高压物理学报

锡的多相物态方程的第一性原理计算研究

陈凯乐 王越超 徐远骥 刘瑜 咸家伟 王丽芳 简单 刘海风 宋海峰

First-Principles Study on the Multiphase Equation of State of Tin

CHEN Kaile, WANG Yuechao, XU Yuanji, LIU Yu, XIAN Jiawei, WANG Lifang, JIAN Dan, LIU Haifeng, SONG Haifeng

引用本文:
陈凯乐, 王越超, 徐远骥, 等. 锡的多相物态方程的第一性原理计算研究[J]. 高压物理学报, 2026, 40(1):010107. DOI: 10.11858/gywlxb.20251054
CHEN Kaile, WANG Yuechao, XU Yuanji, et al. First-Principles Study on the Multiphase Equation of State of Tin[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2026, 40(1):010107. DOI: 10.11858/gywlxb.20251054

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251054

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自动校准的多相状态方程建模方法及其在锡中的应用

Automated Calibrated Modeling Method of Multiphase Equations of States: Applied to Tin

高压物理学报. 2023, 37(2): 021301 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20220709

高压下硝酸肼结构演化的中远红外光谱和第一性原理计算研究

Mid- and Far-Infrared Spectroscopic and First-Principles Computational Study of the Structural Evolution of Hydrazine Nitrate under High Pressure

高压物理学报. 2024, 38(3): 030110 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230804

高压下NaI结构相变和物性的第一性原理研究

First-Principles Study of the Structural Phase Transition and Physical Properties in NaI under High Pressure

高压物理学报. 2025, 39(8): 081101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20251028

高压下Py-FeO_2、Py-FeOOH和 ε -FeOOH晶体结构与弹性特征的第一性原理研究

First-Principles Calculation on Crystal Structure and Elastic Properties of Py-FeO_2, Py-FeOOH and ε -FeOOH under High Pressures

高压物理学报. 2022, 36(1): 012201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210789

Sc、Ti、V、Zr掺杂Cr_2B_3高压力学性质的第一性原理计算

First-Principles Study on Mechanical Properties of Sc, Ti, V, Zr-Doped Cr_2B_3 at High Pressure

高压物理学报. 2022, 36(4): 042201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210916

硝酸铷高压相变和物理性质的第一性原理研究

First-Principles Study of the High-Pressure Phase Transition and Physical Properties of Rubidium Nitrate

高压物理学报. 2024, 38(4): 040103 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240776

DOI: 10.11858/gywlxb.20251054

锡的多相物态方程的第一性原理计算研究

陈凯乐[1], 王越超[1], 徐远骥[2], 刘 瑜[1], 咸家伟[1], 王丽芳[1], 简 单[3], 刘海风[1], 宋海峰[1]

(1. 北京应用物理与计算数学研究所计算物理全国重点实验室, 北京 100088;
2. 北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083;
3. 中国工程物理研究院材料研究所表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

摘要: 金属锡是高压物理领域研究的热点, 也是国防科技领域关注的重要材料。锡具有丰富的物相, 无论是基础研究, 还是工业应用, 锡的多相物态方程和相界都至关重要。采用密度泛函理论结合平均场势方法, 系统研究了锡的高温高压多相物态方程、相界、弹性模量、声速和 Hugoniot 线等, 获得了高温高压下锡的多相物态方程, 计算得到的 β-γ 相界、β-Sn 的常压声速与实验结果吻合较好。此外, 进一步研究了不同密度泛函对锡的高温高压物态方程的影响。结果表明: 通过局域密度梯度近似 (local density approximation, LDA) 和 PBEsol 泛函得到的主 Hugoniot 线及常压弹性模量与实验结果具有较好的一致性; 与其他泛函相比, 通过 SCAN (strongly constrained and appropriately normed) 泛函描述的相界的偏差较大, 但描述的 β-Sn 的常压声速与实验结果更接近。

关键词: 多相物态方程; 弹性模量; 第一性原理计算; 平均场势

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

锡(Sn)是一种常见且重要的元素, 不仅广泛应用于电子工业和军事[1] 领域, 在冲击防护[2]、地球物理和冶金行业[3] 也具有重要的应用价值。锡元素位于元素周期表的第Ⅳ主族, 同主族中, 位于锡以上的碳、硅和锗元素倾向于形成强共价键的金刚石结构, 位于锡以下的铅元素具有稳定的金属性, 而中间位置的锡对温度和压力均较为敏感。在实际应用中, 当锡所处的温度和压力在较大范围内变化时, 锡会发生复杂的相变。因此, 研究锡在宽温域、宽压力下的多相物态方程可以丰富对金属锡物性的认识, 并指导其在生产中的应用。

长期以来, 学者们针对锡的物态方程开展了大量实验研究。早期静高压实验表明: 在室温和常压下, 体心四方相(body-centered tetragonal, BCT)的 β-Sn(空间群为 $I4_1/amd$)稳定存在; 当温度低于 286 K 时, Sn 会发生相变, 转变为类金刚石的面心立方(face-centered cubic, FCC)结构的 α-Sn(空间群为 $Fd\bar{3}m$)[4], 这种相变伴随 27% 的体积膨胀, 容易引起锡制器具损坏, 被称为“锡疫”[5]。2013 年, Salamat 等[6] 通过静高压实验指出, 在室温、压力高于 10.8 GPa 时, β-Sn 会转变为晶格常数之比 c/a≈0.91 的 BCT 结构的 γ-Sn(空间群为 $I4/mmm$), 两相可在 15.7 GPa 以下共存。而 Liu 等[7] 测得的两相共存的压强区间更小, 约为 9.7～11.1 GPa。室温下, 随着压力升高, Liu 等[7] 和 Olijnyk 等[8] 观察到, γ-Sn 在约 42 GPa 转变为体心立方(body-centered cubic, BCC)结构的 δ-Sn(空间群为 $Im\bar{3}m$); Desgreniers 等[9] 根据较高压力段的

* 收稿日期: 2025-03-20; 修回日期: 2025-04-08
基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3501503); 国家自然科学基金(U23A20537); 国家重大科研仪器研制专项(62327804); 计算物理全国重点实验室基金
第一作者: 陈凯乐(2000—), 男, 硕士, 主要从事材料物态方程研究. E-mail: chenkaile22@gscaep.ac.cn
通信作者: 徐远骥(1990—), 男, 博士, 讲师, 主要从事高压强关联模拟研究. E-mail: yuanjixu@ustb.edu.cn
刘 瑜(1985—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事强关联材料平衡态和动力学物性的理论计算与数值模拟研究. E-mail: liu_yu@iapcm.ac.cn

实验数据获得该相变压强为 (45±5) GPa。然而，Salamat 等[6] 发现，在 32 GPa 左右，体系首先发生从 γ 相到体心正交（body-centered orthogonal, BCO，空间群为 *Immm*）结构的转变，然后再由 BCO 相缓慢转变为 δ 相，两相在 40～70 GPa 压力区间共存。Smirnov[10] 通过第一性原理计算指出，可能是实验中应力-应变的各向异性导致了 BCO 畸变。2000 年，Mabire 等[11] 利用冲击试验获得了锡的高温高压 β-γ 相界，但与静高压结果相比，存在相变压强的滞后。此后，Chauvin 等[12] 进一步证明了动高压下滞后现象的存在。2008 年，Hu 等[13] 通过冲击试验测量了锡的高压纵波声速，由纵波声速的突变获得了 γ-δ 相转变压力，约为 34 GPa。2014 年，Xu 等[14] 通过声速测量确定了 β-γ-液相的三相点为 3.02 GPa、562 K。除此之外，关于锡的高温高压声速测量研究仍然较少，获得的实验数据一般只在全状态空间的一小部分可用，不同实验测量数据的温度压力区间相差较大，且存在难以消除的误差，不易开展系统性研究。而受限于实验技术和成本，对极端高温高压状态下的 δ-Sn、ε-Sn 的研究相比于前几个相的研究也较少。

目前，随着计算机性能的提升和计算理论的发展，基于第一性原理的密度泛函理论（density functional theory, DFT）能够以较低的成本，模拟较大且连续的全状态空间中材料的物性，被广泛应用于金属锡的物态方程模拟中。早在 1974 年，Hafner[15] 就利用第一性原理计算得出了从 α-Sn 到 β-Sn 再到 γ-Sn 的相变过程，并预测了超高压下向 ε-Sn 相的转变。1981 年，Ihm 等[16] 利用 DFT 方法得到 α-Sn 的体弹模量约为 45.6 GPa，并指出早期 Reddy 等[17] 测得的数据（约 111 GPa）有误。1971 年，Price 等[18] 的实验测量结果也更接近 Ihm 的计算结果。2008 年，Cui 等[19] 利用超软赝势计算研究了锡的 4 个固相的相变过程，并得到了零温下相变的压强。然而，理论计算结果表明，选择不同的密度泛函会导致计算得到的相变压强存在差异，如表 1 所示。根据 Chen 等[20] 的计算结果，对于多种金属和非金属材料，在常压到中高压（压力 p<200 GPa）范围内，总体而言，广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）下的 PBEsol 泛函[21] 对晶格参数、体弹模量、相变压力和 Hugoniot 线的预测最优。虽然局域密度梯度近似（local density approximation, LDA）[22] 一般会低估材料体积，但在极端高压下（p>300 GPa）对体积预测的误差最小；而 GGA 框架下的 PBE 泛函[23] 在常压下一般会高估晶格参数，但在高压下，由于过度的梯度修正，会进一步高估晶格参数。由于金属锡体系具有从半金属到金属过渡的相互作用特性，泛函的表现稍有不同，因此，系统研究不同泛函下 Sn 的物态方程、相界和弹性模量等性质的变化，对于后续开展 Sn 的第一性原理计算研究具有重要意义。

表 1　采用不同交换-关联泛函计算得到的零温相变压力

Table 1　Pressures of zero temperature phase transition calculated by different exchange-correlation functional

Method	Phase transition pressure/GPa			
	α-β	β-γ	γ-δ	δ-ε
LDA[24]	0.80	23.5		>90
LDA[25]	0.95	15.9	42.9	163
GGA[26]	0.70	12.0	45.0	160
SCAN[27]		16.2		

基于 DFT 的有限温物态方程研究离不开对亥姆霍兹自由能中离子振动能的计算。目前用于计算离子振动能且不需要依赖经验参数的主流方法，如德拜模型、线性响应晶格动力学和分子动力学方法等，计算成本均相对较高，并且德拜模型仅在德拜温度以下有效，无法考虑高温下离子的非简谐振动；线性响应理论也忽略了非简谐振动效应；第一性原理分子动力学方法通常无法模拟太大尺寸的体系，在模拟热力学性质过程中会存在尺寸效应，并且会忽略低温时声子的量子效应。这些问题导致对锡进行宽温压范围的多相物态方程和弹性性质的系统研究仍相对较少。近年来，一种高效处理有限温效应的平均场势（mean field potential, MFP）方法被应用于有限温物态方程的研究中。该方法是在经典 PIC（particle-in-a-cell）模型基础上提出的一种平均场简化处理方法，既考虑了离子部分的非简谐振动效应，又通过冷能构建平均场势降低了计算成本，达到了计算精度与效率之间较好的平衡。利用平均场

势方法，2011 年，Zhang 等[28] 研究了 β-Sn、γ-Sn 和液相锡的有限温物态方程，并给出了与实验一致的 Hugoniot 线和相图。

尽管当前的实验和理论工作已经为锡的高压相变和物态方程研究奠定了重要基础，然而，探索其宽温压多相物态方程仍面临挑战：首先，分子动力学等传统第一性原理方法在计算离子振动自由能时存在显著的效率瓶颈，难以覆盖极端条件下的全状态空间；其次，现有理论研究通常依赖经验选择 LDA 或 PBE 等泛函，而近年来涌现的泛函，如针对固体优化的 PBEsol 和非局域 meta-GGA 框架下的强约束和适当规范（strongly constrained and appropriately normed, SCAN），虽然在部分材料的物性研究中表现出了一定的应用潜力，但其在锡的相变、弹性响应及冲击动力学研究中的综合适用性仍有待验证。

为此，本研究将通过高效的平均场势方法，结合多泛函下的第一性原理计算，系统性模拟锡在宽温压范围内的物态方程、相界及弹性性质。首先，利用 4 种密度泛函（LDA、PBE、PBEsol 和 SCAN）分别对 Sn 的 4 个固相（α、β、γ 和 δ 相）的零温物态方程进行第一性原理模拟计算，研究不同泛函下锡的相变过程；然后，在 DFT 计算的基础上，结合平均场势方法进行有限温物态方程研究，得到锡的有限温-宽压域范围的压缩线和相界，获得与实验接近的 β-γ 相界，进而计算得到 Sn 的弹性模量、冲击压缩线和声速结果，并与实验结果进行对比；最后，对采用 4 种密度泛函得到的计算结果进行交叉验证，以期为锡的高压研究提供普适性泛函选择依据。

1　计算方法

1.1　零温物态方程计算

采用基于密度泛函理论的 VASP（vienna *ab-initio* simulation package）软件进行零温物态方程计算[23, 29–32]，计算中采用的赝势为投影缀加平面波（projector augmented wave, PAW）[29, 33]，平面波截断能设为 600 eV，Sn 的价电子取 $4d^{10}5s^25p^2$。计算采用了 LDA 泛函、GGA 框架下的 PBE 泛函和 PBEsol 泛函[21] 以及 meta-GGA 框架下的 SCAN 泛函[34]。在第一布里渊区 k 点采样选择 Monkhorst-Pack 方案，α、β、γ 和 δ 相的 k 点网格分别取 21×21×21、18×18×12、19×19×19 和 20×20×20。离子弛豫采取准牛顿算法，电子态的占据采用一阶 Methfessel-Paxton smearing 方法[35]。电子自洽计算的总能量收敛标准为 1×10^{-6} eV/atom。结构优化使用的力收敛标准为 0.02 eV/Å。静态计算时，在布里渊区采用 Bloch 四面体积分进行总能量计算。为了保证结果的准确性，截断能和 k 点选取均经过了收敛性测试。

1.2　有限温物态方程计算

为了获得有限温物态方程，将自由能分解为如下形式

$$F(V,T)=E_{\mathrm{c}}(V)+F_{\mathrm{ion}}(V,T)+F_{\mathrm{el}}(V,T) \tag{1}$$

式中：E_{c} 为零温下的总能量，F_{ion} 为离子热振动的自由能，F_{el} 为电子热激发的自由能。

对于电子热激发自由能，当温度不超过费米温度 T_{F}（$k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{F}}\ll E_{\mathrm{F}}$，其中 k_{B} 为玻尔兹曼常数，E_{F}为费米能级）时，电子热激发的自由能 F_{el}[28] 可表示为

$$F_{\mathrm{el}}=-\frac{\pi^2}{6}(k_{\mathrm{B}}T)^2 n\left(E_{\mathrm{F}}^0,V\right) \tag{2}$$

式中：$n(E_{\mathrm{F}}^0,V)$为基态下费米能级处的态密度。因此，通常情况下，电子热激发自由能可由电子态密度计算获得。

离子热振动自由能 F_{ion} 可以通过配分函数 Z_{ion} 来描述

$$F_{\mathrm{ion}}=-k_{\mathrm{B}}TN\ln Z_{\mathrm{ion}} \tag{3}$$

式中：N 为晶格总离子数。采用平均场势近似计算配分函数 Z_{ion}，忽略原子运动的相互作用，只考虑位移原子在其他原子的平均场中的振动，从而将配分函数[36] 简化为

$$Z_{\mathrm{vib}}=\left(\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}\left[\int_V \exp\left(-\frac{U(\boldsymbol{r})-U_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]^N \tag{4}$$

式中：m 为晶格离子的质量，ħ为约化普朗克常数，$U(\boldsymbol{r})$ 和 U_0 分别为原子离开平衡位置 $\boldsymbol{r}$ 距离的势能和原子在平衡位置的势能。传统的 PIC 模型法由具有周期性边界条件的超胞代替宏观体系，需要选择足够大的超胞来体现实际晶体的相互作用。平均场势方法则认为晶格中的离子振动可以通过晶格体积的膨胀和收缩的过程来近似。通过改变晶格参数替代原子位置的振动，从而直接使用平均场势 $g(\boldsymbol{r},V)=U(\boldsymbol{r})-U_0$ 代替 $U(\boldsymbol{r})$，在这种等价下，平均场势 $g(\boldsymbol{r},V)$ 仅涉及到材料整体的体积改变，而不涉及原子内坐标的变化。最终，只需要得到多个体积下的冷能即可模拟离子偏离平衡位置的情况，大幅降低了计算量。Wang 等[37–39] 给出了采用零温能量表示平均场势 $g(\boldsymbol{r},V)$ 的方法

$$g(\boldsymbol{r},V)=\frac{1}{2}[E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})+E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r})-2E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{R})]+\frac{\lambda}{2}\frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{R}}[E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})+E_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r})] \tag{5}$$

式中：$\boldsymbol{R}$ 为特定体积 V 的晶格常数。

需要特别指出的是，式 (5) 中的 λ 并不是一个数，而是代表不同 Grüneisen 参数的近似公式，可分别取为 Slater 形式[40]（$\lambda=-1$）、Dugdale-MacDonald 形式[41]（$\lambda=0$）和自由体积理论形式[42]（$\lambda=1$）。Song 等[43–44] 在 Wang 的基础上进一步将平均场势方法推广到了低对称性体系中。

总之，给出平均场势 $g(\boldsymbol{r},V)$ 即可描述给定体积和温度下的离子热振动对自由能的贡献，从而描述该状态下的热力学性质。此时离子热振动的自由能[37] 可表示为

$$F_{\mathrm{ion}}=-Nk_{\mathrm{B}}T\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar^2}+\ln v_{\mathrm{f}}\right) \tag{6}$$

$$v_{\mathrm{f}}=4\pi\int \boldsymbol{r}^2\exp\left(-\frac{g(\boldsymbol{r},V)}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7}$$

本工作中，采用 Wang 等[35] 发展的经典平均场势方法进行有限温物态方程研究，具体的计算由北京应用物理与计算数学研究所开发的 ProME（professional materials at extreme）平台下的 MFP^2 模块实现[45–46]。该程序可在 DFT 计算结果的基础上，利用平均场势方法进行有限温物态方程模拟[47–48]，较好地平衡了计算的效率和精度。同时，该程序含有丰富的功能，可计算包括等温线、等压线、熔化线以及冲击绝热线在内的诸多物态方程。经过测试，选择了更适合计算高温的 Slater 形式的 Grüneisen 参数计算公式。

1.3　弹性模量和声速计算

对于特定体积下的弹性常数 C，本研究采用 2 种方法进行计算。第 1 种方法为应力-应变（stress-strain, SS）法，该方法基于广义胡克定律[49]

$$\sigma_{ij}=\sum_{kl}C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{8}$$

式中：σ_{ij} 为作用在法线方向为 i 的截面上 j 方向的应力，ε_{kl} 为法线方向为 k 的截面上 l 方向的应变。对平衡晶格结构施加微小应变来计算应力，取应力-应变关系拟合得到的一次项系数为弹性常数[50]。

第 2 种方法是能量-应变（energy-strain, ES）法，该方法通过弹性应变能的泰勒级数展开求解

$$\Delta E=\frac{V_0}{2}\sum_{i,j=1}^{6}C_{ij}\varepsilon_j\varepsilon_i \tag{9}$$

式中：ΔE 为施加一定弹性应变前后晶体总能的变化，V_0 为平衡态单胞体积。对得到的能量-应变关系进行二次多项式拟合，取二次项系数作为弹性常数。2 种方法中，相比于能量-应变法，应力-应变法可以节省计算时间，但需要较大的平面波截断和布里渊区采样点数才能得到收敛的应力张量。

本研究采用准静态方法开展有限温下弹性常数的计算，即采用对应体积下的零温弹性常数近似替代特定温度和压强下的弹性常数[17, 51–52]。由于只考虑了温度带来的体积膨胀对弹性常数的影响，因而大幅减少了计算量。

在实际应用场景中，常常需要借助弹性系数来评估材料的弹性性质。常用的弹性系数有杨氏模量 Y、剪切模量 G、体弹模量 B 和泊松比 ν，分别对应材料对正应变、剪切应变、体积变化的响应以及材料的正应变与剪切应变的关系。由于剪切波只存在于固体中，液体的剪切模量为零，因此，可以利用该特性判断固体的熔化。利用弹性常数计算体弹模量和剪切模量有 2 种方法：一种是 Voigt[53] 提出的在晶粒边界上基于应力连续性假设计算得到 B_V 和 G_V，另一种是 Reuss[54] 提出的在晶粒边界上基于应变连续性假设计算得到 B_R 和 G_R。而通过实验得到的 B 和 G 一般为 2 种方法所得结果的算术平均值。本研究中锡的立方晶系所用的弹性模量公式为

$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{2} \tag{10}$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \tag{11}$$

$$G_R = \frac{5C_{11}-C_{12}C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \tag{12}$$

四方晶系的弹性模量公式为

$$B_V = \frac{2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}}{9} \tag{13}$$

$$G_V = \frac{M+3C_{11}-3C_{12}+12C_{44}+6C_{66}}{30} \tag{14}$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \tag{15}$$

$$G_R = 15\left(\frac{18B_V}{C^2}+\frac{6}{C_{11}-C_{12}}+\frac{6}{C_{44}+\dfrac{3}{C_{66}}}\right)^{-1} \tag{16}$$

其中

$$M = C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13} \tag{17}$$

$$C^2 = (C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2 \tag{18}$$

由体弹模量和剪切模量可以进一步得到杨氏模量 Y 和泊松比 ν

$$Y = \frac{9BG}{3B+G} \tag{19}$$

$$\nu = \frac{Y}{2G}-1 \tag{20}$$

其中

$$B = \frac{B_V+B_R}{2} \tag{21}$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \tag{22}$$

相对于压强、温度、密度等物态方程的基本量，声速是物态方程模型中的高阶量。声速是小波相对于波前物质的传播速度，既可以描述压强对密度扰动的响应，也可以通过纵波声速和横波声速的变化判断物质是否发生固-固相变和固-液相变。在实验方面，可以通过超声共振等技术测量常温声速，通过大压机脉冲回波法测量静压声速，通过冲击实验下的追赶平台法、反碰法等测量动压声速[55–56]。晶体的声速与热导率、传播方向以及晶体对称性相关[57]。晶体的平均声速 C_m、纵波声速 C_L、横波声速 C_T 之间的关系[58] 表示为

$$C_{\mathrm{m}}=\left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{C_{\mathrm{t}}^{3}}+\frac{1}{C_{\mathrm{L}}^{3}}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} \tag{23}$$

$$C_{\mathrm{L}}=\left(\frac{B+\frac{4G}{3}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{24}$$

$$C_{\mathrm{T}}=\left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{25}$$

式中：ρ 为密度。

本研究中不同晶系下的弹性常数、弹性系数和声速的计算是基于 ProME 平台下的高温弹性模量（high temperature elastic modulus, HTEM）程序进行的。HTEM 是一款高通量计算程序，可实现高温下 7 大晶系的弹性常数、弹性模量以及声速计算。该程序将准静态近似与能量-应变法和应力-应变法相结合，通过第一性原理计算晶体的能量和应力与应变的关系，从而获得其在高温下的弹性常数。在采用能量-应变法进行等温弹性常数计算时，HTEM 程序还考虑了弹性常数在压强影响下的修正。经过收敛性测试，在能量-应变法中施加应变为 3%，在应力-应变法中施加应变为 1%。利用能量（应力）-应变法计算弹性常数时，平面波截断能量取 700 eV，在第一布里渊区，k 点采样选择 Monkhorst-Pack 方案，α、β、γ 和 δ 相的 k 点网格分别取 21×21×21、23×23×15、23×23×23 和 21×21×21。电子自洽计算的总能量收敛标准为 1×10^{-8} eV/atom。结构优化使用的力收敛标准为 0.005 eV/Å。

2　结果与讨论

2.1　零温物态方程

2.1.1　零温能量-体积曲线计算

计算 Sn 的物态方程，首先需要获得其能量-体积（E-V）曲线。本研究分别对 Sn 的 4 个固相在不同体积下的结构进行弛豫，在结构弛豫的基础上分别得到不同体积下的能量。如图 1 所示，计算结果表明，对于 LDA 和 PBEsol 泛函，零温、常压下的最稳定结构为 β-Sn。然而，对于 PBE 和 SCAN 泛函，零温、常压下的最稳定结构为 α-Sn。值得注意的是，在计算中，γ-Sn 和 δ-Sn 的 E-V 曲线在 4 种泛函下均非常接近，可能是两者结构相近所致。

采用 BM（Birch-Murnaghan）物态方程[59] 对计算得到的 E-V 曲线进行拟合，具体形式表示为

$$E(V)=E_0+\frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]^3B_0'+\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]^2\left[6-4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \tag{26}$$

式中：B_0为平衡态体弹模量，$B_0'=\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_T$，$E_0$为平衡态能量。

首先对 α-Sn 和 β-Sn 的计算结果进行分析，结果如表 2 所示。与实验结果相比，采用 LDA 泛函计算得到的平衡态晶格参数 a_0 和 c_0 相比室温下的实验测量结果低 1%，但结合能高估了 20%，弹性模量高估了 5%。相比 LDA 泛函的计算结果，PBE 泛函得到的结合能高估 1%，晶格参数高估约 2%，而体弹模量却低估了至少 15%。PBEsol 泛函的计算效果介于 LDA 与 PBE 之间，晶格参数和结合能分别高估了 1% 和 15% 以内，且得到的体弹模量与实验结果最接近，差别在 2% 以内。SCAN 泛函的模拟效果与 PBEsol 泛函接近，模拟得到的晶格参数基本相同，但对结合能的模拟结果与实验的差别降低到了 10% 以内[16, 60–62]。对于 γ-Sn 和 δ-Sn，不同泛函计算的平衡态晶格参数、结合能和体弹模量也表现出类似的特点。值得注意的是，4 种泛函对于 δ-Sn 的 B_0 和 B_0' 均分别高估约 30% 和 19%，与 Desgreniers 等[9] 和 Cheong 等[63] 的计算结果一致。需要指出的是，每种泛函都有其适用范围，对于 Sn 这种处在金属性

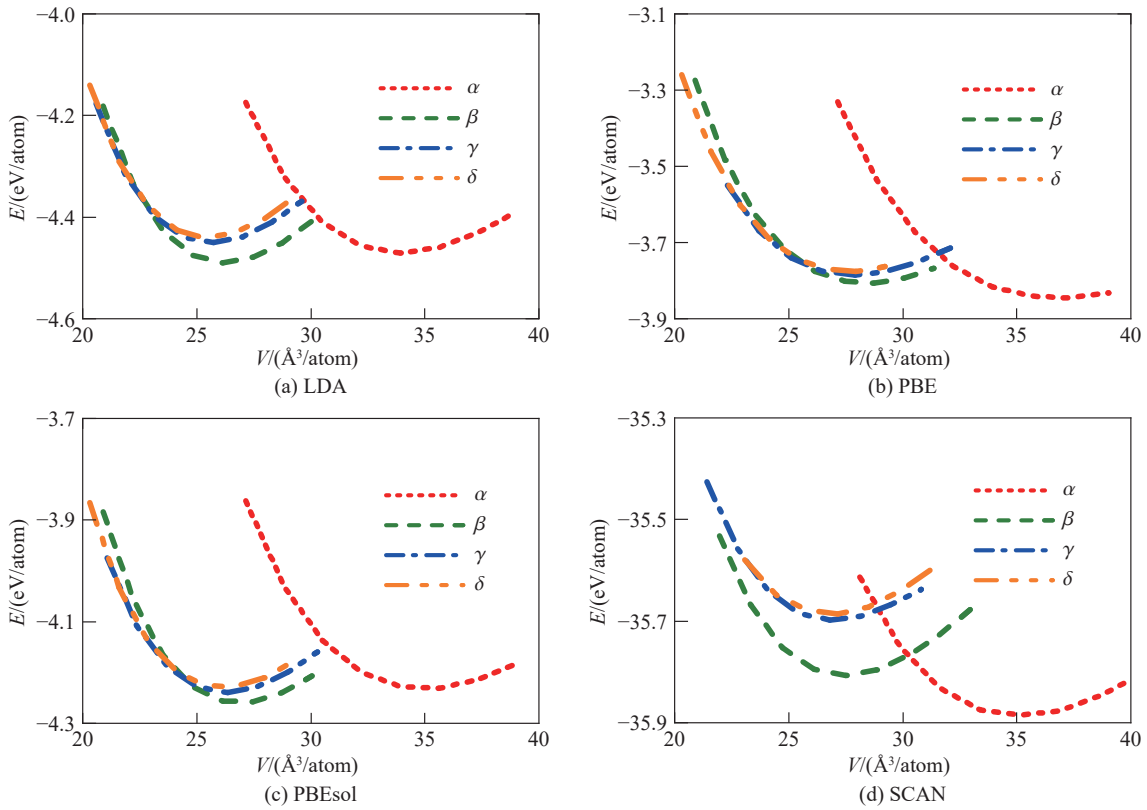


图 1　采用 4 种泛函计算得到的锡的 4 个相的 *E*-*V* 曲线

Fig. 1　Calculated *E*-*V* curves of four phases of Sn using four exchange-correlation functionals

表 2　基于冷能计算 BM 方程拟合的结构参数、平衡体积和体积模量

Table 2　Lattice parameters, equilibrium volumes, and bulk modulus from BM equation fitting

Phase	Method	a_0/Å	c_0/a_0	V_0/(Å^3/atom)	E_0/(eV/atom)	B_0/GPa	B'_0
	Exp.	6.483[60]	1.000[60]	34.06[60]	3.140[61]	42.6[62]	
	LDA	6.476	1.000	33.94	3.958	45.0	4.9
α-Sn	PBE	6.654	1.000	36.83	3.152	35.9	4.8
	PBEsol	6.539	1.000	34.95	3.509	41.7	4.8
	SCAN	6.549	1.000	35.11	3.414	41.5	4.6
	Exp.	5.831[60]	0.546[60]	27.07[60]	3.100[16]	57.0[62]	
	LDA	5.778	0.543	26.19	3.977	60.1	4.8
β-Sn	PBE	5.929	0.544	28.40	3.112	47.6	4.8
	PBEsol	5.827	0.543	26.87	3.536	56.1	4.8
	SCAN	5.868	0.544	27.45	3.335	52.7	4.8
	LDA	3.920	0.854	25.63	3.938	57.0	4.9
	PBE	4.041	0.846	27.80	3.091	45.5	4.9
γ-Sn	PBEsol	3.945	0.859	26.26	3.517	54.3	4.8
	SCAN	3.956	0.866	26.99	3.226	47.3	5.2
	Exp.					76.4[9]	4.04[9]
	LDA	3.708	1.000	25.48	3.928	59.4	4.8
δ-Sn	PBE	3.809	1.000	27.63	3.081	47.3	4.8
	PBEsol	3.738	1.000	26.12	3.507	55.8	4.8
	SCAN	3.770	1.000	26.78	3.215	51.4	4.8

与共价性之间的特殊体系，很难通过单一泛函得到满足所有物理量的结果[20]。尽管如此，在本工作中，通过不同泛函计算得到的晶格参数、弹性模量、相变压力、结合能等性质与实验结果的差异处在 Chen 等[20]测定的密度泛函理论计算结果的平均误差以内，在一定程度上验证了本研究计算结果的可靠性。

2.1.2　压力下态密度计算

为了更好地了解不同相下锡的基态性质随压力的变化，计算了不同压力下的电子结构。在本研究中，测试了不同泛函下的态密度（density of states, DOS），结果均十分接近，因此，这里统一展示采用 PBE 泛函计算的不同压力下的电子结构。如图 2 所示，相比于其他相而言，α-Sn 相的表现最特殊。可以看出，在费米能级处，α-Sn 的态密度表现出一个明显的赝能隙结构，意味着 α-Sn 的导电性相对较差。计算结果显示，随着压力的增加，α-Sn 的态密度变得更加巡游。

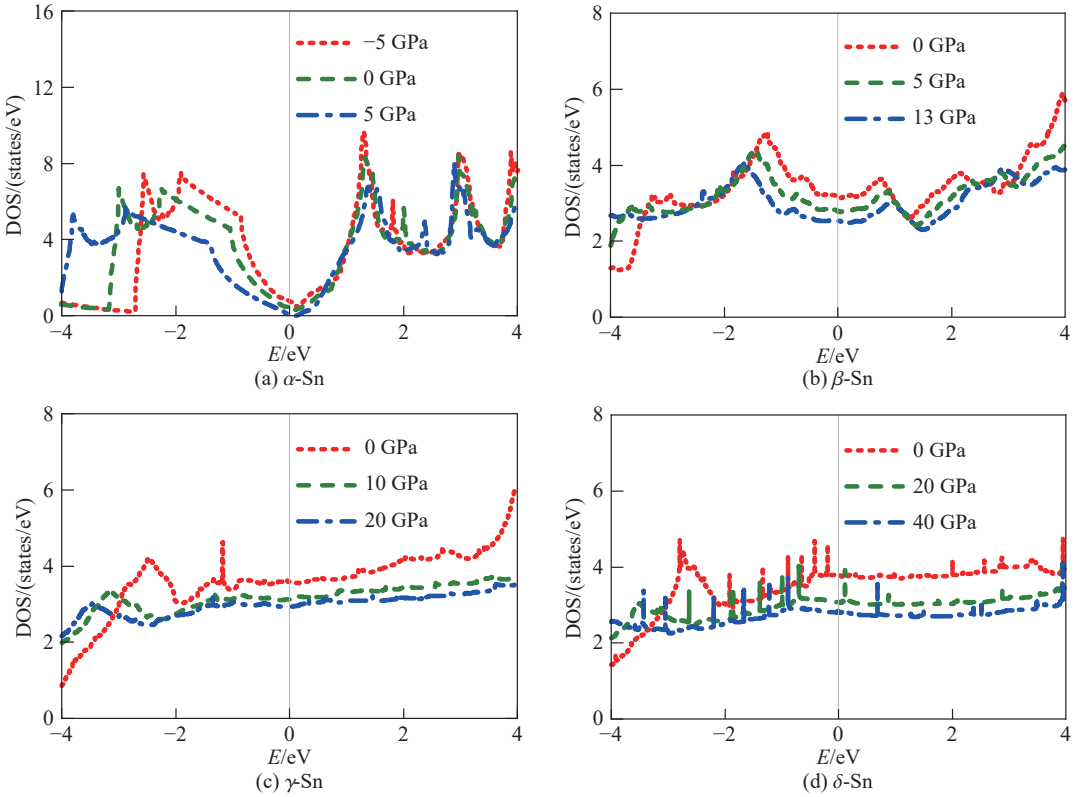


图 2　采用 PBE 泛函分别计算 4 个固相得到的不同压力下的零温态密度

Fig. 2　Calculated density of states at 0 K of four ground state at different pressures using PBE exchange-correlation functional

然而，对于 Sn 的 β、γ 和 δ 相而言，在费米能级附近的较大范围内总是存在较平稳的态密度，表明这些相的导电性较好。在压力下，Sn 的这些相的态密度没有发生明显的改变。此外，由于 γ-Sn 与 δ-Sn 的相结构比较接近，计算结果表明，整体上看，这 2 个相的态密度具有类似的结构。

2.1.3　焓值与结构稳定性计算

零温下锡的相稳定性可通过焓值的相对高低来进行判断。如图 3 所示，在−1 GPa 下焓值最低的是 α-Sn 相，但压强稍微增加，α-Sn 的焓值就超过 β-Sn 的焓值，使得 β-Sn 成为最稳定的相。当压强继续增加，根据各相之间的相对焓值大小发生 β-Sn 向其他相的相变。值得注意的是，γ-Sn 与 δ-Sn 之间的焓差（ΔH）较小，使得两相的相变压强较难确定。由于 γ-δ 相之间相边界较难确定，因此，在 4 个泛函的结果中，只有 LDA 和 PBE 泛函得到了与实验一致的 $\alpha\to\beta\to\gamma\to\delta$ 的相变序列；在 PBEsol 泛函下，γ-Sn 相的焓值始终低于 δ-Sn 相，因而没有发生 $\gamma\to\delta$ 的相变；而在 SCAN 泛函下，则没有发生 $\beta\to\gamma$ 的相变。更详细的各相稳定压强范围与实验结果的比较如表 3[13, 63−66] 所示。其中：β-γ 相变压强来自 Barnett 等[65] 的 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）实验，γ-δ 相界较难测定，目前存在 19 GPa[63]～50 GPa[13] 多种结果。

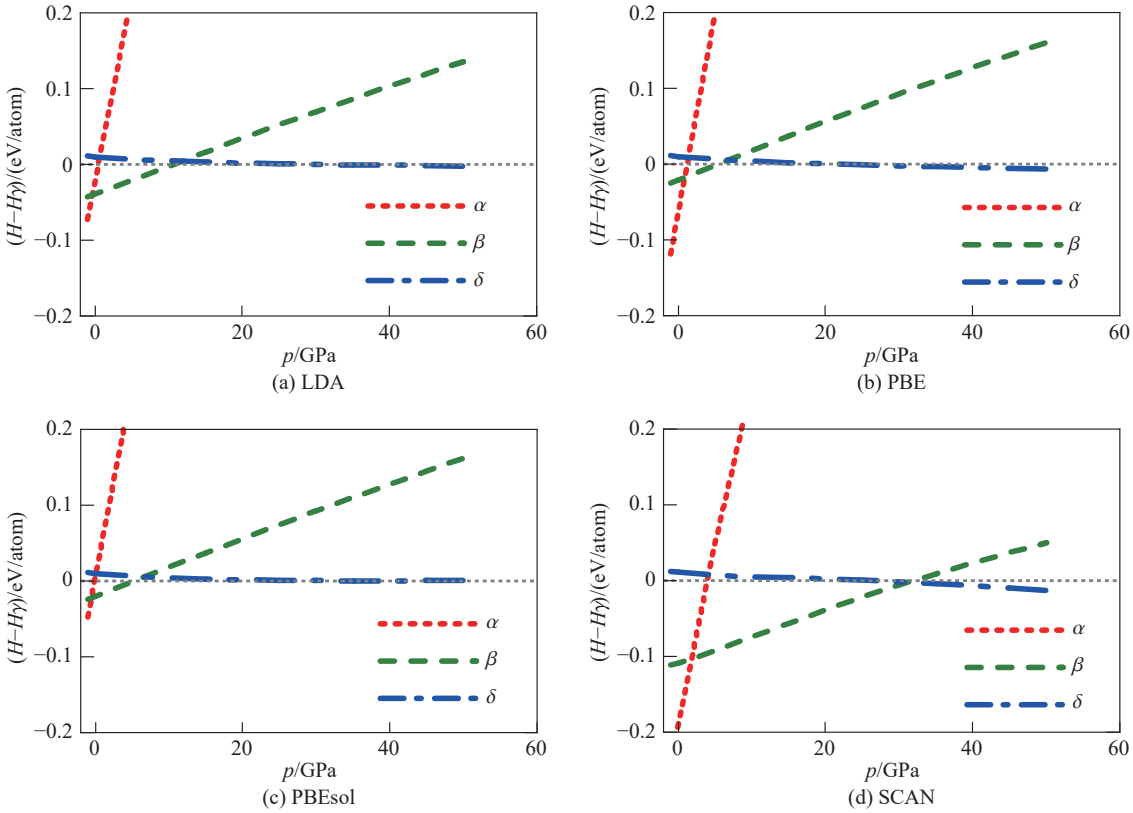


图 3　采用 4 种交换-关联泛函计算得到的锡的不同相相对 γ 相的焓差随压力的变化曲线

Fig. 3　Calculated ΔH-p curves of different phases (relative to γ phase) of Sn using four exchange-correlation functionals

表 3　采用 4 种交换-关联泛函计算得到的 Sn 的 4 个相分别稳定存在的压强范围

Table 3　Calculated stable pressure ranges of the four phases of tin using four different exchange-correlation functionals

Method	Pressure/GPa			
	α	β	γ	δ
Exp.	0−0.6[65]	0.6[65]−9.8[64]	9.8[64]−19.0[63]、50.0[13]	19[63]、50[13]−146[66]
LDA	Negative	0−10.7	10.7−31.3	31.3−50.0
PBE	0−0.8	0.8−5.3	5.3−21.1	21.1−50.0
PBEsol	Negative	0−5.2	5.2−50.0	
SCAN	0−7.1	7.1−30.9		30.9−50.0

2.1.4　零温锡的压缩线计算

在计算得到的相变压强的基础上，研究不同泛函下锡的压缩行为。如图 4 所示，综合来看，LDA、PBE、PBEsol 泛函计算的 $\alpha\to\beta$ 相变前后的体积变化相差不大，都在 22.2%～23.8% 范围内，相变压强也都在−0.521～0.880 GPa 之间。然而，SCAN 泛函计算得到的 $\alpha\to\beta$ 相变前后的体积变化更小，相变压强更高。对于 $\beta\to\gamma$ 相变，LDA、PBE、PBEsol 泛函计算的相变体积变化接近，分别为 1.8%、2.1%、1.9%。$\gamma\to\delta$ 相变仅在 LDA 和 PBE 泛函计算下才能得到，且体积变化仅为 0.2% 和 0.3%。SCAN 泛函计算仅能得到 $\beta\to\delta$ 的直接相转变，相变时体积减小 1.7%，与其他泛函计算的 $\beta\to\gamma$ 的体积变化接近。除 SCAN 泛函外，本研究计算的体积变化结果均与 Salamat 等[6] 的 X 射线衍射结果一致。

进一步研究了加压过程中 2 个四方相的 c/a 的变化。如图 5 所示，β-Sn 的 c/a 在其稳定压强范围内变化不大，而 γ-Sn 的 c/a 随压强升高逐渐向 1 逼近，预示着发生了从四方相到立方相的转变。

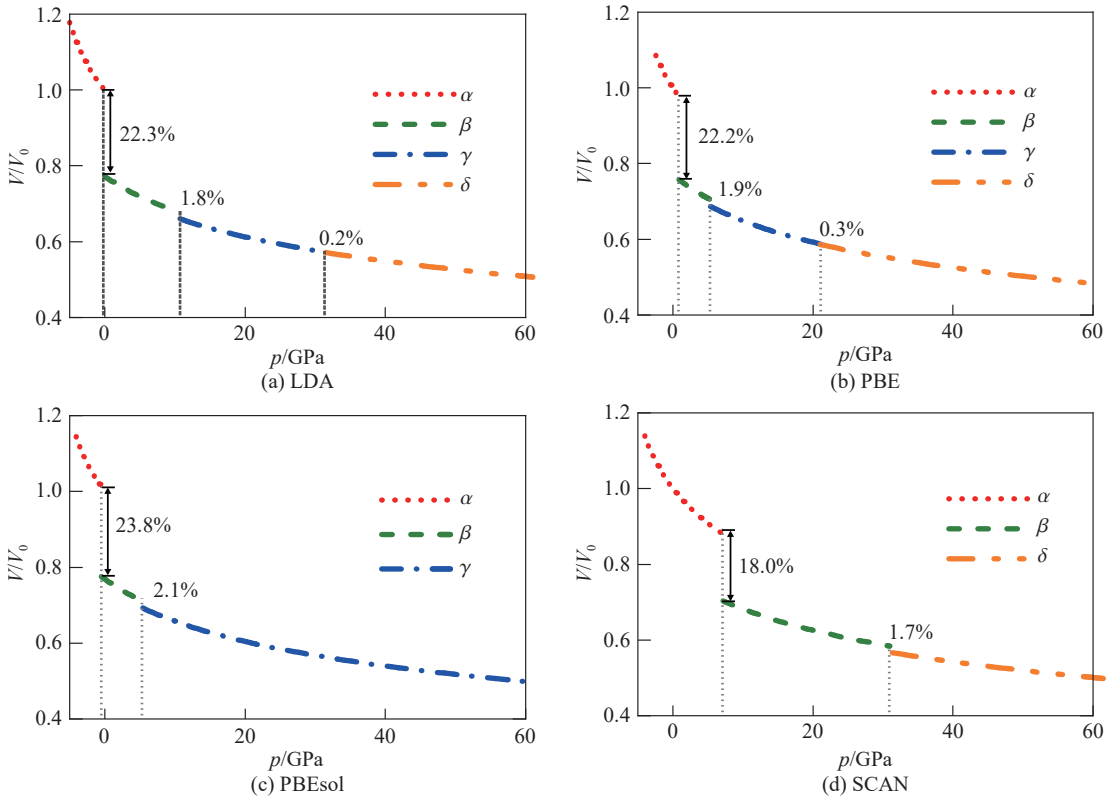


图 4　采用 4 种泛函计算得到零温下锡的 4 个相的 p-V/V_0 曲线（V_0 为 0 GPa 下 α-Sn 的平衡体积）

Fig. 4　Calculated p-V/V_0 curves of four different phases of Sn using four exchange-correlation functionals at 0 K (V_0 means equilibrium volume of α-Sn at 0 GPa)

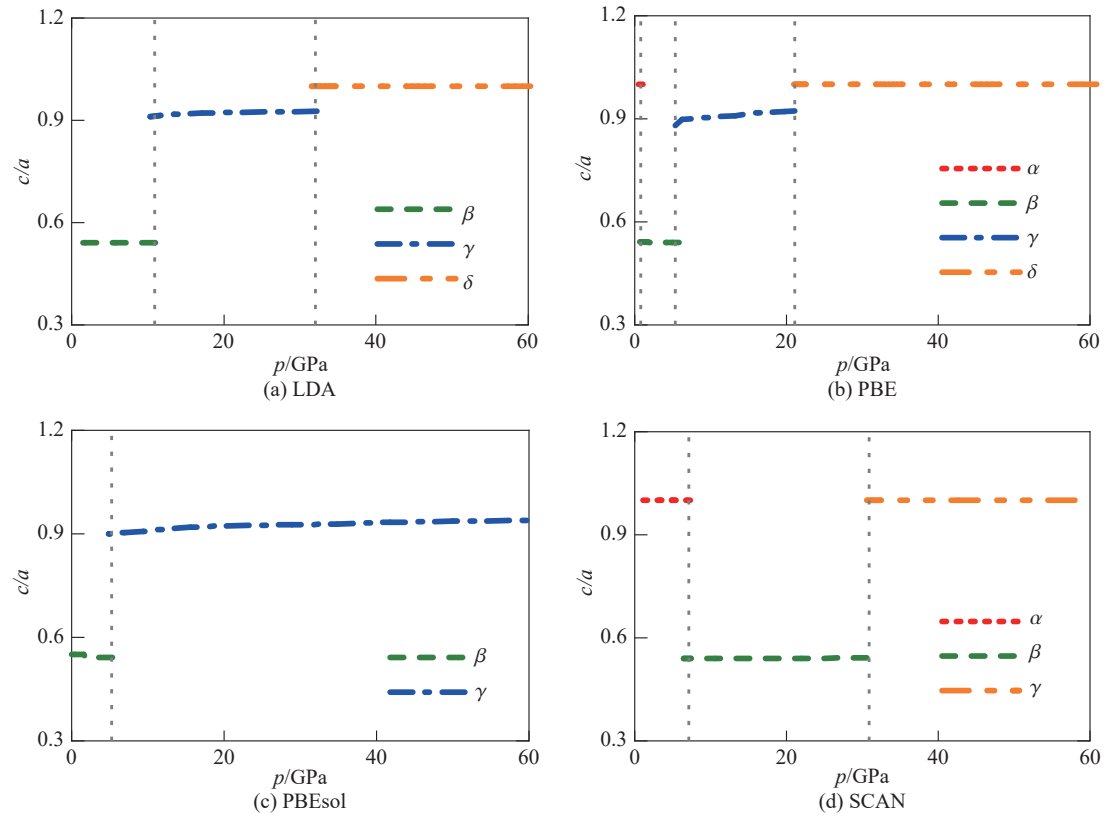


图 5　采用 PBE 泛函计算得到的锡的 4 个相的 c/a 随压强的变化

Fig. 5　c/a-p curves of four structure of Sn calculated using PBE exchange-correlation functional

2.2　有限温物态方程

2.2.1　有限温压缩线计算

对于 Sn 的宽温域研究，声子振动自由能贡献将变得尤为重要。在计算上，声子振动自由能可以通过计算声子谱并通过声子态密度获得。然而，声子谱的计算将面临较大的计算量，从而限制了对 Sn 的宽温域和宽压域的研究。基于 DFT 的计算结果，本研究采用平均场势计算程序 ProME-MFP[2] 进行有限温物态方程的模拟，该方案可以较快速地得到 Sn 宽温域的基础物性。

图 6 给出了基于平均场势、考虑了电子和声子自由能的有限温物态方程的 p-V 线结果，以及与 X 射线衍射实验测量结果的对比。计算结果表明，采用平均场势方法并考虑温度效应后计算的 p-V 压缩线与室温下的静高压实验结果[14–16] 十分接近，说明 MFP 方法能够描述室温下温度效应的影响。

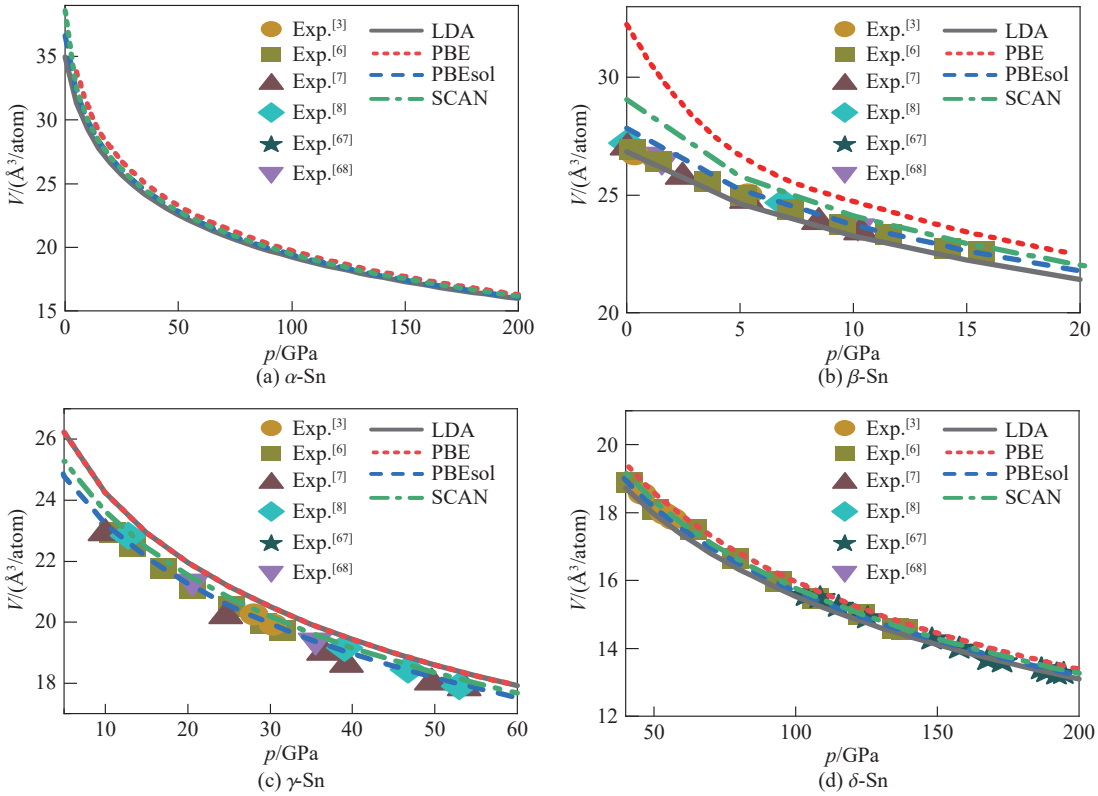


图 6　采用 4 种泛函计算的 300 K 下 Sn 的 4 个相的 p-V 曲线与实验数据[3, 6–8, 67–68] 的对比

Fig. 6　Comparision of the calculated p-V curves at 300 K of of four structure of Sn using four exchange-correlation functionals with experimental data[3, 6–8, 67–68]

对比分析 4 种泛函的计算结果，可以看出：在相同压强下，PBE 泛函计算得到的 Sn 的体积最大，与 PBE 低估原子间的成键一致；在相同压力下，LDA 泛函计算得到的体积最小，表明在 LDA 计算中，原子间成键效应更加显著；在相同压力下，PBEsol 对体积的描述介于 PBE 与 LDA 泛函之间；对于 Sn 体系，SCAN 泛函对体积的描述与 PBEsol 接近。此外，尽管是室温下的计算，本研究在常压下计算得到的 α-Sn 的平衡体积较其他相更大。

2.2.2　压力-温度相界与主 Hugoniot 线

计算有限温相界对于第一性原理方法是一项巨大挑战。采用平均场势方法可以较快速地得到有限温度下 Sn 的自由能。通过对比 Sn 不同相的自由能，可以得到 Sn 在宽压域和宽温域下的相图。图 7 给出了采用平均场势方法得到的 Sn 的相界。计算表明，采用 4 种不同泛函得到的 β-γ 相界斜率基本一致，与早期的实验和理论结果相比更加陡峭，可能的原因是平均场势对 Sn 声子振动的描述不充分。而

在高温高压下，金属 Sn 的声子非谐效应将变得尤为重要，从而导致计算的相界斜率与实验不同。平均场势方法在增加考虑非谐效应的量子修正后对高温相界的预测可能有改善，这需要在后续的计算工作中进一步研究。

具体分析采用不同泛函得到的相界计算结果，LDA 和 PBE 泛函计算的 β-γ 相界与 Deffrennes 等[3] 的结果在零温下接近，但在有限温下存在明显差别。对于 PBEsol 泛函而言，β-γ 相界计算结果与 Deffrennes 的结果在三相点（约 550 K）附近接近，但与零温实验值相差较大。值得注意的是，SCAN 泛函的相变压强远大于其他泛函和实验结果，且与 Deffrennes 等的结果存在明显差异。此外，本研究基于 SCAN 泛函，结合 MFP 方法的相界计算结果，与 Chen 等[4] 采用 SCAN 泛函的深度势能分子动力学模拟结果存在较大差距，这可能源于深度势能分子动力学与本研究使用的 MFP 方法在原理上的差异。

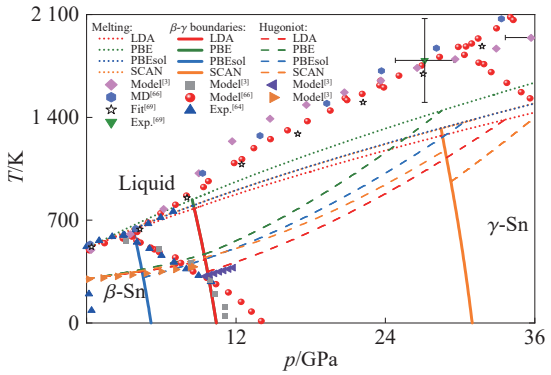


图 7　采用 4 种泛函计算得到的 Sn 的 β-γ-液相相图和 Hugoniot 线与实验及理论数据[3, 65–66, 69] 的对比

Fig. 7　Comparision of calculated β-γ-liquid phase diagram and primary Hugoniot curves of Sn using four exchange-correlation functionals with experimental and theoretical data

为了获得 Sn 的熔化线，采用 Lindemann 定律，以 505 K、0 GPa 为初始熔点，可以计算得出图 7 所示的熔化线。采用 MFP 方法得到的熔化线的变化趋势与现有的实验数据总体是一致的，在低压下与实验和分子动力学模拟结果比较接近，但在高压下与实验及分子动力学模拟结果差别较大[3, 65–66, 69]。这是因为，平均场势方法对非谐效应的考虑不够充分，从而低估了对声子振动熵 $S_{\rm vib}$ 的贡献，导致固相与液相的自由能差被低估，预测的熔化温度 $T_{\rm m}$ 低于实验值。此外，平均场势方法还忽略了原子运动间的关联，随着压强增大，原子间距减小，关联效应增强，计算得到的结果与实验结果的偏差也会更大。这解释了随着压强增大，采用平均场势方法计算得到的熔化温度 $T_{\rm m}$ 与实验结果差别增大的原因。此外，由于 Sn 金属单质本身的复杂性，实验上测量的高压熔化线本身也存在争议[14, 70]。因此，尽管采用 MFP 方法计算熔化线存在一定误差，但是这种方法的计算代价可控，可以在工程应用中快速地为冲击波实验设计提供参考。

考虑到在实际应用过程中，Sn 经常处在冲击环境，因此，本研究将重点关注 Sn 的冲击压缩行为。以室温、常压下的 β-Sn 为冲击初态，计算得到 β-Sn 的主 Hugoniot 线。如图 7 所示，采用不同泛函计算得到的 β-Sn 的主 Hugoniot 线与 Deffrennes 等[3] 的实验结果接近。此外，在现有的实验数据中，本研究计算结果表明，除 LDA 泛函外，采用其他泛函计算得到的 γ-Sn 的 Hugoniot 线差异较大。

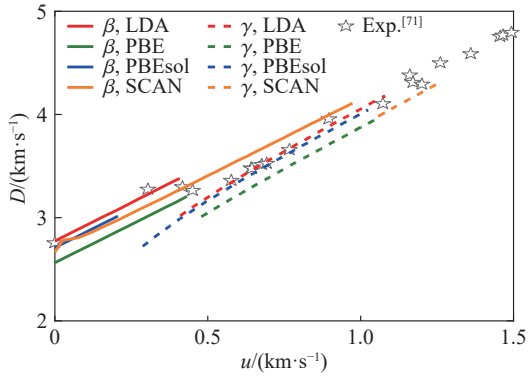


图 8　采用 4 种泛函计算得到的 β-Sn 和 γ-Sn 在主 Hugoniot 线上的粒子速度（u）与冲击波速度（D）的关系与实验数据[71] 的对比

Fig. 8　Comparision of calculated D-u curves of β-Sn and γ-Sn on the primary Hugoniot curve using four exchange-correlation functionals with the experimental data[71]

进一步计算得到 Sn 的冲击波速度（D）与粒子速度（u）的关系，如图 8 所示。在 β-Sn 的计算中，当 D<3 km/s 时，采用 LDA、PBEsol 和 SCAN 泛函计算得到的 D-u 曲线接近实验数据，而采用 PBE 泛函计算得到的 D-u 曲线比实验数据下移约 0.25 km/s。对于 γ-Sn 的计算结果，在存在实验数据的区间内，采用 LDA 和 PBEsol 泛函计算得到的 D 都与实验较为接近，采用 PBE 和 SCAN 泛函计算得到的 D 都大致比实验低 0.1～0.2 km/s。通过 Hugoniot 线分析 Sn 的相变，发现采用 LDA 和

PBE 泛函计算得到的 $\beta\to\gamma$ 的相变点与实验数据暗示的相变点非常接近。但采用 PBEsol 和 SCAN 泛函计算得到的结果均与实验结果存在一定差别。

综上，在 Hugoniot 线的 D-u 计算上，采用 LDA 泛函预测得到的各相的 D-u 数据和相变点都与实验结果比较接近；采用 PBEsol 泛函预测的各相的 D-u 数据均与实验接近，但相变点的 u 被低估；采用 PBE 泛函预测的相变点与实验接近，但对 D 低估达到 0.1～0.2 km/s；采用 SCAN 泛函计算得到的 D-u 曲线与实验接近，但相变点的 u 被高估。

2.3　弹性性质

2.3.1　弹性常数

一般而言，晶体的弹性性质由弹性常数描述

$$C_{ij}=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j}\right) \tag{27}$$

Sn 的 α 和 δ 相为立方晶系，弹性常数有 3 个独立分量（C_{11}、C_{12} 和 C_{44}）。Sn 的 β 相是具有 4、$\bar{4}$、$4/m$ 对称操作的四方晶系，其弹性常数有 9 个独立分量（C_{11}、C_{12}、C_{13}、C_{16}、C_{22}、C_{23}、C_{33}、C_{44} 和 C_{66}）。Sn 的 γ 相是具有 422、$4mm$、$\bar{4}2m$、$4/mmm$ 对称操作的四方晶系，其弹性常数有 6 个独立分量（C_{11}、C_{12}、C_{13}、C_{33}、C_{44} 和 C_{66}）。当弹性常数满足 Born 稳定性判据[72−73] 时，晶体具备力学稳定性，对于 Sn 来说，其 Born 稳定性判据[74] 如下。

对于立方晶系，Born 稳定性判据为

$$C_{11}-C_{12}>0,\quad C_{11}+2C_{12}>0,\quad C_{44}>0 \tag{28}$$

对于六方和四方类（TI），Born 稳定性判据为

$$C_{11}>|C_{12}|,\quad 2C_{13}^2<C_{33}(C_{11}+C_{12}),\quad C_{44}>0,\quad C_{66}>0 \tag{29}$$

对于四方类（TII），Born 稳定性判据为

$$C_{11}>|C_{12}|,\quad 2C_{13}^2<C_{33}(C_{11}+C_{12}),\quad C_{44}>0,\quad 2C_{16}^2<C_{66}(C_{11}-C_{12}) \tag{30}$$

利用 ProME-HTEM 计算弹性常数，将不同相的弹性常数与 Born 弹性稳定性判据进行比较，发现在 LDA 泛函下，每个固相在通过零温焓值确定的稳定压强范围内都具备 Born 弹性稳定性。但在 PBE 和 PBEsol 泛函下，β-Sn 在 0～60 GPa 范围内都具有弹性不稳定性，SCAN 泛函下的 β-Sn 也在局部不满足弹性稳定性。

2.3.2　弹性模量

在平均场势方法的基础上，利用 ProME 软件的 HTEM 模块，采用应力-应变法和能量-应变法计算体弹模量。如图 9[18, 75−76] 所示，计算的 α-Sn 的体弹模量（B）在 300 K 附近与 Price 等[75] 的实验结果和依据实验结果建立的模型接近，但在 70 K 下明显低于实验结果。在相同温度和压强下，采用不同泛函预测的体弹模量差异低于 9 GPa，其中与实验结果最接近的是 LDA 泛函。通过应力-应变法计算的结果与能量-应变法计算的结果之间的差距不到 2 GPa。

常压下 β-Sn 的有限温体弹模量计算结果如图 10 所示。可以看出，采用 LDA 泛函和 PBEsol 泛函结合能量-应变法得到的计算结果与大部分实验结果较为接近，且 B-T 曲线的斜率基本一致，数值误差在 5 GPa 范围内，其中 House 和 Mason 的早期实验结果的误差可能较大，与计算结果存在较大差异[77−84]。在有限温度下体弹模量的计算中，可能由于 β-Sn 的四方相结构对称性低于 α 相的立方相，不同方法得到的计算结果的差异较 α-Sn 显著增大：采用 LDA 泛函与采用 PBE、SCAN 泛函的计算结果的差距扩大至约 10 GPa，而能量-应变法与应力-应变法得到的结果的差异也达到约 7 GPa。

如图 11 所示，计算 γ-Sn 和 δ-Sn 的体弹模量随压强的变化时，4 种泛函计算结果相差不大，且呈现随压强增大线性增大的趋势，其中体弹模量结果从高到低依次为 LDA、PBEsol、SCAN 和 PBE。同样，对于对称性较低的 BCT 相的 γ-Sn，不同方法得到的结果之间的差异大于高对称性的 BCC 相 δ-Sn。

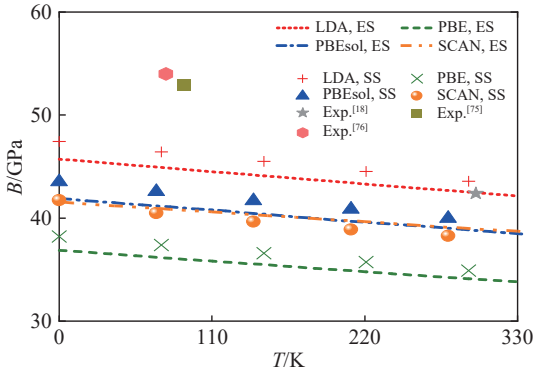


图 9　采用 4 种泛函计算的 0 GPa 下 α-Sn 的体弹模量与实验数据[18, 75–76] 的对比

Fig. 9　Comparision of bulk modulus of α-Sn at 0 GPa calculated by four exchange-correlation functionals with the experimental data[18, 75–76]

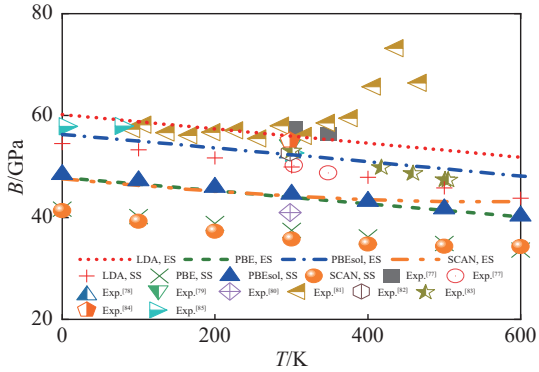
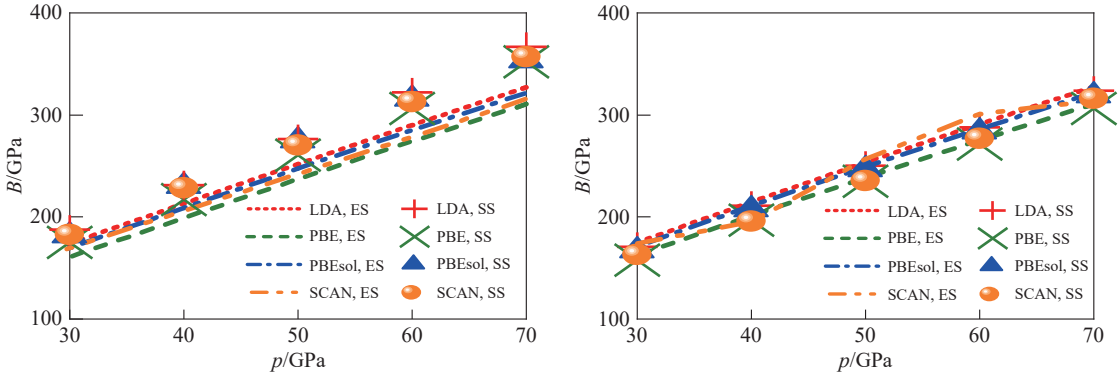


图 10　采用 4 种泛函计算的 0 GPa 下 β-Sn 的体弹模量与实验数据[77–85] 的对比

Fig. 10　Comparision of calculated bulk modulus of β-Sn at 0 GPa using four exchange-correlation functionals with the experimental data[77–85]



(a) γ-Sn　　(b) δ-Sn

图 11　采用 4 种泛函计算的 1 000 K 下 γ-Sn 和 δ-Sn 的弹性模量

Fig. 11　Calculated bulk modulus of γ-Sn and δ-Sn at 1 000 K using four exchange-correlation functionals

计算得到 0 GPa 下 β-Sn 的剪切模量如图 12 所示。可以看出，随着温度上升，β-Sn 的剪切模量下降，不同泛函计算得到的剪切模量之间的差距小于 5 GPa，与 Rehn 等[66] 根据 Kammer 等[86] 测量的弹性常数计算得到的剪切模量相比，虽然斜率相比实验略低，但在数值上比较接近，误差较小，在密度泛函理论计算的误差范围以内。

杨氏模量 Y 直接反映材料抵抗弹性形变的能力，泊松比 ν 反映材料在受力时的力学行为和特性，它们在物态方程研究中非常重要。在得到体弹模量和剪切模量后，利用式 (19) 和式 (20) 可计算得到杨氏模量和泊松比。如图 13(a) 和图 13(b) 所示，在 0 GPa 下，α-Sn 的杨氏模量和泊松比在 0～330 K 的范围内随温度上升而降低。其中，能量-应变法与应力-应变法计算的杨氏模量之间的差距在 5 GPa 左右，而泛函不同导致的差异在 10 GPa 以内。

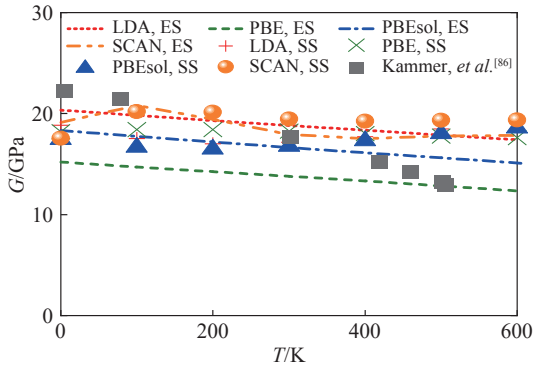
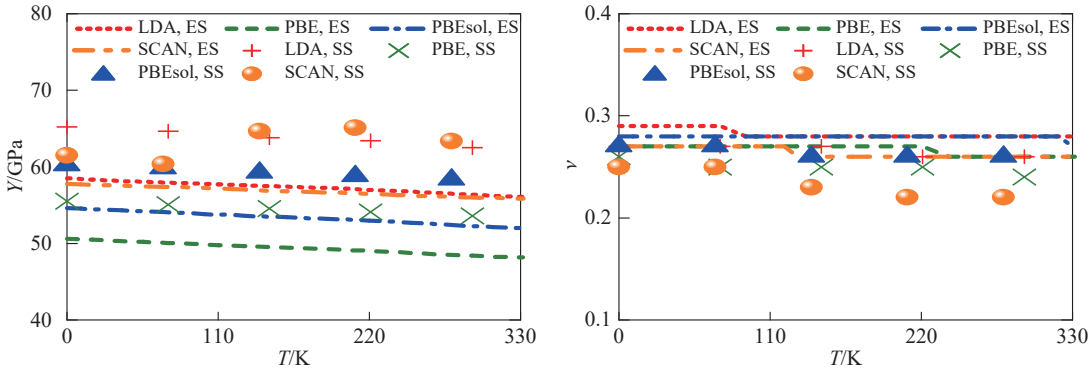


图 12　采用 4 种泛函计算的 0 GPa 下 β-Sn 的剪切模量（对比参考数据为 Rehn 等[66] 根据 Kammer 等[86] 得到的弹性常数计算得到）

Fig. 12　Calculated shear modulus of β-Sn at 0 GPa using four exchange-correlation functionals (The data used for comparison were from Rehn, *et al.*[66], calculated based on the elastic constants obtained from Kammer, *et al.*[86])



(a) Young's modulus　　(b) Possion's ratio

图 13　采用 4 种泛函计算得到的 0 GPa 下 α-Sn 的杨氏模量和泊松比

Fig. 13　Calculated Young's modulus and Possion's ratio of α-Sn using four exchange-correlation functionals

2.3.3　声　速

声速是材料的一个基本属性，在利用能量-应变法得到的弹性常数的基础上，利用式 (24) 计算 β-Sn 的纵波声速 C_L。如图 14 所示，Xu 等[14] 测得 0 GPa 下 β-Sn 的声速随温度升高以较小的幅度下降，计算结果均低于实验结果，其中，采用 LDA 和 SCAN 泛函计算得到的结果最接近实验结果，仅低估 10%。

进一步给出声速沿主 Hugoniot 线的变化。如图 15 所示，根据 Hu 等[13] 的冲击压缩实验，当压力低于 7 GPa 时，Sn 还处于 β 相，此时采用 LDA 和 PBE 泛函计算得到的结果与实验结果吻合较好；采用 PBEsol 泛函计算得到的声速较低；采用 SCAN 泛函计算得到的 β 相的声速由于剪切模量结果为负值，缺乏参考价值。在 7～34 GPa 范围内，Sn 为 γ 相，此时采用 4 种泛函计算得到的结果都与实验结果高度一致。不过值得注意的是，在超过 30 GPa 后，计算结果明显偏大，其原因可能是实验中同时存在 γ 相和 BCC 相。

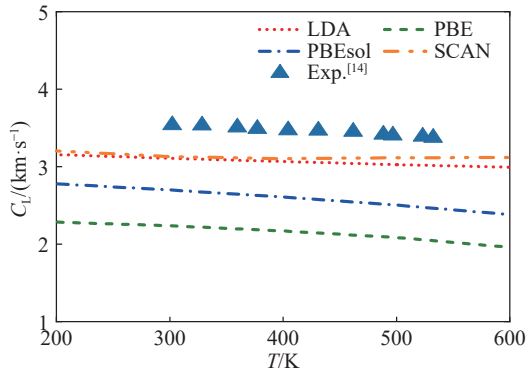


图 14　采用 4 种泛函结合能量-应变法计算的 0 GPa 下 β-Sn 的声速(对比实验数据来自文献 [14])

Fig. 14　Calculated sound velocity of β-Sn at 0 GPa using four exchange-correlation functionals combined with energy-strain method (The experimental data used for comparison were from the literature [14])

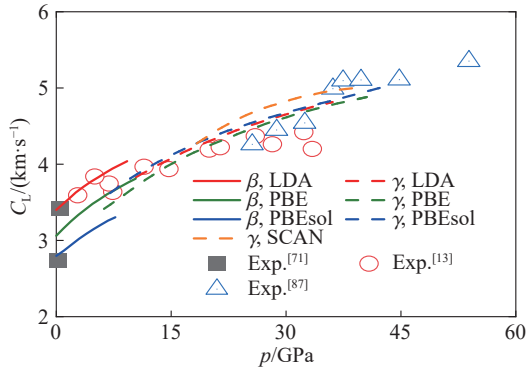


图 15　采用 4 种泛函结合能量-应变法计算的沿主 Hugoniot 线的 β-Sn 和 γ-Sn 的声速(对比实验数据来自文献 [13, 71, 87])

Fig. 15　Calculated sound velocity of β-Sn and γ-Sn along primary Hugoniot curves using four exchange-correlation functionals combined with energy-strain method (The experimental data used for comparison were from the literature [13, 71, 87])

3　结　论

基于密度泛函理论的第一性原理计算，结合平均场势方法，对 Sn 的 4 个固相 α-Sn、β-Sn、γ-Sn 和 δ-Sn 进行了有限温物态方程和相变研究，并比较了不同泛函的计算效果。在零温下的计算结果中，第一性原理计算得到的平衡态基础物性与实验结果基本一致。综合来看，在计算晶格参数和结合能方面，PBEsol 泛函表现良好，且在计算体弹模量上存在优势。在相变压力预测方面，LDA 泛函表现更佳，PBEsol 和 SCAN 泛函都不能很好地给出 γ-δ 相变压强。在有限温物态方程的研究中，

不仅得到了与静高压实验结果基本一致的不同泛函的室温压缩 p-V 线，还进一步给出了不同泛函下的 β-γ 相界，其走势与实验一致。通过 Lindemann 熔化定律计算得到的 β 相熔化线与实验结果及分子动力学模拟结果较为一致。通过不同泛函计算的 Hugoniot 线、体弹模量和声速与实验结果间的误差在可接受的范围内，其中 LDA 和 PBEsol 泛函都表现较好。综合考量下，LDA 与 PBEsol 泛函在研究金属锡的零温和有限温物态方程中表现比较均衡，推荐在后续的理论计算中使用。通过本工作的系统模拟也可看出，平均场势方法可以对金属锡的物态方程和热力学物性进行比较合理的预测，但在有限温相界或熔化线等对精度要求高的性质计算上表现较为粗糙，可能需要引入德拜模型等量子修正来弥补对温度效应的低估，相关工作有待进一步发展完善。

感谢国家超级计算天津中心的“天河一号”对本研究相关计算资源的帮助和支持，感谢高兴誉、邹继德、杨真、刘倍雷、赵博浩对本研究工作的帮助。

参考文献：

[1] 余克章. 锡 (Sn)——金属在现代军事上的应用 (十四) [J]. 金属世界, 1996(3): 18–19.
YU K Z. The use of metals in modern military applications (14): tin (Sn) [J]. Metal World, 1996(3): 18–19.

[2] BUTTLER W T, WILLIAMS R J R, NAJJAR F M. Foreword to the special issue on ejecta [J]. Journal of Dynamic Behavior of Materials, 2017, 3(2): 151–155.

[3] DEFFRENNES G, FAURE P, BOTTIN F, et al. Tin (Sn) at high pressure: review, X-ray diffraction, DFT calculations, and Gibbs energy modeling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 919: 165675.

[4] CHEN T, YUAN F B, LIU J C, et al. Modeling the high-pressure solid and liquid phases of tin from deep potentials with *ab initio* accuracy [J]. Physical Review Materials, 2023, 7(5): 053603.

[5] CORNELIUS B, TREIVISH S, ROSENTHAL Y, et al. The phenomenon of tin pest: a review [J]. Microelectronics Reliability, 2017, 79: 175–192.

[6] SALAMAT A, BRIGGS R, BOUVIER P, et al. High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa: angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction study [J]. Physical Review B, 2013, 88(10): 104104.

[7] LIU M, LIU L G. Compressions and phase transitions of tin to half a megabar [J]. High Temperatures High Pressures, 1986, 18(1): 79–85.

[8] OLIJNYK H, HOLZAPFEL W B. Phase transitions in Si, Ge and Sn under pressure [J]. Journal de Physique Colloques, 1984, 45(C8): 153–156.

[9] DESGRENIERS S, VOHRA Y K, RUOFF A L. Tin at high pressure: an energy-dispersive X-ray-diffraction study to 120 GPa [J]. Physical Review B, 1989, 39(14): 10359–10361.

[10] SMIRNOV N A. *Ab initio* calculations of the phase diagrams of tin and lead under pressures up to a few TPa [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2021, 33(3): 035402.

[11] MABIRE C, HÉREIL P L. Shock induced polymorphic transition and melting of tin [J]. AIP Conference Proceedings, 2000, 505(1): 93–96.

[12] CHAUVIN C, ZUCCHINI F, DE BARROS D P. Study on phase transformation in tin under dynamic compression [C]//2019 15th Hypervelocity Impact Symposium. Destin: American Society of Mechanical Engineers, 2019: V001T09A006.

[13] HU J B, ZHOU X M, DAI C D, et al. Shock-induced bct-bcc transition and melting of tin identified by sound velocity measurements [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(8): 083520.

[14] XU L, BI Y, LI X H, et al. Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5 GPa and 800 K [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(16): 164903.

[15] HAFNER J. *Ab initio* calculation of the pressure-induced A4→A5→2 (distorted)→A3 phase transitions in tin [J]. Physical Review B, 1974, 10(10): 4151–4160.

[16] IHM J, COHEN M L. Equilibrium properties and the phase transition of grey and white tin [J]. Physical Review B, 1981, 23(4): 1576–1579.

[17] REDDY P J, SUBRAHMANYAM S V. Dependence on temperature of elastic moduli of tin [J]. Nature, 1960, 185(4705): 29.

[18] PRICE D L, ROWE J M, NICKLOW R M. Lattice dynamics of grey tin and indium antimonide [J]. Physical Review B, 1971, 3(4): 1268–1279.

[19] CUI S X, CAI L C, FENG W X, et al. First-principles study of phase transition of tin and lead under high pressure [J]. Physica Status Solidi (b), 2008, 245(1): 53–57.

[20] CHEN C C, APPLETON R J, NYKIEL K, et al. How accurate is density functional theory at high pressures? [J]. Computational Materials Science, 2025, 247: 113458.

[21] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(13): 136406.

[22] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133–A1138.

[23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)] [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(7): 1396.

[24] CORKILL J L, GARCA A, COHEN M L. Theoretical study of high-pressure phases of tin [J]. Physical Review B, 1991, 43(11): 9251–9254.

[25] AGUADO A. First-principles study of elastic properties and pressure-induced phase transitions of Sn: LDA versus GGA results [J]. Physical Review B, 2003, 67(21): 212104.

[26] YU C, LIU J Y, LU H, et al. *Ab initio* calculation of the properties and pressure induced transition of Sn [J]. Solid State Communications, 2006, 140(11/12): 538–543.

[27] SHAHI C, SUN J W, PERDEW J P. Accurate critical pressures for structural phase transitions of group Ⅳ, Ⅲ-Ⅴ, and Ⅱ-Ⅵ compounds from the SCAN density functional [J]. Physical Review B, 2018, 97(9): 094111.

[28] ZHANG L, LI Y H, YU Y Y, et al. General construction of mean-field potential and its application to the multiphase equations of state of tin [J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(22): 4163–4169.

[29] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758–1775.

[30] DONG W, KRESSE G, FURTHMÜLLER J, et al. Chemisorption of H on Pd(111): an *ab initio* approach with ultrasoft pseudopotentials [J]. Physical Review B, 1996, 54(3): 2157–2166.

[31] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15–50.

[32] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.

[33] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.

[34] SUN J W, RUZSINSZKY A, PERDEW J P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional [J]. Physical Review Letters, 2015, 115(3): 036402.

[35] METHFESSEL M, PAXTON A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals [J]. Physical Review B, 1989, 40(6): 3616–3621.

[36] WANG Y. Classical mean-field approach for thermodynamics: *ab initio* thermophysical properties of cerium [J]. Physical Review B, 2000, 61(18): R11863–R11866.

[37] WANG Y, LI L. Mean-field potential approach to thermodynamic properties of metal: Al as a prototype [J]. Physical Review B, 2000, 62(1): 196–202.

[38] WANG Y, AHUJA R, JOHANSSON B. Mean-field potential approach to the quasiharmonic theory of solids [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2004, 96(5): 501–506.

[39] WANG Y, AHUJA R, JOHANSSON B. Melting of iron and other metals at Earth's core conditions: a simplified computational approach [J]. Physical Review B, 2001, 65(1): 014104.

[40] SLATER J C. Introduction to chemical physics [M]. New York: McGraw-Hill, 1939.

[41] DUGDALE J S, MACDONALD D K C. The thermal expansion of solids [J]. Physical Review, 1953, 89(4): 832–834.

[42] VASHCHENKO V Y, ZUBAREV V N. Concerning the Grüneisen constant [J]. Soviet Physics-Solid State, 1963, 5: 653–655.

[43] SONG H F, LIU H F. Modified mean-field potential approach to thermodynamic properties of a low-symmetry crystal: beryllium as a prototype [J]. Physical Review B, 2007, 75(24): 245126.

[44] SONG H F, TIAN M F, LIU H F, et al. Theoretical study on equation of state of porous Mo and Sn [J]. Chinese Physics Letters, 2014, 31(1): 016402.

[45] WANG W Y, ZHANG S Y, LI G N, et al. Artificial intelligence enabled smart design and manufacturing of advanced materials: the endless Frontier in AI^+ era [J]. Materials Genome Engineering Advances, 2024, 2(3): e56.

[46] YU W, CHONG X Y, LIANG Y X, et al. Discovering novel γ-γ' Pt-Al superalloys via lattice stability in Pt_3Al induced by local atomic environment distortion [J]. Acta Materialia, 2024, 281: 120413.

[47] HAFNER J. Materials simulations using VASP —a quantum perspective to materials science [J]. Computer Physics Communications, 2007, 177(1/2): 6–13.

[48] ZHANG Q L, ZHANG P, SONG H F, et al. Mean-field potential calculations of high-pressure equation of state for BeO [J]. Chinese Physics B, 2008, 17(4): 1341–1348.

[49] 陈惠发, SALIPU A F. 弹性与塑性力学 [M]. 余天庆, 王勋文, 刘再华, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
CHEN W F, SALIPU A F. Elasticity and plasticity [M]. Translated by YU T Q, WANG X W, LIU Z H. Beijing: China Architecture Publishing & Building Press, 2004.

[50] 简单. 铀和二氧化铀状态方程与弹性模量计算 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2020.
JIAN D. Calculation of equations of state and elastic modulus of uranium and uranium dioxide [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020.

[51] SWENSON C A. Equation of state of cubic solids; some generalizations [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1968, 29(8): 1337–1348.

[52] WANG Y, WANG J J, ZHANG H, et al. A first-principles approach to finite temperature elastic constants [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, 22(22): 225404.

[53] VOIGT W J T L. A determination of the elastic constants for beta-quartz lehrbuch de kristallphysik [J]. Terubner Leipzig, 1928, 40: 2856–2860.

[54] REUSS A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals [J]. Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9: 49–58.

[55] 谭华. 实验冲击波物理导引 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
TAN H. Introduction to experimental shock-wave physics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.

[56] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1999.
JING F Q. Introduction to experimental equation of state [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999.

[57] CHEN S, SUN Y, DUAN Y H, et al. Phase stability, structural and elastic properties of C15-type Laves transition-metal compounds MCo_2 from first-principles calculations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 630: 202–208.

[58] FENG J, XIAO B, WAN C L, et al. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore [J]. Acta Materialia, 2011, 59(4): 1742–1760.

[59] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809–824.

[60] BARRETT C S, MASSALSKI T B. Structure of metals: crystallographic methods, principles and data [M]. 3rd ed. Oxford: Pergamon, 1980.

[61] KITTEL C. Introduction to solid state physics [M]. New York: Wiley, 1976.

[62] BRANDES E A, BROOK G B. Smithells metals reference book [M]. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.

[63] CHEONG B H, CHANG K J. First-principles study of the structural properties of Sn under pressure [J]. Physical Review B, 1991, 44(9): 4103–4108.

[64] TONKOV E Y, PONYATOVSKY E G. Phase transformations of elements under high pressure [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.

[65] BARNETT J D, BEAN V E, HALL H T. X-ray diffraction studies on tin to 100 kilobars [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37(2): 875–877.

[66] REHN D A, GREEFF C W, BURAKOVSKY L, et al. Multiphase tin equation of state using density functional theory [J]. Physical Review B, 2021, 103(18): 184102.

[67] SALAMAT A, GARBARINO G, DEWAELE A, et al. Dense close-packed phase of tin above 157 GPa observed experimentally via angle-dispersive X-ray diffraction [J]. Physical Review B, 2011, 84(14): 140104.

[68] RAMBERT N, SITAUD B, FAURE P. Equation d'état multiphase et courbe de fusion de l'étain sous pression: une nouvelle approche expérimentale: rapport CEA A-22F00-00-10 [R]. Gif-sur-Yvette: CEA, 2003.

[69] FRÉVILLE R, DEWAELE A, GUIGNOT N, et al. High-pressure-high-temperature phase diagram of tin [J]. Physical Review B, 2024, 109(10): 104116.

[70] KIEFER B, DUFFY T S, UCHIDA T, et al. Melting of tin at high pressures [EB/OL]. [2025-04-05]. https://www.researchgate.net/publication/267709650_Melting_of_Tin_at_High_Pressures.

[71] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley : University of California Press, 1980.

[72] BORN M. On the stability of crystal lattices. Ⅰ [J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1940, 36(2): 160–172.

[73] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [M]. New York: Oxford University Press, 1996.

[74] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems [J]. Physical Review B, 2014, 90(22): 224104.

[75] PRICE D L, ROWE J M. The crystal dynamics of grey (α) tin at 90 °K [J]. Solid State Communications, 1969, 7(19): 1433–1438.

[76] BUCHENAUER C J, CARDONA M, POLLAK F H. Raman scattering in gray tin [J]. Physical Review B, 1971, 3(4): 1243–1244.

[77] BRIDGMAN P W. The compressibility of thirty metals as a function of pressure and temperature [J]. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1923, 58(5): 165–242.

[78] BRIDGMAN P W. The viscosity of liquids under pressure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1925, 11(10): 603–606.

[79] PRASAD S C, WOOSTER W A. The study of the elastic constants of white tin by diffuse X-ray reflexion [J]. Acta Crystallographica, 1955, 8(11): 682–686.

[80] MASON W P, BÖMMEL H E. Ultrasonic attenuation at low temperatures for metals in the normal and superconducting states [J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1956, 28(5): 930–943.

[81] HOUSE D G, VERNON E V. Determination of the elastic moduli of tin single crystals, and their variation with temperature [J]. British Journal of Applied Physics, 1960, 11(6): 254–259.

[82] CARDINAL L C. NRL problem No: F03-01 [R]. Washington D C, USA: Naval Research Laboratory, 1963: 31.

[83] KRAMER W, NÖLTING J. Anomale spezifische wärmen und fehlordnung der metalle indium, zinn, blei, zink, antimon und aluminium [J]. Acta Metallurgica, 1972, 20(12): 1353–1359.

[84] DU X P, ZHAO J C. Facile measurement of single-crystal elastic constants from polycrystalline samples [J]. NPJ Computational Materials, 2017, 3(1): 17.

[85] RAYNE J A, CHANDRASEKHAR B S. Elastic constants of beta tin from 4.2 K to 300 K [J]. Physical Review, 1960, 120(5): 1658–1663.

[86] KAMMER E W, CARDINAL L C, VOLD C L, et al. The elastic constants for single-crystal bismuth and tin from room temperature to the melting point [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1972, 33(10): 1891–1898.

[87] FURNISH M D, THADHANI N N, HORIE Y. Shock compression of condensed matter 2001 [C]//Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter. Melville: American Institute of Physics, 2002.

First-Principles Study on the Multiphase Equation of State of Tin

CHEN Kaile[1], WANG Yuechao[1], XU Yuanji[2], LIU Yu[1], XIAN Jiawei[1],
WANG Lifang[1], JIAN Dan[3], LIU Haifeng[1], SONG Haifeng[1]

（1. *National Key Laboratory of Computational Physics*, *Institute of Applied Physics and Computational Mathematics*, *Beijing* 100088, *China*;
2. *Institute for Applied Physics*, *University of Science and Technology Beijing*, *Beijing* 100083, *China*;
3. *Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory*, *Institute of Materials*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621908, *Sichuan*, *China*）

Abstract: Metallic tin is a focal point in high-pressure physics research and a critical material of strategic importance in defense-related technologies. Due to the rich physical phases of tin, it is crucial to study the multiphase equation of state and phase boundaries of tin, whether in basic research or industrial applications. This work systematically investigates the high-temperature and high-pressure multiphase equation of state (EOS), phase boundaries, elastic modulus, sound velocities, and Hugoniot curves of tin using density functional theory (DFT) combined with the mean-field potential (MFP) method. The results not only provide the multiphase EOS of tin under extreme conditions but also demonstrate good agreement with experimental data for the β-γ phase boundary and ambient-pressure sound velocities of β-Sn. Furthermore, this study evaluates the effects of different density functionals (LDA, PBEsol, and SCAN) on the high-pressure EOS. The LDA and PBEsol functionals show superior consistency with experimental Hugoniot curves and ambient-pressure elastic moduli, while the SCAN functional exhibits larger deviations in phase boundary predictions but achieves closer agreement with experimental ambient-pressure sound velocities for β-Sn.

Keywords: multiphase equation of state; elastic modulus; first-principles calculations; mean-field potential