

从头算方法研究面心立方铝 在高温高压下的热力学状态方程^{*}

姬广富^{1)†} 张艳丽^{1)‡} 崔红玲^{1)‡} 李晓凤^{1)‡} 赵 峰¹⁾ 孟川民¹⁾ 宋振飞¹⁾

1) 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国防科技重点实验室 绵阳 621900)

2) 西南交通大学高温高压物理研究所 成都 610031)

3) 四川大学物理科学与技术学院 成都 610064)

(2008 年 8 月 5 日收到 2008 年 11 月 10 日收到修改稿)

用从头算方法优化计算了面心立方铝的电子结构和总能,得到了它在零温下的状态方程和弹性性质.将得到的总能与晶格体积拟合到 Debye 模型,获得了非平衡态下的 Gibbs 自由能与温度、压力之间的关系.在此基础上计算了相应的热状态方程.利用 Burakovsky-Preston-Silbar (BPS) 熔化模型计算了铝的熔化曲线.所有的电子结构和总能计算都是基于局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)的平均得到的.计算得到的铝在高温、高压下的状态方程与一些热力学性质和熔化曲线同冲击波和静高压实验数据在 225 GPa 压力范围内符合良好.

关键词:铝,热力学状态方程,从头算,熔化曲线

PACC: 6430, 6740K, 6470D

1. 引言

材料在高温高压下的行为是固体物理学、化学、地质学、天文学、材料科学以及冶金学等领域研究人员所极为感兴趣的研究内容.对这些行为的理论解释是人们关注的重点.特别是从头算方法,由于不含有经验参数并可以得到合理与实验相一致的结果而被广泛用于固体材料的状态方程、热力学性质和其他一些性质的计算中.我们知道,铝是一种很重要的材料,主要是因为其在高压研究中铝常被作为一种基准材料,因此研究它的高温、高压行为具有非常重要的意义.另外铝是一种不含 d 壳层电子的金属元素,相对原子数也偏低,特别适宜做理论模型.

铝作为一种理论计算的基准材料^[1-8],有大量的实验数据^[9-18].与压力、体积和温度相关的热弹性状态方程也被广泛用于动态冲击现象和静态压缩的数据解读中^[19-20].然而,对大多数金属和陶瓷而言,对完全形式的热弹性状态方程(特别是含温度和压力的体模量、热膨胀、热容等)还研究得较少^[21].对铝而言,其热弹性数据仅有超声结果和常

压下的热膨胀测量数据^[22]以及直到 2.5 TPa 以上的冲击动高压数据^[9, 23-30].近年来金刚石压砧技术的发展使得对铝用静高压研究的压力也已经达到了 220 GPa^[12].

高压下金属的熔化曲线一直以来都是业界关注的重点之一,但如何利用简单的方法获得合理的结果是人们最关心的.以往采用分子模拟方法研究熔化现象大都采用分子动力学等方法^[31-35],然而这些方法往往需要耗费大量的机时,如何利用简单又精确的从头算静态计算结果获得熔化曲线是目前人们最为关心的一个方向. Burakovsky 等^[36]通过对周期表中六十余个元素的熔化研究,发展了基于位错机理模型的 Burakovsky-Preston-Silbar (PBS)方法,该方法将熔化温度与比容和剪切模量关联在一起,为我们利用简单的电子结构计算获得材料的熔化提供了可能.

本文采用局域密度近似方法(LDA)和广义梯度近似方法(GGA)^[37]对面心立方铝在零温下的状态方程进行了理论计算,由于 LDA 和 GGA 分别过高和过低地估计了原子间的相互作用,导致计算的体积分别过低和过高的估计.因此我们取其平均,得到

^{*} 冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金(批准号 9140C6711010805)和国家自然科学基金(批准号 40604007)资助的课题.

[†] E-mail: cyfjkl@caep.ac.cn

了相应的平均晶胞体积和平均总能,利用计算的总能与体积的关系拟合到准谐 Debye 模型获得了温度对各热力学参数的影响.根据从头算得到的剪切模量以及 Debye 理论得到的室温下相应体积的剪切模量,利用 PBS 模型得到了铝在高压下的熔化曲线,所得结果与实验符合良好.

2. 计算方法

2.1. 状态方程和弹性性质

给定晶体的状态方程决定了它在宏观条件下(主要是温度、压力和体积)的变化.本文采用基于密度泛函理论局域密度近似方法和广义梯度近似的 CASTEP 程序计算了 fcc 铝在零温不同压力条件下的总能与晶胞体积的关系.在计算中,LDA 和 GGA 的交换关联函数分别采用 CA-PZ^[38,39]和 RPBE^[40]来描述.采用它们的体积和能量平均值用于下一步的热效应计算.为了确保计算速度和精度在 Brillouin 区的取样点为 $8 \times 8 \times 8$,平面波基组的截断能为 200 eV,自洽场 SCF 计算的收敛域值取 5.0×10^{-6} eV/atom.为了得到精确的结果,计算中使用了有限基组校正,平衡晶格常数通过对晶胞参数的优化得到.

2.2. 热效应的准谐振 Debye 模型^[41]

晶相中 Gibbs 自由能可由下式表示:

$$G(p, x, T) = E(x) + pV(x) + A_{\text{vib}}(x, T) \quad (1)$$

其中, x 为组态向量,它包含了给定晶体结构对应几何的所有信息; $E(x)$ 为晶体的总能,可以用从头算或其他方法得到; pV 对应于恒静水压条件; A_{vib} 为 Helmholtz 振动自由能,表示为

$$A_{\text{vib}}(\Theta, T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right], \quad (2)$$

其中 $D(y)$ 是 Debye 积分 $D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx$, Θ 为 Debye 温度, n 为晶胞中每个分子的原子个数.方程(2)中固体的 Debye 特征温度 Θ 与平均声速有关,假设一种各向同性固体,其 Poisson 比为 ν ,那么其 Θ 可以写为

$$\Theta = k(6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (3)$$

式中 M 为晶胞中分子的分子量, B_s 为绝热体模量,其中 $f(\nu)$ 可由下式给出,

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (4)$$

因此通过 Θ 与 V , B_s 和 ν 的依赖关系就可写为仅为 x 的函数,对固体而言,将 ν 认作是一个常数是一个很好的近似.因为对固定量子态布居数的晶体压缩,其等熵体模量 B_s 可被近似地认作是静态压缩,简化为下式表示,

$$B_s \approx V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (5)$$

这样, Θ 与 x 之间就可认作是仅与体积 V 有关系.因此,只要求出 $E(V)$ 曲线即可.

对下式求极值,可以得到 (p, T) 的平衡点

$$\left(\frac{\partial G(p, V, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0. \quad (6)$$

最后,等温体模量由定义的平衡热力学关系得到

$$B_T(p, T) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 G(p, V, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T}. \quad (7)$$

同样地,可以得到 Gruneisen 参数 γ 、绝热体模量 B_s 、热容 C_V 和 C_p 以及热膨胀系数 α 等热力学量,

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}, \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \quad (9)$$

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \quad (10)$$

$$C_p = C_V(1 + \alpha \gamma T), \quad (11)$$

其中 V 是方程(6)中定义的平衡体积.

为了减小计算误差,可用 $x = (V/V_{\text{ref}})^{1/3}$ 来代替 V ,这里 V_{ref} 是 (E, V) 曲线中的对应于最小能量值 E 时的体积.

2.3. 熔化线的计算

本文采用 BPS 熔化模型^[36]来计算金属铝的熔化曲线.该模型是基于对位错机理的分析,发现元素的熔化与不同压力下的剪切模量之间满足一个近似的关系

$$\frac{T_m(p)}{T_m(0)} = \frac{G(p)}{G(0)} \cdot \frac{1}{\eta}. \quad (12)$$

其中 p 是压力, $\eta = \rho/\rho_0$ 为压缩比, G 为剪切模量.这些数据均可由从头算方法对体系的电子结构计算得到.

在该模型中,元素固体的熔化可认为是位错在

晶格内的转变,利用线性缺陷的统计力学方法可以获得熔化温度与晶体结构、原子体积以及剪切模量之间的关系,通过对元素周期表中半数以上的元素分析发现其与实际结果误差至少小于17%。

对方晶体剪切模量可通过下式计算得到：

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \tag{13}$$

$$G_R = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}), \tag{14}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R), \tag{15}$$

其中 G_V 是 Voigt 平均, G_R 是 Reuss 平均, G_H 是 Hill 平均, $G = G_H$. C_{ij} 为弹性常数, S_{ij} 为柔性常数。

3. 结果与讨论

3.1. 金属铝的热弹性性质

图1给出了298 K下的状态方程,可见我们的计算结果与DAC结果^[12]在225 GPa范围内符合得非常好.图2给出了铝在压力在225 GPa以内温度分别在0,300,500,700和900 K下的体积与压力的关系,由图可见,该计算结果与最新的静高压实验结果^[21](右上角小图中的方块、圆实点、三角和五角星分别为300,500,700和900 K的实验结果)符合得非常好.由图2还可以看出,不同温度下的压力和体积的关系曲线并不呈平行关系,在低温下 p - V 曲线的斜率要小于高温下的斜率(见图3).结合图4热膨胀系数曲面可以发现,随着压力的增大热膨胀系数的变化迅速变小,而在高压下热膨胀随温度的变化非常小,这说明在如此高压下原子间的相对热运动严重受阻,基本被束缚在晶格内,热压 p_T 随温度、压力的关系曲面(图5)也证明了这一点.在低温、低压下,原子的热运动随温度的增加迅速增大,但随着压力的增加,热压随温度增加的幅度在下降.表1给出了本文的计算结果同实验的比较。

表1 铝在零压下不同温度时的热膨胀系数 α (单位: 10^5 K^{-1})

温度	300 K	600 K	900 K
本文结果	5.87	8.69	11.63
文献 ^[21] 结果	6.58	9.47	12.37
文献 ^[42] 结果	6.99	8.43	11.34

由表1可见,本文的计算结果与中子衍射实验结果^[21]以及在常压下的热膨胀测量结果^[42]符合良好.由此可见,虽然高压下难以找到实验数据而无法

比较,我们的结果可为实验提供较为可靠的参考.热膨胀现象是由于晶体中原子所处的势阱不对称,导致原子在平衡位置的非谐振运动引起的.结合Gruneisen参数的定义

$$\gamma = V \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_V = \frac{V\alpha}{\kappa C_V},$$

其中 κ 为压缩系数,即体模量的倒数.可见, γ 不仅是体积的函数也是温度的函数.图6给出了金属铝的Gruneisen参数随温度和压力的变化关系曲面.由图6可见,当压力 $p < 20 \text{ GPa}$ 时,Gruneisen参数随温度的增加而增加较多,但当压力 $p > 20 \text{ GPa}$ 时,Gruneisen参数随温度变化增加很小.在零压下0 K和298 K下的计算值分别为2.19和2.21,与实测值2.17^[43]符合很好。

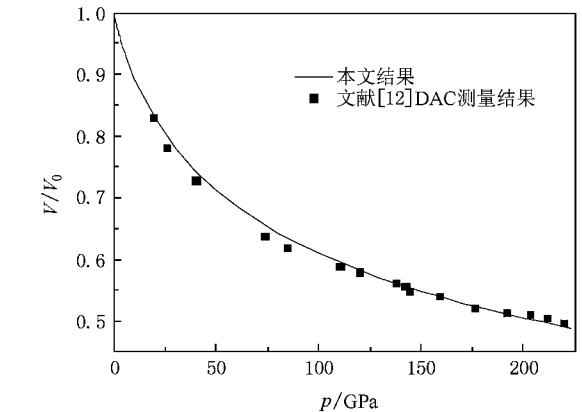


图1 298 K下 fcc Al 的状态方程 V_0 是初始体积

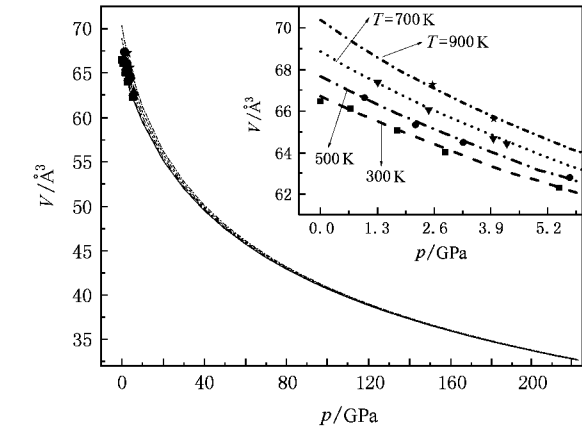


图2 不同温度下金属铝的 p - V 曲线 内插图是放大结果

图7给出了金属铝的等温体模量(K_T).由图7可见,铝的等温体模量在零温零压下的计算值为72.6 GPa,与文献^[12]的实测结果72.8 GPa相符.由

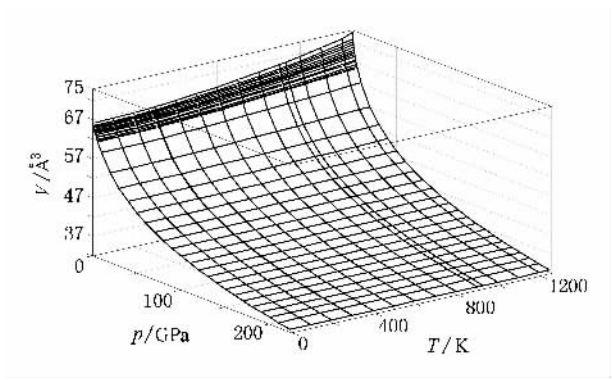


图3 金属铝的 p - V - T 状态方程

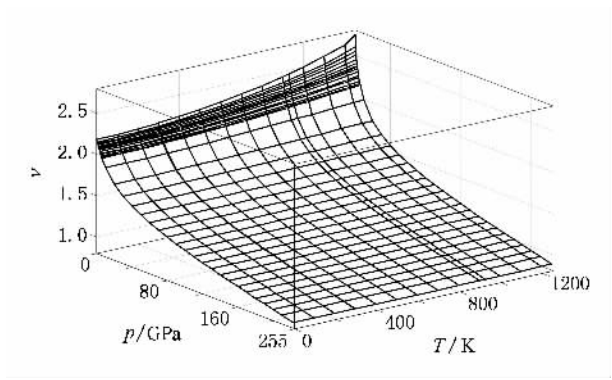


图6 不同温度和压力下铝的 Gruneisen 参数

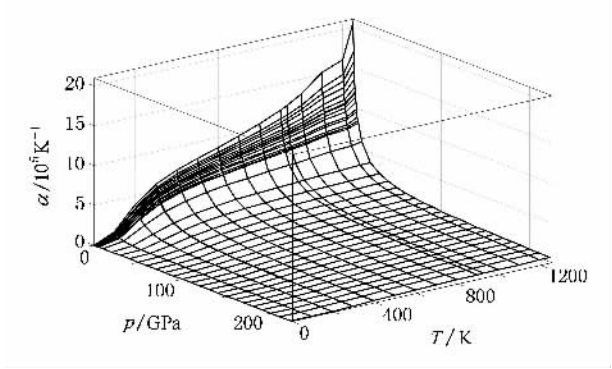


图4 不同温度和压力下金属铝的热膨胀系数

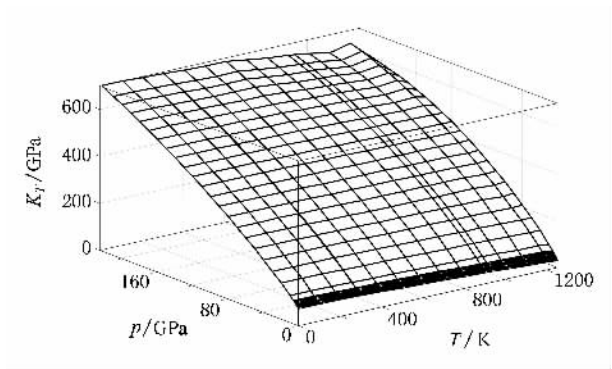


图7 不同温度和压力下金属铝的体积模量

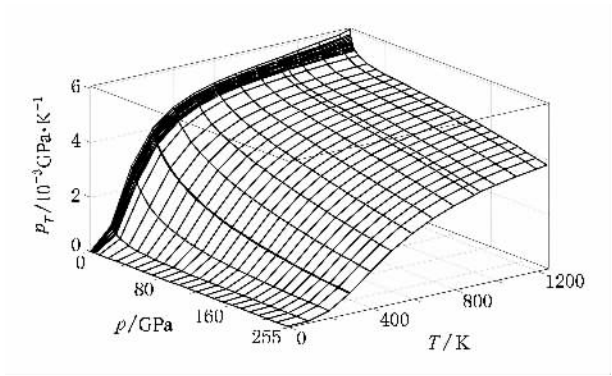


图5 不同温度和压力下铝的热压

影响比 C_V 大,同时,在低压下 C_p 对压力也比较敏感,而 C_V 在 900 K 后接近 100 的极限热容,并且受压力的影响很小.通过热力学第二定律和热力学基本方程可以推导出 C_p 与 C_V 的关系为

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}.$$

可见,在低压下,由于热膨胀系数大于在高压下的值,因此随温度的升高,这种 $C_p - C_V$ 的差值增大的趋势就会大于在高压下的变化值,而在高压下由于比容和热膨胀等因素随温度的变化很小,导致了热容变化的减小,从而使得等压热容和等容热容差值的减小.

由于 Debye 理论把固体中原子实的运动看成是一组谐振子的运动,材料的热容可由(10)式确定.随着温度的提高谐振子的振幅也增大(当然外部压力会减弱这种效应),当增大到一定程度时晶体将解体为一个一个的分子集团(即发生熔化),这时每个分子集团的内部组成的分子运动仍具有谐振运动的性质,这时 Debye 模型就退化为 $C_V = 3R$ (即 Dulong-Petit 定律).只有在温度更高时,分子集团也发生了崩溃(气化),这时谐振子的动能超过其势能,Debye

图7还可见, K_T 随压力的增加而增大,同时随温度的增高而下降.但在温度 930—1100 K 时,铝的体模量偏离原来的随温度变化趋势而出现波动,这主要是由于铝的熔化造成的,而且在压力大于 120 GPa 时更明显.

图8给出了金属铝在不同温度和压力下的热容曲面.由图8可见,等压热容(C_p)在低温下随温度的升高而迅速增大,而随压力的增加而逐渐减小.当温度超过 600 K 后,升幅则变小.通过对等容热容(C_V)和 C_p 的比较我们发现, C_p 在低压下受温度的

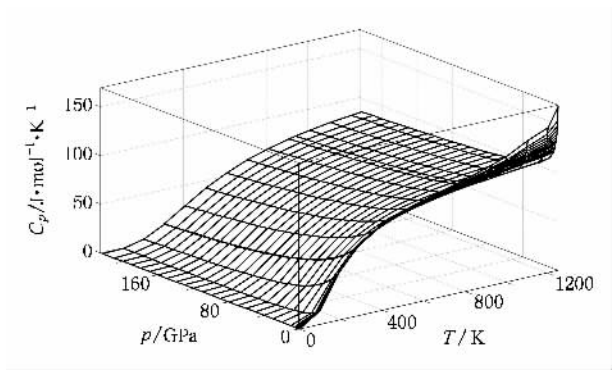


图8 不同温度和压力下金属铝的等压热容

模型不再适用,显然本文研究的体系仍处于 Debye 模型所能描述的范围內.

3.2. 金属铝的熔化曲线

利用简谐德拜模型获得的 Gibbs 自由能(ΔG)与温度的关系获得了金属铝在 0 GPa 时的表观熔点为 850 K,根据计算的 300 K 下铝的晶胞体积,用从头算得到剪切模量 $\alpha(0)$,将此代入(12)式则得到铝的熔化曲线示于图 9.由图 9 可见,利用本文方法得到的熔化线比实验值低约 7%.究其原因,虽然熔化线是基于位错模型,但所使用的剪切模量是基于完美晶体,与实际有一定的误差,从而导致计算的结果略低于 DAC 和冲击压缩的实验结果^[44—46].另外,我们在计算时采用的是赝势,在计算总能上存在一定的误差,若改用全电子模型计算并将晶体计算模型

改为较大的超晶胞,应该会得到更精确的结果.

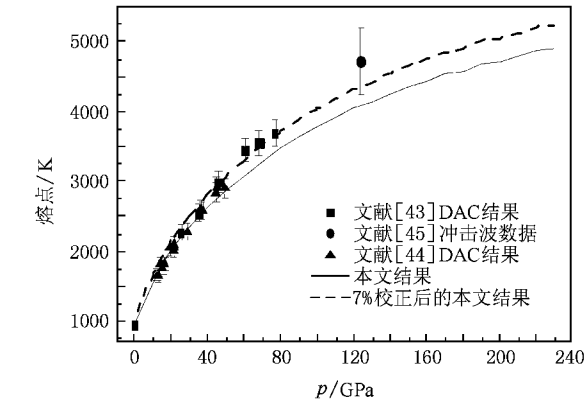


图9 计算得到的金属铝的熔化线与实验的比较

4. 结 论

通过对金属铝的热力学参数与温度、压力的关系计算研究,得到了宏观条件下的性质,同时得到了它的温度在 0—1250 K 范围内,压力在 0—225 GPa 范围内的 p - V - T 关系以及熔化曲线.计算的结果与实验符合很好,这些数据为铝的全区物态方程实验研究提供了有益的参考.

感谢经福谦院士和谭华研究员在本文写作中给予的有益讨论.

[1] Wang Y , Chen D , Zhang X 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3220

[2] Straub G K , Aidun J B , Wills J M , Sanchez-Castro C R , Wallace D C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5055

[3] Soma T , Minami M , Kagaya H M 1991 *Phys. Status Solidi B* **166** K1

[4] Holian K S 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 149

[5] Soma T , Konno Y , Kagaya H M 1983 *Phys. Status Solidi B* **117** 743

[6] Friedi C , Ashcroft N W 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5552

[7] Sin 'ko G V , Smimov N A 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 6989

[8] Xiang S K , Cai L C , Jing F Q , Wang S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174102

[9] Nellis W J , Moriarty J A , Mitchell A C , Ross M , Dandrea R G , Ashcroft N W , Holmes N C , Gathers G R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1414

[10] Mitchell A C , Nellis W J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 3363

[11] Model I S , Narozhnyi A T , Kharchenko A I , Kholin S A , Khrustalev V V 1985 *JETP Lett.* **41** 332

[12] Greene R G , Luo H , Ruoff A L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2075

[13] Syassen K , Holzapfel W B 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 4427

[14] Ming L C , Xiong D , Manghnani M H 1986 *Physica* **139—140** 174

[15] Roy N N , Steward E G 1969 *Nature* **224** 905

[16] Hänström A , Lazor P 2000 *J. Alloys Compd.* **305** 209

[17] Lees J , Williamson B H J 1965 *Nature* **208** 278

[18] Moriarty J A , Young D A , Ross M 1984 *Phys. Rev. B* **30** 578

[19] Anderson O L 1995 *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science* (Oxford : Oxford University Press)

[20] Zhang J , Weidner D J 1999 *Science* **284** 782

[21] He D W , Zhao Y S , Daemen L L , Qian J , Lokshin K , Shen T D , Zhang J , Lawson A C 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4645

[22] Singh D P , Lal M 1990 *Indian J. Phys. A* **64** 269

[23] Trunin R F , Panov N V , Medvedev A B 1995 *Khim. Fiz.* **14** 97 (in Russian)

- [24] Trunin R F , Panov N V , Medvedev A B 1995 *Pis 'Ma v Zh . Eksp . Teor . Fiz .* **62** 57X (in Russian)
- [25] Al 'tsuler L V , Bakanova A A , Dudoladov I P , Dynin E A , Trunin R F , Chekin B S 1981 *Zh . Prikl . Mekh . Tekh . Fiz .* **2** 3 (in Russian)
- [26] Al 'tsuler L V , Bakanova A A 1968 *Uspekhi Fiz . Nauk* **96** 19X (in Russian)
- [27] LASL 1980 *Shock Hugoniot Data in Los Alamos Series on Dynamic Material Properties* (Berkeley , Los Angeles , London : Univ . California Press)
- [28] Thiel M V 1977 *Compendium of Shock-Wave Data* (UCRL-55108)
- [29] McMahan A K , Moriarty J A 1983 *Phys . Rev . B* **27** 3235
- [30] Lam P K , Cohen M L 1983 *Phys . Rev . B* **27** 5986
- [31] Alfè D 2002 *J . Chem . Phys .* **116** 6170
- [32] Alfè D 2003 *Phys . Rev . B* **68** 064423
- [33] Alfè D , Vocadlò L , Price G D , Gillan M J 2004 *J . Phys . : Condens . Matter* **16** S973
- [34] Jeong J W , Lee I H , Chang K J 1999 *Phys . Rev . B* **59** 329
- [35] Jesson B J , Madden P A 2000 *J . Chem . Phys .* **113** 5935
- [36] Burakovsky L , Preston D L , Silbar R R 2000 *J . Appl . Phys .* **88** 6294
- [37] Juan Y M , Kaxiras E , Gordon R G 1995 *Phys . Rev . B* **51** 9521
- [38] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys . Rev . Lett .* **45** 566
- [39] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys . Rev . B* **23** 5048
- [40] Hammer B , Hansen L B , Norskov J K 1999 *Phys . Rev . B* **59** 7413
- [41] Blanco M A , Francisco E , Luaña V 2004 *Computer Physics Communications* **158** 57
- [42] Grigoriev I S , Meilikhov E Z 1997 *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton , FL : Chemical Rubber Corp .)
- [43] Qian X S 1962 *Lecture for Physics* (Beijing : Science Press) p186 (in Chinese) 钱学森 1962 物理学讲义 (北京 : 科学出版社) 第 186 页]
- [44] Boehler R , Ross M 1997 *Earth and Planetary Sci . Lett .* **153** 223
- [45] Hännström A , Lazor P 2000 *J . Alloys Compounds* **305** 209
- [46] Shaner J W , Brown J M , McQueen R G 1984 *High Pressure in Science and Technology* (Amsterdam : North-Holland) p137

Ab initio simulation on thermodynamic equation of state of fcc aluminum under high temperature and pressure *

Ji Guang-Fu^{1†} Zhang Yan-Li^{1,2)} Cui Hong-Ling^{1,3)} Li Xiao-Feng^{1,3)}
Zhao Feng¹⁾ Meng Chuan-Min¹⁾ Song Zhen-Fei¹⁾

1) Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research , Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

2) Institute of High Pressure & High Temperature Physics , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China)

3) School of Physical Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)

(Received 5 August 2008 ; revised manuscript received 10 November 2008)

Abstract

The *ab initio* electronic structure optimization and total-energy calculations are used to study the equation of state (EOS) and elastic properties of fcc aluminum at zero temperature. We use the calculated energy of a solid as a function of the molecular volume fitting to the quasi-harmonic Debye model to obtain the non-equilibrium Gibbs function , then to derive the thermal equation of state (EOS) of the corresponding phase. The melting curve at different pressures is presented based on the Burakovsky-Preston-Silbar (BPS) model. All total-energy calculations are based on the average of local density approximation (LDA) and general gradient approximation (GGA). The results show that the calculated EOS and pressure dependence of thermodynamics and melting curve are in good agreement with the shock compression and the diamond-anvil-cell (DAC) data within a wide range of pressure up to 225 GPa.

Keywords : aluminum , thermodynamics , *ab initio* , melting curve

PACC : 6430 , 6740K , 6470D

* Project supported by the Science and Technology Foundation of the State Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics , China (Grant No. 9140C6711010805) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40604007).

† E-mail : cyfjfkf@caep.ac.cn