文章编号：1000-5773(2005)04-0353-04

固氩高压物态方程和弹性性质的密度泛函理论计算*

孟川民，姬广富，黄海军

（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实验室，四川绵阳 621900）

摘要：用平面波赝势方法结合局域密度近似密度泛函理论(DFT-LDA)计算了零温下固态氩晶体在压力 0～82 GPa 的 p-V 关系和弹性性质，计算结果与静高压实验数据符合较好，计算结果表明局域密度近似方法能较好地描述固氩晶体高压下的性质，采取合理的方法和计算参数，惰性气体固态晶体高压下的力学性质可以比较准确地计算出来，这可为一些还不能通过实验进行研究的物态分析提供借鉴。

关键词：固态氩；物态方程；弹性常数；局域密度近似

中图分类号：O414.12 **文献标识码**：A

1 引 言

材料的弹性性质对于科学和技术来讲都是很重要的，这不仅是因为它能够反映材料的力学行为，而且还可以使我们了解固体材料内部原子间相互作用的本质——原子或离子间的成键作用。众所周知，描述材料的机械强度是非常复杂的，由于它与材料的微结构密切相关，因此至少从 20 世纪 20 年代开始理论学家就致力于从原子分子角度研究它，相关的工作已于 20 世纪 80 年代中期由 Kelly 等人做了总结[1]，这些工作大都是用半经验的键函数来研究的，使用的均是简单的数学模型。近年来随着理论和计算机水平的提高，人们开始用第一原理方法研究这些性质，到目前为止，已有大量关于采用不同电子结构的计算方法和不同形式的交换-相关函数的研究报道[2～8]。

惰性气体原子的各电子层都是满壳层结构，其化学性质和物理性质相对简单。因此，惰性气体及其液体、固体形态给我们提供了一个很好的进行理论和实验研究的对象[9]。氩是一种常见的惰性气体，其液化和固化温度相对较高，易于得到液态和固态样品，因此，对于氩的各种性质的研究一直受到人们的重视。固态氩的高压物态方程和弹性性质的直接测量是有一定难度的，随着实验技术的进步，利用 DAC 装置、X 光散射、Brillouin 散射谱等技术，使固态氩晶体的弹性、密度-压力关系等性质的测量成为可能。Gewurtz 等[10]在 1974 年测定了面心立方(fcc)结构固氩的 Brillouin 散射谱和 3 个绝热弹性常数，1986 年 Grimsditch 等[11]测量了 300 K、33 GPa 以下压力时固氩的 3 个绝热弹性常数，2001 年日本的 Shimizu[12]等测量了直至 70 GPa 的固氩的弹性性质。

惰性气体固态晶体的物理性质的计算，过去大多采用经验的两体势模型，其方法是将分子(原子)间相互作用表述为两体势形式，其中包含短程排斥和长程吸引两部分，如 L-J、exp-6 等形式，这种计算方法相对简单，计算量较小。但是，势模型中参数的选取存在一定的经验成分。

本工作从第一性原理出发，以物质粒子间的基本相互作用入手，用平面波赝势结合局域密度近似密度泛函理论(DFT-LDA)，计算研究了零温下固态氩晶体压力直至 82 GPa 的 p-V 关系和弹性性质。

* **收稿日期**：2004-06-24；**修回日期**：2004-11-17

作者简介：孟川民(1973—)，男，博士，助理研究员，主要从事高压物理和凝聚态物理研究. E-mail：mcm901570@sohu.com

2 计算理论和方法

基于密度泛函理论的总能计算是由 Hohenberg 和 Kohn 先提出来的，当体系电荷密度为 $n(r)$时，基态总能可写成如下的形式

$$E_{\mathrm{t}}[n]=T[n]+U[n]+E_{\mathrm{xc}}[n] \tag{1}$$

式中：$T[n]$为体系电子的动能项，$U[n]$为势能项，$E_{\mathrm{xc}}[n]$为电子间的交换关联能。Kohn 和 Sham[17]用一种简单的形式来描述电子间的交换关联作用，并用一组双电子占据态的波函数 φ_i 来描述总能量

$$E[\{\varphi_i\}]=2\sum_i\int\varphi_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\varphi_i\mathrm{d}^3r+\int V_{\mathrm{ion}}(r)n(r)\mathrm{d}^3r+$$
$$\frac{e^2}{2}\int\frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r'+E_{\mathrm{xc}}[n(r)]+E_{\mathrm{ion}}(\{R_{\mathrm{I}}\}) \tag{2}$$

这样只要通过求解单电子 Kohn-Sham 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{\mathrm{ion}}(r)+V_{\mathrm{H}}(r)+V_{\mathrm{xc}}(r)\right]\varphi_i(r)=\varepsilon_i\varphi_i(r) \tag{3}$$

再通过自洽的方法就可以求得体系的总能量。

目前采用从头算方法计算晶体在含压下的弹性常数已不存在什么问题，关键是在平衡几何条件下得到合理的结果。计算中在固定外部静水压的条件下完成几何结构的优化计算，同时得到优化结构下体系的总能，然后利用微形变与能量的关系即可得到体系的各种弹性模量，即绝热弹性模量。氩晶体是 fcc 结构，其空间对称群为 *FM*-3*M*。本工作对氩晶体 fcc 结构总能与晶胞参数的关系计算是基于密度泛函局域密度近似方法(DFT-LDA)，电子关联作用采用 LDA 的 CA-PZ 形式，电子-离子相互作用采用硬赝势描述，而电子波函数则采用平面波基组展开描述，截断能量选为 390 eV，在不可约 Brillouin 区使用了 6×6×6 个 k 点，自洽计算精度为 0.5 μeV/atom。

由 Hook 定理可知，在微小形变条件下应力与应变成正比，应力分量是应变分量的线性函数，用矩阵表示为

$$\sigma_{ij}=c_{ijkl}e_{kl} \tag{4}$$

由于应力应变张量的对称性，公式中弹性模量的独立张量元只有 21 个，随着晶系的对称性增高，独立张量元的数量还会减少，由于立方晶系的高度对称性，其弹性模量元中只有三个不为 0，即

$$c_{11}=c_{22}=c_{33}\quad c_{12}=c_{23}=c_{31}\quad c_{44}=c_{55}=c_{66} \tag{5}$$

弹性系数与计算体系总能间关系的表达式定义为

$$c_{ijkl}=\frac{\partial^2E}{\partial\varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_{kl}} \tag{6}$$

对于 fcc 结构，体模量可由下式得到

$$B_{\mathrm{S}}=(c_{11}+2c_{12})/3 \tag{7}$$

3 计算结果与讨论

用上述理论和方法计算了固态氩的 p-V 关系和弹性性质，计算得到的固氩的晶格常数-压力及压力-密度关系如图 1 所示。

从图 1 中可以看到，本工作计算的晶格常数稍低于实验数据，但偏差很小。由于本工作的计算是零温下的结果，而实验数据是 298 K 时的测量值，考虑到温度效应，其结果的符合程度应算是较好的。

图 2 给出了固氩体模量和绝热弹性常数随压力的变化。由图 2 可见，我们对 C_{11} 的计算值在实验压力范围内与实验数据符合很好，明显好于文献[13]的计算结果。本工作计算的 C_{44} 高于文献[12]的实验结果，而文献[13]用 GGA 方法计算的结果低于实验数据，二者与实验数据的偏差接近。总体来说，用 LDA 近似对于 C_{ij} 的计算比文献[13]用 GGA 近似结果要好。从图 1、图 2 中可以看出本工作计算的密度、体模量和 C_{ij} 均稍高于实验数据，我们认为这是因为本文计算均是零温条件下，而实验数据是 298 K 时测量的，如果考虑温度效应，其结果应和实验数据符合得更好。

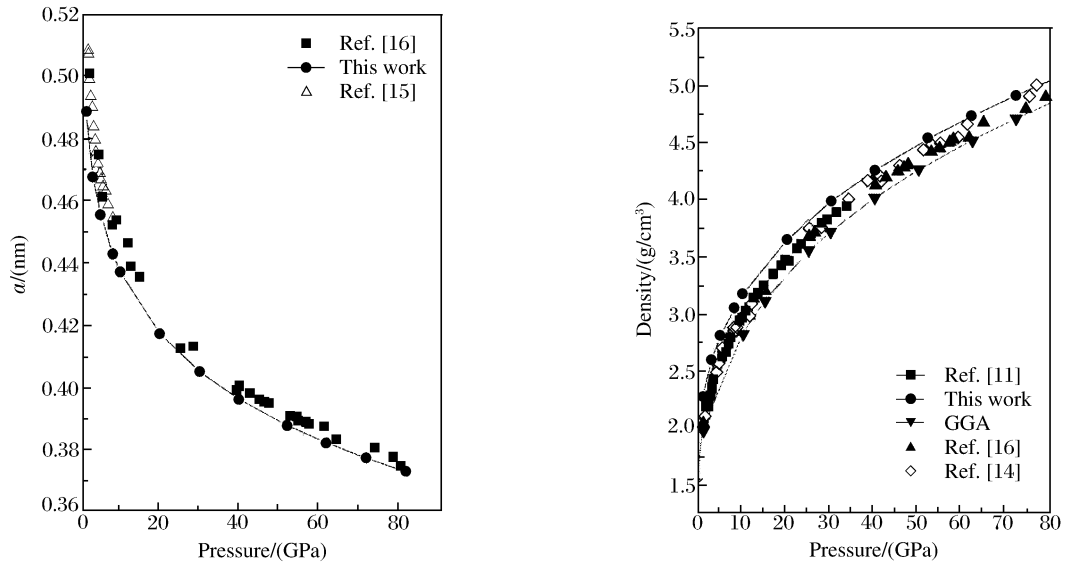


图 1　固氩晶格常数 a 随压力的变化及 p-ρ 关系

Fig. 1　Curve of lattice parameter versus pressure and relationship of pressure-density

对 C_{jj} 计算,文献[13]选取的截断能量为 560 eV,k 点为 8×8×8,这种参数会耗费大量的计算时间,对计算机的性能要求非常高。而本文选取的截断能量为 390 eV,k 点为 6×6×6,在一般的微机上即可进行计算,其计算结果也相对好一些。

综上所述,采用量子力学局域密度近似方法,计算固态氩零温下 0～82 GPa 压力范围内的体模量和三个独立的弹性模量元,可以较准确地得到惰性气体固态晶系的弹性性质,在适当选取参数的情况下,可以做到既不降低计算精度,又可节约大量的计算资源,这对类似系统的物性分析研究具有一定的参考意义。

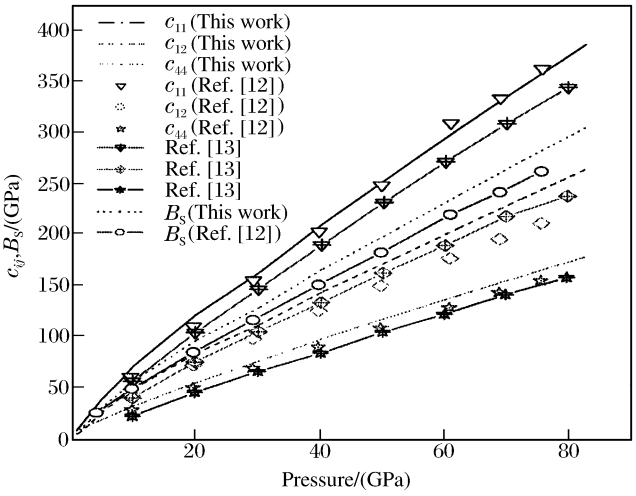


图 2　固氩体模量及绝热弹性模量与压力的关系曲线

Fig. 2　Theoretical bulk modulus and elastic modulus for solid argon, compared with that of experiments

References:

[1] Kelly A. Strong Solids (3rd ed) [M]. Oxford: Oxford University Press, 1986.

[2] Roundy D, Krenn C R, Cohen M L, et al. Ideal Shear Strengths of fcc Aluminum and Copper [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82: 2713－2716.

[3] Xu W, Moriarty J A. First Principles Force Field for Metallic Tantalum [J]. Phys Rev, 1996, B54: 6941－6951.

[4] Ogata S, Li J, Yip S. Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper [J]. Science, 2002, 298: 807－811.

[5] Li W X, Wng T C. Ab Initio Investigation of the Elasticity and Stability of Aluminum [J]. J Phys: Condens Matter, 1998, 10: 9889－9904.

[6] Sin'ko G V, Smirnov N A. *Ab Initio* Calculations of Elastic Constants and Thermodynamic Properties of bcc, fcc,

and hcp Al Crystals under Pressure [J]. J Phys:Condens Matter,2002,14:6989－7005.

[7] McMahan A K,Moriarty J A. Structural Phase Stability in Third-Period Simple Metals [J]. Phys Rev B,1983,27:3235－3251.

[8] Sin'ho G V,Smirnov N A. *Ab Initio* Calculations of the Equation of State and Elastic Constants of Aluminum in the Region of Negative Pressures [J]. JETP Letters,2002,75:184－186.

[9] Klein M L,Venables J A. Rare Gas Solids [M]. London:Academic Press,1976.

[10] Gewurtz S,Stoicheff B P. Elastic Constants of Argon Single Crystals Determined by Brillouin Scattering [J]. Phys Rev B,1974,3478－3499.

[11] Grimsditch M,Loubeyer P,Polian A. Brillouin Scattering and Three-Body Forces in Argon at High Pressures [J]. Phys Rev B,1986,33:7192－7200.

[12] Hiroyasu Shimizu,Hideyuki Tashiro,Tetsji Kume,et al. High-Pressure Elastic Properties of Solid Argon to 70 GPa [J]. Phys Rev Lett,2001,86:4568－4571.

[13] Litaka T,Ebisuzaki T. First-Principles of Elastic Properties of Solid Argon at High Pressure [J]. RIKEN Review,2000,48:12－15.

[14] Xu J,Mao H K,Bell P M. Position-Sensitive X-Ray Diffraction:Hydrostatic Compressibility of Argon,Tantalum,and Copper to 769 kbar [J]. High Tem-High Press,1984,16:495－499.

[15] Finger L W,Hazen R M,Zuo G,et al. Structure and Comprssion of Crystalline Argon and Neon at High Pressure and Room Temperature [J]. Appl Phys Lett,1981,39:892－894.

[16] Ross M,Mao H K,Bell P M,et al. The Equation of State of Dense Argon:A Comparison of Shock and Static Studies [J]. J Chem Phys,1986,85:1028－1033.

[17] Kohn W,Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. Phys Rev A,1965,140:1133－1138.

Density-Functional Calculation of the EOS and Adiabatic Elastic Properties for Solid Argon

MENG Chuan-Min,JI Guang-Fu,HUANG Hai-Jun

(*Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics,CAEP,Mianyang* 621900,*China*)

Abstract:DFT-LDA method has been performed on calculations for fcc structure solid agon. The equation of state and adiabatic elastic properties of solid argon has been calculated up to 82 GPa. The results are in good agreement with the experimental data. The calculation indicates that the elastic properties and p-V relationship of solid argon can be obtained with local density approximation. If the parameters for calculation can be chosen properly,the elastic properties and p-V relationship of solid argon can be calculated exactly and save large of resource of computation at the same time.

Key words:solid argon;equation of state;elastic stiffness coefficients;local density approximate