

金属 Al 电子结构与热力学性质的第一性原理计算^{*}

马 贺^{a,b}, 陈立佳^a, 郭连权^b, 林 琳^b, 冷 利^b, 应彩虹^{a,b}

(沈阳工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 理学院, 沈阳 110870)

摘 要: 针对金属 Al 的电子结构与热力学性质, 采用基于密度泛函理论的第一性原理以及 CASTEP 软件进行了理论计算, 得到了金属 Al 的平衡晶格常数、相关弹性系数、电子能带、态密度、声子谱、声子态密度以及相关热力学参数, 并对计算结果进行了理论分析. 结果表明, 金属 Al 具有明显的导电特性与良好的塑性. 金属 Al 具有 3 条声学支波色散曲线与一个声子态密度峰. 随着温度的增加, 熵、焓均增加, 而自由能减少. 热容量随着温度的增加而迅速增加, 当温度达到 500 K 后, 热容量几乎不变, 所得结论与物理规律相符合.

关 键 词: 密度泛函理论; 第一性原理; 声子谱; 态密度; 弹性系数; 热力学参数; 熵; 焓

中图分类号: TB 303 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1646(2015)04-0399-05

First-principle calculation for electronic structure and thermodynamic properties of metal Al

MA He^{a, b}, CHEN Li-jia^a, GUO Lian-quan^b, LIN Lin^b, LENG Li^b, YING Cai-hong^{a, b}

(a. School of Materials Science and Engineering, b. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Aiming at the electronic structure and thermodynamic properties of metal Al, the theoretical calculation was performed with the first-principle based on density functional theory and the CASTEP software. The balance lattice constant, related elasticity coefficients, electronic energy band, density of states, phonon spectrum, phonon state density and related thermodynamic parameters of metal Al were obtained, and the theoretical analysis was performed for the calculated results. The results show that the metal Al has obvious electrical conductivity and good plasticity. The metal Al has three acoustic branch wave dispersion curves and a phonon state density peak. With increasing the temperature, both entropy and enthalpy increase, while the free energy reduces. The heat capacity significantly increases with increasing the temperature, while the heat capacity is almostly unchanged when the temperature reaches 500 K. The obtained conclusions are consistent with the laws of physics.

Key words: density functional theory; first-principle; phonon spectrum; density of state; elasticity coefficient; thermodynamic parameter; entropy; enthalpy

材料学研究的四大要素为材料的组成、结构、性能以及服役性能, 传统的材料研究以实验研究为主, 但随着对材料性能要求的不断提高, 材料学研究对象的空间尺度在不断变小, 仅对材料的显

微结构进行研究并不能揭示材料性能的本质. 而且随着计算机更新换代速度的不断加快, 计算机的运算能力也在不断增强, 通过计算机模拟计算使得对材料进行原子、电子尺度的研究已成为可

收稿日期: 2014-12-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51134010).

作者简介: 马 贺(1981-), 男, 山东冠县人, 讲师, 博士生, 主要从事铝合金性能第一性原理计算等方面的研究.

^{*} 本文已于 2015-04-29 14:57 在中国知网优先数字出版. 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/21.1189.T.20150429.1457.017.html>

能.而与材料性能密切相关的材料电子结构与热力学性质的研究也已经成为材料研究的热点内容^[1-5].基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已经广泛应用于不同体系的理论计算,得到了比较理想的结果^[6-9].但是,密度泛函理论仅局限于计算材料在0 K时的性能,无法解释有关材料的热力学性质.而近几年材料晶格动力学的第一性原理计算逐渐发展起来,主要是因为材料的热力学性质与材料晶格振动密切相关,相比传统的晶格振动计算来说,密度泛函理论利用计算声子谱的方法,通过较小的计算量就能够精确计算布里渊区任一点的声子频率,从而获得材料的热力学性质.

金属Al具有质量轻、导电性好、塑性好等优点,易于铸造、切削以及通过压力加工制成各种规格的半成品.近年来以Al为基的合金备受关注^[10-17],如Al-Li、Al-Cu-Mg、Al-Li-Cu-Mg-Zr、Al-Mg-Si合金等等,Al合金具有质量轻、强度高、塑性好、耐腐蚀性好以及导电性好等优点,其在航空航天、汽车工业及日常生活等领域都得到了广泛的应用.这些优良的性质与金属Al的特性密切相关,因此,采用计算机模拟方法对金属Al的电子结构、热力学性质进行理论分析,对Al合金新型材料的研发与应用将起到重要的指导作用.本文采用密度泛函理论(DFT)及第一性原理计算方法,研究了金属Al的电子结构与热力学性质,计算了金属Al的平衡晶格常数、相关弹性系数、电子能带和态密度、声子谱与声子态密度以及相关热力学参数.

1 密度泛函理论及第一性原理

1.1 多粒子体系的薛定谔方程

铝合金材料属于多粒子体系,当体系的势场V与时间无关时,该体系满足的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})=E^H\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (1)$$

式中: \hat{H} 为哈密顿算符; ψ 为体系的波函数; E^H 为 \hat{H} 的本征值; \mathbf{r} 为所有电子位矢的集合; \mathbf{R} 为所有原子核位矢的集合.

1.2 玻恩-奥本海默近似和哈特利-福克近似

在玻恩-奥本海默近似(绝热近似)和哈特利-福克近似下,式(1)可化为单电子薛定谔方程,即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\varphi_i(\mathbf{r})=E_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

式中: $\varphi_i(\mathbf{r})$ 为单电子波函数; E_i 为电子能量; $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 为有效势; $\hbar=h/(2\pi)$, h 为普朗克常数.

1.3 霍亨伯格-孔恩定理

密度泛函理论是建立在如下两个定理之上的,即

定理1 不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度函数的唯一泛函.

定理2 能量泛函在粒子数不变条件下对正确的粒子数密度函数取极小值,并等于基态能量.

1.4 孔恩-沈吕九方程

在霍亨伯格-孔恩定理的基础上,孔恩和沈吕九给出了如下方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]\right]\varphi_i(\mathbf{r})=E_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

式中: $n(\mathbf{r})=\sum_i|\varphi_i(\mathbf{r})|^2$

$$V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]=V_{\text{ext}}(\mathbf{r})+\int\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'+\frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4)$$

其中: $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 为外场势; $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ 为交换关联能量密度.式(3)和式(4)一起称为孔恩-沈吕九方程,在此基础上可进行材料性能的计算.

2 计算方法

本文采用Materials Studio软件中基于密度泛函理论的CASTEP程序软件包^[18]进行第一性原理计算.计算能量以及弹性常数时交换关联能函数采用广义梯度近似(GGA),声子谱及热力学计算时交换关联能函数采用局域密度近似(LDA).在能量以及弹性常数计算前,先采用BFGS方法对其结构进行几何结构优化,以便求得它们的最稳定结构,总能量计算时采用了基集修正^[19].自洽场计算(SCF)采用Pulay密度混合法,SCF的精度设置为 5×10^{-7} eV,通过参数测试, k 点选取为 $6\times 6\times 6$,动能截断点选取为160 eV;计算声子谱及热力学性能时, k 点选取 $11\times 11\times 11$,动能截断点选取为220 eV.

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构

Al晶体为面心立方(fcc)结构,属于Fm-3m空间群,其晶胞参数为 $a=b=c=0.4049$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,其结构图如图1所示.

首先,应用CASTEP软件对Al晶体进行几何结构优化,在几何结构优化的基础上,计算0 K下Al晶体的平衡晶格常数及相关弹性系数,计算

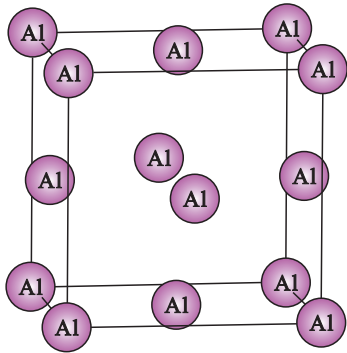


图 1 Al 晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of Al

结果如表 1 所示. 表 1 中, B 为体弹性模量, G 为剪切模量, E 为杨氏模量, ν 为泊松比.

从表 1 中可以看出,本文计算出的 Al 晶体平衡晶格常数 $0.405\ 3\ \text{nm}$ 与实验值($0.404\ 9\ \text{nm}$)近

似,说明计算参数选取是恰当的. 一般来讲材料的延性和脆性等力学性质与 G/B 密切相关,当 $G/B < 0.5$ 时,材料呈延性,否则呈脆性. 从表 1 中可以看出金属 Al 呈延性,泊松比 ν 常用来评估材料晶体结构的抗剪切稳定性,其计算结果也说明金属 Al 塑性较好.

3.2 电子能带

图 2 和图 3 分别为金属 Al 的电子能带与电子态密度曲线. 从图 2 可以看出在费米面附近,有能带穿越费米面形成范围较宽的导带,表现出明显的导电性. 在对称点 L、G、X 等处电子能带出现交叠. 由图 3 可知,金属 Al 的电子态密度存在若干个峰值,并且多数峰值均在费米面以上;同时电子态密度在费米面上存在一定的值,说明金属 Al 呈现明显的导体特性.

表 1 Al 的平衡晶格常数与相关弹性系数
Tab. 1 Balance lattice constant and related elasticity coefficients of Al

空间群	平衡晶格常数 nm	B GPa	G GPa	E GPa	G/B	ν
Fm-3m	0.405 3	74.701 3	31.386 0	40.277 3	0.42	0.410 1

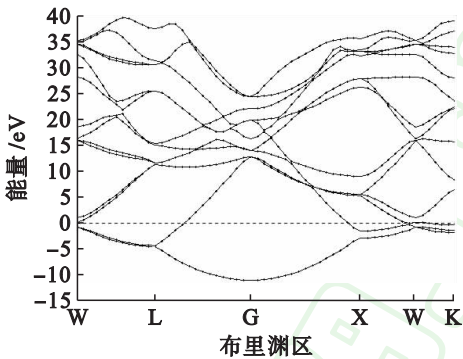


图 2 电子能带
Fig. 2 Electronic energy band

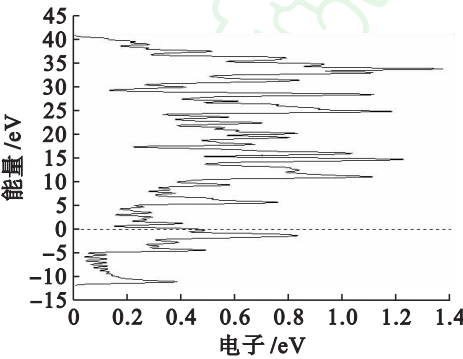


图 3 电子态密度
Fig. 3 Electronic state density

图 4、5 所示.

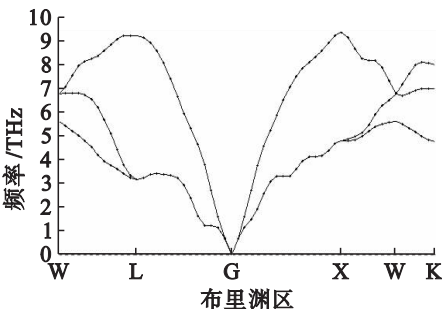


图 4 声子谱
Fig. 4 Phonon spectra

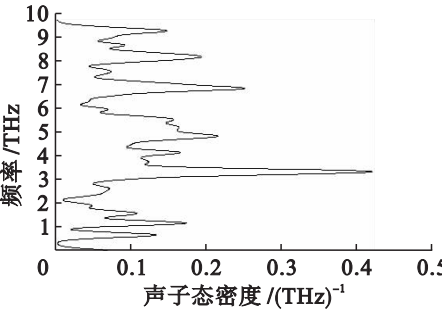


图 5 声子态密度
Fig. 5 Phonon state density

3.3 声子谱与热力学性能

为了研究金属 Al 的热力学性质,本文计算了金属 Al 的声子谱与声子态密度曲线,计算结果如

由于金属 Al 的固体物理学原胞中只有一个原子,因此其应有 3 种色散关系,从计算得到的声子谱中可以看出,其共有 3 条色散曲线,计算结果与理论结果相符合,并且 3 条色散曲线全部为声

学支格波,其中一支为纵声学波,两支横声学波,并且在 L-G、G-X 区间内,两条横声学支波发生简并. 在 G 点处声子能量为零,在高对称点 W 处,横、纵声学波出现交叠. 由图 5 可知,在 3.37 THz 处声子态密最大,这说明金属 Al 的晶格振动在该处附近最强烈.

在得到的声子谱与声子态密度的基础上,本文计算得到了金属 Al 的熵、焓、自由能随温度的变化关系曲线以及热容量随温度的变化关系曲线分别如图 6、7 所示.

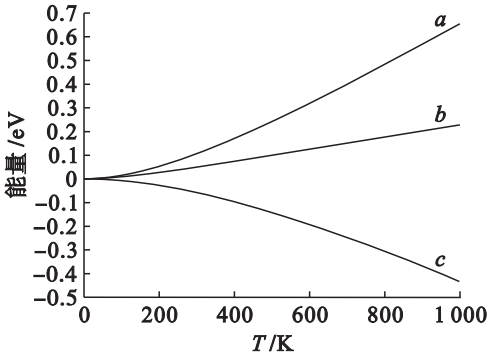


图 6 能量随温度变化曲线

Fig. 6 Change of energy with temperature

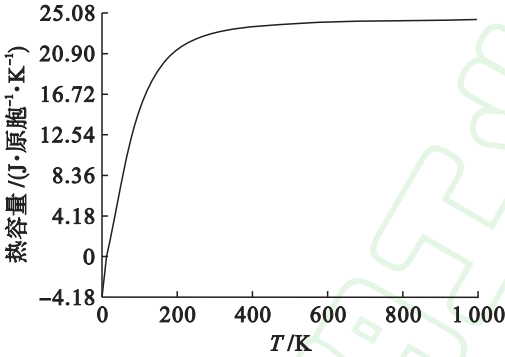


图 7 热容量随温度变化曲线

Fig. 7 Change of heat capacity with temperature

从图 6 可知,曲线 a 是 Al 晶体的熵 S 与温度 T 相乘的结果. 随着温度的增加,金属 Al 中粒子的热运动在不断加剧,粒子的动能不断变大,晶体内能增加;同时相邻粒子之间的距离逐渐变大,即晶体发生了热膨胀,这时粒子之间的静电力会变小,说明金属 Al 中粒子的无序度在增加,因此,熵随着温度的增加而增加,故 TS 的乘积也随着 T 的增加而增加. 此外,由于金属 Al 内部共价键的作用,在粒子相互接近时产生的相互极化作用也会对熵产生影响,从而导致曲线 a 随着温度的增加出现了非线性增加. 曲线 b 是焓 H 与温度 T 的关系曲线, H 等于体系的内能 U 与 pV 乘积之和(这里 p 和 V 分别是体系的压强和体积),当温度增加时, U 与 pV 都在增加,因此体系的 H 随着 T

的增加而增加. 曲线 c 是自由能 F 与温度 T 的关系曲线,自由能可表示为 $F = U - TS$,式中, U 为体系的内能. 随着温度的增加,内能和熵都在不断增加,但是 ST 增加的速度要快于 U 增加的速度,因此 F 随着 T 的增加而减小.

图 7 给出了金属 Al 的定容热容与温度之间的计算曲线. 由图 7 可知,当温度低于 300 K 时,定容热容随着温度的升高增加较快,这是因为常温条件下,晶格热振动能量与电子热运动能量对固体的热容都有贡献. 从晶格热振动角度看,热容反映了晶体中温度与格波的关系,温度升高时,各个格波对应的平均声子数目也随着增大,同时叠加了电子热运动能量对固体热容的贡献,因此,在较低温度下热容随温度增加较明显. 此后曲线变化缓慢,甚至接近于常量,这是因为当温度较高时,电子热运动能量对固体热容的贡献可忽略不计,晶体内能是由晶格振动能决定的,根据定容摩尔热容量公式可知,在高温下金属 Al 的定容摩尔热容量趋于常数 $C_V = 3R$ (R 为普适气体常数),这一计算结果与实验结果是一致的.

4 结 论

本文基于密度泛函理论,结合第一性原理应用 CASTEP 软件计算了金属 Al 的电子结构与热力学性质,得出如下结论:

- 1) 金属 Al 具有明显的导电性,塑性好;
- 2) 金属 Al 有 3 条声子谱曲线,全部为声学支波,在 3.37 THz 处有一个声子态密度峰;
- 3) 金属 Al 的熵、焓随着温度的增加而增加,自由能随着温度的增加在不断减小;
- 4) 定容热容随着温度的增加开始增加较快,后来逐渐趋于常数 $3R$.

参考文献 (References):

[1] Zhang S H,Zhu Y,Zhang X Y,et al. First-principles study on the structural stabilities,electronic and elastic properties for zirconium under pressure [J]. Computational Materials Science,2010,50(1) :179 - 183.

[2] Liu Q J,Liu Z T,Feng L P,et al. First-principles study of structural,elastic,electronic and optical properties of rutile GeO_2 and α -quartz GeO_2 [J]. Solid State Sciences,2010,12(10) :1748 - 1755.

[3] Tang C H,Zhang J T,Lin C S. First-principles of electronic band structure in YNiO_3 perovskite [J]. Journal of Henan University of Science & Technology:Natural Science,2010,31(6) :9 - 11.

[4] Zhao J R,Du Y,Zhang L J,et al. Thermodynamic assessment of the Sn-Sr system supported by first principles calculations [J]. Thermochimica Acta,

- 2012,529:74-79.
- [5] Ishikawa T, Mukai K, Shimizu K. First-principles study on superconductivity of solid oxygen [J]. High Pressure Research, 2012, 32(4):457-463.
- [6] Dholabhai P P, Adams J B. A blend of first-principles and kinetic lattice Monte Carlo computation to optimize samarium-doped ceria [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(21):7530-7541.
- [7] Makkonen I, Rauch C, Mäki J M, et al. Chemical analysis using coincidence Doppler broadening and supporting first-principles theory: applications to vacancy defects in compound semiconductors [J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(14):2684-2688.
- [8] Wang H Z, Zhan Y Z, Pang M J. The structure, elastic, electronic properties and Debye temperature of M_2AlC (M-V, Nb and Ta) under pressure from first-principles [J]. Computational Materials Science, 2012, 54:16-22.
- [9] 郭连权, 张智勇, 刘嘉慧, 等. AlN 晶体声子谱及其热学性能的第一原理计算 [J]. 沈阳工业大学学报, 2013, 35(6):630-634.
(GUO Lian-quan, ZHANG Zhi-yong, LIU Jia-hui, et al. First principle calculation of phonon spectra and thermal properties of AlN crystal [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2013, 35(6):630-634.)
- [10] Shen H, Liang H, Yang W D, et al. Study of effect of Ce-rich mixed rare earth on corrosivity of new 5XXX series aluminum alloys [J]. Advanced Materials Research, 2011, 314/315:1449-1455.
- [11] Yi D W, Xing J D, Ma S Q, et al. Effect of rare earth-aluminum additions on the microstructure of a semi-solid low carbon Fe-B cast alloy [J]. Materials Science and Technology, 2011, 27(10):1518-1526.
- [12] Luo W, Xiong J, Wang J, et al. Effects of rare earth on microstructure and properties of squeezing casting 6063 aluminum alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2012, 32(5):476-478.
- [13] Yang D X, Xie J P, Wang A Q, et al. Effects of rare earth La on microstructures, mechanical properties and sliding wear behavior of high-aluminum zinc foundry alloy ZA30 [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 117/118:360-363.
- [14] Pan Q L, Liu X Y, Cao S F, et al. Study on the interrupted aging treatment of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 11:47-51.
- [15] Cai J L, Yi D Q, Wang H W, et al. Effect of Ag on precipitation behavior of Ω phase in Al-Cu-Mg alloy [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7):1504-1512.
- [16] Chen X, Liu Z Y, Bai S, et al. Alloying behavior of erbium in an Al-Cu-Mg alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1):201-205.
- [17] Gu Y X, Liu Z Y, Yu D E, et al. Effect of aging condition on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy [J]. Advanced Materials Research, 2012, 478(1):42-45.
- [18] Segall M D, Lindan P L D, Prober M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustration and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11):2717-2743.
- [19] Francis G P, Payne M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, 2(19):4395-4404.

(责任编辑:景 勇 英文审校:尹淑英)