Wang Y , Chen D , Zhang X 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3220
- [ 13 ] Wang Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** R11 863
- [ 14 ] Wang Y , Liu Z K , Chen L Q , Burakovsky L , Preston D L , Luo W , Johansson B , Ahuja R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054110
- [ 15 ] Kuresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 16 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 17 ] Methfessel M , Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [ 18 ] Birch F 1952 *J. Geophys. Res.* **57** 227
- [ 19 ] Amonenko V M , Ivanov V Ye , Tikhinskij G F , Finkel V A 1962 *Phys. Met. Metallogr.* **14** 47
- [ 20 ] Evans W J , Lipp M J , Cynn H , Yoo C S , Somayazulu M , Häusermann D , Shen G , Prakapenka V 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094113
- [ 21 ] Smith J F , Arbogast C L 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 99
- [ 22 ] Wise J L , Chhabildas L C , Asay J R 1982 *AIP Conf. Proc.* **78** 417
- [ 23 ] Grimvall G 1999 *Thermophysical Properties of Materials* ( North-Holland :Elsevier )
- [ 24 ] Velisavljevic N , Chesnut G N , Vohra Y K , Weir S T , Malba V , Akella J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 172107
- [ 25 ] Gray D E ( Ed. ) 1972 *American Institute of Physics Handbook* ( New York :McGraw-Hill )
- [ 26 ] Tallon J L , Wolfenden A 1979 *J. Phys. Chem. Solids* **40** 831
- [ 27 ] Wang F H , Yang C L , Li X J , Jing F Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 114 ( in Chinese ) 王藩侯、杨传路、李西军、经福谦 2000 *物理学报* **49** 114 ]
- [ 28 ] Marsh S P ( Ed. ) 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* ( Berkeley :Univ. California Press )

## Theoretical study of thermodynamic properties of metal Be<sup>\*</sup>

Song Hai-Feng<sup>†</sup> Liu Hai-Feng

( Institute of Applied Physics and Computational Mathematics , Beijing 100088 , China )

( Received 16 September 2006 ; revised manuscript received 13 October 2006 )

### Abstract

We present first-principles calculations combined with mean-field potential model to study the thermodynamic properties of hexagonal-close-packed ( hcp ) Be for pressures up to 150 GPa and temperatures up to 1500 K , including the properties of Be under ambient conditions , the isothermal equation of state up to high pressure , the temperature dependence of equilibrium volumes and bulk modulus under ambient pressure , and Hugoniot curve in the  $P$ - $V$  plane. The equation of state at zero temperature is computed based on density-functional theory within the generalized-gradient approximation. The vibrational contributions are calculated by the mean-field potential model. Due to high Debye temperature of Be , we consider the zero-point energy correction to the free energy. The calculated properties are in good agreement with available static and shock-wave experimental measurements.

**Keywords** : thermodynamics properties , equation of state , first-principles calculations

**PACC** : 6550 , 6430 , 7115

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10135010 and 10205022 ) and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics , China ( Grant No. 2002Z01041 ) .

<sup>†</sup> E-mail : song-haifeng@iapcm.ac.cn