文章编号：1000-5773(2005)04-0331-06

压力对六角密堆结构金属锂弹性的影响*

陈长波[1]，崔 田[1]，刘志明[1]，邹广田[1]，韦孟伏[2]，陈长安[2]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 中国工程物理研究院，四川绵阳 621900)

摘要：采用密度泛涵理论第一原理赝势方法，利用应力和应变的关系计算了压力下六角密堆结构金属锂的弹性常数。计算结果显示，C_{12}、C_{13}随着压力的增加而线性增加，而压力对 C_{44}和 C_{66}的影响并不大。在各个压力点 C_{33}值都要比 C_{11}的值大，表明金属锂在 z 方向的硬度要比 x、y 方向的硬度大。还发现在理论预测的结构相变区域，C_{11}和 C_{33}有一个跳跃。通过对压缩波各向异性参数 Δp 和剪切波各向异性参数 Δs_1、Δs_2 的计算发现，零压下 $\Delta p=1$，并且高压下 Δp 值也接近 1，表明压缩时金属锂表现出各向同性。Δs_1、Δs_2 值远离 1，并且随着压力的增加这种远离趋势不断增强，表现很强的剪切弹性各向异性。还讨论了压力对 Cauchy 关系和相对弹性常数的影响。

关键词：第一性原理；弹性常数；压力效应；金属锂；弹性各向异性

中图分类号：O343 **文献标识码**：A

1 引 言

锂是自然界中最轻、最活泼的金属元素。锂及其化合物在现代工业及科学技术中具有非常重要的地位，广泛应用于现代电子工业、有色冶金、航空航天、化学工业、橡胶工业、核工业等领域。目前已经对金属锂的高压超导电性[1]、高压低温电阻[2]、金属－绝缘体转变[3]等性质进行了广泛的研究。M. Hanfland[4]等人研究了 100 GPa 以下金属锂的结构稳定性以及结构相变等问题。金属锂在常温常压下为体心立方(bcc)结构，外界压力超过 6.9 GPa 时，体系由 bcc 结构相变到面心立方(fcc)结构。R. Berliner 等人认为金属锂在低温度下转变为 Sm 型密堆结构(9R)[5]，后来 W. Schwarz 和 O. Blaschko[6]的实验结果显示，低温下金属锂形成一种无序多型体结构，此结构由六角密堆(hcp)、fcc 以及 9R 等结构共存而成。实验上零温下金属锂的结构并没有明确的定论，但理论上预言为 hcp 结构[7]，并且通过压缩会发生从 hcp－fcc－bcc 的转变[8]。到目前为止，人们对金属锂弹性性质的研究主要是针对 bcc 和 fcc 两种结构进行的，对 hcp 结构的弹性性质的研究还未见报导。不同的结构会带来不同的弹性特点[9]，为此，我们采用密度泛涵理论第一原理赝势方法，利用应力和应变的关系进行了密堆结构金属锂的弹性特性及其压力相关性的研究，还考察了压力对弹性各向异性、Cauchy 关系和相对弹性常数的影响。研究结果对其它金属的弹性性质的研究也有重要的意义。

2 方法与计算细节

金属锂的初始结构为 2 个锂原子构成的六角密堆结构(hcp)，再通过三维空间中的周期性边界条件

* **收稿日期**：2004-10-11；**修回日期**：2005-09-01

基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合资助项目(10276016)；2003 年度教育部优秀青年教授资助计划；2004 年度教育部新世纪优秀人才支持计划；国家重点基础研究规划项目(2001CB711201)

作者简介：陈长波(1979—)，男，硕士研究生.

通讯作者：崔 田，教授，博士生导师，主要研究方向为凝聚态理论与计算机模拟. E-mail：cuitian@jlu.edu.cn

构成体材料。使用了基于密度泛函理论的第一性原理,研究了0～10 GPa范围内不同压力下体系的弹性性质。采用Ultrasoft赝势[10]描述离子实与价电子之间的相互作用。和Norm-Conserving赝势[11]相比较,Ultrasoft赝势在计算的过程中需要比较小的截断能,因此需要的计算机资源比较少,同时也能够大大地节省计算时间。计算中使用广义梯度(Generalized Gradient Approximation,即GGA)近似[12]的PW91[13]形式描述电子的交换与关联。和局域密度(LDA)近似相比,GGA近似能给电子系统提供更好,更全面的表述。

计算过程中选择的截断能为330 eV,自洽计算的收敛精度为0.01 μeV/atom。体系平衡时,允许作用在每个原子上的最大力和最大的应力分别为0.01 μeV和0.01 MPa。对于Ultrasoft赝势和PW91交换关联能来说,它们要求更好的快速傅里叶变换网格,在不同的压力下,应用的网格数是不同的。利用第一原理赝势方法计算晶体的弹性常数通常的做法是把应力或者应变设置为定值,优化结构中的自由参数并且计算没有被设定的应变或应力。给定各向同性应变然后计算晶体的内部应力会节省计算时间,这是在本文中应用的方法。我们采用六个应变模型,设定最大的应变值,得到应力作为应变的函数,再利用线性拟合的方法得到弹性常数。这一方法已被广泛应用到其它体系的研究当中[14,15]。所有的数值计算都是用Material Studio软件中的CASTEP[16]模块完成的。

3 结果和讨论

3.1 收敛性的检验

在计算弹性的过程中有两个参数是很关键的。一个是应变幅度的大小,另一个是倒空间布里渊区k点数。两个参数互相制约,影响计算精度。为了能够节省计算时间,先固定k点数来检验最大应变的取值,然后固定应变再检验k点数。

对大部分金属材料而言,弹性形变的最大范围不超过0.005,当应变超过此点时,应力和应变的关系不再维系正比关系,且发生永久不再回复或塑性变形。锂是非常软的材料,在计算的过程中我们选择的最大弹性应变要比0.005小,但是也不能太小,如果选择的应变太小,那么不同应变之间能量差值就很小,得到的应力差值也小,进行线性拟合时的误差会较大或数值不够准确。本研究针对bcc结构的金属锂进行了收敛性检验,只是压缩x方向,然后几何优化,计算应力,同时得到为平衡内部应力而需要的静水压力,如果形变在弹性范围内,那么静水压力与应变应该呈正比关系。分别选择10×10×10和12×12×12的Monkhors-Pack k点数[17]来检测应变。

从图1(a)中可以看出,应变在4×10^{-4}～7×10^{-4}之间时,静水压力与应变呈线性关系,可以认为此时的形变在弹性范围之内。随着应变的增加静水压力会突然变小,此时的应变已经不在弹性范围之内,而出现塑性形变。对于图1(b)中检测的应变和静水压力一直是线性关系。考虑到应变与k点对弹性常数计算的联合效应,可以看出应变的大小应该在4×10^{-4}～7×10^{-4}之间选取,在我们的计算中选择的最大应变量为5×10^{-4}。用此形变量,首先计算了bcc结构金属锂的弹性常数,并且与实验值进行了比较。所用的Monkhors-Pack k点数为22×22×22。表1列出了我们计算的结果、实验结果和他人的理论计算结果。

表1 bcc结构金属锂的弹性常数

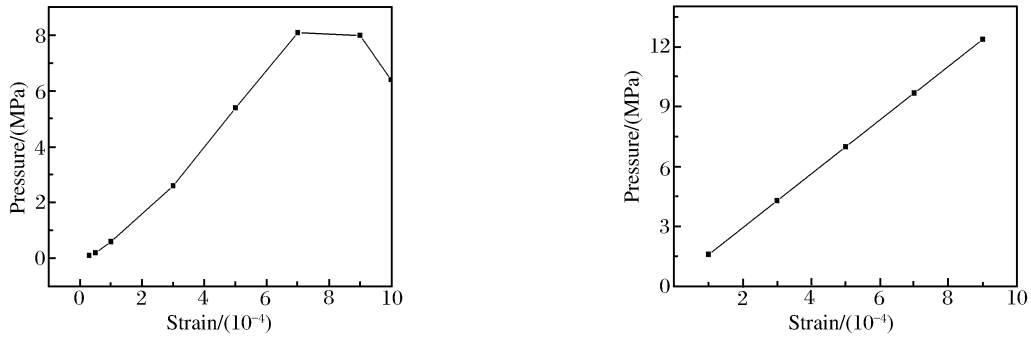
Table 1 The elastic constants of bcc lithium

Elastic constants	Our work	Experiment[18]	Other theory[19]
C_{11}/(GPa)	14.76±0.02	14.39	15.6±0.3
C_{44}/(GPa)	11.172±0.004	11.58	11.1±0.2
C_{12}/(GPa)	12.78±0.01	12.04	14.8±0.3

从表1可以看出,我们的计算结果与实验结果极为接近,和其它理论结果也没有太大的差异。可以看出使用5×10^{-4}的应变计算金属锂的弹性常数还是比较合适的,我们把这一应变应用到了hcp结构金属锂的弹性常数计算当中。但是对于不同的结构,倒空间k点的选取是不一样的,为了能够准确地计

算 hcp 结构金属锂的弹性常数,还需要检验 k 点。

从图 2 中可以看出随着 k 点数的增加,体模量和弹性常数逐渐收敛。由于我们要研究压力对 hcp 结构弹性常数的影响,因此在计算的过程中应选择较大的 k 点数,这样在高压下也不用改变 k 点设置。本工作使用了 22×22×18 个 Monkhors-Pack k 点,对应空间不可约布里渊区内选择 468 个 k 点。



(a) k points used 10×10×10　　(b) k points used 12×12×12

图 1　静水压力与应变关系

Fig. 1　Relations between hydrostatic pressure and strain

3.2　弹性特性的计算和讨论

应用上面检验过的应变和 k 点设置,计算了压力在 0～10 GPa 之间 hcp 结构金属锂的体弹模量和弹性常数,并且讨论了压力对晶体弹性的各向异性,Cauchy 关系以及相对弹性常数的影响。

从表 2 可以看出,不同的两种结构不但导致了不同个数的独立的弹性常数,而且导致了弹性常数数值差别较大。不同的结构带来了不同的弹性性质,是我们研究 hcp 结构弹性特性的原因之一。

体弹模量随压力的变化如图 3 所示,体弹模量表示材料在静水压力下,压强与体积变化率之间的比例关系,它反映了在静水压下材料被压缩的难易程度。从图中可以看出体弹模量随压力的增加而线性增加,表明随着压力的增加金属锂越来越不容易被压缩。

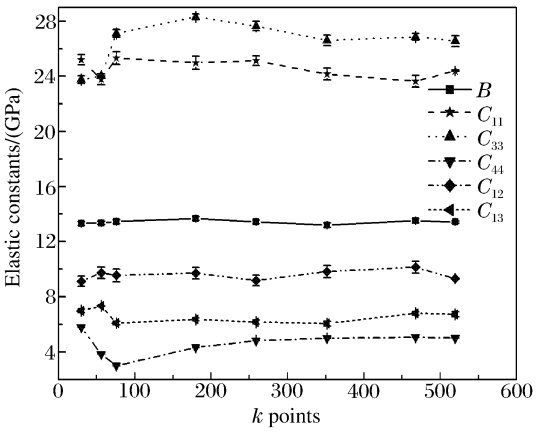


图 2　hcp 结构体弹模量、弹性常数与 k 点数的关系

Fig. 2　Relations between the bulk modulus, the elastic constants and k points

表 2　零压时 bcc 以及 hcp 结构金属锂弹性常数的比较

Table 2　Comparision of the elastic constants between bcc and hcp lithium at zero pressure

Crystal lattice	C_{11}/(GPa)	C_{44}/(GPa)	C_{12}(GPa)	C_{33}/(GPa)	C_{13}(GPa)
bcc	14.76±0.02	11.172±0.004	12.78±0.01		
hcp	23.6±0.4	5.056±0.001	10.1±0.4	26.8±0.2	6.8±0.1

hcp 结构的金属锂有 5 个独立的弹性常数 C_{11}、C_{33}、C_{44}、C_{12} 和 C_{13},弹性常数 $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$。图 4 给出了这几个弹性常数随压力的变化关系。计算结果表明 C_{12}、C_{13} 随着压力的增加而线性增加。C_{44} 和 C_{66} 随压力的增加只是略微增加,压力效应并不明显。Leigh[20] 利用自由电子近似模型计算了金属铝的弹性常数,他在计算过程中考虑到了交叠电子的相互作用对纯切弹性常数的影响,从中可以知道费米面处的状态密度对 C_{44} 和 C_{66} 有负效应。从费米面附近状态密度随压力的变化图中(见后面的图 6)

可以看出,压力的增加导致了费米面处状态密度的略微减小,减小的幅度随压力的增加逐渐降低,这也是 C_{44} 和 C_{66} 对压力效应不敏感的主要原因。在各个压力点 C_{33} 值都要比 C_{11} 的值大,这表明金属锂在 z 方向的硬度要比 x、y 方向的硬度大,同时还发现 C_{11} 和 C_{33} 在 2～4 GPa 之间有一个跳跃。通过计算知道,在这两个压力点的体积和原体积的比分别为 0.889 9 和 0.816 3。这个跳跃点与 J. A. Nobel 等人[7]理论预测在体积比为 0.79 时体系结构由 hcp 变为 fcc 的相变点相对应。

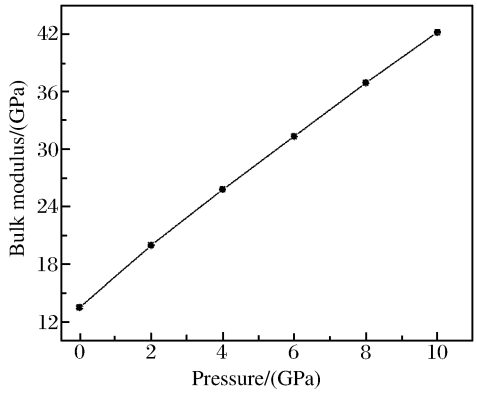


图 3 压力对体弹模量的影响

Fig. 3 The pressure effect on the bulk modulus

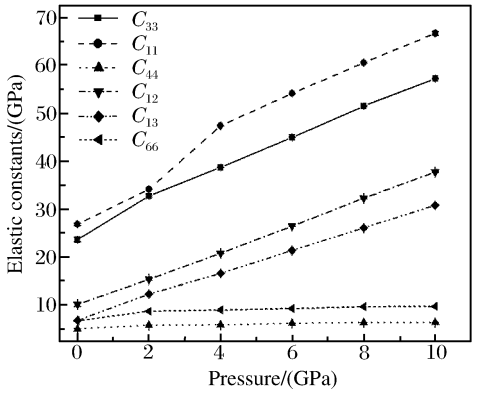


图 4 压力对弹性常数的影响

Fig. 4 The pressure effects on the elastic constants

以下 3 种参数[21]定义了 hcp 结构弹性的各向异性

$$\Delta p = C_{33}/C_{11} \tag{1a}$$

$$\Delta s_1 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13})/4C_{44} \tag{1b}$$

$$\Delta s_2 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \tag{1c}$$

Δp、Δs_1、Δs_2 分别表示压缩波和两个剪切波的各向异性。当它们的值为 1 时表示弹性具有各向同性。从图 5 可以看出,在零压情况下,Δp 的值接近 1,表明压缩波是接近各向同性的,并且发现随着压力的增加 Δp 的值并没有远离 1,因此对于金属锂的压缩行为表现出了弹性的各向同性。从中还可以看出在各个压力点 Δs_1 和 Δs_2 的值都远离 1,并且随着压力的增加,远离的趋势增强,这表明随着压力的增加使得金属锂切向各向异性增强。这 3 个值在 2～4 GPa 之间有明显的变化,对应着上面所提到的结构相变点。

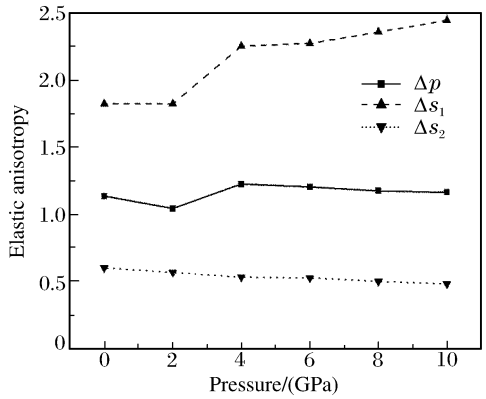


图 5 弹性的各向异性与压力的关系

Fig. 5 Relations between the elastic anisotropy and pressure

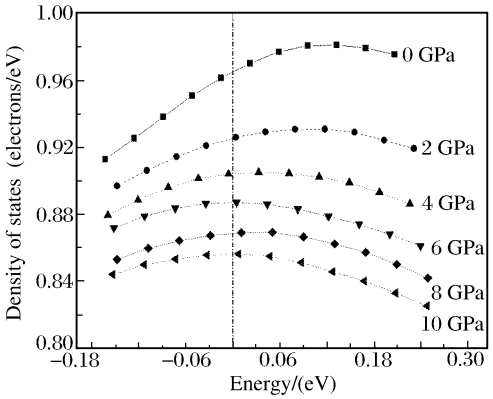


图 6 费米面附近状态密度随压力的变化

Fig. 6 The pressure effect on the density of states near the Fermi level

“Cauchy 扰动”表征零温下固体非中心力的特性。在没有压力作用下,Cauchy 比为 C_{12}/C_{66} 和 C_{13}/C_{55}。通过计算得到它们的值分别为 2.1 和 1.7,此结果和过渡金属钴、钛和铼的值很接近[22]。在

静水压力的作用下，Cauchy 关系和零压情况下不同，公式表述为[23]

$$3C_{12}-C_{11}=2p \tag{2a}$$

$$C_{13}-C_{44}=2p \tag{2b}$$

图 7 给出了“Cauchy 扰动”随压力的变化关系。从图中可以看出，扰动 $3C_{12}-C_{11}-2p$ 随着压力的增加而线性增加，而扰动 $C_{13}-C_{44}-2p$ 受压力的影响并不大。

相对弹性常数的意义在于利用平均恢复力来表征原子间的相互作用，表述形式为 $C_{ij}'=C_{ij}/B$。在没有外界压力作用的情况下，过渡族金属 C_{11}' 和 C_{33}' 接近 1.8；而 C_{44}'、C_{12}' 和 C_{13}' 接近 0.6，从我们的计算结果发现，在零压下碱金属锂也具有这一特点。图 8 给出了相对弹性常数随压力的变化关系，随着压力的增加，C_{11}'、C_{33}' 和 C_{44}' 逐渐降低，而 C_{12}' 和 C_{13}' 逐渐增加。在 2～4 GPa 之间有突变，这和上面谈到的相变是分不开的。

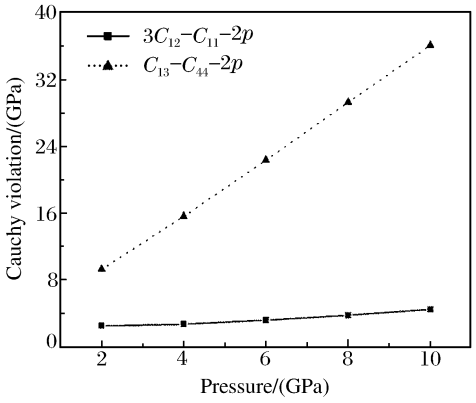


图 7　Cauchy 扰动与压力的关系

Fig. 7　Relations between Cauchy violations and pressure

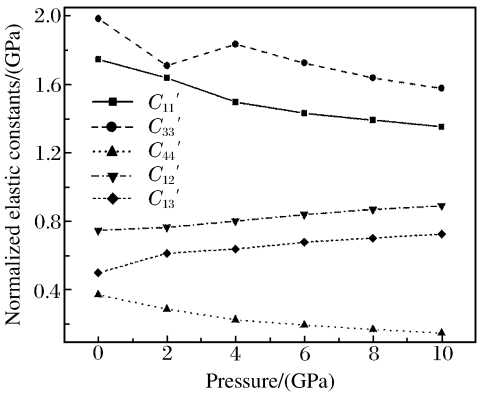


图 8　相对弹性常数与压力的关系

Fig. 8　Relations between the normalized elastic constants and pressure

4　结　论

在本文中，研究了压力对 hcp 结构金属锂的弹性常数、相对弹性常数、弹性的各向异性及 Cauchy 关系的影响。发现 C_{12}、C_{13} 随着压力的增加而线性增加，而 C_{44} 和 C_{66} 对压力的反应并不灵敏。在各个压力点 C_{33} 值都要比 C_{11} 值大，表明金属锂在 z 方向的硬度要比 x、y 方向的硬度大，同时发现 C_{11} 和 C_{33} 在 2～4 GPa 之间有一个跳跃，与以前理论预言的相变点相对应。通过对弹性各向异性的讨论得知，压力的增加并不能影响金属锂体积压缩时弹性的各向同性，而随压力的增加切向的各向异性是逐渐增强的。还分析了 Cauchy 关系和相对弹性常数，更进一步了解了金属锂 hcp 结构的弹性特性，同时也发现了在力学性质方面与过渡族金属的共性。

References：

[1] Christensen N E. Predicted Superconductive Properties of Lithium under Pressure [J]. Phys Rev Lett, 2001, 86: 1861－1864.

[2] Lin T H, Dunn K J. High-Pressure and Low-Temperature Study of Electrical Resistance of Lithium [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 807－811.

[3] Paulus B, Rosciszewski K, Fulde P. Metal-Insulator Transition in Lithium Rings [J]. Phys Rev B, 2003, 68: 235115－235122.

[4] Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New High-Pressure Phases of Lithium [J]. Nature, 2000, 408: 174－178.

[5] Berliner R, Fajen O, Smith H G, et al. Neutron Powder-Diffraction Studies of Lithium, Sodium, and Potassium Metal [J]. Phys Rev B, 1989, 40: 12086－12097.

[6] Schwarz W, Blaschko O. Polytype Structures of Lithium at Low Temperatures [J]. Phys Rev Lett, 1990, 65: 3144－3147.

[7] Dacorogna M M, Cohen M L. First-Principle Study of the Structural Properties of Alkali Metals [J]. Phys Rev B, 1986, 34: 4996－5002.

[8] Nobel J A, Trickey S B. Low-Pressure Crystalline Phases of Lithium [J]. Phys Rev B, 1992, 45: 5012－5014.
[9] Pronk S, Frenkel D. Large Difference in the Elastic Properties of fcc and hcp Hard-Sphere Crystals [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90: 255501－255504.
[10] Vanderbilt D. Soft Self Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892－7895.
[11] Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and Transferable Nonlocal Separable *ab initio* Pseudopotentials [J]. Phys Rev B, 1993, 47: 4174－4180.
[12] Perdew J P, Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy [J]. Phys Rev B, 1992, 45: 13244－13249.
[13] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 6671－6687.
[14] Karki B B, Stixrude L, Clark S J, et al. Elastic Properties of Orthorhombic $MgSiO_3$ Perovskite at Lower Mantle Pressures [J]. Am Mineral, 1997, 82: 635－638.
[15] Karki B B, Stixrude L, Clark S J, et al. Structure and Elasticity of MgO at High Pressure [J]. Am Mineral, 1997, 82: 51－60.
[16] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the Castep Code [J]. J Phys Cond Matt, 2002, 14(11): 2717－2743.
[17] Monkhorst H J, Pack J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations－A Reply [J]. Phys Rev B, 1977, 16: 1748－1749.
[18] Felice R A, Trivisonno J. Temperature and Pressure Dependence of the Single-Crystal Elastic Constants of ^{6}Li and Natural Lithium [J]. Phys Rev B, 1977, 16: 5173－5184.
[19] Mehl M J. First-Principles Study of the Structural Properties of Alkali Metals [J]. Phys Rev B, 1993, 47: 2493－2500.
[20] Leigh R S. A Theory of the α, α' Phases in the Alumimum-Zinc System [J]. Philos Mag, 1951, 42: 139.
[21] Steinle-Neumann G, Stixrude L. First-Principles Elastic Constants for the hcp Transition Metals Fe, Co, and Re at High Pressure [J]. Phys Rev B, 1999, 60: 791－799.
[22] Fast L, Wills J M, Johansson B, et al. Elastic Constants of Hexagonal Transition Metals: Theory [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 17431－17438.
[23] Zha C-S, Mao H-K, Hemley R J. Elasticity of Dense Helium [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 174107－174114.

Pressure Effects on the Elastic Properties of the hcp Lithuim

CHEN Chang-Bo[1], CUI Tian[1], LIU Zhi-Ming[1], ZOU Guang-Tian[1]
WEI Meng-Fu[2], CHEN Chang-An[2]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
2. *China Academy of Engineering Physics, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The elastic constants of bulk lithium with hexagonal close-packed (hcp) structure under high pressures have been calculated, by using Density Functional Theory and the relationship between stress and strain. From our results, C_{12} and C_{13} increase linearly with pressures, but pressure effects on C_{44} and C_{66} are not obvious. At each pressure, C_{33} is bigger than C_{11}, indicating rigidity of lithium in z direction is harder than that in x, y direction. It has been found that C_{11} and C_{33} have step-like changes in the phase transition zone. The results of the compressional wave anisotropy (Δp) show that Δp is equal to 1 at zero pressure and still near 1 under high pressure, meaning hcp lithium have the compressional elastic isotropy. The shear wave anisotropy (Δs_1, Δs_2) are away from 1 and this tendency increases with the increasing of pressure, showing the shear elastic anisotropy. Pressure effects on the Cauchy relations and the normalized elastic constants of hcp lithium are also discussed in this paper.

Key words: first principles; the elastic constants; pressure effects; lithium; elastic anisotropy