文章编号:1000-5773(2008)04-0337-06

高压下铜的声子谱和弹性系数*

马桂存,刘伟峰

(北京应用物理与计算数学研究所,北京 100088)

摘要:以 Foiles、Baskes 和 Daw 提出的嵌入原子势(EAM)为基础,并结合 Vinet-Rose 形式的普适物态方程,建立了金属铜原子间的 EAM 势。在此基础上,用 EAM 势和第一原理微扰理论方法计算了高压下铜的声子谱和弹性系数。通过适当地调整嵌入原子势参数,这两种方法几乎能够给出完全一致的结果。而且,晶格振动声子谱和比热的理论值与实验值也符合得非常好。

关键词:密度泛函微扰论;铜高压声子谱;嵌入原子势(EAM)

中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

材料在高压下的性质在科学研究和工程应用中是非常重要的。铜是一种最重要的材料之一,在许多高压实验当中,它经常被用来作为高压标准材料。铜的状态方程(Equation of State,即 EOS)和高压性质已经引起了理论和实验上的广泛关注,包括第一原理计算和高压冲击波测量。人们已经提出了很多第一原理方法,例如分子动力学(Molecular Dynamics,即 MD)方法和蒙特卡罗(Monte Carlo,即 MC)方法。尽管在电子与电子相互作用的第一原理描述和计算效率方面都取得了显著的进步,但在第一原理方法中,过渡金属的分子动力学模拟仍然是一个非常具有挑战性的课题,因为它们的计算量庞大,系统尺寸又有限。当今,只有少数金属被第一原理分子动力学方法研究过。另一方面,经典的 MD 和 MC 方法是建立在原子间相互作用势基础上的,它放宽了对系统大小的限制,降低了计算量,研究的体系可以任意大。在这种经典模拟方法中,关键的输入参数是原子的作用势。为了适当地描述金属中离子的相互作用,人们提出了许多类型的原子间势模型,例如,嵌入原子法(Embedded Atom Method,即 EAM)[1],一般化赝势法(Generalized Pesudopotential Theory,即 GPT)[2],这些多体势函数已经被很多专家用于很多研究当中。大部分原子间作用势在常压条件下决定,但是人们却经常将它们用于其它情形和环境下,例如,高温和高压环境下。这种在常压条件下得出的经验势参数能够适用于高压研究中吗?这个问题将在本文中讨论。在第 2 节中,我们将提出原子间势模型,计算高压下铜的声子谱。在第 3 节中,将利用密度泛函微扰理论[3]计算晶格振动的声子谱和高压下铜的弹性系数,这一理论主要用到平面波和赝势。在第 4 节,将对经验势模型方法和第一原理声子谱方法的结果进行比较。

2 原子间势模型

在研究铜的晶格振动性质时,我们利用嵌入原子势,这一方法是很多年前由 Foiles、Baskes 和 Daw 提出的[4]。对于一种原子排布$\{R_i\}$,嵌入原子势能可以写为

$$E_c = \sum_i F_i[\rho_i] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\varphi_{ij}(R_{ij}) \tag{1}$$

式中:F_i 是第 i 个原子在外部电子密度为 ρ_i 时的嵌入能,φ_{ij} 是短程排斥相互作用。在计算中,我们采用

* **收稿日期**:2008-01-09;**修回日期**:2008-09-23

作者简介:马桂存(1963—),男,博士,研究员,主要从事高压物态方程研究. E-mail:ma_guicun@iapcm.ac.cn

的嵌入能 F_i 和排斥相互作用 φ_{ij} 的函数形式与参考文献[4]中的相同。但是，必须对参考文献[5]中的一些参数，如 N_s、β、α、υ 进行调整[5]，以计入布里渊区边界声子谱对势参数的影响。我们采用的 N_s、β、α、υ 的数值分别是 1.3415、0.2746、1.7290、0.8348。为了处理电子密度非常远离平衡电子密度 ρ_{eq} 的情况，必须采用 Rose 形式的普适物态方程[6]，

$$E(a^*) = -E_{coh}(1 + a^* + ka^{*3})e^{-a^*} \tag{2}$$

式中：$a^* = (a - a_0)/a_0\lambda_0$，$\lambda_0 = \sqrt{E_{coh}/9V_0B_0}$。$a$ 是晶格参数，常数 a_0、E_{coh}、V_0、B_0 分别是在不被压缩的参考状态下的晶格常数、结合能、原子体积和体积模量。计算表明，当 k 值等于 0.065 时，普适物态方程形式的冷压与铜的冷压实验数据符合得非常好。在计算声子频率时，我们采用简谐近似。动力学矩阵和声子频率可以通过参考文献[7]中的方法计算。

3 密度泛函微扰理论[3]

在传统的 Kohn-Sham 密度泛函理论中，离子被固定在晶格位置，不做任何运动。为了把离子运动考虑进来，K-S 密度泛函理论必须做修正。在 Born 和 Oppenheimer 绝热近似下，可以得到一阶微扰方程，它可以决定由于离子运动所引起的电子密度的变化。根据 Hellmann-Feynman 定理，在电子基态时，处在位置 R_I 处的第 I 个原子核受到的力是

$$F_I = -\frac{\partial E(\tilde{R})}{\partial R_I} = -\langle \psi(\tilde{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\tilde{R})}{\partial R_I} \right| \psi(\tilde{R}) \rangle \tag{3}$$

式中：$\psi(\tilde{R})$ 是在 Born-Oppenheimer 哈密顿量下的电子基态波函数。

$$H_{BO}(\tilde{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{r}_i^2} + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} - \sum_{il}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} + E_N(\tilde{R}) \tag{4}$$

这个哈密顿量依赖于通过电子-离子相互作用而形成的集体坐标 $\tilde{R}$，这种电子-离子相互作用仅仅通过电子电荷密度来联系电子的自由度。在这种情况下，Hellmann-Feynman 定理表述如下

$$F_I = -\int n_R(\boldsymbol{r})\frac{\partial V_R(\boldsymbol{r})}{\partial R_I}\mathrm{d}\boldsymbol{r} - \frac{\partial E_N(R)}{\partial R_I} \tag{5}$$

式中：$V_R(\boldsymbol{r})$ 代表电子-离子相互作用，$n_R(\boldsymbol{r})$ 是与原子核排布 R 相联系的基态电子电荷密度。

$$V_R(\boldsymbol{r}) = -\sum_{il}\frac{Z_l e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} \qquad E_N(\tilde{R}) = \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{Z_i Z_j}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|}$$

两式分别代表电子-原子核相互作用和原子核-原子核相互作用。出现在方程(5)中的 Born-Oppenheimer 能量面的 Hessian 矩阵可以通过 Hellmann-Feynman 力的微分来获得

$$\frac{\partial^2 E(\tilde{R})}{\partial R_I \partial R_J} = -\frac{\partial F_I}{\partial R_J} = \int \frac{\partial n_R(\boldsymbol{r})}{\partial R_J}\frac{\partial V_R(\boldsymbol{r})}{\partial R_I}\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int n_R(\boldsymbol{r})\frac{\partial^2 V_R(\boldsymbol{r})}{\partial R_I \partial R_J}\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \frac{\partial^2 E_N(\tilde{R})}{\partial R_I \partial R_J} \tag{6}$$

但是，振动频率 ω 由 Born-Oppenheimer 能量所确定的 Hessian 矩阵的行列式的值来决定，并用原子质量来标度

$$\det\left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}}\frac{\partial^2 E(\tilde{R})}{\partial R_I \partial R_J} - \omega^2 \right| = 0 \tag{7}$$

从(6)式中能够发现，有两个量直接与声子的动力学矩阵相联系，一个是电子密度 $n_R(\boldsymbol{r})$，另一个是电子密度改变量 $\partial n_R(\boldsymbol{r})/\partial R_I$。电子密度可通过解 K-S 方程来决定，电子密度改变量可以通过一阶微扰方程来决定。

$$(H_{scf} - \varepsilon_n) \mid \Delta\psi_n\rangle = -(\Delta V_{scf} - \Delta\varepsilon_n) \mid \psi_n\rangle \tag{8}$$

式中：H_{scf} 是未受扰动的 K-S 哈密顿量，$H_{scf} = (-\hbar/2m)\partial/\partial\boldsymbol{r}^2 - V_{scf}(\boldsymbol{r})$，$\varepsilon_n$ 是 H_{scf} 的本征值。$\Delta\varepsilon_n$ 代表一阶能量修正。自洽场由下式给出

$$V_{scf}(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + e^2\int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + V_{xc}(\boldsymbol{r}) \tag{9}$$

一阶修正为

$$\Delta V_{\mathrm{scf}}(\boldsymbol{r}) = -\Delta V_{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r}) - e^2 \int \frac{\Delta n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + \frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{xc}}[n(\boldsymbol{r})]}{\mathrm{d}n}\Delta n(\boldsymbol{r}) \tag{10}$$

解微扰方程(8),可以得到电子波函数的改变量$|\Delta\psi_n\rangle$,然后可以得到电子密度改变量$\partial n_R(\boldsymbol{r})/\partial R_I$。

在本研究中,我们采用超软赝势加平面波(Ultra Soft Pseudopotential Planwave Method,即UP-PW)方法来计算铜的声子谱。在计算中,所有的量都通过平面波来展开,动能截至在 50 Ry。电子占有态的求和是通过高斯光滑函数方式来计算,且能量光滑宽度取 20 mRy,求和$\boldsymbol{R}$点数目由第一布里渊区的一个 12×12×12 格子确定。价电子和原子核的相互作用可以通过 Vanderbilt 超软赝势[8]来描述。电子交换-关联能可通过定域密度近似(Local Density Approximation,即 LDA)获得。

4　结果和讨论

根据第 2 节中的嵌入原子势模型,并利用金属铜的晶格常数、结合能、体弹性模量、弹性系数、空隙形成能等物理量的实验值确定了 EAM 势中的拟合参数,具体结果见表 1。从表 1 可以看到,由 EAM 势计算出的体弹性模量、弹性系数、空隙形成能等物理量的理论值和实验值符合比较好。为了检验超软化的赝势方法(UP-PW)能否用于超高压物态方程的计算,我们用全势 LMTO 方法(Full Potential Linear Muffin Tin Orbital Method,即 FP-LMTO)和超软化的赝势方法分别计算了铜的零温压缩线,其结果已示于图 1。同时在图 1 中,还给出了用金刚石压钻方法(Diamond Anvil Cell,即 DAC)实测的等温压缩线[10]。从图 1 可以看出,这两种方法基本上给出了相同的压缩曲线,而且它们与静压实验的测量结果符合得非常好。这表明在本文中所确定的金属铜的超软赝势可用于高压情况。这是因为在FP-LMTO方法中,没有用到核芯态近似。此外,图 1 也表明,铜的零温压缩曲线可以用Vinet-Rose 形式的普适物态方程很好地描述。

表 1　嵌入原子势参数

Table 1　EAM potential parameters

Method	a_0 /(nm)	E_{coh} /(Ry)	B_0 /(GPa)	C_{11} /(GPa)	C_{12} /(GPa)	C_{44} /(GPa)	$E_{\mathrm{V}}^{\mathrm{f}}$ /(Ry)	$\omega_{[100]}$ /(THz)	$\omega_{[110]}$ /(THz)	$\omega_{[111]}$ /(THz)
Experimental value	0.360 2	3.50	138	169	122	75.3	1.28	5.08 7.19	3.34 5.07 6.36	3.37 7.40
Calculated by EAM				169.8	122.5	78.7	1.246	5.515 7.65	3.27 5.35 6.52	3.26 7.58

我们采用 EAM 势和密度泛函微扰理论分别计算了常压条件下和高压情况下的声子谱。在图 2 中,我们给出了铜在常压下的声子谱,同时还给出了实验测量的常压声子谱。从图中可以看到,第一原理和经验势方法给出的声子谱符合得相当好,它们都与常压下的实验结果一致[9]。在图 3 中,给出了铜在高压下的声子谱,从图中可以看出,嵌入原子势和第一原理理论都给出了同样的结果。在图 4 中,给出了零压下声子的态密度,同时也给出了由实验得出的声子态密度[11-12]。从图中可以看出,除了一些微小差别外,理论态密度与实验态密度基本一致。图 5 给出了 3 个不同体积下的声子态密度(Density of State,即 DOS),可以看出,随着压强的增加,态密度峰值位置向高频方向移动。同时,随着压强的增加,处于高频率部分的态密度峰变得越来越宽,越来越低。同样,处于低频率部分的声子态密度峰也随着压力的增加而变得越来越宽、越来越低。

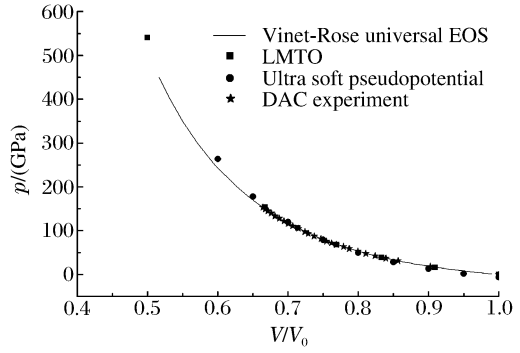


图 1 压强和体积的关系

Fig. 1 The relation of pressure and volume

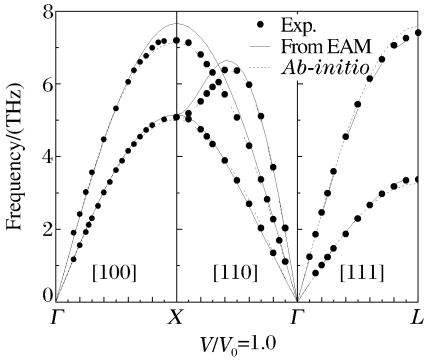


图 2 铜的声子散射谱

Fig. 2 Phonon dispersion of Cu

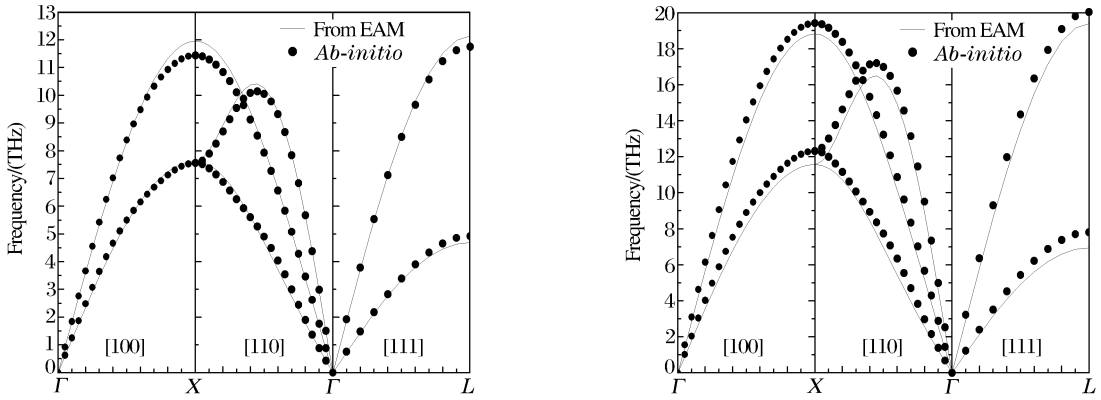


图 3 高压下的声子散射谱

Fig. 3 Phonon dispersion at high pressure

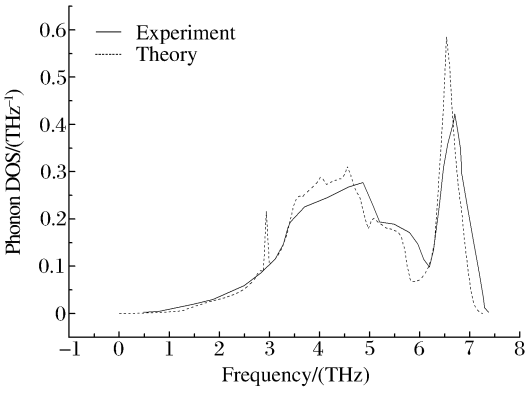


图 4 常压下声子态密度

Fig. 4 Phonon density of state at ambient pressure

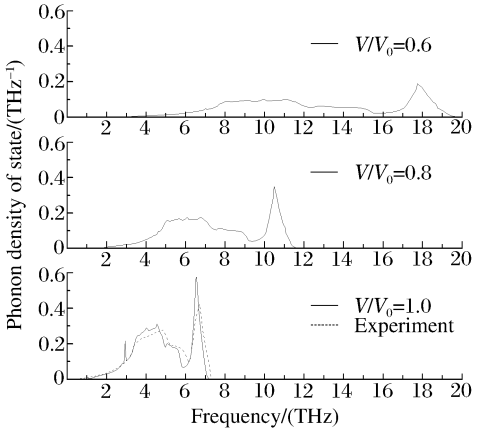


图 5 在 3 个不同体积或压强下声子谱的态密度

Fig. 5 Phonon density of state at three different volumes or pressures

晶格振动的比热可以通过声子态密度的积分获得

$$c_V = k_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)\ g(\omega)\mathrm{d}\omega}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \tag{11}$$

式中：k_B 是玻耳兹曼常数，$\hbar$ 是普朗克常数，T 是热力学温度，$g(\omega)$是声子的态密度。图 6 给出了晶格

振动的比热随温度的变化关系,同时也给出了实验测量出的晶格振动比热(c_p)[13]。考虑到低温下晶格振动的定压比热与定容比热差别很小[14],我们的理论结果与实验符合得还是比较好的。在高温下晶格振动的比热显然符合 Dulong-Petit 定律。

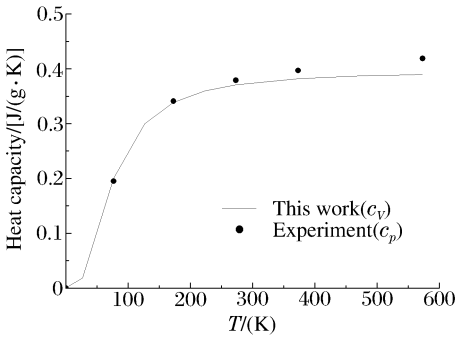


图 6　常压下铜的比热随温度的变化关系

Fig. 6　The specific heat of copper versus temperature at ambient pressure

弹性系数和声子谱的关系如下。当波矢$|\boldsymbol{q}|\to 0$时,在[100]方向上,$\rho V_L^2 = C_{11}$,$\rho V_T^2 = C_{44}$,$V_L = \mathrm{d}\omega_L/\mathrm{d}\boldsymbol{q}$,$V_T = \mathrm{d}\omega_T/\mathrm{d}\boldsymbol{q}$,其中,$\rho$ 是铜的密度,V_L(V_T)是纵波(横波)的速度。同理,在[110]方向上,$\rho V_L^2 = (C_{11}+C_{12})/2+C_{44}$,$\rho V_{T_1}^2 = (C_{11}-C_{12})/2$,$\rho V_{T_2}^2 = C_{44}$。在[111]方向上,$\rho V_L^2 = (C_{11}+2C_{12}+4C_{44})/3$,$\rho V_T^2 = (C_{11}-C_{12}+C_{44})/3$。从上述关系和已经算出的高压声子色散谱,可以确定高压下的弹性系数。表 2 给出了在不同压强或体积下由 EAM 势和第一原理微扰论方法计算的体弹性模量和弹性系数。

表 2　不同压强或体积下铜的弹性系数

Table 2　Elastic constant of copper at different pressures or volumes

p	V	B_0/(GPa)		C_{11}/(GPa)		C_{12}/(GPa)		C_{44}/(GPa)	
/(GPa)	/(nm^3)	*Ab-initio*	EAM	*Ab-initio*	EAM	*Ab-initio*	EAM	*Ab-initio*	EAM
0.0	0.011 68	135.4	138.2	167.4	169.8	119.4	122.5	73.0	78.7
13.0	0.010 49	225.5	227.8	272.5	272.8	202.1	205.3	119.9	120.4
49.0	0.009 33	366.8	368.4	428.8	432.5	335.9	336.4	197.8	182.0
119.6	0.008 16	651.6	630.1	760.4	739.9	597.3	575.2	314.4	305.8
263.3	0.007 00	1 167.7	1 080.6	1 338.5	1 251.2	1 082.4	995.4	580.3	558.9

5　总　结

我们以 Foiles、Baskes 和 Daw 提出的嵌入原子势(EAM)为基础,并结合 Vinet-Rose 形式的普适物态方程,建立了铜原子间的相互作用势。利用原子间的相互作用势计算了铜在常压和高压下的声子谱和弹性系数。所得到的结果与实验符合得非常好。

由于缺少高压实验数据,为了检验 EAM 势计算结果的准确性,在第 3、第 4 节中,利用第一原理密度泛函微扰论计算了铜在常压和高压下的声子谱和弹性系数。所得到的结果与 EAM 势给出的结果符合得很好。这说明我们所建立的嵌入原子势可用于高压情形。

因为第一原理赝势方法采用了冻结芯电子态近似,为了检验这种近似是否适用于高压情况,在第 4 节中,分别用全势 LMTO 方法(FP-LMTO)和超软赝势方法(UP-PW)计算了铜的零温压缩线。不但这两种方法给出的结果符合得非常好,而且它们与铜的零温压缩线的实验结果、Vinet-Rose 形式的普适物态方程结果都符合得非常好。

除了上述一些重要结果之外,在第 4 节中,还给出了晶格振动声子谱的态密度随压强的变化方式。此外还利用所得到的声子谱态密度计算了铜的比热。所得到的结果与实验符合得也非常好。

上述研究结果表明,本研究给出的嵌入原子势可用于高压情形。在不久的将来,我们将给出嵌入原子势(EAM)在分子动力学(MD)和蒙特卡罗(MC)计算中的应用结果。

References:

[1] Daw M S, Baskes M I. Embedded Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surface, and Other Defects in Metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 6443-6445.

[2] Moriarty A J. High Pressure Ion-Thermal Properties of Metals from *Ab initio* Interatomic Potentials [A]//Gupta Y M. Shock Waves in Condensed Matter [C]. New York: Plenum, 1986: 101.

[3] Baroni S, de Gironcoil S, Corso A, et al. Phonons and Related Crystal Properties from Density Functional Perturbation Theory [J]. Rev Mod Phys, 2001, 73: 515-562.

[4] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded Atom Method Functions for the Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and Alloys [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 7983-7991.

[5] Rubini S, Ballone P. Quasiharmonic and Molecular Dynamics Study of the Martensitic Transformation in Ni-Al Alloys [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 99-111.

[6] Rose J H, Smith J R, Guinea F, et al. Universal Features of the Equation of State of Metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 2963-2969.

[7] Daw M S, Hatcher R D. Application of the Embedded Atom Method to Phonons in Transition Metals [J]. Solid State Commun, 1985, 56: 697-700.

[8] Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892-7895.

[9] Svensson E C, Brockhouse N B, Rowe J M. Crystal Dynamics of Copper [J]. Phys Rev, 1967, 155: 619-632.

[10] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M. Equation of State of Six Metals above 94 GPa [J]. Phys Rev B, 2004, 70(9): 094112-1-7.

[11] Nilsson G and Rolandson S. Lattice Dynamics of Copper at 80 K [J]. Phys Rev B, 1973, 7(6): 2393-2400.

[12] Rudin S P, Jones M D, Greeff C W, et al. First-Principles-Based Thermodynamic Description of Solid Copper Using the Tight-Binding Approach [J]. Phys Rev B, 2002, 65: 235114-1-10.

[13] Kaye G W C, Laby T H. Tables of Physical and Chemical Constants(16th ed) [M]. England: Longman, 1995: 78-78.

[14] Narasimhan S, Gironcoli S. *Ab initio* Calculation of the Thermal Properties of Cu: Performance of the LDA and GGA [J]. Phys Rev B, 2002, 65: 064302-1-7.

Phonon Spectrum and Elastic Constants of Copper at High Pressure

MA Gui-Cun, LIU Wei-Feng

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

Abstract: Based on the embbeded atom method (EAM) proposed by Foiles, Baskes and Daw, we have established the EAM potential of copper by using Vinet-Rose universal equation of state. Phonon spectrum and elastic constant of copper at high pressure are calculated by first principle perturbation theory and embedded atom methods. Through proper adjustment of the parameters in EAM potential, we get almostly the same results from the two methods. Furthermore, the spectrum of phonons and the specific heat of lattice are all coincide with the experimental values.

Key words: perturbation theory of DFT; phonon spectrum of copper; EAM potential