高 压 物 理 学 报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2019 年主题专刊

·高压物性的计算与模拟·

目　　次

含时密度泛函理论及应用的最新发展 …… 覃　睿

复杂材料高压性质的计算与模拟:基于第一性原理方法的部分进展 ……
…… 耿华运,孙　毅,向士凯

超低密度笼形冰相及其负压相图 …… 黄盈盈,苏　艳,赵纪军

结合能的新势函数对高压稠密惰性元素压缩特性的影响 …… 郑兴荣

氦在方解石和文石中的扩散:基于第一性原理的研究 ……
…… 李书晨,刘　红,杨耀春,丁建华,刘　雷,李　营,易　丽,田　华

Fe-3.24%Si 的状态方程和声速的第一性原理计算:地球内核 Si 元素的约束 ……
…… 李佩芸,黄海军,李艳丽

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究 ……
…… 杨龙星,刘　雷,刘　红,易　丽,顾小雨

金属性硅同素异形体的第一性原理研究 ……
…… 孙　磊,罗　坤,刘　兵,韩俏怡,王小雨,梁子太,赵智胜

高压下 Ir_2P 晶体结构预测与物理性质 …… 李　鑫,马雪姣,高文泉,刘艳辉

基于第一性原理计算 IrSb 压力相变 ……
…… 刘思远,缪　宇,马雪姣,李　鑫,高文泉,程宇衡,刘艳辉

稀土硼化物 LaB_6 晶体材料的弹性性质和力学性能 ……
…… 张飞鹏,施加利,张静文,包黎红,秦国强,张光磊,杨新宇,张久兴

高压下 ReN_2 的弹性性质 …… 雷慧茹,张立宏

《高压物理学报》2019 年主题专刊名录 ……《高压物理学报》编辑部

官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

《高压物理学报》2019 年主题专刊名录

- 高压物性实验研究
- 高压物性的计算与模拟
- 高压合成新材料
- 高压地球科学
- 高压实验技术
- 高压下材料动态响应的计算与模拟
- 高压下材料动态响应实验研究
- 脆性材料的动态响应
- 界面不稳定性
- 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- 高压科学应用——水下爆炸
- 高压科学应用——侵彻与防护
- 高压科学应用——气相爆炸

★ 获取地址：http://www.gywlxb.cn/topics

DOI: 10.11858/gywlxb.20190747

含时密度泛函理论及应用的最新发展

覃 睿

（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重点实验室，四川 绵阳 621999）

摘要：密度泛函理论在材料计算研究领域得到了广泛的应用，然而它无法处理含时问题和材料的激发态性质。Runge-Gross 定理奠定了含时密度泛函理论的基础，为研究这两类问题提供了有效的手段。经过三十多年的发展，含时密度泛函已被应用到量子化学、材料计算等多个领域，人们也更加了解其优势和不足。目前，含时密度泛函理论和方法仍在迅速发展。本文简要回顾含时密度泛函方法的发展历史，介绍近年来含时密度泛函在理论和应用方面的一些重要进展，总结当前在含时密度泛函领域存在的重要难题以及面临的挑战，展望其发展方向和趋势。

关键词：含时密度泛函；第一性原理计算；密度泛函；交换关联泛函

中图分类号：O521.2 **文献标识码：**A

随着科学理论、算法及计算能力的发展，计算已经与实验和理论并列，成为重要的研究手段。量子力学建立之后，原则上求解基于量子理论的薛定谔方程即可获得材料几乎所有性质。然而由于直接求解需要巨大计算量，许多感兴趣的体系和性质无法计算。20 世纪 60 年代密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）的提出及应用改变了这一情况。然而，DFT 大多用于研究材料的基态性质，对于材料激发态性质以及在外场下的响应，含时密度泛函理论（Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT）是研究这类问题的计算效率较高的理论方法。本文简要回顾了 TDDFT 的历史和一些基本问题，着重介绍近年来 TDDFT 在理论和应用方面的重要进展以及目前仍然存在的问题，最后展望 TDDFT 未来的发展趋势。本文试图对 TDDFT 的基本问题提供快速的指南，希望能帮助感兴趣的研究人员更快地了解该领域的重要进展，以期达到与相关研究相互促进的目的。

1 TDDFT 发展简史

原则上量子力学可以给出材料的几乎所有性质，然而对于包含大量原子的多体体系，如块材或大分子，直接求解薛定谔方程的计算量非常巨大，许多情况几乎不可能完成。也无怪乎狄拉克在量子力学发展初期说出“唯一的困难在于应用这些定律会导致非常复杂以至于无法求解的方程组”[1]。基于波函数的方法，如早期的 Hartree-Fock 方法，以及后来发展的 Møller-Plesset（MP）微扰法、组态相互作用（CI）等 post-Hartree-Fock 方法，都存在计算量巨大的缺点。这一情况随着 1964 年、1965 年 DFT 的基础——Hohenberg-Kohn 定理[2] 及其便于实用的 Kohn-Sham 方程[3] 的提出和应用发生了巨大的改变，DFT 相比其先驱者 Thomas-Fermi 模型和 X_α 方法，有着严格的理论基础，精度大为提高，因此在物理、化学及材料领域得到了非常广泛的应用。目前，DFT 仍在迅速发展，更好的交换关联泛函不断提出，推动其计算准确性不断提高。DFT 是基于基态电荷密度，大多用来计算基态的相关性质，然而人们关心的很大一部分问题涉及材料的激发态性质或者材料在外加时变场下的性质变化，需要高效的方法处理体系的激发态相关问题。对于一般体系而言，直接求解含时薛定谔方程同样是不可能完成的任务，TDDFT 的出现和发展，使大体系含时性质的高精度计算成为可能，有力地推动了计算手段在该领域的应用。

* **收稿日期：**2019-03-25；**修回日期：**2019-04-22

作者简介：覃 睿（1982—），男，博士，副研究员，主要从事计算材料研究. E-mail: qinrui@caep.cn

1.1　Runge-Gross 定理

TDDFT 理论的完整建立相比 DFT 晚不少。不过与 DFT 相似，TDDFT 的起源可追溯到 Bloch 于 1933 年提出的含时 Thomas-Fermi 模型[4]。随后 Peuckert[5]、Zangwill 和 Soven[6] 对得到含时 Kohn-Sham 方程进行了有益的尝试，把稀有气体原子在时变外场下密度的线性响应等效地用无相互作用电子在等效时变场的响应来处理，并提出了含时交换关联的处理方案。在 TDDFT 基础方面，Ghosh 和 Deb[7−10] 以及 Bartolotti[11−14] 探索了含时密度情形对应的 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方法，但是其推导过程都对时变场有较强的限制，例如前者要求时变场在时域上是周期的，后者要求是绝热过程。含时密度情形的 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方法的一般性证明直到 1984 年才被 Runge 和 Gross[15] 实现。

对于含时情形，人们希望有与 Hohenberg-Kohn 定理对应的含时密度与外势场的一一对应关系。然而，与基态的 DFT 相比，含时情况有两个重要的不同。首先，含时情形不像基态一样能量最小，因此没有像基态一样可以利用的 Rayleigh-Ritz 变分法则。与基态情形不同，Runge 和 Gross 的推导基于最基本的含时薛定谔方程

$$\begin{cases} \mathrm{i}\dfrac{\partial}{\partial t}\psi(r_1,\cdots,r_N,t)=\hat{H}\psi(r_1,\cdots,r_N,t) \\ \psi(r_1,\cdots,r_N,t_0)=\psi_0 \end{cases} \tag{1}$$

式中：$\psi(r_1,\cdots,r_N,t)$为 N 电子体系在 t 时刻的多体波函数，ψ_0为体系在初始时刻 t_0 的多体波函数，r_i 代表电子 i 的自由度，t 代表时间，$\hat{H}$为体系哈密顿量。另外，含时薛定谔方程是一个初值问题，所有证明都需要考虑一个给定的初始态ψ_0。

Runge 和 Gross[15] 证明了对于两个有着相同电子数目 N 的多体系统而言，如果其初始态相同，相应的两个外部标量势场在初始时刻 t_0 附近都是可 Taylor 展开的，那么不同的时变外势场 v 和 v'（此处势场不同的含义为 $v(\boldsymbol{r},t)-v'(\boldsymbol{r},t)\neq c(t)$）一定给出不同的含时电荷密度。也就是说，初始状态相同时，若含时电荷密度相同，则时变外势场必然相同。由此确定了含时电荷密度与时变外场的对应关系。他们的证明分两步进行：第一步，确定时变外势场 $v(\boldsymbol{r},t)$ 与含时电流密度 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 的对应关系；第二步，确定含时电流密度 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 与含时电荷密度 $n(\boldsymbol{r},t)$ 的对应关系。从中亦可看出 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 的重要地位。

一旦确定了含时情形的一一对应关系，则与基态的 DFT 一样，可以将时变外势场写作含时电荷密度的函数，即

$$v(\boldsymbol{r},t)=v[n,\psi_0](\boldsymbol{r},t) \tag{2}$$

式中：v 为外势场，n 为电荷密度，ψ_0为体系初始波函数。需要注意的是，势场亦依赖于初始状态。当然，当初始状态为基态时，由 Hohenberg-Kohn 定理，基态由基态电荷密度决定，此时外势场完全由含时电荷密度决定。更进一步，与基态情形一样，体系哈密顿量以及所有的含时可观测量都可写成含时电荷密度的泛函。

1.2　含时 Kohn-Sham 方程

有 Runge-Gross 定理作为理论支撑，在实际应用中很自然地希望有类似基态情形的含时 Kohn-Sham 方程，即借助一个无相互作用参考体系随时间演化问题的求解得到实际相互作用体系随时间演化特性。含时 Kohn-Sham 方程的存在和合理性并不能直接由 Runge-Gross 定理得出，同时与基态类似，也面临着 v-representability 问题。所谓 v-representability 问题，即给定一个具有良好定义（Well-Defined）的电荷密度函数（如满足非负，积分等于体系电子数目），是否一定存在一个外势场使得可以得到该电荷密度函数。对于基态情形，如果电荷密度函数在基态电荷密度附近不满足 v-representability，那么对电荷密度函数的泛函微分是无法定义的，不能应用变分法则对体系进行求解。而对于含时和基态情形，如果对于参考的无相互作用体系不满足 v-representability，则 Kohn-Sham 方法从根本上就无法成立。这一问题的解决并不显而易见，长久以来在 DFT 和 TDDFT 领域都有着持续的研究。对 DFT 而言，再次借助于基态能量最小，人们幸运地通过“Constrained Search”方式处理 v-representability 问题，

使得对任意具有良好定义的电荷密度函数对应的泛函都有合理的定义[16–17]; 对于 TDDFT 而言, 情况就复杂得多, 不少研究组对此进行研究, 其中 van Leeuwen 等[18] 做出了重要贡献。

van Leeuwen 定理指出: 对于两个有着不同相互作用 $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 和 $w'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 的多体体系, 如果相关的电荷密度关于时间 t 可 Taylor 展开, 体系 1 在外势场 $v(\boldsymbol{r}, t)$ 作用下的含时电荷密度为 $n(\boldsymbol{r}, t)$, 则在体系 2 中一定可以唯一地构造出外势场 $v'(\boldsymbol{r}, t)$, 使其含时电荷密度与体系 1 完全相同。van Leeuwen 定理有两个重要的特例: (1) 当 $w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = w'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 时, 两个体系相同, 根据外势场构造的唯一性, 从另一种途径证明了 Runge-Gross 定理; (2) 当 $w'(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\equiv 0$ 时, 体系 2 为非相互作用体系, van Leeuwen 定理确定了非相互作用体系的 v-representability, 为含时 Kohn-Sham 方程提供了坚实的理论基础。需要说明, van Leeuwen 定理依然存在不少限制, 例如一些体系的电荷密度无法对时间 t 进行 Taylor 展开, 此时 van Leeuwen 定理不成立, 但是 Runge-Gross 定理是成立的, 不过 Runge-Gross 定理依然要求外势场可 Taylor 展开。因此拓展 Runge-Gross 定理或通过别的途径确定 TDDFT 的理论基础依然需要长期的努力。近年来人们对此取得了一些新进展, 如不动点证明[19–20]。

以 van Leeuwen 定理等作为理论基础, 可以得到类似于基态情形的含时 Kohn-Sham 方程, 其形式看上去也和基态时类似

$$\begin{cases} \mathrm{i}\dfrac{\partial}{\partial t}\varphi_j(\boldsymbol{r},t) = \left[-\dfrac{\nabla^2}{2} + v_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)\right]\varphi_j(\boldsymbol{r},t) \\ v_{\mathrm{s}}[n,\psi_0,\Phi_0](\boldsymbol{r},t) = v(\boldsymbol{r},t) + v_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r},t) + v_{\mathrm{xc}}[n,\psi_0,\Phi_0](\boldsymbol{r},t) \\ n(\boldsymbol{r},t) = \displaystyle\sum_{j=1}^{N}\left|\varphi_j(\boldsymbol{r},t)\right|^2 \end{cases} \tag{3}$$

式中: $\varphi_j(\boldsymbol{r},t)$为对应的无相互作用参考系统的含时 Kohn-Sham 轨道, v_{s} 为 Kohn-Sham 势, v 为外势场, $v_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r}, t)$ 是由瞬时电荷密度 $n(\boldsymbol{r}, t)$ 决定的经典库仑势, v_{xc} 为含时的交换关联势, ψ_0为真实相互作用体系的初始多体波函数, Φ_0为 Kohn-Sham 参考体系的初始波函数。含时 Kohn-Sham 方程给出了与真实系统相同的含时电荷密度。严格来说, t 时刻的 v_{xc} 是当前及历史电荷密度 $(n(\boldsymbol{r}, t'), t'\leqslant t)$ 的泛函, 并且它依赖于真实相互作用体系的初始多体波函数ψ_0和 Kohn-Sham 参考体系的初始波函数Φ_0, 这些与基态情形有很大不同。同时它无需像基态情况一样表示为交换关联能的泛函微分。然而, 它也面临着与基态一样的问题: 无法确定泛函的精确形式, 实际应用时仍然依赖于对含时交换关联势的近似。

1.3　线性响应含时密度泛函

在实际含时问题中, 有一类常见而重要的情形: 系统所受外场作用较小, 由此对初始态的偏离也较小, 大多数谱学应用(通过考察体系对小外场响应得到体系的相关谱性质)就属于此类情况。由于该类问题的重要性, 长期以来人们对 TDDFT 在该领域的应用不断深入。

在外场较弱的情况下, 没有必要对含时薛定谔方程进行完全求解以得到所需性质, 往往通过微扰理论达到目的。其中重要的一类是线性响应理论, 即忽略波函数的变化, 仅在微扰理论的一阶程度上考虑感兴趣的可观测量, 这对解决很多问题都够用, 特别对于电荷密度响应, TDDFT 具有很重要的应用。以下先简要介绍一般性体系的电荷密度对外场的线性响应, 再引出 TDDFT 的相关理论及应用。

考虑初始时刻为基态的体系, 在外场作用下体系的电荷密度随时间变化, 含时电荷密度可以按照微扰阶次展开为

$$n(\boldsymbol{r},t) = n_0(\boldsymbol{r},t) + n_1(\boldsymbol{r},t) + n_2(\boldsymbol{r},t) + \cdots \tag{4}$$

式中: n_0 为基态电荷密度; n_1 为电荷密度变化的一阶项, 即线性响应项; n_2 为电荷密度变化的二阶项。当外场较弱时, 线性响应项比高阶响应项大得多, 是密度变化的主要贡献, 可主要考虑该项; 当外场较强时, 高阶项的贡献很大, 微扰理论不再成立。

电荷密度的线性响应 n_1 可通过下式求出

$$n_1(\boldsymbol{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\chi(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')v_1(\boldsymbol{r}',t') \tag{5}$$

式中：v_1 为外势场；$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t-t')$ 为所谓的密度-密度响应函数，定义为[21−23]

$$\chi(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t') = -\mathrm{i}\theta(t-t')\langle\psi_{\mathrm{gs}}|[\hat{n}(\boldsymbol{r},t-t'),\hat{n}(t')]|\psi_{\mathrm{gs}}\rangle \tag{6}$$

式中：θ为阶跃函数，$\hat{n}$为电荷密度，ψ_{gs}为基态波函数。由 DFT，χ是基态电荷密度的泛函$\chi[n_0]$。一般情况下，相比时域响应，人们更感兴趣的是频域响应，即

$$n_1(\boldsymbol{r},\omega) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)v_1(\boldsymbol{r}',\omega) \tag{7}$$

通过傅里叶变换，得到密度-密度响应函数χ的 Lehmann 表示

$$\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{\langle\psi_{\mathrm{gs}}|\hat{n}(t)|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\hat{n}(t')|\psi_{\mathrm{gs}}\rangle}{\omega-\Omega_n+\mathrm{i}\eta} - \frac{\langle\psi_{\mathrm{gs}}|\hat{n}(t')|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\hat{n}(t)|\psi_{\mathrm{gs}}\rangle}{\omega+\Omega_n+\mathrm{i}\eta}\right\} \tag{8}$$

式中：ψ_n为标号为 n 的本征态波函数；$\Omega_n = E_n - E_0$，为多体体系的第 n 激发能。通过 Lehmann 表示可以清楚地看到响应函数χ在体系的激发能处有极点。如果微扰外场$v_1(\boldsymbol{r},\omega)$的频率与体系的某个激发能相匹配，则体系的响应会非常大，这便是谱峰。

通过线性响应理论，在得到响应函数χ之后即可求出密度响应，进而求出感兴趣的谱。在 TDDFT 中，也有相应方法通过求解无相互作用的 Kohn-Sham 参考体系的相关量得到真实相互作用体系的线性响应。此时密度的线性响应可由 Kohn-Sham 系统的响应函数χ_{s}和有效微扰 $v_{1\mathrm{s}}$ 得到[24]

$$n_1(\boldsymbol{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\chi_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')v_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}',t') \tag{9}$$

有效微扰 $v_{1\mathrm{s}}$ 除了包含实际的外场微扰项之外，还有附加项

$$v_{1\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t) = v_1(\boldsymbol{r},t) + v_{\mathrm{H}}(\boldsymbol{r},t) + \int \mathrm{d}t'\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t')n_1(\boldsymbol{r}',t') \tag{10}$$

式中：f_{xc} 为所谓的交换关联核，定义为含时交换关联势对含时密度在基态密度处的泛函微分

$$f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},t,\boldsymbol{r}',t') = \left.\frac{\delta v_{\mathrm{xc}}[n](\boldsymbol{r},t)}{\delta n(\boldsymbol{r}',t')}\right|_{n_0(r)} \tag{11}$$

同样人们对频域的响应更感兴趣，对应的交换关联核为$f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$。频域的 Kohn-Sham 响应函数$\chi_{\mathrm{s}}$也有类似的 Lehmann 表示

$$\chi_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \sum_{j,k=1}^{\infty}(f_k - f_j)\frac{\varphi_j(\boldsymbol{r})\varphi_k^*(\boldsymbol{r})\varphi_j^*(\boldsymbol{r}')\varphi_k(\boldsymbol{r}')}{\omega-\omega_{jk}+\mathrm{i}\eta} \tag{12}$$

式中：$f_{j(k)}$ 为 Kohn-Sham 基态轨道 $j(k)$ 的占据数；$\omega_{jk} = \varepsilon_j - \varepsilon_k$，为两轨道的能级差。可见，Kohn-Sham 响应函数的极点即为无相互作用的 Kohn-Sham 参考体系的激发能。这看上去与真实的相互作用体系不同。实际上，由有效微扰 $v_{1\mathrm{s}}$ 的表达式可以看出，含时密度泛函 Kohn-Sham 线性响应是一个自洽方程；而在自洽求解之后，错误的极点会被抵消掉，最后恢复真实体系的极点结构。

含时密度泛函线性响应除了可以用来计算各种谱学性质，还可以用于研究体系的激发能。激发能定义为激发态能量与基态能量之差，原则上只需要计算这两个定态能量就可以求出。不过从另一个角度来考虑，把激发看作体系在两个本征态（基态和激发态）之间转变的动态过程，此时激发能对应该过程的特征频率，也就是说每个激发都对应该相互作用多体系统的一个本征模式。

从含时密度泛函出发计算激发能，对应微扰外场$v_1(\boldsymbol{r},\omega)=0$的情形。但有效微扰 $v_{1\mathrm{s}}$ 并不为零，它包含 Hartree 项和交换关联核项，对应 Hartree-xc 核，即$f_{\mathrm{Hxc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^{-1} + f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$，具体表述为

$$n_{1\sigma}(\boldsymbol{r},\Omega) = \sum_{\sigma'\sigma''}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\chi_{\mathrm{s},\sigma\sigma'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\Omega)\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'' f_{\mathrm{Hxc},\sigma'\sigma''}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'',\Omega)n_{1\sigma''}(\boldsymbol{r}'',\Omega) \tag{13}$$

（13）式是一个频率相关的积分算符作用在电荷密度 $n_{1\sigma}(\boldsymbol{r},\omega)$ 上的本征值方程，对所有频率都有一阶电荷响应 $n_1=0$ 的平凡解。同时，对于某些特殊频率Ω，对应的本征值为 1，即使在该外场为零的情况下也存在 $n_1\neq 0$ 的非平凡解。这些频率对应体系的激发能，相应的 $n(\boldsymbol{r},\Omega)$ 即为本征模。

对于激发能和本征模的求解，1995 年 Casida[25] 提出了著名的 Casida 方程

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A} & \boldsymbol{K} \\ \boldsymbol{K} & \boldsymbol{A} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix} = \Omega\begin{pmatrix} -\boldsymbol{I} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{I} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix} \tag{14}$$

其中矩阵 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{K}$ 的矩阵元为

$$\begin{aligned} A_{ia\sigma,i'a'\sigma'}(\Omega) &= \delta_{ii'}\delta_{aa'}\delta_{\sigma\sigma'}\omega_{ai\sigma} + K_{ia\sigma,i'a'\sigma'}(\Omega) \\ K_{ia\sigma,i'a'\sigma'}(\Omega) &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\varphi^*_{i\sigma}(\boldsymbol{r})\varphi_{a\sigma}(\boldsymbol{r})\times f_{\mathrm{Hxc},\sigma\sigma'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\Omega)\varphi_{i'\sigma'}(\boldsymbol{r}')\varphi^*_{a'\sigma'}(\boldsymbol{r}') \end{aligned} \tag{15}$$

式中: i 和 a 分别为占据和未占据 Kohn-Sham 轨道的指标。而方程的解对应激发和退激发情形。若令 K=0, 则(14)式的本征值为 Kohn-Sham 激发能$\omega_{ia\sigma}$。

根据 Casida 方程, 只要满足如下条件就可以从 TDDFT 得到任意多体系统的严格激发能: (1)在知道基态 DFT 精确交换关联泛函的基础上, 求出精确的 Kohn-Sham 基态以及所有占据、未占据的 Kohn-Sham 轨道及对应的本征值; (2)知道精确的交换关联核 $f_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$; (3)求解一个无穷维的赝本征值方程, 由于矩阵元 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{K}$ 依赖于Ω, 该赝本征值方程需要迭代求解。

在实际应用中, 以上这些要求是不可能满足的, 只能近似求解。一种近似求解方法是令非对角的矩阵元 $\boldsymbol{K}$ 为零, 而保持矩阵元 $\boldsymbol{A}$ 不变, 从而解耦激发项和退激发项, 即所谓的 Tamm-Dancoff 近似(TDA)[26]。当激发频率不靠近零, 对应分子、半导体及绝缘体情形时, TDA 较为有效, 有助于补偿交换关联泛函近似带来的误差。

TDDFT 与线性响应理论的结合常称作线性响应含时密度泛函(Linear-Response Time-Dependent Density Functional Theory, LR-TDDFT), 主要用于处理体系在微弱外场下的响应, 此时体系偏离基态不远, 用线性响应理论可以很好地描述, 这正是许多谱学表征对应的情形。LR-TDDFT 的另一个重要应用是计算体系的激发谱。理论上, 这两方面性质可以由 LR-TDDFT 严格描述; 在实际计算中, 在合理的近似下 LR-TDDFT 对这些性质的计算可以达到较好的精度。虽然原则上实时求解含时 Kohn-Sham 方程组也可以得到包含线性响应在内的信息, 但是一般情况下当体系偏离基态较小时, 相比于显式地计算出随时间变化的电荷密度或波函数然后再计算它们相对于基态时的变化而言, 直接计算这些相对基态较小的变化会更高效, 计算也更容易。因此对于一般体系, LR-TDDFT 是一种非常高效的方法, 在大多数含时密度泛函软件包中已数值实现, 应用非常广泛, 以致过去提起 TDDFT 计算, 一般指的就是 LR-TDDFT 计算。

不过 LR-TDDFT 也有缺点。从原理上讲, LR-TDDFT 只适用于外界扰动不大的线性响应区域; 当外场强度过大, 用线性响应理论不足以描述时, 不能再应用 LR-TDDFT。随着激光技术的发展, 许多情况都是 LR-TDDFT 无法描述的, 例如短脉冲强场情形。另一方面, 如果关心的正是体系的动力学性质, 如去掉内层电子之后密度的振荡或原子电离过程等电子动力学情形、分子动力学这种原子核也在运动的情形, LR-TDDFT 无法描述。除了原理上的困难, 对于一些特殊的体系或性质, LR-TDDFT 在数值计算上还存在一些困难, 例如: 对于大体系或电子态密度较高的体系, 涉及的激发数目较多, 当激发数目过高, 如达到 10^3～10^4 时, 对角化 LR-TDDFT 方程组的计算量为 $O(N^6)$, LR-TDDFT 很难应用; 对于一些特殊性质, 如计算 X 射线近吸收边结构时, 其内层芯电子被激发, 需要构造整个激发矩阵然后进行对角化, 从而计算大量与问题无直接关系的根, 且对角化所需计算量巨大, 致使 LR-TDDFT 计算变得非常困难。

1.4　实时含时密度泛函

在 LR-TDDFT 不断发展的同时, 实时含时密度泛函理论(Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT)也逐步发展起来并被广泛应用。相比于 LR-TDDFT, RT-TDDFT 的优势在于: 从理论而言, RT-TDDFT 可以无缝地处理从外场微扰到强场相互作用的情形, 可以提取线性响应的相关信息(图 1 展示了 RT-TDDFT 与 LR-TDDFT 对比的一个例子[23]), 并且当外场较大、非线性效应显著时, 只能通过 RT-TDDFT 进行研究; RT-TDDFT 还非常适合研究体系的动力学性质, 包括电子与原子核耦合的动力学性质(例如用超短强激光脉冲研究化学键的断裂/形成、电荷转移等过程), RT-TDDFT 对于研究实验探测背后的物理机制具有巨大的价值; 从计算而言, 对于大体系或电子态密度较

高的体系，RT-TDDFT 不存在 LR-TDDFT 所面临的困难，可以捕捉到较宽能谱范围内的电子激发，原则上体系的全吸收谱可以通过一次模拟获得（缺少对称性时需要 3 次模拟），包括从芯态到价态的激发。此外 RT-TDDFT 还有一个好处，不像 LR-TDDFT 那样处理交换关联泛函的泛函微分，这在应用某些复杂的交换关联泛函近似时非常有用。

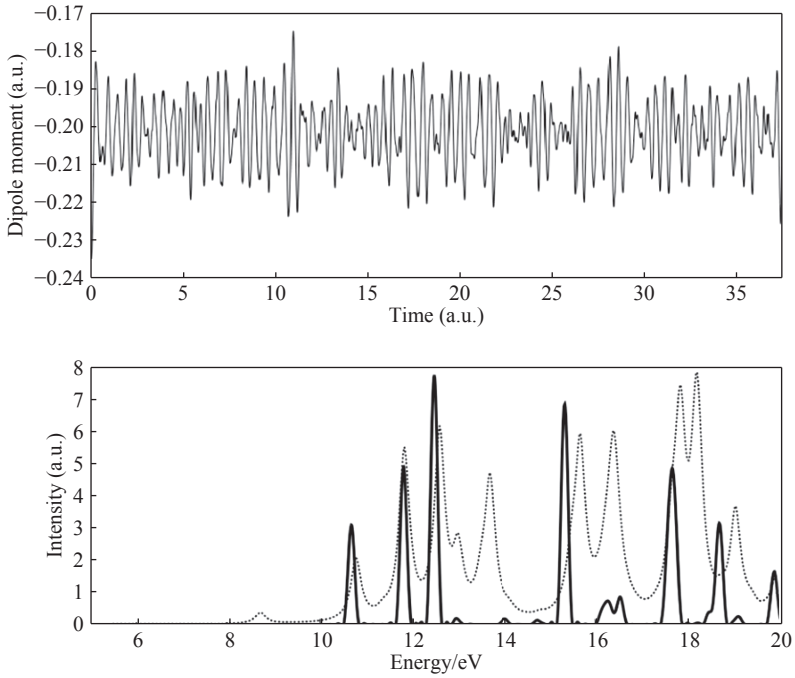


图 1　对 CO_2 分子的 TDDFT 研究（上图为偶极矩随时间演化，下图为通过傅里叶变换得到的谱（实线）与通过线性响应得到的谱（虚线）的比较）[23]

Fig. 1　TDDFT calculation for the CO_2 molecule (Top: time-dependent dipole moment. Bottom: dipole spectrum (full line) by Fourier transformation of dipole moment, compared with spectrum from LR-TDDFT (thin line).)[23]

RT-TDDFT 也存在缺点。RT-TDDFT 的计算量与所关心的问题和数值算法关系很大，大多数情况下只有模拟时长较长时，RT-TDDFT 才能得到所需要的性质。

1.5　含时密度泛函数值方法

将 TDDFT 应用到实际问题时还需要一些必要的近似和高效的数值处理方式。实际应用 TDDFT 时主要考虑 3 方面问题：（1）为含时交换关联势寻找一个合理的近似，（2）对含时 Kohn-Sham 方程进行有效的数值求解，（3）从含时密度中得到人们感兴趣的物理量。对于这些问题，人们已经开展了大量的研究，使 TDDFT 得到了广泛的应用。

一般情况下，含时交换关联泛函与随时间变化的电荷密度和系统初始态相关。不过在某些常见情况下，交换关联泛函可以简化，例如初始态为基态的情形，这在许多实际问题中能够满足。此时根据 Hohenberg-Kohn 定理，初始态（即基态）完全由基态电荷密度（此时为初始电荷密度）决定，因此含时交换关联泛函完全由时变电荷密度决定，不用考虑初始态的影响。然而，即使在这种简单情况下，含时交换关联泛函依然非常复杂。除了存在与 DFT 中交换关联泛函一样的问题，其复杂性还源自其特有的时间上的非局域性：某一时刻 t 的交换关联泛函依赖于所有过去时刻（$t' \leqslant t$）的电荷密度 $n(\boldsymbol{r}', t')$。为了实际应用，还需要作进一步近似。

对于含时交换关联泛函的近似，目前应用最广泛的是绝热近似（Adiabatic Approximation）。在该近似下，t 时刻的交换关联泛函仅与该时刻的电荷密度相关，且泛函形式取为 DFT 中基态交换关联泛函形式，即

$$v_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r},t) = v_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{gs}}[n(\boldsymbol{r},t)] \tag{16}$$

式中：$v_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{A}}$、$v_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{gs}}$分别表示交换关联势的近似形式和基态交换关联势。按照该形式，只有当体系随时间变化

非常缓慢且一直处于基态时, 绝热近似才能很好地成立, 然而一般情况下体系并不满足, 因此含时交换关联泛函的绝热近似何时适用是 TDDFT 应用的一个重要问题。通过大量的实际应用, 人们发现含时交换关联泛函的绝热近似在许多情况下都可以得到较好的结果。

在很多情况下, 在绝热近似条件下人们直接采用 DFT 中的局域密度近似(LDA), 在空间上也将交换关联泛函近似为局域的, 这就是所谓的绝热局域密度近似(ALDA)。当然也可以选用 DFT 中其他交换关联泛函近似, 如广义梯度近似(GGA)等。

运用 RT-TDDFT 方法进行数值求解时, 除了与 DFT 一样需要将 Kohn-Sham 轨道进行数值离散化, 还需要将时间离散化, 并在保证波函数模守恒的情况下求解含时 Kohn-Sham 方程, 得到每个时间步上的 Kohn-Sham 轨道。

对于波函数随时间的演化, 相邻时刻的波函数满足

$$\varphi_j(t_n+\delta t)=\hat{U}(t_n+\delta t,t_n)\varphi_j(t_n) \tag{17}$$

式中: δt为时间步长; $\hat{U}(t_n+\delta t,t_n)$是将轨道从 t_n 时刻传播到$t_n+\delta t$时刻的时间演化算符, 计算时需要对其进行近似处理。当δt很小时, 一种简单的近似为

$$\hat{U}(t_n+\delta t,t_n)\approx \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}_\mathrm{s}(t_n+\delta t/2)\delta t} \tag{18}$$

式中: $\hat{H}_\mathrm{s}$为体系哈密顿量。计算中体系哈密顿量有着自洽特性, 即某时刻 t 的哈密顿量依赖于该时刻的电荷密度。因此数值计算中, 在时间区间$[t_n,t_n+\delta t]$内哈密顿量是未知的, 只有在计算的时间步上哈密顿量是可以计算的。而某些处理时间演化算符的算法需要知道时间区间$[t_n,t_n+\delta t]$内某一时刻的哈密顿量, 这常常通过插值方法近似得到。虽然原则上为了充分的精确, 该插值过程应该进行自洽计算, 但是从实际计算效率考虑, 往往直接采用二阶或二阶以上的插值, 并且不进行自洽效验。对于时间演化, 有多种方法进行数值近似处理[27], 如经典的 Crank-Nicolson 算法、利用时间反演对称性的近似强制时间反演对称性(AETRS)算法等。

当时间演化算符的近似处理涉及指数形式的哈密顿量时, 还需要进行进一步的数值近似。最直接的方式是将指数函数进行泰勒展开, 然后再进行截断, 有些研究建议 4 阶为比较稳定的合理截断阶数。除此之外, 还可以采用指数函数的 Chebyshev 展开, 或者 Lanczos 方法。

有关波函数时间演化的数值方法正在蓬勃发展, 有多种方法可供选择, 不同的方法在达到同样精度时计算速度的差别可能很大, 应用时需要根据体系特性对算法进行测试选取。

实际应用中人们关心的往往是可观测量的直接求解。虽然根据 TDDFT, 含时可观测量皆可由含时电荷密度决定, 但是在实际计算中根据含时密度得到各种可观测量却存在难易之分, 有些还需要作进一步近似。

有些可观测量能够严格地由电荷密度或电荷密度与 Kohn-Sham 轨道相结合得出。最直接的可观测量就是电荷密度本身; 其他较易得到的物理量还有电荷的多级矩(如电偶极矩)、光吸收截面、原子体系的电离情况(通过电荷密度的空间积分得到), 以及能够较直观衡量原子成键随时间演化性质的含时电子局域函数(TDELF, 由含时电荷密度和 Kohn-Sham 轨道计算得出, 如图 2 所示)[28] 等。

还有些物理量则较难通过电荷密度得到, 其中大部分与多体波函数或多体密度矩阵直接相关, 包括光电子谱[29–31]、S 矩阵[32]、转移密度矩阵[33] 等。对于这些物理量, 大多用含时 Kohn-Sham 轨道组成的 Slater 行列式代替真实体系多体波函数得到, 但其可靠性没有严格的保证。

2　重要研究进展

TDDFT 经历几十年的发展, 在很多领域取得了成功, 然而所存在的不足限制了其应用。众所周知, 当前被广泛应用的 DFT 并不完善, 而 TDDFT 继承了 DFT 的优势和缺陷, 在处理含时问题时也存在许多问题需要解决。目前, TDDFT 正在蓬勃发展, 从理论和应用两方面持续拓展, 不断解决或改进发展过程中出现的问题。这部分内容非常庞大, 本文仅针对其中一些感兴趣的重要进展进行简要介绍。

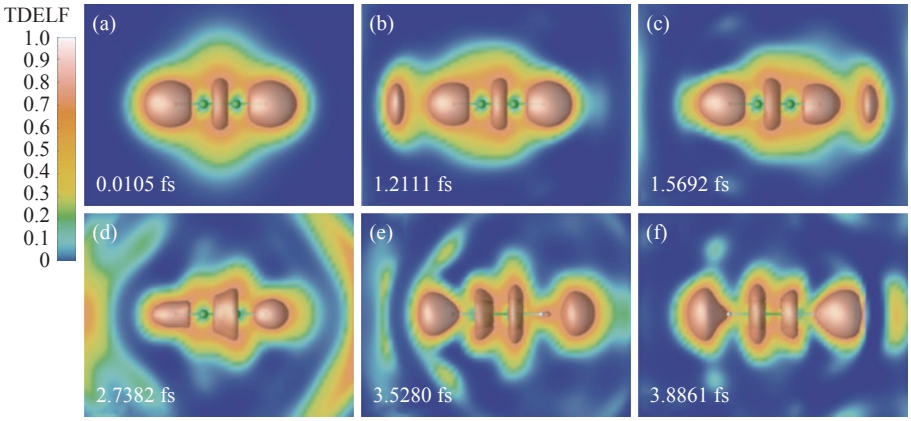


图 2　乙炔在 17.5 eV 激光脉冲激发下的含时电子局域函数 (TDELF) 变化的快照[28]

Fig. 2　Snapshots of the time-dependent electron localization function (TDELF) for the excitation of acetylene by a 17.5 eV laser pulse[28]

2.1　含时电流密度泛函理论

Runge-Gross 定理奠定了 TDDFT 的基础，使其原则上可以处理时变标量场中多体系统随时间的演化，然而仍有许多重要的含时过程并不包括在内，例如含有变磁场或外部电磁场作用的情况。这些限制非常严重，因为严格地说 TDDFT 无法处理一般情况下电磁波与物质的相互作用。在实际应用中，通过一些近似方法变通地采用偶极近似处理某些特殊情况下电磁场与物质的相互作用，从而绕开该限制。对于一般情形，必须拓展新的理论以克服 TDDFT 的限制，从而处理矢量场形式的电磁场。为此，人们发展了含时电流密度泛函理论（TDCDFT）。

对于普适电磁场情形，通过以下简单的分析解释引入电流密度的必要性。多体系统在标量场 $v(\boldsymbol{r}, t)$ 和矢量场 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ 下的哈密顿量 $\hat{H}$ 的一般形式为

$$\hat{H}(t)=\sum_{j=1}^{N}\left\{\frac{1}{2}\left[-\mathrm{i}\nabla_j+\boldsymbol{A}\left(\boldsymbol{r}_j,t\right)\right]^2+v\left(\boldsymbol{r}_j,t\right)\right\}+\hat{W} \tag{19}$$

式中：$\hat{W}$ 为电子间的相互作用。由该哈密顿量出发可以求出含时多体波函数，进而得到电荷密度 $n(\boldsymbol{r}, t)$ 和电流密度 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$ 随时间的变化。需要注意电流密度是一个矢量，总可以分解为纵向和横向分量。根据电荷密度的连续性方程，电流密度的纵向分量与电荷密度相关，而横向分量则与电荷密度无关，因此两个体系可以有相同的含时电荷密度、不同的横向电流密度。对于这样的两个体系，显然 TDDFT 无法描述。这是因为若 TDDFT 成立，则电荷密度相同，进而得出外势场相同，那么同一外势场对应两个不同的电流密度，出现 v-representability 问题[34]。为此，需要引入更多的自由度描述体系，此时势场为 $(v, \boldsymbol{A})$，为四分量。可以选取电荷密度 n 与电流密度 $\boldsymbol{j}$ 共同与之对应，即

$$(v,\boldsymbol{A})\leftrightarrow(n,\boldsymbol{j}) \tag{20}$$

与 TDDFT 中势之间可以相差常量类似，在 TDCDFT 中可以通过规范变换相联系的电磁场被视为等效。

$$\begin{cases}v(\boldsymbol{r},t)\rightarrow v(\boldsymbol{r},t)-\dfrac{\partial}{\partial t}\Lambda(\boldsymbol{r},t)\\ \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\rightarrow\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)+\nabla\Lambda(\boldsymbol{r},t)\end{cases} \tag{21}$$

式中：$\Lambda(\boldsymbol{r},t)$ 为任意 Well-Behaved 的在初始时刻为零的规范函数。这一点在实际计算中非常有用，人们往往通过选取合适的规范函数来简化计算。

对于 TDCDFT，有类似的推广的 van Leeuwen 定理[35] 作为其理论基础。同样，在 TDCDFT 框架下也有对应的含时 Kohn-Sham 方程

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\varphi_j(\boldsymbol{r},t)=\left\{\frac{1}{2}[-\mathrm{i}\nabla+\boldsymbol{A}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)]^2+v_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)\right\}\varphi_j(\boldsymbol{r},t) \tag{22}$$

式中: 有效标量势 $v_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)$ 与之前 TDDFT 一样, 而有效矢量场 $\boldsymbol{A}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)+\boldsymbol{A}_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r},t)$。

TDCDFT 是对 TDDFT 的一大推广, 克服了 TDDFT 的一些固有缺陷, 使得原则上可以处理普遍情况下的电磁波、含时磁场及矢量场。除此之外, 它还有一些别的优点, 例如对于一些情形, 虽然原则上 TDDFT 也能够处理, 但是如果用电流而非电荷密度作为基本参量, 将会更好地构造包含动态效应的交换关联泛函[36–37]。

TDCDFT 还将 TDDFT 的应用体系推广到一般情况的周期体系, 对于实际应用具有很大的价值。在 TDDFT 的基石 Runge-Gross 定理的最初证明过程中, 其关键步骤用到了在无穷远处面积分为零的边界条件, 由此把体系的大小引入证明: 对于有限体系, 如原子分子体系, 该条件是满足的; 而对于无穷大体系, 如拥有周期晶格的固体, 该条件并不满足, 故原始 Runge-Gross 定理的证明对固体不成立。后来人们将其进行推广, 结果表明如果外势场具有周期性, 那么 Runge-Gross 定理对固体依然成立[38]。然而周期体系的 Runge-Gross 定理存在很大的缺陷, 即对于均匀外场时不成立, 从而限制了其应用, 因为该情况正对应了被广泛采用的长波近似。与之相对, TDCDFT 则完全没有此限制[35]。

2.2　扩展体系的含时密度泛函计算

除了原子分子体系, 金属和半导体等固体体系在电磁场中的响应也是人们非常关心的问题。在理论基础得以保证的情况下, 对周期体系的含时密度泛函计算, 特别是实时含时密度泛函计算也得到蓬勃发展。自 2000 年以来, Bertsch 和 Yabana 等[39–41]、Rubio 等[42–44] 在该领域不断地推进, 在相关理论、软件开发和应用方面取得了较大进展。

在实际计算中的许多情况下晶格常数远小于光波长, 可用长波极限近似实际情况以简化计算, 此时晶格中的电子相当于处于随时间变化但空间均匀的电场中。在一般原子分子等有限体系中, 常常对此采用偶极近似(即长度规范)。然而如果将其应用在晶体中, 对应的电势场为空间线性的, 破坏了哈密顿量的空间周期性, 如图 3 所示。为了解决该问题, 人们利用之前所提的规范变换, 通过选取合适的矢量势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$, 使标量势为零, 保证哈密顿量的周期性, 即所谓的速度规范。此时矢量势 $\boldsymbol{A}$ 可选为(设电场沿 z 方向, 电场强度为 E)

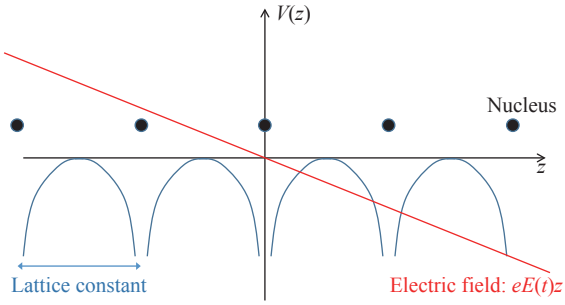


图 3　偶极近似破坏了晶体哈密顿量的空间周期性

Fig. 3　Spatial periodicity of the Hamiltonian destroyed by the dipole approximation

$$\boldsymbol{A}(t)=c\int^{t}E(t')\mathrm{d}t'\hat{\boldsymbol{z}} \tag{23}$$

由此, 只需要求解空间均匀的矢量场下的含时 Bloch 方程组即可。

需要注意: 固体计算大多需要考虑宏观尺度下的物理量, 特别是当外场非常强时, 这是因为此时电位移和电场强度不再满足简单的线性关系, 必须考虑麦克斯韦方程组与含时薛定谔方程的耦合。在该问题中有两个相差巨大的空间尺度, 一个是微米量级的电磁场波长的宏观尺度, 另一个则是埃量级的微观尺度。对于此类问题, Yabana 等[41] 在 2012 年提出了一种多尺度耦合的解决方法: 先在宏观尺度上划分多个格点, 在每个宏观尺度格点上考虑一个微观晶格, 在晶格内应用 TDDFT 求解 Kohn-Sham 轨道, 并得到相应的电流密度, 通过积分和空间平均得到该宏观格点处的电流; 然后在宏观格点上应用麦克斯韦方程组, 求出宏观矢量场; 最后根据每个格点的矢量场, 得到每个微观晶格内的矢量场, 从而实现信息交换和宏观-微观的耦合求解。该计算的计算量非常巨大, 即使是低维模拟, 也需要应用超级计算机的巨大计算资源。

2.3　交换关联泛函进展

与 DFT 一样, 在 TDDFT 中交换关联泛函的近似从根本上决定了计算的准确程度。目前仍无法找

到交换关联泛函的确切形式，只能近似地构造，这必然影响计算的准确性。在实际计算中，对于不同类型的体系，不同交换关联泛函形式有着不同的表现。TDDFT 中的交换关联泛函与 DFT 一样也在迅速发展，一方面不断地吸取 DFT 中交换关联泛函发展的最新成果，另一方面根据实际计算所发现的问题在原有交换关联泛函的绝热近似基础上不断推进。近年来对许多重要典型问题的描述上，通过交换关联泛函的发展已经取得了不小的进步。

有一类很重要的激发：电荷从体系中的某一个区域移动到空间上分离的另一个区域，该过程在许多体系中都会发生，例如在复杂的分子复合体中或从分子的一个基团转移到另一基团。采用 LR-TDDFT 处理时发现，常用的交换关联泛函近似不能很好地描述该现象[45−47]。对于较简单的两部分空间相隔较远的体系，LR-TDDFT 给出的电荷转移能（Charge-Transfer Energy）简化为施主和受主的 Kohn-Sham 轨道能级差；而 DFT 的常用近似（如 LDA、GGA 等）在处理电荷密度变化较大的情况时，轨道能量不准，从而大大低估电荷转移能，误差可达电子伏特量级。

为了更好地应用 TDDFT 处理电荷转移类问题，人们发展了多种方法，例如：Casida 等[48]、Hu 等[49−50]发展并应用了新的包括分数占据数的 LR-TDDFT，改善了对电荷转移的描述。另一类方法是修正交换关联泛函的长程行为，使其具有正确的长程渐进行为，从而更好地描述能量较高的离域态性质。采用的方式为杂化密度泛函（Hybrid Functional），其长程部分用轨道交换作用形式表示，范围分离的杂化密度泛函（Range Separated Hybrid Functional）显著地提高了电荷转移的描述精度[51−55]。该泛函通过参数分离交换关联泛函的短程和长程部分，更好地通过轨道交换描述长程部分；但是参数的选取标准存在一些问题，大多依赖经验。近年来 Baer 等[56−57] 提出参数不是普适的，而是依赖于体系的性质和结构。对于具体的某个体系，可以通过一些标准定出参数，例如所选参数应使体系的电离能等于最高占据态（HOMO）能级的相反数。通过这种依赖于系统的参数优化选取，进一步改善了电荷转移体系激发的描述，如表 1[57] 所示，其中 B3LYP 是一种常用的固定参数的杂化交换关联泛函，BNL 是一种优化参数的范围分离杂化交换关联泛函，γ为优化参数。

表 1　一些气相 Ar-TCNE 体系的激发能 E(单位 eV) 和振动强度 f 的计算和实验对比[57]

Table 1　Excitation energies E (eV) and oscillator strengths f of several gas phase Ar-TCNE systems: theory and experiment[57]

Ar	B3LYP		BNL (γ=0.5)	BNL γ^*			Exp.[27]	
	E	f	E	γ^*	E	f	E	f
Benzene	2.1	0.03	4.4	0.33	3.8	0.03	3.59	0.02
Toluene	1.8	0.04	4.0	0.32	3.4	0.03	3.36	0.03
O-xylene	1.5	0	3.7	0.31	3.0	0.01	3.15	0.05
Naphthalene	0.9	0	3.3	0.32	2.7	0	2.60	0.01

除了电荷转移过程，还有其他一些性质（如 Rydberg 态等）也在采用范围分离的杂化交换关联泛函后计算精度得以大大提高。另外，除了原子分子体系，杂化交换关联泛函还对固体的含时密度泛函计算有所改善，例如：它能有效修正一般常用的交换关联泛函 LDA 和 GGA 等对半导体或绝缘体带隙的低估，提高光学带隙的计算精度，改进涉及带间跃迁的相关谱性质的计算。

除了应用 DFT 交换关联势的发展成果，TDDFT 的交换关联势还有其自身的特点，其中重要一点是含时交换关联泛函的记忆性。原则上，它与过去所有时刻全空间的电荷密度相关，然而考虑到构造的复杂性，实际中大多采用所谓的绝热近似，仅考虑当前时刻的电荷密度对含时交换关联的影响。实践证明，绝热近似对于许多性质的计算精度是可以接受的。不过对于某些问题，绝热近似会带来较大的误差，此时必须考虑含时交换关联泛函的非绝热性。以下即为其中一些问题及其研究进展。

之前的理论研究表明，一个多体系统的激发谱可以由其响应函数 χ 的极点严格得到。原则上，通过 TDDFT 求解 Casida 方程就可以得到所有多体系统激发谱，然而应用交换关联核 $f_{\rm xc}$ 的绝热近似得到的激发并不全面，有部分激发丢失。后来人们发现，激发谱的缺失与双激发（或多激发）特征有关系，也

就是说多体体系的激发态包含显著的双激发组态或多激发组态成分。在 TDDFT 中，线性响应区域 Kohn-Sham 无相互作用体系不包含双激发或更高阶激发，因此 Kohn-Sham 响应函数 χ_s只在 Kohn-Sham 单激发处有极点，此极点比真实的多体响应函数 χ少。而应用 Casida 方程求解激发谱时，如果采用f_{xc} 的绝热近似，极点数目不会改变，仅仅发生平移，使其更接近真实多体系统的极点位置。为此，有必要引入非绝热、与频率相关的$f_{xc}(\omega)$带来更多的解，此时 Casida 方程变成非线性本征值方程，可以产生更多的极点。为了更好地描述分子的多激发性质，人们发展了一些非绝热的 TDDFT，例如 Dressed TDDFT 方法[58]、基于多体理论的非绝热方法[59–62]。

Dressed TDDFT 方法最早于 2004 年由 Maitra 等[58] 提出，此后不断发展，成为第一个成功依赖频率的交换关联核。为了克服绝热含时密度泛函近似无法很好处理多激发的缺点，Dressed TDDFT 参考了多体波函数方法，将多体微扰理论与 TDDFT 相结合，其核心思想为: Dressed TDDFT 的交换关联核可视为频率无关的绝热近似交换关联核与依赖频率的多体微扰核的杂化，其中多体微扰核可由二阶极化传播子方法得到。通过改进，Dressed TDDFT 已经从最初的一次只能包含一个双粒子双空穴激发推广到多个双粒子双空穴激发。Dressed TDDFT 被大量应用到需要处理多激发的领域，还与基于多体波函数的量子化学方法的基准计算进行了对比[63]，取得了不错的结果。然而，在应用 Dressed TDDFT 时也出现一些问题，例如对于一些性质，本应该是单激发占主导地位，在应用 Dressed TDDFT 方法之后如果选取的交换关联泛函近似不恰当，会低估单激发的贡献而高估双激发的贡献。与量化基准计算的对比[63] 表明，采用包含部分 Hartree 项贡献的杂化交换关联泛函与 Dressed TDDFT 联合使用可以得到较好的结果。

势能面是与体系多种基本性质相关的一个重要物理量。对于基态而言，基态势能面的全局最小点给出了体系的稳定几何构型，鞍点提供了过渡态的信息，并且基态势能面还包含原子间相互作用信息，可用于提取分子动力学所需的参数。激发态势能面也同样重要，在化学反应、光化学过程以及各类谱中发挥关键的作用[64–65]。基态势能面原则上可由 DFT 得到，而激发态势能面则可由 TDDFT 得到。

然而在实际计算过程中发现，即使采用具有正确长程行为的交换关联泛函，TDDFT 计算得到的激发态势能面依然存在不小的误差，特别是当基态本身具有多组态特性时，两个势能面变得简并且相互靠近，形成所谓的圆锥交叉。对于这种拓扑结构的描述，TDDFT 存在非常严重的问题[66–68]——在交叉点附近经常给出错误的拓扑结构，这与常用的绝热近似无法描述双激发有很大关系。频率相关的交换关联核$f_{xc}(\omega)$可以更好地解决该问题[69]。

在周期体系中，半导体和绝缘体的光谱性质与交换关联核f_{xc} 的长程行为紧密相关，此时f_{xc} 在动量空间中的表示$f_x(q,G,G',\omega)$更便于应用。其中一类重要的极限情况是交换关联核$f_{xc}(q,G,G',\omega)$在 $G = G'= 0$（称为交换关联核的头）且 $q\to0$ 时的极限（该极限对应实空间中无限远的距离）。对于一般常用绝热近似下基于 LDA 或 GGA 的局域或半局域交换关联核，其交换关联核的头为一有限值，因此当 $q\to0$ 时，交换关联核的头对 Casida 方程中 $\boldsymbol{K}$ 项的贡献为零，说明 Kohn-Sham 谱的变化来源于交换关联核的其余部分。Gonze 等[70–71] 指出，为了正确地描述绝缘体的介电性质，当 $q\to0$ 时交换关联核的头应是 q^{-2} 的发散行为。在这种情况下，交换关联核的头对 Casida 方程中 $\boldsymbol{K}$ 项的贡献相比于其他部分占决定性作用，而不是通常近似下的贡献为零。交换关联核的长波行为对原子分子这种有限体系的低能激发不太重要，但是对于扩展的周期体系，为了得到正确的谱，必须使交换关联核具有正确的长程行为[72–73]。从图 4 可以看到，交换关联核的头的贡献为零的 ALDA 不但错误地估计了光学带隙，而且没有很好地描述带隙附近的强激子峰。

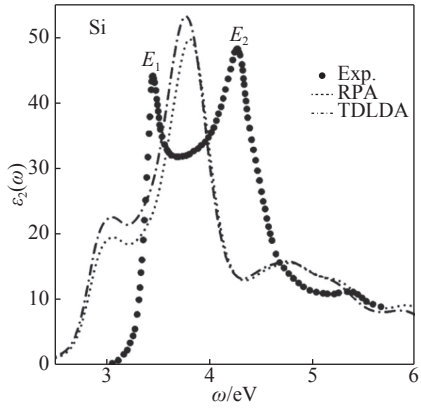


图 4　块材硅的光吸收谱的 RPA、TDDFT-ALDA 计算和实验对比[73]

Fig. 4　Optical absorption spectrum of bulk Si: RPA, TDDFT-ALDA calculations and experiment[73]

为了更好地描述绝缘体的光学性质，可以对交换关联核进行修正，使其头部有一有限值贡献。一种简便的方法是构造所谓长程修正（LRC）的交换关联核[71]，如近期发展的 Bootstrap 核[74–75]，它拥有正确的长程行为，并且计算表明在很大范围内的固体谱学计算中表现良好，如图 5 所示。

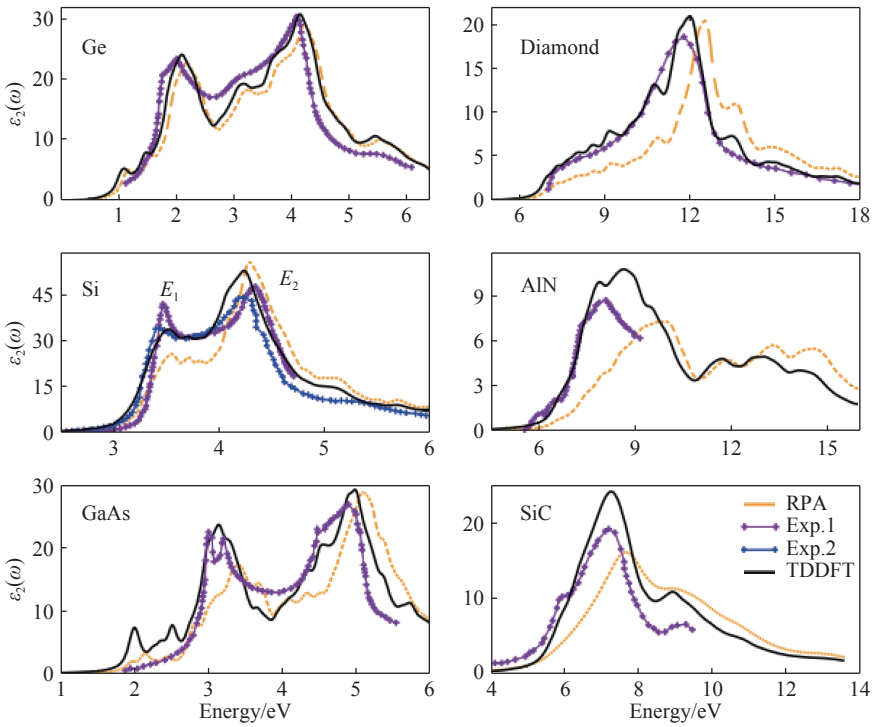


图 5　采用 bootstrap 交换关联核的 TDDFT 计算各类半导体块材的光吸收谱及其与 RPA 计算、实验结果的对比[74]

Fig. 5　Optical absorption spectra of various bulk semiconductors calculated with TDDFT using the bootstrap xc kernel compared with the RPA calculations and experiments[74]

2.4　含时密度泛函的极端条件应用

除了不断地改进理论和方法、提高计算精度，人们还将 TDDFT 应用到更广泛的领域。之前的研究大多在线性响应领域，此时外场较小，对系统的作用可视为微扰，应用 TDDFT 可研究弱场下的响应和体系的本征激发谱。然而，超短超强激光脉冲（其外场作用强度可以与材料内部的库仑作用相比拟）以及一些极端情况（如某些极端条件下的热效应甚至可以与库仑作用相比拟），对理论计算提出了新的要求。原则上 TDDFT 可以处理非相对论情况下任意大小的外场与物质的相互作用，因此近年来不断发展，并在极端环境领域开始应用。

引起人们关注的强场下高次谐波的产生是一个典型的无法用微扰描述的物理问题，有着巨大的基础研究和应用价值。之前人们已对原子分子等有限体系中的高次谐波的产生做了大量的理论和实验研究。最近 Tancogne-Dejean 等[76] 应用 TDDFT 对块材硅中高次谐波的产生进行了深入研究，结合解析模型和第一性原理计算，给出了周期性固体体系相对于原子分子体系在高次谐波产生上的特点，并将其与能带结构联系起来（见图 6）。在计算方面，综合了 DFT 和 TDDFT 的结果，将第一性计算扩展到强场与无限体系相互作用的领域。

除了强场领域，近年来 TDDFT 还被应用到极端条件下的物态研究，如 2016 年实时有限温度 TDDFT 被首次应用于温稠密物质[77]。温稠密物质包含的范围很广，一般被视为凝聚态与理想等离子体的中间态，其中费米简并依然存在，且热效应和库仑作用的量级相同。X 射线汤姆逊散射谱是探索温稠密物质的重要工具。通过对比实验测得的 X 射线汤姆逊散射谱线和理论计算，可以得到温稠密物质的温度、密度、电离度等各类物性参数，因此理论建模的准确性非常重要。在大多数传统模型中，Chihara 分解被广泛采用，其中电子被划分为紧束缚、松束缚和自由电子。对于温度和压力较高的温稠

密物质, 该分解的可信度存疑。对此, Baczewski 等[77] 采用有限温度 TDDFT 结合投影缀加平面波方法研究温稠密态的铍的动力学性质。计算中没有芯电子被冻结, 因此不再区分束缚态电子和自由电子; Mermin 方法被用于处理初始态及之后轨道的演化。研究显示: 相对于传统的唯象理论模型, 第一性原理 TDDFT 计算具有独特的优势, 尤其对于束缚电子和自由电子划分较模糊的体系。

近年来中国工程物理研究院也应用 TDDFT 对温稠密物质进行了研究。张平等[78] 应用 TDDFT 的微扰形式研究了温稠密态铝的 X 射线汤姆逊散射谱(见图 7), 并将其应用于电子温度的测量, 其中温度采用 Mermin 有效温度形式, 电子在 X 射线电场下的散射通过含时密度泛函线性微扰响应方式研究。通过计算给出电子温度上限为 2000 K 左右, 远小于通过细致平衡关系估算得到的 60 000 K, 表明 X 射线自由电子激光被用于结构测量时对样品的加热效应可能小于预期。

2.5　TDDFT 的多学科结合

除了对 TDDFT 自身的研究, 人们还将 TDDFT 与其他学科相结合, 开辟了一些新的发展方向。近年来, 统计学习和大数据迅速兴起, 渗透到日常生活和科研生产的各个领域。在材料模拟领域, 统计学习与已有方法相结合, 成为平衡计算精度和计算复杂度的一种新型计算手段。相对于量子化学的基于波函数的组态相互作用、耦合团簇法等, TDDFT 具有计算量较小的特点, 是计算大体系可行的第一性原理解决方案。如前所述, 现有的计算量较小的含时密度泛函绝热近似不能很好地描述电荷转移及具有双激发特征的性质, 使得 TDDFT 在光化学等领域的应用受到制约; 通过与大样本分子数据库中精度较高的量化方法的计算结果进行对比开展统计学习, 有望系统地修正 TDDFT 的计算结果, 使其对数据库之外的体系也具有一定的预测性。2015 年 Ramakrishnan 等[80] 比较了 20 000 个有机小分子的 TDDFT 与较高精度的二阶耦合团簇方法在计算较低的单态-单态垂直电子谱等激发态性质的结果, 并对计算结果的差异进行了统计学习, 发现统计学习预测结果的误差随着训练集的增大而单调降低, 对于有 10 000 个分子的训练集, 预测激发能的误差可小于 0.1 eV(考虑到 TDDFT 自身的系统误差带来的偏移, 结果可以进一步修正以提高精度)。该结果表明对于各种类型的误差来源, 如含时密度泛函绝热近似的双激发系统误差、基组不完备的数值误差、体系的电荷转移特性引起的误差等, 统计学习手段都可以加以修正。现在这方面研究方兴未艾, 随着数据库的不断增大, 数据驱动的以 TDDFT 计算为基础的激发态性质建模也逐渐成为一种重要的新兴研究手段。

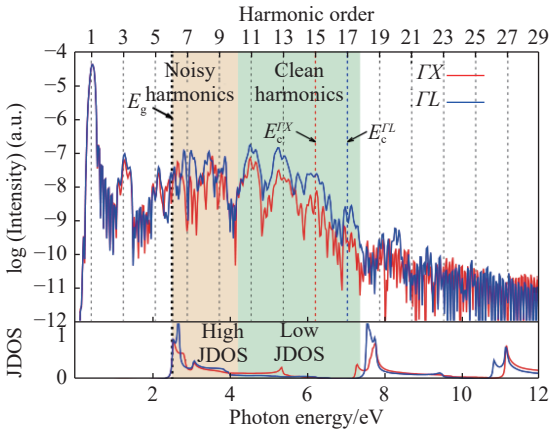


图 6　沿ΓX和ΓL方向的块材硅的高次谐波谱以及对应的联合态密度 (JDOS) [76]

Fig. 6　High harmonic spectra for the ΓX polarization direction (red line) and the ΓL direction (blue line); the bottom panel shows the corresponding joint density of states (JDOS) [76]

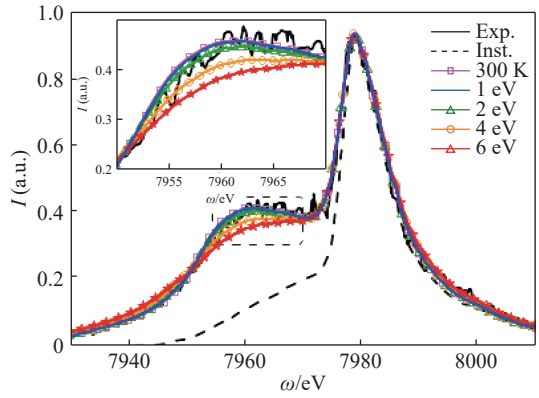


图 7　计算得到的价电子动态结构因子与 Sperling 实验测量谱的对比[78–79]

Fig. 7　Calculated dynamic structure factor of valence electrons compared with the measured spectrum of Sperling *et al*. [78–79]

3　重要难题和挑战

TDDFT 已为多种情形下的理论计算奠定了坚实的基础, 通过适当的近似使数值计算成为可能, 计

算结果与实验结果在多个方面都符合得很好;然而,随着应用的不断深入,人们发现了不少现阶段仍无法很好处理的难题,对相关的理论和计算方法提出了新的挑战。

目前 TDDFT 在实际应用时广泛采用绝热近似,该近似中含时交换关联泛函没有考虑过去时刻的记忆效应,而是采用基态 DFT 中的交换关联泛函,因而 DFT 中交换关联泛函的精确程度对 TDDFT 计算精度的影响很大。DFT 中的交换关联泛函仍不完善,在处理一些体系以及描述某些性质时误差较大,例如密度泛函的局域密度近似和广义梯度近似在计算半导体或绝缘体的带隙时会严重低估带隙,甚至导致定性的计算错误。为此,人们提出了各种改进方案,如杂化交换关联泛函、meta-GGA,然而这两种方法的常用方案往往需要选取经验参数,不利于方法的可迁移性和预测性。DFT 在这方面的误差与常用的交换关联泛函不能很好描述化学势的不连续性以及不正确的长程渐近行为有关。除了带隙,DFT 也无法正确描述电荷迁移、Rydberg 态等性质。这些都直接影响采用相同交换关联泛函形式的 TDDFT。因此从某些角度讲,TDDFT 和 DFT 在交换关联泛函方面具有不少相同的挑战。

其中一项挑战是目前 DFT 和 TDDFT 处理起来都非常困难的体系——强关联体系。在强关联体系中,由于电子之间存在很强的关联效应,因此出现许多新奇的特性,引起了基础研究、国防工业领域的极大关注。然而电子强关联效应却为理论和计算处理带来了巨大的困难。DFT 计算中常用的局域密度近似和广义梯度近似是平均场方法,不适合处理强关联体系。后来发展的较为简单的 DFT+Hubbard U 的修正效果也不理想。近年来 DFT 与 Gutzwiller 方法以及动力学平均场方法相结合,对强关联体系的计算取得了较大的突破,但却依然没有达到理想的精度,且后者的计算量非常巨大。DFT 在这方面依然需要寻求突破,至今仍没有合适的交换关联泛函或方法来处理该类体系。TDDFT 的任务则更加艰巨,没有直接可以从 DFT 借用的交换关联泛函和方法,在研究强关联体系的一些特定性质时,还需要超越 DFT,这也为它带来了更高的挑战。

从 TDDFT 本身来看,一般情况下其含时交换关联泛函与初始状态及所有过去时刻的电荷密度有关,然而目前广泛采用的绝热近似却忽略了这一点,虽然能够较好地处理以单激发为主的系统,但是一旦系统出现多激发,则描述效果较差。发展超越绝热近似的含时交换关联泛函是目前解决相关问题所面临的一个挑战。对此,人们已经取得了一些进展,如 Dressed TDDFT[58],然而依然需要改进,尚未成为应用的主流。此外,只有当初态为系统基态时,含时交换关联泛函才严格地只依赖于电荷密度;当初始状态非基态时,原则上还应考虑含时交换关联泛函对初始状态的依赖关系,在这方面人们考虑得较少。

事实上 Runge-Gross 定理的初始状态依赖性可能促进新的交换关联泛函的发展。对于真实的有相互作用的体系,给定一个初始态,则有无穷多个可能的 Kohn-Sham 初始态具有相同的初始电荷密度。如果能够针对所研究的性质选取恰当的 Kohn-Sham 初始态,即使依然采用含时密度泛函的绝热近似,也可能显著改进计算结果,在这方面已有一些初步研究[81–83]。就算在线性响应区域,选取激发态作为 Kohn-Sham 初始态也可能对微扰导致的激发频率产生较好的改善。例如,选取一个单激发态为 Kohn-Sham 初始态,则在单激发态基础上的单激发就可以形成一次双激发,从而避免显式地引入非绝热交换关联泛函。

基态的 DFT 已经拓展到有限温度情形和具有相对论效应的体系,然而目前相应的 TDDFT 发展相对缓慢。相对论性的 TDDFT 的理论基础还有待严格的证明。这些拓展对于将 TDDFT 应用到极端条件具有非常重要的意义,例如:有限温度的 TDDFT 可用于研究非平衡态热力学和含时热力学系综,有助于计算热输运等性质;相对论性的 TDDFT 可用于研究重核材料以及量子电动力学。

分子动力学是研究材料微观性质的重要计算手段,而第一性原理分子动力学因不借助于经验势和预测性更具优越性。基于 DFT 的第一性原理分子动力学采用 Born-Oppenheimer 近似,从基态势能面得到力的信息。然而在诸如超快激光驱动的分子解离等情况下,Born-Oppenheimer 近似不再是一个很好的近似,此时需要更准确地考虑电子与原子核之间的耦合。原则上 TDDFT 能够给出激发态的势能面,因此它可以与分子动力学相结合,研究非绝热动力学性质。目前在该领域已经有多种不同的结合方案,如传统的 Ehrenfest 近似[84–87]、Surface-Hopping 方法[88–90] 等。然而,这些方法都有其不足之处,如都

没有考虑核本身的量子效应，导致无法描述核之间的相干等信息。在这方面，TDDFT 具有巨大的应用前景，但依然需要新的理论和算法来完善基于 TDDFT 的非绝热分子动力学。

采用第一性原理计算时，通常希望能够计算的体系越大越好。基于波函数的量子化学方法受其理论基础的限制，无法实现大体系计算。在这方面，基于电荷密度的 DFT 和 TDDFT 是目前大体系计算最可行的方案，人们也为此做了大量研究。得益于线性标度方法，DFT 已经可以用于上万个原子甚至更大体系的第一性原理计算。而 TDDFT 依然需要进一步发展，特别是一些特殊情况，例如：当大体系的非微扰效应显著时，需要 RT-TDDFT 计算；必须考虑光传播效应时，若采用与麦克斯韦方程组相耦合的方式，则由于两套理论不同的空间尺度，计算量非常巨大。因此，发展高效的算法或多尺度方法同样是 TDDFT 应用的一个挑战。

根据存在于多类体系的近视（Nearsightedness）特性，处理大体系时一种常用的做法是分而治之：将体系划分为许多小体系，然后通过计算小体系的性质，并考虑它们之间的耦合，得到大体系的性质。这种策略已被应用于大体系基态性质的计算中。应用 TDDFT 计算大体系激发态时，也可以采用类似做法，在 LR-TDDFT 和 RT-TDDFT 方面人们已经开展了相关工作[91–93]。这种划分子系统的方法除了具有计算优势外，还能够从物理上深入理解子系统之间的耦合以及子系统和完整系统性质之间的联系。不过这种策略所能处理的体系类型有一定限制，如何进行拓展或提高精度需要进一步探索。

除了大体系的计算，在应用方面开放体系计算也是一个重要问题。对于原子分子这类有限体系或者周期性固体体系，目前都有较成熟的处理方法，然而仍存在多类开放体系，其中一类常见的重要情形是在纳器件领域，分子两端连在电极上，电极可视为电子库的半无限体系。这类体系的计算不同于分子或固体体系，需要建立新的理论框架。DFT 在该领域已经有一套框架，例如采用密度泛函结合非平衡格林函数研究稳态的输运性质。TDDFT 可用于研究开放体系的动态性质，目前也提出了不同的研究方案，然而其可靠性仍然存在争议，需要进一步发展。

4　发展趋势和展望

与 DFT 一样，TDDFT 作为一种高效的第一性原理计算方法，从诞生之初就备受关注，经过长期持续发展，TDDFT 已成功应用到诸多领域。由于其巨大的应用前景，未来 TDDFT 仍将继续蓬勃发展。

在理论基础方面，有望进一步将 Runge-Gross 定理和 van Leeuwen 定理推广到更一般的情形，为研究更一般情况下多体体系电子动态性质提供坚实的理论基础。同时，TDDFT 也将被推广到更多的场景，如有限温度甚至温稠密状态、相对论效应显著的情况等，这些都需要理论的进一步拓展。

在应用方面，一个非常重要的方向是不断提高计算精度，同 DFT 的目标一样，希望最终实现化学精度的计算。为此发展更优异的含时交换关联泛函至关重要，如何更好地考虑双激发或更高激发是一个重要的努力方向。对于一些复杂体系（如强关联电子体系），超越简单理论模型实现强关联材料的高精度含时密度泛函计算也是一个重要的发展方向。应用方面的另一个重要方向则是在保证一定精度的情况下不断提升所能处理的体系大小，无论研究材料的微介观性质，还是生物大分子体系，抑或光与物质相互作用的宏观效应等，都具有重要的实际意义。为此，在提升计算机硬件性能的同时，对处理方式（如多尺度耦合）以及数值算法提出了更高的要求。

随着 TDDFT 的不断发展，作为一种普适的第一性计算方法，TDDFT 有望成为多个领域研究微观动态性质的一把利器，更好地解释和预言材料性质，并与不同尺度的方法相结合发挥更大的作用。

参考文献：

［1］ DIRAC P A M. Quantum mechanics of many-electron systems [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1929, 123(792): 714–733.

［2］ HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864–B871.

[3] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133–A1138.
[4] BLOCH F. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen [J]. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1933, 81(5): 363–376.
[5] PEUCKERT V. A new approximation method for electron systems [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1978, 11(24): 4945–4956.
[6] ZANGWILL A, SOVEN P. Density-functional approach to local-field effects in finite systems: photoabsorption in the rare gases [J]. Physical Review A, 1980, 21(5): 1561.
[7] DEB B M, GHOSH S K. Schrödinger fluid dynamics of many-electron systems in a time-dependent density-functional framework [J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 77(1): 342–348.
[8] GHOSH S K, DEB B M. Dynamic polarizability of many-electron systems within a time-dependent density-functional theory [J]. Chemical Physics, 1982, 71(2): 295–306.
[9] GHOSH S K, DEB B M. A density-functional calculation of dynamic dipole polarizabilities of noble gas atoms [J]. Theoretica Chimica Acta, 1983, 62(3): 209–217.
[10] GHOSH S K, DEB B M. A simple density-functional calculation of frequency-dependent multipole polarizabilities of noble gas atoms [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1983, 103: 163–176.
[11] BARTOLOTTI L J. Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional [J]. Physical Review A, 1981, 24(4): 1661–1667.
[12] BARTOLOTTI L J. Time-dependent Kohn-Sham density-functional theory [J]. Physical Review A, 1982, 26(4): 2243–2244.
[13] BARTOLOTTI L J. Variation-perturbation theory within a time-dependent Kohn-Sham formalism: an application to the determination of multipole polarizabilities, spectral sums, and dispersion coefficients [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 80(11): 5687–5695.
[14] BARTOLOTTI L J. Velocity form of the Kohn-Sham frequency-dependent polarizability equations [J]. Physical Review A, 1987, 36(9): 4492–4493.
[15] RUNGE E, GROSS E K U. Density-functional theory for time-dependent systems [J]. Physical Review Letters, 1984, 52(12): 997–1000.
[16] LEVY M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v*-representability problem [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1979, 76(12): 6062–6065.
[17] LIEB E H. Density functionals for Coulomb systems [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1983, 24: 243–277.
[18] VAN LEEUWEN R. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review Letters, 1999, 82(19): 3863–3866.
[19] RUGGENTHALER M, GIESBERTZ K J H, PENZ M, et al. Density-potential mappings in quantum dynamics [J]. Physical Review A, 2012, 85(5): 052504.
[20] RUGGENTHALER M, VAN LEEUWEN R. Global fixed-point proof of time-dependent density-functional theory [J]. EPL (Europhysics Letters), 2011, 95(1): 13001.
[21] ULLRICH C A. Time-dependent density-functional theory: concepts and applications [M]. OUP Oxford, 2011.
[22] GIULIANI G, VIGNALE G. Quantum theory of the electron liquid [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
[23] ULLRICH C A, YANG Z. A brief compendium of time-dependent density functional theory [J]. Brazilian Journal of Physics, 2014, 44(1): 154–188.
[24] GROSS E K U, KOHN W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response [J]. Physical Review Letters, 1985, 55(26): 2850–2852.
[25] CASIDA M E. Time-dependent density functional response theory for molecules [M]//Recent Advances in Computational Chemistry. World Scientific, 1995: 155–192.
[26] HIRATA S, HEAD-GORDON M. Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation [J]. Chemical Physics Letters, 1999, 314(3/4): 291–299.
[27] CASTRO A, MARQUES M A L, RUBIO A. Propagators for the time-dependent Kohn-Sham equations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(8): 3425–3433.
[28] BURNUS T, MARQUES M A L, GROSS E K U. Time-dependent electron localization function [J]. Physical Review A, 2005, 71(1): 010501.
[29] POHL A, REINHARD P G, SURAUD E. Towards single-particle spectroscopy of small metal clusters [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(22): 5090–5093.
[30] VÉNIARD V, TAIEB R, MAQUET A. Photoionization of atoms using time-dependent density functional theory [J]. Laser

Physics, 2003, 13(4): 465–474.
[31] DE GIOVANNINI U, VARSANO D, MARQUES M A L, et al. *Ab initio* angle-and energy-resolved photoelectron spectroscopy with time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review A, 2012, 85(6): 062515.
[32] ROHRINGER N, PETER S, BURGDÖRFER J. Calculating state-to-state transition probabilities within time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review A, 2006, 74(4): 042512.
[33] LI Y, ULLRICH C A. Time-dependent transition density matrix [J]. Chemical Physics, 2011, 391(1): 157–163.
[34] D'AGOSTA R, VIGNALE G. Non-*V*-representability of currents in time-dependent many-particle systems [J]. Physical Review B, 2005, 71(24): 245103.
[35] VIGNALE G. Mapping from current densities to vector potentials in time-dependent current density functional theory [J]. Physical Review B, 2004, 70(20): 201102.
[36] VIGNALE G, KOHN W. Current-dependent exchange-correlation potential for dynamical linear response theory [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(10): 2037–2040.
[37] VIGNALE G, ULLRICH C A, CONTI S. Time-dependent density functional theory beyond the adiabatic local density approximation [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(24): 4878–4881.
[38] MAITRA N T, SOUZA I, BURKE K. Current-density functional theory of the response of solids [J]. Physical Review B, 2003, 68(4): 045109.
[39] YABANA K, BERTSCH G F. Time-dependent local-density approximation in real time [J]. Physical Review B, 1996, 54(7): 4484–4487.
[40] BERTSCH G F, IWATA J I, RUBIO A, et al. Real-space, real-time method for the dielectric function [J]. Physical Review B, 2000, 62(12): 7998–8002.
[41] YABANA K, SUGIYAMA T, SHINOHARA Y, et al. Time-dependent density functional theory for strong electromagnetic fields in crystalline solids [J]. Physical Review B, 2012, 85(4): 045134.
[42] MARQUES M A L, CASTRO A, BERTSCH G F, et al. Octopus: a first-principles tool for excited electron–ion dynamics [J]. Computer Physics Communications, 2003, 151(1): 60–78.
[43] CASTRO A, APPEL H, OLIVEIRA M, et al. Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory [J]. Physica Status Solidi (B), 2006, 243(11): 2465–2488.
[44] ANDRADE X, STRUBBE D, DE GIOVANNINI U, et al. Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(47): 31371–31396.
[45] DREUW A, HEAD-GORDON M. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(12): 4007–4016.
[46] HIERINGER W, GÖRLING A. Failure of time-dependent density functional methods for excitations in spatially separated systems [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 419(4/5/6): 557–562.
[47] AUTSCHBACH J. Charge-transfer excitations and time-dependent density functional theory: problems and some proposed solutions [J]. ChemPhysChem, 2009, 10(11): 1757–1760.
[48] CASIDA M E, GUTIERREZ F, GUAN J, et al. Charge-transfer correction for improved time-dependent local density approximation excited-state potential energy curves: analysis within the two-level model with illustration for H_2 and LiH [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(17): 7062–7071.
[49] HU C, SUGINO O, MIYAMOTO Y. Modified linear response for time-dependent density-functional theory: application to Rydberg and charge-transfer excitations [J]. Physical Review A, 2006, 74(3): 032508.
[50] HU C, SUGIN O. Average excitation energies from time-dependent density functional response theory [J]. Journal of Chemical Physics, 2007, 126: 074112.
[51] TAWADA Y, TSUNEDA T, YANAGISAWA S, et al. A long-range-corrected time-dependent density functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(18): 8425–8433.
[52] TOKURA S, TSUNEDA T, HIRAO K. Long-range-corrected time-dependent density functional study on electronic spectra of five-membered ring compounds and free-base porphyrin [J]. Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 2006, 5(4): 925–944.
[53] VYDROV O A, SCUSERIA G E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional [J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 125(23): 234109.
[54] LIVSHITS E, BAER R. A well-tempered density functional theory of electrons in molecules [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(23): 2932–2941.
[55] PEACH M J G, TELLGREN E I, SAŁEK P, et al. Structural and electronic properties of polyacetylene and polyyne from hybrid

and coulomb-attenuated density functionals [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111(46): 11930–11935.

[56] LIVSHITS E, BAER R. A density functional theory for symmetric radical cations from bonding to dissociation [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(50): 12789–12791.

[57] STEIN T, KRONIK L, BAER R. Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(8): 2818–2820.

[58] MAITRA N T, ZHANG F, CAVE R J, et al. Double excitations within time-dependent density functional theory linear response [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(13): 5932–5937.

[59] GRITSENKO O V, BAERENDS E J. Double excitation effect in non-adiabatic time-dependent density functional theory with an analytic construction of the exchange–correlation kernel in the common energy denominator approximation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(22): 4640–4646.

[60] ROMANIELLO P, SANGALLI D, BERGER J A, et al. Double excitations in finite systems [J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 130(4): 044108.

[61] SANGALLI D, ROMANIELLO P, ONIDA G, et al. Double excitations in correlated systems: a many–body approach [J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 134(3): 034115.

[62] SÄKKINEN N, MANNINEN M, VAN LEEUWEN R. The Kadanoff–Baym approach to double excitations in finite systems [J]. New Journal of Physics, 2012, 14(1): 013032.

[63] HUIX-ROTLLANT M, IPATOV A, RUBIO A, et al. Assessment of dressed time-dependent density-functional theory for the low-lying valence states of 28 organic chromophores [J]. Chemical Physics, 2011, 391(1): 120–129.

[64] FURCHE F, AHLRICHS R. Absolute configuration of D_2-symmetric fullerene C_{84} [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(15): 3804–3805.

[65] LIU J, LIANG W Z. Molecular-orbital-free algorithm for the excited-state force in time-dependent density functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 134(4): 044114.

[66] LEVINE B G, KO C, QUENNEVILLE J, et al. Conical intersections and double excitations in time-dependent density functional theory [J]. Molecular Physics, 2006, 104(5/6/7): 1039–1051.

[67] TAPAVICZA E, TAVERNELLI I, ROTHLISBERGER U, et al. Mixed time-dependent density-functional theory/classical trajectory surface hopping study of oxirane photochemistry [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(12): 124108.

[68] KADUK B, VAN VOORHIS T. Communication: conical intersections using constrained density functional theory – configuration interaction [J]. Journal of Chemical Physics, 2010, 133: 061102.

[69] MAITRA N T. On correlated electron-nuclear dynamics using time-dependent density functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 125(1): 014110.

[70] GONZE X, GHOSEZ P, GODBY R W. Density-polarization functional theory of the response of a periodic insulating solid to an electric field [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(20): 4035.

[71] GHOSEZ P, GONZE X, GODBY R W. Long-wavelength behavior of the exchange-correlation kernel in the Kohn-Sham theory of periodic systems [J]. Physical Review B, 1997, 56(20): 12811–12817.

[72] ONIDA G, REINING L, RUBIO A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches [J]. Reviews of Modern Physics, 2002, 74(2): 601–659.

[73] BOTTI S, SOTTILE F, VAST N, et al. Long-range contribution to the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory [J]. Physical Review B, 2004, 69(15): 155112.

[74] SHARMA S, DEWHURST J K, SANNA A, et al. Bootstrap approximation for the exchange-correlation kernel of time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(18): 186401.

[75] SHARMA S, DEWHURST J K, SANNA A, et al. Enhanced excitonic effects in the energy loss spectra of LiF and Ar at large momentum transfer [J]. New Journal of Physics, 2012, 14(5): 053052.

[76] TANCOGNE-DEJEAN N, MÜCKE O D, KÄRTNER F X, et al. Impact of the electronic band structure in high-harmonic generation spectra of solids [J]. Physical Review Letters, 2017, 118(8): 087403.

[77] BACZEWSKI A D, SHULENBURGER L, DESJARLAIS M P, et al. X-ray thomson scattering in warm dense matter without the chihara decomposition [J]. Physical Review Letters, 2016, 116(11): 115004.

[78] MO C, FU Z, KANG W, et al. First-principles estimation of electronic temperature from X-ray thomson scattering spectrum of isochorically heated warm dense matter [J]. Physical Review Letters, 2018, 120(20): 205002.

[79] SPERLING P, GAMBOA E J, LEE H J, et al. Free-electron X-ray laser measurements of collisional-damped plasmons in isochorically heated warm dense matter [J]. Physical Review Letters, 2015, 115(11): 115001.

[80] RAMAKRISHNAN R, HARTMANN M, TAPAVICZA E, et al. Electronic spectra from TDDFT and machine learning in chemical space [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(8): 084111.

[81] FUKS J I, NIELSEN S E B, RUGGENTHALER M, et al. Time-dependent density functional theory beyond Kohn–Sham Slater determinants [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(31): 20976–20985.
[82] NIELSEN S E B, RUGGENTHALER M, VAN LEEUWEN R. Many-body quantum dynamics from the density [J]. EPL (Europhysics Letters), 2013, 101(3): 33001.
[83] ELLIOTT P, MAITRA N T. Propagation of initially excited states in time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review A, 2012, 85(5): 052510.
[84] CASTRO A, MARQUES M A L, ALONSO J A, et al. Excited states dynamics in time-dependent density functional theory [J]. The European Physical Journal D, 2004, 28(2): 211–218.
[85] ALONSO J L, ANDRADE X, ECHENIQUE P, et al. Efficient formalism for large-scale *ab initio* molecular dynamics based on time-dependent density functional theory [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(9): 096403.
[86] MENG S, KAXIRAS E. Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(5): 054110.
[87] MENG S, KAXIRAS E. Mechanisms for ultrafast nonradiative relaxation in electronically excited eumelanin constituents [J]. Biophysical Journal, 2008, 95(9): 4396–4402.
[88] TULLY J C. Molecular dynamics with electronic transitions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 93(2): 1061–1071.
[89] TAPAVICZA E, TAVERNELLI I, ROTHLISBERGER U. Trajectory surface hopping within linear response time-dependent density-functional theory [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(2): 023001.
[90] TAVERNELLI I, CURCHOD B F E, ROTHLISBERGER U. Mixed quantum-classical dynamics with time-dependent external fields: a time-dependent density-functional-theory approach [J]. Physical Review A, 2010, 81(5): 052508.
[91] KRISHTAL A, CERESOLI D, PAVANELLO M. Subsystem real-time time dependent density functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142(15): 154116.
[92] PAVANELLO M. On the subsystem formulation of linear-response time-dependent DFT [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(20): 204118.
[93] NEUGEBAUER J. Couplings between electronic transitions in a subsystem formulation of time-dependent density functional theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(13): 134116.

New Developments of Time-Dependent Density Functional Theory and Its Applications

QIN Rui

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics*, *Institute of Fluid Physics*, *CAEP*, *Mianyang* 621999, *China*)

Abstract: Nowadays density functional theory which was introduced in the mid-1960s has wide applications in material simulations. However, it is not able to deal with time-dependent problems and excited properties of materials. Time-dependent density functional theory (TDDFT) based on Runge-Gross theorem, provides a viable way to deal with these two problems. After thirty years' development, TDDFT has been widely applied to many fields, such as quantum chemistry and material simulation, and our understanding of its advantages and weaknesses also grows. To date, TDDFT theory and method still develop rapidly. Here a brief historical review of TDDFT is first introduced. Then it is followed by a discussion of recent important developments on theory and applications of TDDFT. Finally we summarize some important problems and challenges that TDDFT are facing and attempt to offer some thoughts about where TDDFT will be progressing.

Keywords: time-dependent density functional theory; first-principles calculations; density functional theory; correlation exchange functional

DOI: 10.11858/gywlxb.20190710

复杂材料高压性质的计算与模拟:基于第一性原理方法的部分进展

耿华运,孙 毅,向士凯

(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重点实验室,四川 绵阳 621999)

摘要: 对基于第一性原理量子力学计算与模拟在复杂材料体系高压性质研究中的应用进行了简要回顾与综述,重点介绍了在合金、含缺陷材料以及电子强关联材料等复杂体系研究中的部分应用,并讨论了将量子力学原理与基于集团展开法、格子气模型、准模拟退火等物理模型相结合而发展出的一系列计算方法的优势与不足。本文所涵盖的内容仅仅是第一性原理计算方法从简单体系向复杂体系发展中的一小部分,但都具有一定的代表性,希望对发展更先进高效的具有预测能力的多尺度方法提供有益的参考。

关键词: 第一性原理计算;复杂体系;高压;量子力学;密度泛函

中图分类号: O521.2; O357 **文献标识码:** A

从微观尺度的原子分子到宏观尺度的宇宙天体,从无机矿物到有机生命体,物质世界可谓缤纷多彩,变化万千。然而大部分材料学、化学和凝聚态物理学覆盖的物质科学领域中,我们所关心的研究体系在原子分子层次的运动都遵循一个形式简单却又难于求解的基本量子力学方程:在非相对论情形下,这个方程是相互等价的薛定谔波动力学方程[1]或海森堡矩阵力学方程[2];而在相对论情形下,这个方程是狄拉克方程[3]。其中薛定谔方程的意义和重要性已广为人知,但只有结合全同费米子(如电子)满足泡利不相容原理,量子力学方程才能解释原子壳层的电子结构及化学键合、电子跃迁、光子辐射/吸收等现象[4]。

全同费米子间的量子关联使得求解电子的多体问题变得十分困难。电子与电子之间的库仑相互作用和全同粒子关联使得即使仅包含两个电子的简单体系(如氦原子或氢分子),严格的解析求解也不可能实现。量子力学变分原理为处理这一问题提供了另一种思路,即不再寻求问题的严格解,转而仅寻求系统能量最低时的数值/近似解。这从理想主义向实用主义妥协的办法所换来的回报是巨大的,我们获得了在单粒子薛定谔方程的框架下近似处理量子多体问题的能力。能量变分原理自然推导出一个等效的薛定谔方程,其中电子与电子间的直接库仑相互作用消失了,取而代之的是一个等效的电子所感受到的平均外场,即自洽场。自洽场是一种平均效应,能够近似描述多电子体系中电子所处势场的变化,却不能保证基于其获得的准粒子能级的准确性,但可以严格保证基态能量的正确性。早期变分原理的应用产生了 Hartree 方法[5]和包含全同粒子交换的 Hartree-Fock(HF)方法[6],这为求解原子和分子体系奠定了基础,并最终发展出目前广为流行的密度泛函理论[7−8]。这些方法均属于平均场方法,由于方程中只出现单粒子占据的电子轨道,亦称单电子近似。本文将简要介绍基于变分原理的量子多

* 收稿日期: 2019-01-16; 修回日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院“NSAF”联合基金 (U1730248); 国家自然科学基金 (11672274, 11274281); 中国工程物理研究院科学技术基金 (2012A0101001, 2015B0101005); 冲击波物理与爆轰物理重点实验室基金 (6142A03010101, JCKYS2018212012); 中国工程物理研究院创新发展基金 (CX2019002)

作者简介: 耿华运,主要从事凝聚态物质结构与性质的理论与模拟研究. E-mail: s102genghy@caep.cn

体方法(特别是密度泛函方法),并对基于这些方法的第一性原理计算与模拟及其在复杂材料高压性质研究领域中的部分进展进行简要评述,最后展望这一充满活力领域的未来发展趋势。

1　密度泛函方法

虽然平均场理论的发展极大地简化了多电子体系的理论处理,但在应用到大体系中仍十分困难。主要障碍在于:包含 N 个电子的波函数是一个 $3N$ 维空间中的复变量,对其进行直接数学处理的计算量十分巨大[9]。为了解决上述问题,Kohn 和 Hohenberg[7] 建议对电荷密度而非波函数进行变分,其优势是可将 $3N$ 维的物理问题简化为三维问题。为此,证明了基态能量是电荷密度的泛函,且外势场唯一地确定了基态电荷密度分布,反之亦然,至此严格地建立了电子多体问题的密度泛函理论(DFT)[7]。结合平均场思想,并引入在 Hartree-Fock 方法中被忽略掉的电子关联贡献,自然地获得了等效的单体薛定谔方程——Kohn-Sham 方程[8]。Kohn-Sham 方程的求解比 Hartree-Fock 方程的计算量小很多,精度更高。虽然 DFT 在原理上是严格的,但由于包含平均场近似下未知的有效势,在具体操作层面上,DFT 不可避免地引入相互作用势近似[8−12]。在 Kohn-Sham 框架下(等价于将一个多体相互作用系统映射到在有效外势场中运动的理想费米气体系统),该有效势被分解为电子间静电相互作用的 Hartree 项、电子关联和交换项。需要指出,其中的交换-关联项还包含因 Kohn-Sham 单电子轨道映射而被忽略的动能贡献,而非纯粹的“交换-关联效应”。DFT 的各种近似处理事实上是对交换-关联项的不同处理,包括局域的 LDA 近似[8]、半局域的包含一阶电荷密度梯度的 GGA 近似[10] 和二阶电荷密度 Laplacian 的 meta-GGA[11−12]、非局域的针对满壳层体系和软物质的范德瓦尔斯 vdW 泛函[13]、为修正自相互作用和带隙而引入部分轨道 HF 贡献的 EXX 和杂化泛函等[14−17]。此外,结合特定物理模型,还发展出针对电子强关联体系的 DFT+U 方法[18−19],以及其他的高阶方法,如 GW 方法[20−22]、ACFDT 方法[23−24] 等。

上述方法的发展逐步提高了 DFT 的精度和可解决问题的范围,使 DFT 成长为目前最流行的第一性原理计算手段。可利用 DFT 解决的物理问题主要有:总能、电子能带结构和电荷/自旋密度分布等,以及与之相关联的粒子和能量输运问题。其中最为成功的当属总能计算以及由能量计算衍生的结构优化、力学性质、原子运动和晶格动力学计算等。高压下材料的大部分响应和性质均可由总能计算确定,其中最为典型的即为状态方程。作为材料热力学性质中的重要内容之一,DFT 方法最早应用于计算材料的状态方程。对于单质材料来说,这一应用已经十分成熟:零温压缩曲线是总能计算最简单直接的应用,被广泛用于研究轻元素材料(氢、氦、锂等)、简单金属与过渡金属、双原子分子气体和惰性气体等材料的压缩行为[25−29]。由总能计算还能得到每个原子所受的力(通过 Hellmann-Feynman 定理),从而计算出原子的运动和声子谱,结合晶格能量和声子自由能,利用 DFT 方法很容易得到有限温度下单质的压缩曲线、相图和热力学性质等,并在轻元素和典型金属等材料中得到重要应用[30−34]。目前,除了少数的几个电子强关联体系(这类特殊体系的处理需要用到动力学平均场理论)[35−36],利用 DFT 方法计算单质和化合物的热力学性质和状态方程不再存在原则性困难。

一个往往被忽略但很基本的问题是:利用 DFT 及其他第一性原理方法计算材料的热力学性质和状态方程存在重要假定,即材料的成分、原子位置和分布是确定的。对于单质材料和化合物,这个假定是成立的;但对于合金以及一些非标准化学比化合物来说,这种假定往往不能满足[37]。在这类复杂材料中,材料的化学成分、原子位置和分布是不确定的,而 DFT 只能对其中的单个构型(Configuration)进行计算,不能获得体系的总体物理性质。因此 DFT 的直接应用失效了,这类复杂材料状态方程的第一性原理计算成为一个很大的挑战。

2　合金相图与状态方程的第一性原理计算

解决材料化学成分、原子位置和分布的不确定性困难,关键在于统计分析化学成分的可能变化和原子位置的可能分布,因此需要将 DFT 计算与统计力学相结合。最简单的统计模型是无相互作用的理想气体模型,相应最简单的合金状态方程即为混合物状态方程[38]。顾名思义,混合物模型简单地将不

同元素的单质状态方程按化学比例均匀混合(线性叠加), 忽略了不同种类原子间的相互作用和混合熵的贡献。从实验的角度, 另一个简单的处理方法是将合金当作一个等效的单质或化合物, 并忽略原子的不同占位和组态熵的贡献, 这种方法在 DFT 计算中存在原则性困难, 因为很难寻找到一个组态, 使其他的状态方程与合金的状态方程在物理上“等效”。图 1(a)给出了采用第一性原理计算 Ni-Al 合金在不同组分和不同原子占位情形下的压缩曲线, 其中明显的结构相关性源自不同原子间的相互作用, 揭示了混合物模型和等效单质/化合物模型的局限性。很明显, 即使在相同组分下不同组态(即不同原子占位情况)的可压缩性差别也很大。图 1(b)给出了实验结果与混合物模型的比较[39], 混合物模型完全偏离了实验的状态方程数据, 二者间不可忽略的偏离说明混合物模型或等效单质模型的适用范围十分有限。更重要的是, 在有限温度下组态熵的贡献变得越来越重要, 但在混合物模型或等效单质模型中却被完全忽略了。事实上, 大多数合金的高温高压行为完全不同于混合物, 这进一步凸显了建立完整的合金状态方程理论的必要性和重要性[40]。

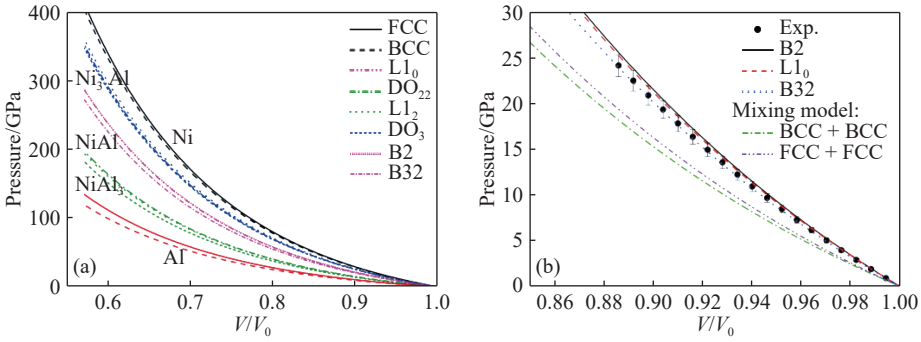


图 1　基于 FCC 和 BCC 晶格的 Ni-Al 合金第一性原理压缩曲线(a)以及 Ni-Al 合金有序相的计算压缩曲线、实验测量[38] 和混合物模型结果[41](b)

Fig. 1　The first-principle calculated compression curves of Ni-Al alloys based on FCC and BCC lattices (a); The calculated compression curves of ordered phases of NiAl alloys, the experimental measurements[38] and the results of the mixture model[41] (b)

合金体系材料物性第一性原理计算的所有困难均汇聚于如何构建一个好的统计物理模型, 从而使其中的构型分布能够准确地描述真实体系中原子的占位分布情况。对于替位合金体系, 基于格子气模型(Ising 模型), Kikuchi[42] 提出了最早的合金热力学性质的计算框架和组态熵的解析计算方法——集团变分法, 并推动了合金相图研究进入了定量描述的崭新阶段。Kikuchi 的最初方法建立在格点几何结构的物理分析之上, 组态熵的导出步骤较为复杂, 很难推广到任意格子体系。集团变分方法的数学基础——包括其中作为展开基矢完备性和组态熵表达式核心的 Mobius 变换——直到 20 世纪 70 年代才完全建立起来[43–47]。集团变分法的建立使得计算合金组态熵不再是一个困难, 但第一性原理方法在这个问题上的应用还是障碍重重——人们不知道如何去计算合金的内能贡献, 因此当时流行的合金相图与物性的理论研究是结合拟合实验或半经验的内能项和集团变分的组态熵项而获得的, 虽然得到的理论相图与实验结果符合得相当好, 但作为一个理论框架其预测能力和外推能力显然是残缺的[48–49]。20 世纪 80 到 90 年代的一个进步是研究人员逐步意识到对组态熵的集团展开同样也适用于能量[50–52]。由于在有限格子上展开基矢的完备性, 事实上集团展开也适用于定义在格子上的任意函数(例如 Garbulsky 等[53–55] 提出单独对振动自由能进行集团展开, Geng 等[56] 提出对热电子的贡献部分进行单独展开等), 而且由于基于格点占位的合金 Ising 模型的自身特征, 这种展开是有限且快速收敛的[47, 57]。例如 FCC 晶格中的四面体展开或四面体-八面体展开就能给出很好的结果, 如图 2 所示。自此, 能量的集团展开方法获得快速发展, 扫平了第一性原理方法在合金体系中应用的最后一道障碍。采用第一性原理方法对几个特定组态的总能进行计算, 再利用集团展开方法, 我们就能得到相同格子上任意组态的内能, 结合集团变分法, 自然地得到热力学平衡条件下的自由能[58], 进而给出第一性原理的合金相图(参见 IMR-CVM 程序)。整个计算过程不依赖任何的经验参数或实验值, 仅有的假定是格子气模型, 其

精确度取决于集团展开的收敛程度和第一性原理总能计算的精度，是一个典型的从头算方法。除了结合集团变分法计算组态熵，利用 Monte Carlo 模拟亦可确定原子占据组态的分布情况，再结合热力学积分即可得到组态熵，沿此路线，Walle 等[55]开发了能量集团展开和原子占据组态分布的 Monte Carlo 模拟程序包 ATAT，推进了合金性质和相图的第一性原理计算模拟。

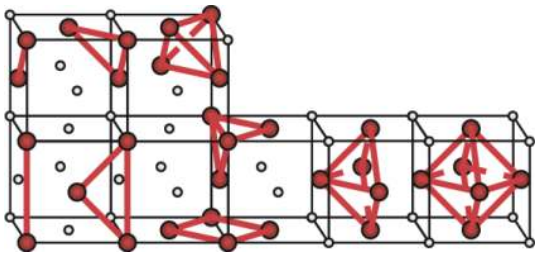


图 2　FCC 晶格上的四面体展开和四面体-八面体展开集团示意图

Fig. 2　Tetrahedron expansion and tetrahedron-octahedron expansion clusters on FCC lattice

结合集团展开法和集团变分法（或利用 Monte Carlo 模拟计算组态熵），基于第一性原理方法计算零压下合金及金属间化合物的相图不再是一个难题：自由能在化学组分空间的极小值给出了体系的能量凸图（Convex Hull），进而确定了可能出现的合金相，而其拐点则给出了旋节线分解点和失稳区域[59]。在有限压力下，该方法需要进行适当拓展才能应用。组态熵部分在形式上与压力无关，但能量和振动熵则随压力而变化，因此需要引入一个新的维度。Sluiter 等[60]对此进行了直接而自然的拓展，在假定格子类型不发生改变的前提下，将集团展开的系数（即集团相互作用强度）从原来的常数拓展为温度和体积的函数，以描述有限压力下单个给定构型的自由能对温度和体积的依赖关系。其问题的核心在于，由于最终获得的模型需要应用到有限的压力范围，如何保证在整个应用的压力区间集团展开的收敛性均满足要求。为此，Geng 等[41]阐明了只要在最小体积（即最高密度）下集团展开是收敛的，则通常在更大的体积（即更低密度）下同一个集团展开必然也是收敛的。该法则基于相互作用随距离增大而减弱这一物理事实，简化了对不同体积（密度）下进行集团展开收敛性的检验，促进了这一方法的发展，使得计算有限温度下的合金相图有了可靠保证[61]。

由于获得了完整的密度（体积）-温度空间的自由能，该技术进步还使得计算不同化学组分下的状态方程和组态熵的贡献成为可能：在给定化学组分下，自由能随密度变化的梯度给出了对应的压力[41]。在此之前，合金状态方程的计算主要基于理想混合物模型[62]，既忽略了不同成分间的相互作用，还完全不考虑组态熵的影响。图 1 为 Geng 等[41]以 Ni-Al 合金为例，展示了不同成分间的相互作用对合金冷压曲线的影响可达 10% 以上，不能忽略。此外，还详细讨论了组态熵和振动熵的相对大小，并发现高温下组态熵驱动的有序-无序相变导致在冲击 Hugoniot 曲线上出现明显拐折[63]，如图 3 所示，其中在低温下有序态和亚稳的无序态分别有不同的 Hugoniot 曲线，相变点处的体积跃变是一级相变的典型特征。这一现象在以前的理论和实验研究中均未被讨论过，是合金体系在动态压缩下冲击行为的一个新的理论预测。需要指出，合金有序-无序相变是一种典型的扩散型相变，与位移型相变相比，其时间尺度慢了几个量级，大约在微秒至亚毫秒时间尺度，甚至更慢。一般平板撞击实验的冲击波平台时间尺度为亚微秒，激光冲击实验的持续时间更短，因此很难观测到这种较慢的动力学转变。然而炸药爆轰和斜坡加载的时间尺度大约在微秒至几十微秒量级，可以与这种合金相变动力学过程耦合，从而导致复杂的物理和力学行为。这个主题与合金材料的冲击动力学和损伤破坏行为密切相关，在工程应用中有重要价值，但相关研究目前还处于起始阶段，还有大量的实验和理论工作需要开展。例如，合金在有限温度-压力下有序-无序相变中成核生长的基本物理参数仍未

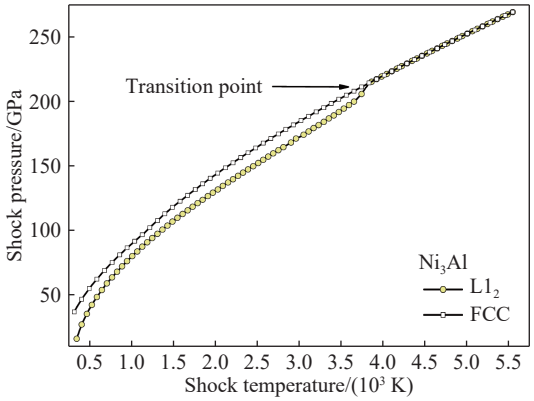


图 3　理论预测的 Ni_3Al 中有序-无序相变导致的冲击绝热线跃变

Fig. 3　Theoretically predicted Hugoniot kink caused by ordered-disordered phase transition in Ni_3Al

知, 不仅不知道相变的势垒高度(因而无法估计出相变的孕育时间), 甚至连原子的扩散速率和路径、机制均未知, 极大地制约了相关动态实验的发展。

合金化对体系热力学性质的影响不仅体现在晶格有序占位相变和有序-无序相变上, 在同一个有序相内, 也会出现极为反常的热力学性质变化, 而这些行为几乎无一例外地与组态熵相关。在 FCC 晶格的 Ni-Al 体系中, Geng 等[61] 的理论计算显示大部分的热力学性质(比热、热胀系数、Grüneisen 系数等)均会在有序相的标准化学比处展现一个尖峰, 并随化学成分变化展现“W”形(或其他奇特形状)的特征, 如图 4(a)所示。这种独特的合金行为是由组态熵驱动的在标准化学比附近的错位占据(Anti-Sites)直接导致的, 是合金体系的指标式特征之一, 在混合物模型中无法描述这种现象[62]。它的一个物理推论是, 如果合金发生了偏析, 则不仅会出现化学成分空间上的不均匀性, 由于“W”形特征的存在, 热力学性质的不均匀性有可能更显著。在零压下比热的这种反常变化已经得到了实验证实[62], 但高压下的“W”形特征以及与状态方程密切相关的 Grüneisen 系数的反常行为还有待实验的进一步证实。理论分析还指出, 这种反常行为不仅出现在晶格热振动的 Grüneisen 系数上, 电子 Grüneisen 系数也会出现反常的变化[56]。

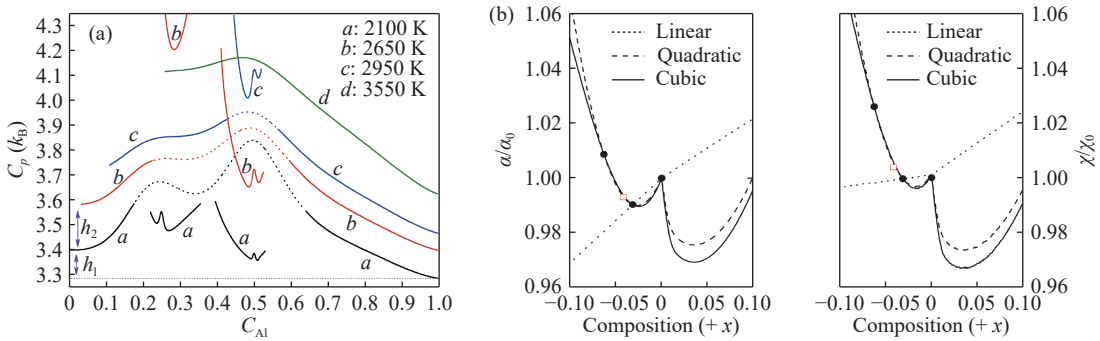


图 4　30 GPa 压力下 Ni-Al 合金的定压热容随组分和温度的变化[61](a); UO_2 中点缺陷导致的热胀系数α和压缩系数χ随标准化学比偏离的“W”形变化[64](b)

Fig. 4　The constant pressure heat capacity of Ni-Al alloy varies with composition and temperature at 30 GPa[61] (a); the "W" shape curve of the thermal expansion coefficient α and compression coefficient χ caused by point defect in UO_2 as a function of the deviation from the stoichiometry[64] (b)

3　含缺陷材料的高压性质预测

上述关于合金热力学及状态方程的理论框架构建在给定的格点上(格子气模型), 最大缺点是无法直接计算不同类型格子上有序相之间的相界。例如 Ni_3Al 和 $NiAl_3$ 是稳定在 FCC 格子上的有序相, 而 NiAl-B2 结构则稳定在 BCC 格子上, 无论集团展开、集团变分或是 Monte Carlo 模拟均无法直接处理这种跨格点类型的相图计算。虽然可以计算出在各自格子上自由能随化学组分的变化, 并确定出哪一个相是热力学稳定的, 但各相间过渡衔接区域的处理却一直是一个难题, 强行光滑连接方法引入了一定的人为性。此外, 利用各自格子上的自由能拐点给出的旋节线分解存在高估各有序相稳定区域的可能。如何解决跨格子的集团展开和组态熵计算问题可以说是合金模型目前面临的最大挑战。对此, Geng 等[65] 于 2006 年提出利用长程的对相互作用势描述晶格畸变能的扩展集团展开方法, 并将局部畸变的格子映射到理想格子上, 以保持多体的集团展开和组态熵形式不变, 从而放宽了格子必须是理想晶格的严格要求。更进一步, 他们还提出了扩展格子的方法, 即将给定的格子进行扩展, 以包含其他的格子类型[66]。例如:假定初始格子是 BCC, 在其 6 个面的面心引入新的格点, 将获得同时包含 BCC、FCC 和简单立方的拓展格子。在这一框架下, 必须引入白原子(即空位)以实现表示不同的格子: 若体心格点被白原子占据将给出 FCC 格子, 若面心格点被白原子占据将得到 BCC 格子, 若体心和面心格点同时被白原子占据, 则导致简单立方格子, 如图 5 所示。在扩展格子上, 由于不同类型的格子共存, 必然导致大的晶格畸变, 因而必须利用上述的扩展集团展开法来描述晶格畸变[64–65, 67]。这种方法还处在

发展的初期阶段，尚未有实际材料的应用报道[66]。其面临的主要困难：(1)N元合金中，由于白原子的引入，原本的N元 Ising 模型将变为N+1 元 Ising 模型，使得计算更为复杂；(2)由于白原子对能量没有贡献，大量白原子的引入将降低集团展开的收敛性，但这尚缺少系统的分析研究。基于扩展格子的扩展集团展开方法虽然建立在严格的物理原理之上，但用它来解决实际的物理问题还有很长的路，还有大量细节问题需要解决。首先需要系统评估白原子对集团展开收敛性的影响，给出最佳的集团基矢；其次需要分析研究扩展格子上的晶格畸变情况，找到合适的长程相互作用，以精确描述晶格畸变能；再次，多元体系的集团展开非常繁琐复杂，需要开发专门的计算程序，而扩展集团展开方法计算程序的欠缺，是导致这一方向发展迟缓的一个主要因素。

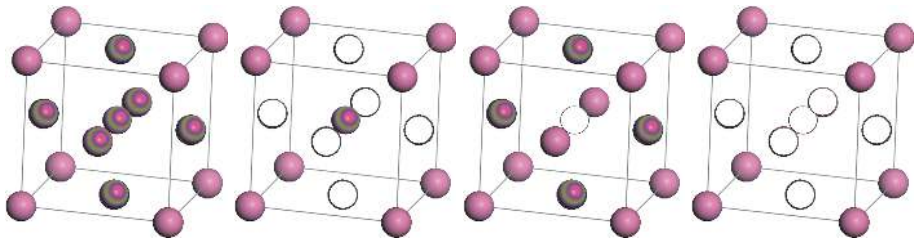


图 5　基于 BCC 和 FCC 的扩展晶格

Fig. 5　The extended lattices based on BCC and FCC

利用现有的扩展集团展开计算方法，结合格子气模型概念的变体，也推动了这一领域的发展。白原子和扩展格子的引入使得处理间隙原子和空位变得十分自然，从而将原本只适用于替位合金的集团展开理论自然地推广到间隙合金和含缺陷的更一般的复杂系统。Sluiter 等[68]采用了扩展集团展开的一个简单近似，只引入了原子扩散路径上的一个代表点(一般为晶格的间隙位)以及与之紧邻的一个空位(即白原子)，即 ABC 展开，这一处理简化了扩展集团展开的复杂性，但同时保留了其中物理的基本特质——原子扩散过程的过渡态也被近似地纳入到集团展开中，从而允许利用 Kinetic Monte Carlo 来描述合金中原子的扩散迁移行为，这在原格子气模型中是完全做不到的。更进一步，Geng 等[67]利用扩展格子气模型，将点缺陷(空位和间隙原子)纳入到基于扩展集团展开的合金理论中统一描述。为了避开复杂的集团展开计算，他们采用了点近似，即假定间隙原子或白原子的占据是均匀无序的，而缺陷间的相互作用通过平均场的形式近似引入，从而忽略了这种作用的距离依赖性。虽然这一近似很简单，甚至有点粗糙，但仍反映了含缺陷体系与理想化合物明显不同的物理行为。以非标准化学比化合物为例，他们的计算显示缺陷可导致标准化学比附近反常的热力学性质变化，十分类似于合金中的“W”形反常，如图 4(b)所示。基于这一近似模型，他们还获得了含缺陷体系的自由能，导出了相应的状态方程，并发现非标准化学比化合物允许存在一个十分独特的物理现象，即在有限温度压力下其中占主导的缺陷类型可能发生变化，从而导致自由能在两种缺陷间过渡，并在热力学性质上呈现反常的大幅度改变，甚至在体积(密度)上亦可表现出表观的“坍缩”行为(实际仍是连续的，只是在过渡区的变化较大，从而看起来类似跃变)[69–72]。这种“赝相变”现象是这类体系不同于理想化合物的一个重要特征，其幅值与化学比的偏离程度紧密相关。与合金的有序-无序相变一样，非标准化学比化合物的这一赝相变转变受限于原子扩散速率，是一个相对慢的过程，因而在较快的动态冲击实验中难以观测，但可以与相对慢的动态过程耦合，如很长的斜波加载或冲击波在材料中的多次反射，以及相应的加-卸载过程等，从而导致复杂的材料动态响应行为，这一领域目前尚属未开垦的处女地。

4　强关联电子系统中的电子亚稳态问题

几乎在所有的量子力学计算中均存在这样的隐含假定，认为只要能将 Hamiltonian 对角化，则所获得的解便是物理的，其中能量最低的解即对应于基态。在平均场理论和 DFT 理论中，Hamiltonian 是通过能量极小化的方法获得，因此该隐含假定可以解释为：在能量泛函的确定过程中，优化算法给出的残

差最小的解即为基态解。诚然, 若 Hamiltonian 能被对角化, 相应的解必然为该 Hamiltonian 的本征态, 其完备正交性保证其中能量最低的解必然为该 Hamiltonian 的基态解。但在平均场理论中, 为了处理电子间的多体关联, 通过能量极小化得到的 Hamiltonian 并不是完全确定的, 而是依赖于电子的密度分布(即 Hamiltonian 的解), 因此必须引入一个自洽的循环迭代过程, 使得进入 Hamiltonian 的电子密度分布与该 Hamiltonian 的解完全一致[73]。整个求解过程由 Hamiltonian 对角化和对 Hamiltonian 进行修正(密度混合)两部分组成。这一自洽循环的过程在数学上等价于全局优化问题, 即寻找能使能量泛函全局最小的电子密度分布[8]。

原理上, 这种方法并没有大的问题, 但在技术层面上同时继承了优化问题的困难和弊端: 目前还没有一个行之有效的完善的全局优化算法, 通用的方法基本上都是局部优化算法。事实上也确实如此, 目前第一性原理计算程序采用的各种方法中, 包括最陡下降法、共轭梯度法、残差法(RMM-DIIS)等均为局部优化方法。据我们所知, 还没有一个第一性原理计算程序尝试过具有全局优化特性的算法, 因而其获得的结果有落入局部极小的可能。这些局部极小解满足 Hamiltonian 对角化和电荷密度自洽这两个先决条件, 但对应的能量只是局部极小而非全局最小(可视为 Density-Driven Error 的一种)。在通常情况下, 特别是主族元素和金属中, 价电子充分展开, 所对应的能量曲面较为光滑平坦, 很少遇到电子陷入亚稳态的情况。但在窄带体系和电子强关联系统中, 能量曲面变得十分复杂, 电子陷入亚稳态的几率大大增加。一个典型的例子是由 5*f* 电子主导的锕系化合物, 最近的研究发现: 利用 DFT+*U* 方法提高 *f* 电子的局域化程度后, 电子亚稳态问题成为困扰相关材料第一性原理计算的重要障碍[74], 这个问题在其他窄带体系中也可能存在。

对电子强关联材料的微观描述需要引入半经验的 Hubbard 在位库仑排斥修正, 以此为基础的 DFT+*U* 形式的密度泛函理论在描述此类强关联电子系统上取得了很大的进步[18–19]。伴随而来的代价是同时引入了能量曲面上的大量极小值, 这干扰了能量最小化算法的运行, 使得电子结构优化过程常常终止在非物理的亚稳态。对局域的 *f* 轨道的占据状态进行干预(OMC 方法)可以部分解决这一问题[75], 即适当地改变占据矩阵的初始值来搜寻能量最低的电子态, 但是这在大多数的密度泛函计算软件包中很难进行相应的操作, 而且该方法是一种典型的试错法, 并不能保证所获得的解就是全局能量最低的态, 除非对所有可能的占据状态进行遍历。OMC 方法的另一个困难在于所需要的计算量。如果不考虑自旋自由度, 将 n($n\leqslant 7$)个电子填入 7 个 *f* 轨道上有 C_7^n 种可能的方式(只考虑对角情形)。非对角的占据数远大于此, 但我们可以粗略地假定其只是对角情形下的数倍, 即认为其他的那些占据状态并不重要。即便这样, 每个原子将有 mC_7^n 种不同的方式占据 *f* 轨道(假定 $m<10$)。这只是在所模拟的原胞中只有一个不等价的重金属原子(最简单的)情形下所需要的重复计算次数。不幸的是缺陷结构具有很低的对称性, 往往包含多个(例如 k 个)不等价的含部分局域的 *f* 轨道的重金属原子, 在这种情形下 $(mC_7^n)^k$ 个独立的电子结构计算将是必须的。以二氧化铀为例, n 等于 2, m 取值 3, 因此对每个不等价的铀原子需要搜寻大约 60 个不同的占据状态。如果考虑的是点缺陷, 那么至少有两个不等价的铀原子, 则总的计算次数将增加到 3600。对于缺陷团簇来说, k 一般大于 3, 因而需要进行超过百万次的电子结构计算才能获得最终的结果, 即便是通过目前性能最好的超级计算机实现计算, 仍然是个沉重的负担。

为了解决这一困难, 我们注意到对于一个经典的系统, 类似的亚稳态问题可以通过模拟退火方法获得满意的解决, 即缓慢地将粒子动能(对应于热运动)从系统中移走, 从而使粒子逐渐收敛到基态结构上。我们发现类似的概念也可以应用到电子系统, 基本思路是通过利用虚拟的能量振荡摇晃或者加热电子系统, 使得有更高的几率跃过亚稳态间的势垒, 从而达到获得真正基态解的目的, 我们把这一方法称之为"准模拟退火"(Quasi-Annealing, QA)技术。这等价于在局域优化算法的基础上增加对全局最小的搜寻, 使电子能够跳出局部极小陷阱。

该方法的理论基础在于电子系统的总能是电荷密度 $n(r)$ 的泛函, 其反过来又是由外部势场 $v(r)$ 完全确定的泛函[7]。因此可以利用粒子系统将虚拟的扰动经 $v(r)$ 传递给电子系统, 总扰动为 $\int n(r)\Delta v(r)\mathrm{d}r$, 其

中$\Delta v(r)$为外部势场的振荡。通过缓慢地移除这一虚拟的扰动，我们可以像经典的模拟退火方法一样将电子结构逐步收敛到基态。另外，可以通过跟踪电子优化过程来理解准模拟退火方法中移除亚稳态的机制：外部势场的振荡反复不停地改变极小化算法的路径和所有势垒的形状和高度，这样任何一个势垒都有可能被绕过。

在实际操作中，可以利用能量优化过程中的“多余能量”模拟虚拟扰动：不收敛的自洽场导致的能量不确定范围 δE 会引起粒子所受力的准随机振荡，而这种力的不确定性将使得粒子在其相应的物理坐标附近形成类似于高斯分布的位置分布；反过来粒子运动的这种非物理漂移将改变电子系统所受的外场并导致 δv 的势场振荡，这最终提升了电子系统的总能量，即被“加热”了。通常可以用标准的结构优化算法来产生 δv，我们可以在电子自洽场的冗余度为 δE 的条件下反复地弛豫原子结构。在这一实现中，唯一的可调参数（电子自洽场的剩余能量）控制了电子系统中的虚拟噪声。他的值在刚开始时应该足够大，这样电子系统才能在相空间中自由移动，但又要足够小以保证算法不发散。通过缓慢地降低 δE 的数值，可以把电子系统优化到基态。

准模拟退火的优点不仅在于它可以解决亚稳态问题，通过与粒子结构优化计算相结合，还可以同时优化电子结构和原子几何构型，因此大幅降低了计算所需的资源。这一特性在自洽场收敛特别慢的场合（例如 DFT+U）中显得十分的重要。为了避免粒子偏离目标构型太远，需要在几个或者几十个粒子步长后将结构恢复到目标状态（或初始状态）。通常如果允许元胞体积和形状改变将提高准模拟退火的效率，因为这不仅扩充了搜寻的相空间区域，同时还对系统有整体的摇晃作用，并移除了 Bravais 格子的对称性限制，而后者往往是强关联系统优化过程中电子陷入高能量的亚稳态的主要因素之一。

准模拟退火的流程可以总结如下，其中每一步的计算需要从上一步产生的波函数开始：（1）移除所有对称性，设置适当的自洽场收敛冗余度 δE 和粒子移动步长 δr；（2）利用标准的结构优化算法来演化结构；（3）适当减少 δE 和 δr，重置结构，返回第 2 步，重复整个过程直到 δE 小于预设的收敛精度；（4）执行一个标准的电子结构优化过程，获得完全收敛的波函数，至此一个完整的准模拟退火已经完成；（5）对初始结构进行随机扰动，返回第 2 步，重复整个过程直到没有新的更低能量的态出现。这里执行第 5 步的目的是为了对前面的结果进行检验/验证，以免一些参数的不当设置降低了算法的效用而陷入亚稳态。

为了验证 QA 方法的有效性，我们首先讨论其在完整的二氧化铈晶体中的表现。其原子结构为包含 12 个原子的氟化钙立方胞，反铁磁相结构为 1 k。交换关联能量泛函采用 GGA+U 及 PBE 近似，赝势采用 PAW 赝势，Hubbard 模型参数 U 取 4.0 eV，而 J 为 0.7 eV。平面波基矢的截断动能设为 400 eV，同时用 63 个不可约的 k 点对布里渊区进行采样积分。晶格常数固定在 5.45 Å。选择二氧化铈是因为该系统具有十分稳定的亚稳态（相较于二氧化铀而言），例如如果对该结构施加相应的立方对称性（O_h），那么无论初始状态如何，总会陷入到总能为−125.282 eV 的高位亚稳态之中。这完全不同于二氧化铀，那里对称性导致的亚稳态很容易被移除[67]。在二氧化铈中，只有把所有对称性都去掉才有可能克服该亚稳态。如图 6 所示，去掉对称性使能量降低了 1.69 eV，但由此得到的态并非基态。绝热缓慢地引入 Hubbard 在位相互作用，即十分缓慢地从零增加 U 和 J 参数的数值（即后来美国西北大学倡导的 U-Ramping 方法[76]）进一步降低了总能大约 0.16 eV。而准模拟退火方法则给出了更低的能量。我们共进行了 6 轮独立的准模拟退火优化，所得的结果十分接近，标准偏差σ（数据的分散性）为 0.006 eV。另一方面，直接的电子结构优化给出的标准偏差比准模拟退火的大 2～3 个数量级，说明利用准模拟退火方法可以有效地剔除电子系统的高能亚稳态，并将之收敛到基态，所获结果的分散性大幅降低，提高了计算结果的可靠性，为开展精确而可靠的重金属元素及其化合物的性质计算提供了坚实的技术支撑。

目前消除电子亚稳态的方法除了 QA 方法，还有法国原子能委员会（CEA）提出的 OMC 方法[75]，以及美国西北大学改进的 U-Ramping 方法[76]。OMC 方法对电子状态进行严格调控，理论上可以获得真正的电子基态，但在大体系、低对称结构中可能存在效率下降问题；Geng 等[74] 提出的 QA 方法是一种普适方法，对结构无特殊要求，在大体系、低对称系统中有独特优势，但单次模拟不一定能获得真正基

态, 需要多次模拟进行交叉验证。*U*-Ramping 方法实质上是对 DFT+*U* 方法中的 *U* 值进行缓慢调增的 Adiabatic Switch 方法(图 6), 易于操作、使用方便, 但对部分体系不一定能获得真正的电子基态。

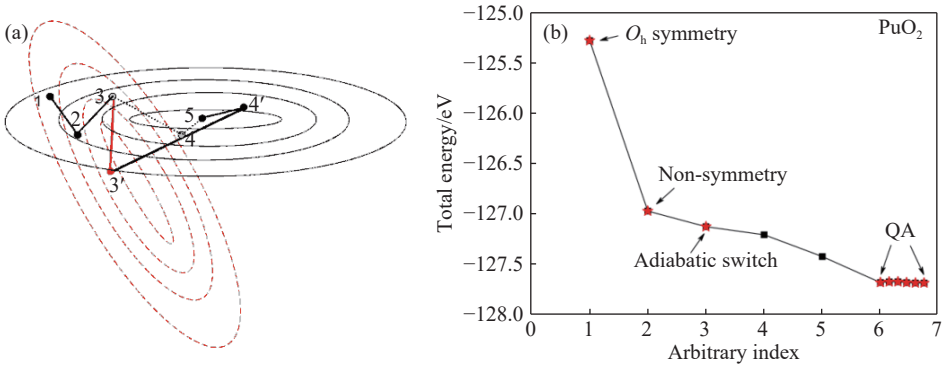


图 6　QA 方法的原理(a)及其在 PuO_2 中的表现(b)[74]

Fig. 6　The principle of QA method (a) and its performance in PuO_2 (b)[74]

5　结论与展望

我们对基于第一性原理的量子力学计算与模拟在复杂材料体系高压性质研究中的应用进行了简要回顾, 其中特别强调了在合金、含缺陷材料以及强关联材料等复杂体系中, 结合集团展开、格子气模型、准模拟退火等物理模型发展的第一性原理研究方法, 而未对直接的第一性原理计算的应用(如总能计算、压缩曲线和声子谱的计算等)予以特别强调。这并不是说这些应用不再重要, 相反, 在地球、行星物理以及材料冲击动态响应的工程实践中有着巨大的应用价值, 只是这些方面的应用和计算方法已经广为熟知, 在此并未给予详细的阐述。

基于密度泛函的方法已经取得了巨大成功, 推动并加速了凝聚态物质领域的发展, 特别是材料设计方向的快速发展。DFT 的缺点显而易见: 一方面, 其精度不足以描述精细的物理化学过程; 另一方面, 它所允许的原子分子体系尺度限制了其在大尺度复杂体系中的应用。针对精度不足的问题, 目前已经开发了更精确的计算方法, 并逐渐成熟, 其中除了化学领域广泛使用的高阶量子化学计算方法外, 针对扩展体系的基于 DFT 的微扰方法、准粒子方法以及量子 Monte Carlo 方法等也在迅速发展; 针对尺度限制问题, 为了提高计算效率, 半经验的紧束缚方法以及等效 Hamiltonian 方法正在逐步复兴。DFT 成功的关键因素在于, 相较其他方法, 该方法在牺牲了部分理论精确性的前提下大幅提升了计算效率。这种模式同样适用于紧束缚方法、等效 Hamiltonian 方法, 甚至原子间相互作用势方法: 在适当牺牲理论的严格性后, 这些古老的方法有望在复杂体系的介观尺度(甚至宏观尺度)的模拟中得到复兴。特别是将这些方法与第一性原理计算相结合发展起来的多尺度计算方法, 其通过在涉及原子分子尺度行为的区域采用计算精度较高但相对昂贵的 DFT 计算方法, 而在仅关心宏观性质的区域采用连续介质模型, 可以用接近 DFT 方法的精度模拟宏观大体系的各类性质, 这一新兴方向在位错成核、裂纹传播[77]、化学催化机理[78] 等多尺度现象的研究中已经展现了强大的发展潜力, 将是未来第一性原理方法发展的主流方向。

纵观自然科学的发展史, 我们已经发展到了这样一个路口: 对控制单个粒子或少量粒子的自然规律已经非常清楚, 但对大量粒子综合体所形成的集体行为的理解却很不充分。基础和前沿物理的进一步发展仍将会改写我们的世界观和宇宙观, 但短期内从电子、夸克等基本粒子到分子、凝聚介质, 直至星球、星系等这些尺度范围内的基本物理规律将很难再有所突破。可以这么说, 目前除了继续探索超越标准模型的高能现象和宇宙规律外, 自然科学发展的重心将逐渐转到利用已知的基本物理规律, 认识和重构我们所处的复杂现实世界中来。基于第一性原理的量子力学计算和模拟, 以及基于此衍生的一系列方法, 使我们向这个宏伟目标迈出了很大的一步。随着超级计算机硬件和计算算法的快速发

展，这种在虚拟世界中计算、模拟、设计并重构现实世界的潮流将不断从凝聚态物理、材料科学拓展到化学、医学、生命科学及其他领域。本文简述的部分内容，仅是从简单体系向复杂体系迈出的一小步，亦或是这一快速发展的洪流中一个微小涟漪，但都具有一定的代表性，希望该总结和回顾能对发展更先进、高效的具有预测能力的多尺度方法提供有益的参考。

参考文献：

[1] SCHRÖDINGER E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules [J]. Physical Review, 1926, 28(6): 1049–1070.

[2] HEISENBERG W. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations [J]. Zeitschrift für Physik, 1925, 33: 879.

[3] DIRAC P A M. The quantum theory of the electron [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1928, 117(778): 610.

[4] PAULI W. On the connection of the arrangement of electron groups in atoms with the complex structure of spectra [J]. Zeitschrift für Physik, 1925, 31: 765–765.

[5] HARTREE D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field [J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge, 1928, 24: 89.

[6] FOCK F. Nherungs methode zur lsung des quanten mechanischen mehrkrper problems [J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61: 126.

[7] NITYANANDA, HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Resonance, 1964, 136: B864.

[8] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140: A1133.

[9] KOHN W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals [J]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71(5): 1253.

[10] 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]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671.

[11] SUN J, MARSMAN M, CSONKA G, et al. Self-consistent meta-generalized gradient approximation within the projector-augmented-wave method [J]. Physical Review B, 2011, 84(3): 035117.

[12] ZHAO Y, TRUHLAR D G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions [J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 125(19): 194101.

[13] DION M, RYDBERG H, SCHRODER E, et al. Van der Waals density functional for general geometries [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 246401.

[14] PAIER J, HIRSCHL R, MARSMAN M, et al. The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(23): 234102.

[15] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. Physical Review B, 1988, 37(2): 786–789.

[16] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. Physical Review A, 1988, 38: 3098.

[17] BECKE A D. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: a coordinate-space model [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 88(2): 1053–1062.

[18] LIECHTENSTEIN A I, ANISIMOV V I, ZAANE J. Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators [J]. Physical Review B, 1995, 52(8): R5467.

[19] DUDAREV S L, BOTTON G A, SAVRASOV S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+*U* study [J]. Physical Review B, 1998, 57(3): 1505.

[20] SHISHKIN M, KRESSE G. Implementation and performance of frequency-dependent GW method within PAW framework [J]. Physical Review B, 2006, 74(3): 035101.

[21] SHISHKIN M, KRESSE G. Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators [J]. Physical Review B, 2007, 75(23): 235102.

[22] FUCHS F, FURTHMULLER J, BECHSTEDT F, et al. Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme

[J]. Physical Review B, 2007, 76: 115109.

[23] HARL J, KRESSE G. Accurate bulk properties from approximate many-body techniques [J]. Physical Review Letters, 2009, 103(5): 056401.

[24] HARL J, SCHIMKA L, KRESSE G. Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids [J]. Physical Review B, 2010, 50(11): 115126.

[25] BOETTGER J C, TRICKEY S B. Equation of state and properties of lithium [J]. Physical Review B, 1985, 32(6): 3391–3398.

[26] GENG H Y, SONG H X, LI J F, et al. High-pressure behavior of dense hydrogen up to 3.5 TPa from density functional theory calculations [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111: 063510.

[27] ALFE D, PRICE C D, GILLAN M J. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions [J]. Physical Review B, 2001, 64(4): 045123.

[28] KRESS J D, MAZEVET S, COLLINS L A, et al. Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid nitrogen [J]. Physical Review B, 2000, 63: 024203.

[29] RECOULES V, MAZEVET S. Temperature and density dependence of XANES spectra in warm dense aluminum plasmas [J]. Physical Review B, 2009, 80: 064110.

[30] VAKS V G , KATSNELSON M I , KORESHKOV V G, et al. An experimental and theoretical study of martensitic phase transitions in Li and Na under pressure [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 1989, 1: 5319–5335.

[31] MONSERRAT B, DRUMMOND N D, NEEDS R J. Anharmonic vibrational properties in periodic systems: energy, electron-phonon coupling, and stress [J]. Physical Review B, 2013, 87: 144302.

[32] GRABOWSKI B, ISMER L, HICKEL T, et al. *Ab initio* up to the melting point: anharmonicity and vacancies in aluminum [J]. Physical Review B, 2009, 79(13): 134106.

[33] SCHAEFFER A M J, TALMADGE W B, TEMPLE S R, et al. High pressure melting of lithium [J]. Physical Review Letters, 2012, 109: 185702.

[34] LEPESHKINA S V, MAGNITSKAYAC M V, MAKSIMOVA E G. Lattice dynamics and melting features of Li and Na [J]. Jetp Letters, 2009, 89: 586–591.

[35] MUNEHISA M, QUAN Y, JUNYA O, et al. Multiple quantum phase transitions of plutonium compounds [J]. Life Sciences, 2011, 84(4): 041105.

[36] NICOLA L, YAO Y X, WANG C Z, et al. Phase diagram and electronic structure of praseodymium and plutonium [J]. Physical Review X, 2015, 5(1): 011008.

[37] ANDRAULT D, BOLFAN-CASANOVA N, OHTAKA O, et al. Melting diagrams of Fe-rich alloys determined from synchrotron *in situ* measurements in the 15–23 GPa pressure range [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 174: 181–191.

[38] MOUSAZADEHA M H, FARAMARZIB E, MALEKIA Z. Equation of state for thermodynamic properties of pure and mixtures liquid alkali metals [J]. Thermochimica Acta, 2010, 511: 147–151.

[39] OTTO J W, VASSILIOU J K, FROMMEYER G. Equation of state of polycrystalline $Ni_{50}Al_{50}$ [J]. Journal of Materials Research, 1997, 12(11): 3106.

[40] HIRAO N, OHTANI E, KONDO T, et al. Equation of state of iron-silicon alloys to megabar pressure [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2004, 31(6): 329–336.

[41] GENG H Y, CHEN N X, SLUITER M H F. First-principles equation of state and phase stability for the Ni-Al system under high pressures [J]. Physical Review B, 2004, 70(9): 094203.

[42] KIKUCHI R. A theory of cooperative phenomena [J]. Physical Review, 1951, 81: 988.

[43] BARKER J A. Methods of approximation in the theory of regular mixtures [J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, 1952, 216: 45.

[44] MORITA T. General structure of distribution function for the Heisenberg model and the Ising model [J]. Journal of Mathematical Physics, 1972, 13(1): 115–123.

[45] MORITA T. Cluster variation method and Mobius inversion formula [J]. Journal of Statistical Physics, 1990, 59: 819.

[46] SCHLIJPER A G. Exact variational methods and cluster-variation approximations [J]. Journal of Statistical Physics, 1984, 35(3/4): 285–301.

[47] SCHLIJPER A G. Convergence of the cluster-variation method in the thermodynamic limit [J]. Physical Review B, 1983,

27(11): 6841.

[48] CACCIAMANI G, CHANG Y A, GRIMVALL G, et al. Thermodynamic modeling of solutions and alloys [J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 1997, 21(2): 155–170.

[49] HORIUCHI T, UZAWA H, IGARASHI M, et al. Determination of Lennard-Jones type potential for Fe-Pd phase [J]. Calphad, 2002, 26(1): 3–14.

[50] SANCHEZ J M, DUCASTELLE F, GRATIAS D. Generalized cluster description of multicomponent systems [J]. Physica A, 1984, 128: 334.

[51] CONNOLLY J W D, WILLIAMS A R. Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys [J]. Physical Review B, 1983, 27: 5169.

[52] GARBULSKY G D, CEDER G. Linear-programming method for obtaining effective cluster interactions in alloys from total-energy calculations: application to fcc Pd-V system [J]. Physical Review B, 1995, 51: 67.

[53] GARBULSKY G D, CEDER G. Effect of lattice vibrations on the ordering tendencies in substitutional binary alloys [J]. Physical Review B, 1994, 49: 6327.

[54] VAN DE WALLE A, CEDER G, WAGHMARE U V. First-principles computation of the vibrational entropy of ordered and disordered Ni_3Al [J]. Physical Review Letters, 1998, 80(22): 4911–4914.

[55] VAN DE WALLE A, CEDER G. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics [J]. Reviews of Modern Physics, 2002, 74(1): 11–45.

[56] GENG H Y, SLUITER M H F, CHEN N X. Cluster expansion of electronic excitations: application to fcc Ni-Al alloys [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122: 214706.

[57] CEDER G, GARBULSKY G D, TEPESCH P D. Convergent real-space cluster expansion for configurational disorder in ionic systems [J]. Physical Review B, 1995, 51(21): 11257.

[58] TOKAR V I. A new cluster method in lattice statistics [J]. Computational Materials Science, 1997, 8(1/2): 8–15.

[59] NATALIYA P, BENOÎT A, JULIEN T, et al. A convex hull algorithm for a grid minimization of Gibbs energy as initial step in equilibrium calculations in two-phase multicomponent alloys [J]. Computational Materials Science, 2012, 61(11): 54–66.

[60] SLUITER M H F, WATANABE Y, FONTAINE D, et al. First-principles calculation of the pressure dependence of phase equilibria in the Al-Li system [J]. Physical Review B, 1996, 53(11): 6137–6151.

[61] GENG H Y, SLUITER M H F, CHEN N X. Order-disorder effects on the equation of state for fcc Ni-Al alloys [J]. Physical Review B, 2005, 72(1): 014204.

[62] SLUITER M, KAWAZOE Y. Explanation for the configurational heat capacity of ordered phases [J]. Physical Review B, 1999, 59(5): 3280.

[63] GENG H Y, CHEN N X, SLUITER M H F. Shock induced order-disorder transformation in Ni_3Al [J]. Physical Review B, 2005, 71(1): 012105.

[64] GENG H Y, SONG H X, WU Q. Theoretical assessment on the possibility of constraining point-defect energetics by pseudo phase transition pressures [J]. Physical Review B, 2013, 87: 174107.

[65] GENG H Y, SLUITER M H F, CHEN N X. Hybrid cluster expansions for local structural relaxations [J]. Physical Review B, 2006, 73: 012202.

[66] 耿华运. 替位合金物态方程的有序-无序效应 [D]. 北京: 清华大学, 2005.

[67] GENG H Y, CHEN Y, KANETA Y. Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations [J]. Physical Review B, 2008, 77: 104120.

[68] SLUITER M H F. Lattice stability prediction of elemental tetrahedrally close-packed structures [J]. Acta Materialia, 2007, 55(11): 3707–3718.

[69] GENG H Y, SONG HONG X, WU Q. Anomalies in nonstoichiometric uranium dioxide induced by a pseudo phase transition of point defects [J]. Physical Review B, 2012, 85(14): 144111.

[70] GENG H Y, SONG H X, JIN K, et al. First-principles study on oxidation effects in uranium oxides and high-pressure high-temperature behavior of point defects in uranium dioxide [J]. Physical Review B, 2011, 84(11): 174115.

[71] GENG H Y, CHEN Y, KANETA Y, et al. *Ab initio* investigation on oxygen defect clusters in UO_{2+x} [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 201903.

[72] GENG H Y, CHEN Y, KANETA Y, et al. Stability mechanism of cuboctahedral clusters in UO_{2+x}: first-principles calculations

[J]. Physical Review B, 2008, 77: 180101.

[73] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.

[74] GENG H Y, CHEN Y, KANETA Y, et al. Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094106.

[75] ANTOINE C, MARCO K, NICALS L, et al. GGA+*U* study of uranium mononitride: a comparison of the *U*-ramping and occupation matrix schemes and incorporation energies of fission products [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478(1): 119–124.

[76] MEREDIG B, THOMPSON A, HANSEN H A, et al. Method for location low-energy solutions within DFT+*U* [J]. Physical Review B, 2010, 82(19): 195128.

[77] YI S, QING P, GANG L. Quantum mechanical modeling of hydrogen assisted cracking in aluminum [J]. Physical Review B, 2013, 88(10): 104109.

[78] CHEN Z, ZHANG X, LU G. Multiscale computational design of core/shell nanoparticles for oxygen reduction reaction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(3): 1964–1973.

Computation and Simulation of High-Pressure Properties of Complex Materials: A Brief Review on the Methods Based on First-Principles

GENG Huayun, SUN Yi, XIANG Shikai

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics*, *Institute of Fluid Physics*, *CAEP*, *Mianyang* 621999, *China*)

Abstract: This work briefly summarizes and reviewes the first-principles quantum mechanics calculations and simulations on the high-pressure properties of complex materials. We emphasized the applications in alloys and intermetallic compounds, materials with defects and strongly correlated electron systems. A series of methods, including cluster expansion method, lattice gas model, and quasi-annealing simulation approach, have been developed by combing quantum mechanics calculations with the statistical mechanics principles. Their pros and cons are discussed. The contents covered in this review are just a small portion of the first-principles methods that are evolving to tackle the complex systems. But they are of representative, and a retrospect of them might be helpful for developing better methods with high efficiency and good predictability for multiple-scale simulations.

Keywords: first-principles method; complex system; high pressure; quantum mechanics; density functional theory

DOI: 10.11858/gywlxb.20180643

超低密度笼形冰相及其负压相图

黄盈盈[1,2], 苏 艳[1], 赵纪军[1]

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024;
2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 水不仅在地球上无处不在, 而且在太阳系中(如彗星、小行星及巨行星的卫星上)也普遍存在。因此, 探索存在于不同环境条件下不同形态的水冰晶体对物理学、化学、生物学、地球科学以及行星科学都有着重要意义。根据周围的环境条件(压强和温度), 冰呈现出极其丰富和复杂的相图。目前, 实验上已合成了 18 个晶体冰相, 分别是 ice Ic、ice Ih、ice II 直至 ice XVII。此外, 还有一些来自于笼形包合物的假想超低密度冰相, 分别是 I 型、II 型、H 型、K 型和 T 型笼形冰。近期, 在实验室中合成的 II 型笼形冰(即 ice XVI)出现在了水的负压相图中, 极大地激发了人们去探索其他低密度笼形冰。结合带有色散修正的密度泛函理论计算和经典的蒙特卡罗、分子动力学模拟, 我们预测了两个具有超低密度的立方笼形冰相, 将其依次命名为 s-III 笼形冰(ρ=0.593 g/cm^3)和 s-IV 笼形冰(ρ=0.506 g/cm^3)。s-III 笼形冰的元胞由 2 个二十六面体的大笼子($8^6 6^8 4^{12}$)和 6 个十面体的小笼子($8^2 4^8$)组成。s-IV 笼形冰的元胞中含有 8 个二十六面体的大笼子($12^4 6^4 4^{18}$)、8 个十二面体的中等尺寸笼子($6^6 4^6$)和 6 个八面体的小笼子($6^2 4^6$)。对于这两种笼形冰, 超大尺寸的二十六面体水笼子以及不同笼子之间的独特堆积方式使它们的密度极低。把所有低密度冰相(其密度小于或者等于 ice XI)考虑在内, 我们基于 TIP4P/2005 模型势函数构建了水在负压下的 p-T(压强-温度)相图。在 s-II 笼形冰下方的极低负压区域内, s-III 和 s-IV 笼形冰取代了之前认为的 s-H 笼形冰, 分别占据了高温和低温部分, 因此在相图中产生了一个三相点(T=115 K, p=–488.2 MPa)。密度泛函理论计算表明, 通过在二十六面体大笼子中添加合适尺寸的客体分子, 比如十二面烷($C_{20}H_{20}$)和富勒烯(C_{60}), 能够分别充分地稳定 s-III 和 s-IV 笼形冰晶格。基于实验室中已经制备出的无客体分子填充的 s-II 笼形冰, 且被认定为 ice XVI 相, 那么 s-III 和 s-IV 笼形冰很可能是 ice XVIII 或 ice XIX 的候选结构。它们一旦在实验室中被合成, 则可以作为一种储存气体的材料用来封装气体分子(如 H_2、CH_4、CO_2 等)。计算表明: s-III 笼形冰在低温和室温下的储氢能力均为 s-II 的两倍左右, 达到了美国能源部在海陆运输上制订的储氢目标。

关键词: 笼形冰; 相图; 负压; 超低密度

中图分类号: O521.2; O642.4; O641.3 **文献标识码:** A

水是由氢和氧两种元素组成的无机物, 在宇宙中是第三丰富的分子种类[1]。水是地球上最常见的物质之一, 地球表面有 71% 的地方被水所覆盖。水也是生命之源, 是包括人类在内所有生命生存的重要资源, 是生物体最重要的组成部分, 对于自然界内物种的多样性和生命的起源都有着重要影响。冰

* **收稿日期:** 2018-09-25; **修回日期:** 2018-10-29
基金项目: 国家自然科学基金(11674046)
作者简介: 黄盈盈(1988—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事低密度冰和水合物研究.
E-mail: 573050164@qq.com
苏 艳(1983—), 女, 博士, 副教授, 主要从事天然气水合物和含能材料理论研究.
E-mail: su.yan@dlut.edu.cn
通信作者: 赵纪军(1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事低维凝聚态物理和计算材料学研究.
E-mail: zhaojj@dlut.edu.cn

作为水的一种凝聚态形式，是地球上最常见的分子晶体。常规冰相和笼形冰不仅是地球上最常见的分子晶体，而且在太阳系中的彗星、小行星以及巨行星的卫星上也随处可见。因此，水和冰的研究对于宇宙的认知以及人类自身的生存和发展均具有极其重要的意义。

由于水分子之间存在强度和位形可以灵活变动的氢键，因此水冰呈现出极其丰富和复杂的相图[2]。这些冰相中的氧原子位置是固定的，而氢原子有些是有序的，有些是无序的。在不同的温度和压强条件下，水分子之间会呈现出不同的氢键网络结构，但是每个水分子周围均有通过氢键连接的 4 个近邻水分子，遵循“冰规则”。目前，至少有 18 种冰晶体已经在实验室中合成，分别是 ice Ih、ice Ic、ice II、ice III～ice XVII。Ih[3]是一个相对开放的低密度晶体（密度约为 0.926 g/cm^3），是具有六重轴高对称性的六角冰，其基本晶胞单元可以看作是由两个反向六元环组成的六角盒子。地球上所有由水汽结晶形成的雪花和冰均以六角冰晶体形式存在。中子散射实验表明，六角冰中的氢原子是无序的，且以水分子中的氧原子为中心可以移动。相比于其他冰相，六角冰具有反常特性，即热导率随着压强的增加而减小[4]，这个现象是由氢键横向声速的减小引起的。立方冰 Ic 晶体具有亚稳态的面心立方结构[5]（密度约为 0.933 g/cm^3），在低温（低于 –80 ℃）下由水汽聚集形成，或者在低于 –30 ℃ 的条件下在水滴中结晶而成[6]，又或者在 77 K 时由高密度冰通过减压的方法相变而来[7]。相比于六角冰，立方冰的亚稳性是由于其比较高的对称性引起的。通常条件下，随着时间的推移，立方冰会逐渐演化成六角冰。Ice II是质子有序的菱形晶体[8]，密度约为 1.195 g/cm^3，可以由 Ih、ice V、ice III 转变生成，且在一定条件下可以相变成 ice Ic。它可能是一些以冰形态存在的卫星（如木卫三 Gannymede 等）的主要成分[9]。另外，理论计算表明外加电场可以驱动水偶极子的变化，导致“冰 I 相–液态水–冰 II 相”（有序–无序–有序）的相变过程[5]，揭示了水偶极子取向对水分子间相互作用强度的影响。Ice III 是质子无序的四方晶体，密度约为 1.16 g/cm^3[10]，由液态水在 300 MPa 下降温到 250 K 得到，在相图中有一个狭窄的区域。Ice IV 是亚稳态的菱形晶体，密度约为 1.275 g/cm^3[11]，在相图中存在于 ice III、ice V 和 ice VI 的区域。Ice V、VI 和 VII 均是由液态水在一定的温度和压强条件下直接结晶形成的，其中：ice V 是质子无序的单斜晶体，密度约为 1.233 g/cm^3[12]；ice VI 是氢键无序的四方晶体，密度约为 1.314 g/cm^3[13]；ice VII 是质子无序的立方晶体，密度约为 1.591 g/cm^3[14]。Ice VIII 是由 ice VII 降温形成的立方晶体，密度约为 1.885 g/cm^3[15]。Ice IX 是质子有序四方晶体，密度约为 1.16 g/cm^3；由于其亚稳性，它随时间演化为 ice II[10]。随着压强的不断增加和氧原子之间距离的不断减小，ice VII 经过连续相变最终稳定为 ice X 晶体。Ice X 是可以存在于高温高压下的部分离子化的立方晶体，密度约为 2.785 g/cm^3[16]。Ice XI 是六角冰 Ih 在低温条件下相变形成的质子有序的正交晶体，密度约为 0.930 g/cm^3[17]，通常被看作是零温零压条件下冰相的基态结构。高密度的无定形态冰在一定条件下可以形成 ice XII[18]。Ice XII 是亚稳态的四方晶体，密度约为 1.301 g/cm^3，在相图中可以存在于 ice V 占据的区域[19]。Ice XIII 也是亚稳态的晶体，密度约为 1.247 g/cm^3，是 ice V 的质子有序态[20]；ice XIV 是亚稳态的晶体，密度约为 1.294 g/cm^3，是 ice XII 的质子有序态[20]。Ice XV 是赝正交结构的晶体，密度约为 1.328 g/cm^3，是 ice VI 在低温下的质子有序态[21]。它的元胞构型是由两个偶极方向相反的独立氢键网络相互交叉而成的，导致体系整体的偶极矩为零，因此 ice XV 是具有反铁电性质的冰相。而 ice XVI[22]是在实验室中由氖气水合物除掉氖气分子得到的，它具有笼形的立方结构，且密度极低，约为 0.81 g/cm^3。Ice XVII[23]则是来自氢气水合物，其密度约为 0.85 g/cm^3。

除了实验上已确认的冰相外，还有一些计算模拟获得的假想冰相。Russo 等[24]在分子动力学模拟冰的成核过程中发现了 ice 0 相，ice 0 的结构类似于过冷液体，零压下的密度为 0.99 g/cm^3。它是一个亚稳相，会逐渐结晶成为六角冰相 Ih 或立方冰 Ic。Kosyakov 等[25]和 Conde 等[26]提出把水合物 I、II 和 H 相的水晶格作为虚拟冰相，其密度分别为 0.845、0.832 和 0.813 g/cm^3。赵纪军课题组预言了两个可以稳定存在于极低负压区域的超低密度冰相 s-III[27]和 s-IV[28]，其密度分别为 0.593 和 0.506 g/cm^3。此外，还有许多通过结构预测方法得到的部分离子或超离子冰相[29-32]，其密度为 6～8 g/cm^3，存在于太帕量级的超高压强条件下。

以六角冰 Ih 或者 ice XI 的密度（约为 0.93 g/cm^3）为参照，大部分冰相的密度均大于此值，只有来自

水合相的笼形冰 ice XVI(II 型笼形水合物)、笼形冰 ice XVII、I 型笼形冰和 H 型笼形冰的密度低于此值。总之, 相对于高密度相, 已知的低密度冰相的数目较少。因此, 探索新型的低密度冰对丰富水冰的相图以及加深对水冰本身的认知都有着重要意义。

1　低密度冰相的研究进展

1.1　低密度冰相介绍

以 ice XI 或六角冰 Ih 的密度(约为 0.93 g/cm^3)为参照, 低于这个密度值的冰晶体定义为低密度冰相。目前, 只有两个低密度冰相 ice XVI[22]和 ice XVII[23]在实验室中被合成。它们的密度分别为 0.81 和 0.85 g/cm^3。起初, ice XVI 是 II 型笼形甲烷水合物的水合晶格, 仅是人们假想的一个低密度冰相, 在实验上需要通过与客体分子之间的相互作用才能稳定存在。直到 2014 年, Falenty 等[22]通过从 II 型氖气笼形水合物中去除所有氖气分子得到了质子无序的 ice XVI 晶体。他们还指出, 在温度低于 55 K 时 ice XVI 的热膨胀系数是负值, 而且在低温下它的平衡晶格常数大于填充水合物的值。至于 ice XVII: 首先 Strobel 等[33]通过原位拉曼光谱和单晶 X 射线衍射实验观测到了它的氢气水合相, 命名为 C_0 相; 后来 Rosso 等[23]在实验室中合成了 C_0 氢气水合相, 并且在除掉水合相中的氢气分子之后得到了质子无序冰晶体, 即 ice XVII。Ice XVII 是具有 $P6_122$ 空间群的六角晶体, 在温度为 100 K 时其密度为 0.95 g/cm^3, 比相同温度和压强条件下合成的六角冰 Ih 的密度低 11%[34], 因此 ice XVII 也是一个低密度冰相。

另外, 还有一些来自计算机模拟和人们假想的低密度冰相。Fennell 等[35]用计算机模拟了在不同水模型下液态水的结晶过程, 发现了两个比六角冰 Ih 更稳定的相 ice *i* 和 ice *i'*, 它们的密度比六角冰 Ih 低 0.07 g/cm^3。假想的低密度笼形冰包括源于甲烷水合物相的 I 型笼形冰、H 型笼形冰[36]和 K 型笼形冰[37], 以及源于氩气水合物的 T 型笼形冰[38]。I 型笼形冰的元胞是立方晶体, 由 2 个十二面体的 5^{12} 小笼子和 6 个十四面体的 $5^{12}6^2$ 大笼子组成; II 型笼形冰的元胞也是立方晶体, 由 16 个十二面体的 5^{12} 小笼子和 8 个十六面体的 $5^{12}6^4$ 大笼子组成; H 型笼形冰的元胞是六角晶体, 由 3 个十二面体的 5^{12} 小笼子、2 个十二面体的 $4^35^66^3$ 中等尺寸笼子和 1 个二十面体的 $5^{12}6^8$ 大笼子组成; T 型笼形冰的元胞是四方晶体, 由 2 个十四面体的 $4^25^86^4$ 笼子组成; K 型笼形冰的元胞也是四方晶体, 由 6 个十二面体的 5^{12} 小笼子、5 个十四面体的 $5^{12}6^2$ 中等尺寸笼子和 4 个十五面体的 $5^{12}6^3$ 大笼子组成。

1.2　负压的研究进展

从图 1 可以看出, 所有出现在相图中的冰固体都是高密度相(其密度都大于或等于六角冰 Ih 或者 ice XI), 而且都存在于正压下。因此, 人们开始猜想哪一类固相冰可以稳定存在于负压下。

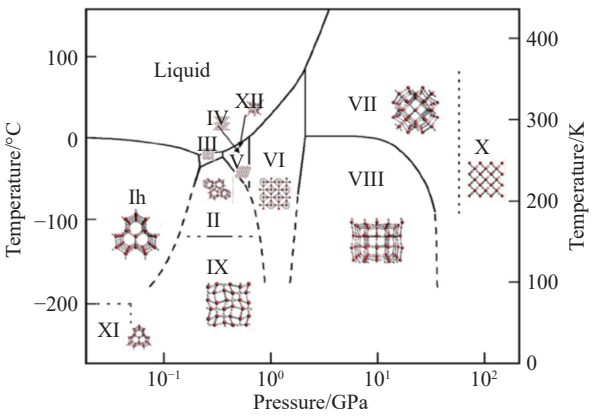


图 1　水冰相图[2]

Fig. 1　Phase diagram of water ice[2]

关于负压, 这一现象首先在 17 世纪被 Huygens 观测到, 如图 2 所示, 但是受当时知识的局限无法对此做出解释。19 世纪中期, Donny 解释了这一实验现象, 指出负压主要是由玻璃壁对水银的吸附引起的[39]。自此人们开展了许多关于负压的实验探索和理论研究。如果说正压可以看作是对固体、液体或气体施加一个压力, 那么负压就可以认为给它们施加一个张力或拉力。在不断拉伸液态水, 即不断增大负压的过程中会出现气泡, 人们把气泡出现时的临界压力称为空穴压。所以, 空穴压是液体在一定条件下所能维持的最大负压值。Herbert 等[40]通过实验和理论结合的方法确定了液态水的空穴压是随着温度的增加而单调上升的, 0 ℃ 时测得水的空穴压是–26 MPa, 而 80 ℃ 时临界压强为–17 MPa。Davitt 等[41]用声波拉伸液态水的方法也得到了–26 MPa 的空穴压, 并且证明了液态水空穴压的变化可以用状态方程求解。Azouzi 等[42]

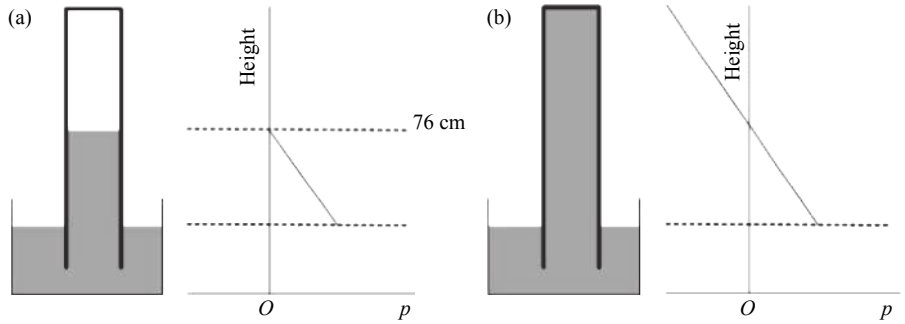


图 2　证实一个大气压存在 (a) 和 Huygens 证实负压存在的实验示意 (b)(76 cm 的水银柱以上表示负压)[39]

Fig. 2　Schematic representation of experiment to demonstrate the existence of the atmospheric pressure (a) and Huygens's experiment to generate negative pressure under laboratory condition (b) (Above the approximately 76 cm mercury line the pressure is below zero[39].)

运用液包体技术把石英管放入超冷、超热液态水中，实现了–140 MPa 的超高空穴压。Zheng 等[43]用等容冷却液态水的方法测量了不同拉伸程度下液态水在均相成核过程中的极限张力，给出在 42 ℃ 时最大极限张力值为–140 MPa。Yang 等[44]用原子力显微镜在水的毛细管道中测得了–160 MPa 的负压极限值。

1.3　负压下冰相的热力学相图

在水冰的相图中，可以看到：当温度恒定时，随着压强的不断升高相变会不断发生，同时伴随着冰相密度的增加。反之，如果找到一系列密度不断减小的冰相，应该可以拓展负压下的相图。Kosyakov 等[25]通过估算液态水、六角冰和两个假想的低密度 I、II 型笼形冰相的吉布斯自由能给出了这几个相在负压下的温度(T)-压力(p)相图。相图中给出了液态水、六角冰和 II 型笼形冰的三相点，但由于 I 型笼形冰具有较高的自由能，因此它并没有出现在相图中。相比于六角冰，II 型笼形冰可以稳定存在于更低的负压区域，说明密度较低的冰相可以存在于较低的负压条件下。Jacobson 等[45]用 mW 水模型模拟了低密度冰 Ih 和 I、II 型笼形冰的生长过程，通过比较它们在不同温压条件下的热力学稳定性给出了 T-p 相图。这 3 个冰相的相对稳定性与 Kosyakov 等得到的结论类似，只是所有共存曲线朝着正压的方向平移了约 200 MPa。另外，他们还提出了两种合成不含客体分子的笼形冰晶体的方法：(1) 鉴于空笼子对笼形水合物成核生长有重要影响，如果把水合物块体和低密度冰晶体放在一起，然后将温度控制在冰的熔点以下且均相成核温度以上，那么可能会促进笼形冰晶体在过冷水溶液中生长；(2) 先合成含有小尺寸客体分子的水合物，然后把客体分子从笼子中释放，就可以得到不含客体分子的笼形冰晶体。Conde 等[26]用 TIP4P/2005 水模型势模拟了所有低密度冰相(ice i、ice i'、Ih、ice XI 以及 I、II、H 型笼形冰)在负压下的热力学稳定性，给出了一个相对可靠的 T-p 相图。如图 3 所示，随着负压值的不断减小，作为最稳定的冰相依次出现的顺序是 ice XI/Ih、II 型笼形冰、H 型笼形冰，并且在这个过程中冰相的密度不断减小。

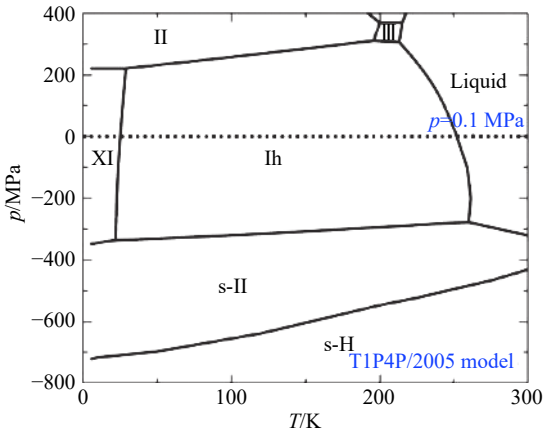


图 3　TIP4P/2005 模型下水的负压相图[25]

Fig. 3　Phase diagram of water in negative pressures with the TIP4P/2005 model[25]

1.4　低密度笼形冰的储氢应用

氢气被看作下一代清洁能源，因此人们一直在迫切地寻找可以储存氢气的材料和有效方法来提高储氢能力，进而实现储氢的产业化。其中，用低密度笼形冰晶体 s-I、s-II、s-H 储氢的方法有以下几个优点：环境友好型的合成方法，以最小的能量消耗轻松回收氢气，合成过程比较安全。

1993 年, Vos 等[46]首次在室温 295 K 下合成了 II 型氢气水合物, 紧接着 Dyadin 等[47]在实验中观察到了类似的结构。Mao 等[48]也合成了 II 型氢气水合物, 且发现 II 型笼形冰的每个大笼子被 4 个氢气分子占据, 而每个小笼子被 2 个氢气分子占据。Mao 等[49]在温度为 240～249 K、压强为 200～300 MPa 的条件下合成了储氢量(质量分数)高达 5.3% 的 II 型水合物, 还指出低温可以增加储氢量; 在温度为 77 K、压强为 500 MPa 的条件下, 合成的填充冰氢气水合物的储氢量达到了 11.2%。Lokshin 等[50]发现, 相较于选用水和氢气作为初始模型结晶, 选用六角冰 Ih 和氢气作为初始构型, 在加压的条件下可以更快速地合成氢气水合物。稳定剂分子的存在可以有效地降低氢气水合物的形成压强。Florusse 等[51]通过在 II 型笼形氢气水合相中加入 THF(四氢呋喃)分子将氢气水合物的形成压强从 300 MPa 降到了 5 MPa(温度为 279.6 K)。虽然用稳定剂分子和氢气分子共同作为客体分子合成水合相可以极大地优化氢气水合物的形成条件(尤其降低形成压), 但是稳定剂分子的存在导致了水合物储氢量的降低。Lee 等[52]发现适度地降低 THF 的浓度可以提高储氢量, 在 THF 的摩尔浓度为 0.15% 时, II 型混合水合物有一个最大储氢值, 为 4.03%(见图 4)。此外, 环戊烷[53]、环己酮[54]等有机分子也可以作为稳定剂促进氢气水合物的形成。

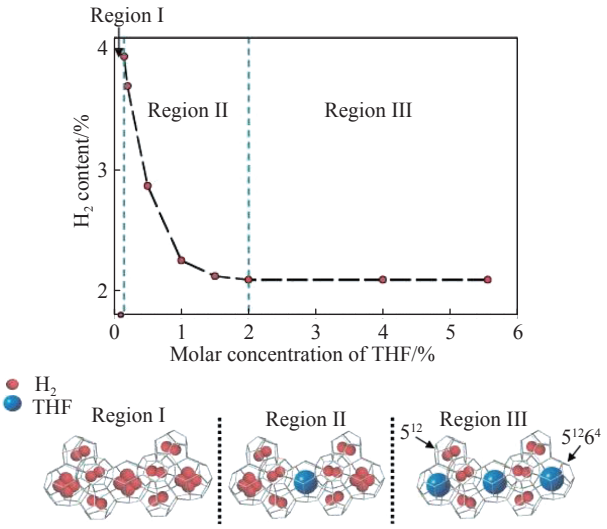


图 4　THF+H_2 水合物中 H_2 的含量随 THF 浓度变化的关系曲线以及相应体系中 H_2 分布情况的结构示意[52]

Fig. 4　H_2 gas content as a function of THF concentration, and a schematic diagram of H_2 distribution in the cages of THF+H_2 hydrate[52]

Strobel 等[55]发现, 在大分子和氢气分子一起形成的 H 型氢气水合物中, 小笼子和中等尺寸的笼子被单个氢气分子占据, 而大笼子被大分子占据。Duarte 等[56]的研究则表明, 比起甲基叔丁基醚和甲基环己烷这两种大分子, 二甲基环己烷辅助形成的 H 型氢气水合物具有更高的稳定性。

Kim 和 Lee[57]在 I 型水合物中也发现了氢气分子的存在, 并且指出在 H_2 和 CO_2 形成的混合水合物中小笼子均被 2 个氢气分子占据。Kumar 等[58]在压强为 8 MPa、温度为 253 K 的条件下也合成了 H_2/CO_2 的混合 I 型水合物, 且观测到每个小笼子被 1 个或者 2 个氢气分子占据而大笼子则被 CO_2 分子占据。Willow 等[59]通过第一性原理计算得到了 I 型水合物储氢量的最大值为 10%, 其中每个小笼子中容纳 5 个氢气分子而每个大笼子中包含 7 个氢气分子。然而, 目前实验上还没有实现理论计算给出的最大储氢量, 主要原因是氢气分子会通过笼子上的六边形面游离出来。

2　超低密度笼形冰相 s-III 的预测

2.1　计算方法

2.1.1　新型笼形冰相的蒙特卡罗搜索

为了寻找可以存在于负压下的冰相, 基于 CVFF 力场, 我们采用蒙特卡罗堆积和模拟退火的方法寻找新结构[60]。为了得到带有松散骨架的低密度构型, 我们构建了 $(CH_4)(H_2O)_x$ (x=2,3,4) 初始模型, 其中甲烷的含量比传统水合物要高一些 (如传统的甲烷水合物 s-I 中甲烷和水分子的化学计量比为 1∶5.75, 即 $(CH_4)(H_2O)_{5.75}$[61])。每一个化学计量比下的模型都在 230 种空间群中进行了搜索。最后, 把甲烷分子从模拟退火后得出的甲烷水合物中拿掉, 就得到了无客体分子填充的冰相。

2.1.2　DFT 计算

采用 VASP5.3[62]软件,我们计算了所有无填充客体分子的笼形冰相和低密度冰相在不同压强下的

能量和焓值，用 PAW 赝势[63]描述电子和离子之间的相互作用，用含有长程项关联能的 vdW-DF2[64]交换关联泛函描述分子之间的色散作用。电子波函数的平面波基组展开到 700 eV，布里渊区内 $\boldsymbol{k}$ 点网格的取样密度为 $2\pi \times 0.04$ Å^{-1}。

2.1.3　p-T 相图的计算

用 Einstein 分子方法和 TIP4P/2005 水模型，我们构建了冰晶体（包括 ice XI、Ih、s-I、s-II、s-H、s-III、s-T、SGT 和 s-K）在负压下的 p-T 相图。首先，用自己编写的程序对所有冰相在 1～200 K 温度（步长为 5 K）和 −600～200 MPa（步长为 100 MPa）压强下进行 NPT 蒙特卡罗模拟获取可靠的构型。然后，根据 Einstein 分子方法用 GROMACS 软件[65]计算每个构型在不同温度和压强条件下的自由能。在每个 p-T 条件下，静电作用项用 Ewald 求和方法处理且截断半径设为 8.5 Å，对势的截断半径也为 8.5 Å。考虑到 Ih、s-I、s-II、s-H、s-III、s-T、s-K 和 SGT 是质子无序相，引入构型熵[66]。只要确定了某个（p, T）条件下的自由能，就可以通过热力学积分的方法得到其他热力学条件下的自由能。然后，根据两个相在同一个温度和压强条件下化学势相等的条件获得第一个两相共存点[67]。最后，根据 Gibbs-Duhem 积分[68]获得这两个相的整条共存边界曲线。

2.1.4　笼形水合物储氢性质的计算

采用巨正则蒙特卡罗（GCMC）方法模拟 s-II 和 s-III 笼形冰相的储氢性质[69]。用 UFF 力场[70]的固有参数描述分子间的范德华作用，但 Lennard-Jones 势的参数是通过拟合 s-II 笼形水合相在实验条件为 T=240 K 和 p=300 MPa 时的储氢值 5.3%[48-49]而得到的。在 GCMC 模拟过程中，固相的晶格参数保持不变。

2.2　s-III 笼形冰相的结构性质和稳定性

经过蒙特卡罗模拟退火和带色散修正的密度泛函理论（vdW-DF2/DFT）计算，我们得到了一个具有超低密度和独特几何构型的立方晶体，将之命名为 s-III 笼形冰。我们用密度泛函扰动理论[71]模拟了 s-III 笼形冰相在实空间的力常数矩阵，然后用 Phonopy 软件计算了倒空间的力学矩阵并得到声子的色散关系。整个布里渊区都没有出现虚频，说明 s-III 笼形冰晶格在动力学上是稳定的。如图 5 所示，s-III 笼形冰晶体的元胞含有 48 个水分子，具有 $P\bar{4}3n$的空间对称性。每个元胞由 2 个二十六面体的 $8^6 6^8 4^{12}$ 大笼子（6 个八边形的面、8 个六边形的面和 12 个四边形的面）和 6 个十面体的 $8^2 4^8$ 小笼子（2 个八边形的面和 8 个四边形的面）组成。相邻的两个 $8^2 4^8$ 小笼子之间通过四边形的面连接在一起，相邻

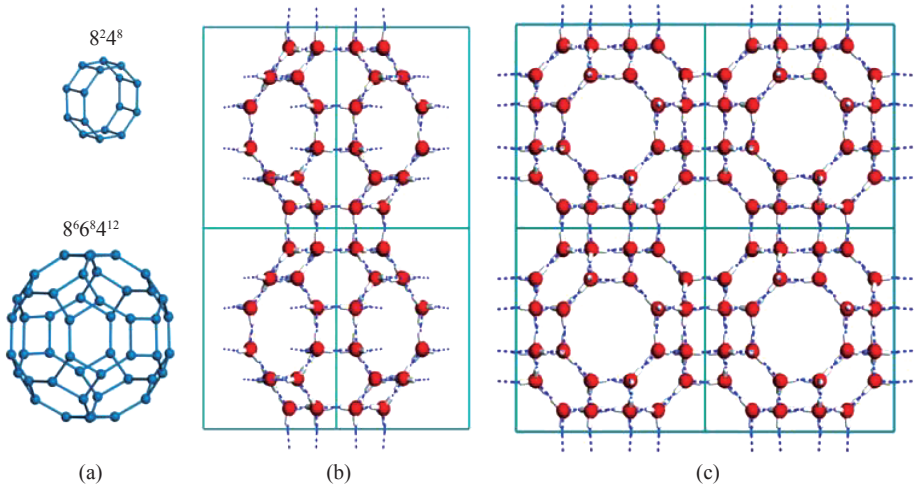


图 5　s-III 笼形冰的结构示意：(a) 组成 s-III 相的两种水笼子（下面是由 48 个水分子形成的 $8^6 6^8 4^{12}$ 笼子，上面是由 16 个水分子形成的 $8^2 4^8$ 笼子；只显示了氧原子骨架），(b) 和 (c) 分别是 1×2 超胞和 2×2 超胞（蓝色虚线表示氢键，红色球表示氧原子，白色棍棒表示氢原子）

Fig. 5　Structure of s-III ice clathrate: (a) Two types of building water cages (bottom: $8^6 6^8 4^{12}$, 48-molecule; top: $8^2 4^8$, 16-molecule; only oxygen frameworks are shown); repeated unit cells (1×2) (b) and 2×2 unit cells (c) (The hydrogen bond network is shown with blue dash line, red ball for oxygen, and white stick for hydrogen.)

的两个 $8^6 6^8 4^{12}$ 大笼子之间依靠六边形的面组合在一起, 而相邻的 $8^2 4^8$ 小笼子和 $8^6 6^8 4^{12}$ 大笼子之间通过四边形或者八边形的面连通。从拓扑学的角度来讲, s-III 笼形冰相的结构和二氧化硅沸石相中的 RHO 类似。同样地, s-I、s-II 和 s-H 笼形冰结构也分别对应于沸石相中的 MEP、MTN 和 DOH[72]。与其他笼形冰结构(包括 s-I、s-II、s-H、s-T 和 s-K)中的水笼子相比, s-III 笼形结构的主要组成单元——由 48 个水分子组成的二十六面体水笼子是最大的, 而且这个大尺寸的笼子使 s-III 相具有超低的密度。

为了研究低密度冰晶体的结构性质, 将 ice XI[17]当作参考相, 并与一系列无客体分子填充的笼形冰相如 s-I、s-II、s-H[61]、s-K[37]、s-T[38]、s-III、类似于二氧化硅 sigma-2[73]拓扑构型的虚拟冰 SGT 以及虚拟冰 ice *i*[35]作比较, 图 6 给出了这些冰相的结构示意。表 1 给出了采用 vdW-DF2/DFT 计算得到的所有冰相的元胞平衡体积、平均 O-O 距离、密度和晶格结合能。如表 1 所示, 这 9 个冰相的晶格结合能和密度成正比关系, 即: 冰相的密度越大, 其结合能就越高。在表 1 列出的所有冰相中, ice XI 的密度(0.93 g/cm^3)最大且具有最高的晶格结合能(62.84 kJ/mol), 而 s-III 笼形冰的密度(0.593 g/cm^3)最小(约为 s-II 笼形冰密度的 3/4)且晶格结合能(55.77 kJ/mol)最低。s-III 相的平均 O-O 距离为 2.765 Å, 而其他笼形冰 s-I、s-II、s-K、s-H、s-T 和 SGT 的平均 O-O 距离分别为 2.765、2.765、2.765、2.785、2.795 和 2.765 Å。可以看出,s-III 相和其他笼形冰相的平均 O-O距离几乎相等, 所以 s-III 相具有十分合理的氢键网络构型。因此, s-III 笼形冰相的超低密度属性主要源于其独有的超大二十六面体水笼子, 而不是因为这个相中水分子之间的距离比较远。

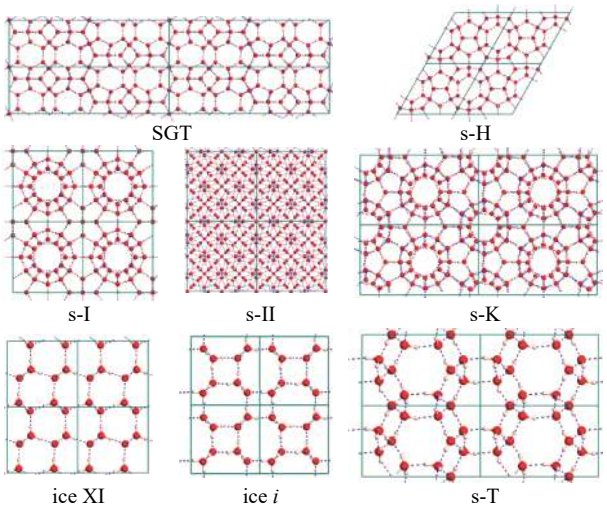


图 6　ice *i*、ice XI 和笼形冰相 s-T、s-I、s-II、s-K、SGT 及 s-H 的晶体结构(2 × 2 元胞)(蓝色虚线表示氢键, 红球表示氧原子, 白球表示氢原子)

Fig. 6　Crystal structures (2 × 2 unit cells) of ice *i*, ice XI, and clathrates of s-T, s-I, s-II, s-K, SGT and s-H (blue dash line for hydrogen bond, red ball for oxygen and white stick for hydrogen)

图 7 给出了 ice XI、ice *i*、s-K、SGT、s-T、s-I、s-II、s-H 和 s-III 冰相的晶格结合能随体积变化(E_{latt}-V)的函数曲线。可以看出每个冰相的 E_{latt}-V 曲线都展现出二次函数的变化趋势, 曲线上的最小值点对

表 1　不同冰相和无客体分子填充的笼形冰的元胞内分子数目 (Z_{cell})、元胞的平衡体积 (V_{cell})、平均 O-O 距离 ($d_{O\text{-}O}$)、密度 (ρ) 以及平均到每个分子上的晶格结合能 (E_{latt})(括号内的数据源于实验值)

Table 1　Number of water molecules per unit cell (Z_{cell}), equilibrium volume of unit cell (V_{cell}), average distance between oxygen atoms in adjacent water molecules ($d_{O\text{-}O}$), density (ρ), and lattice cohesive energy per water molecule (E_{latt}) for various ice and guest-free clathrate phases (The values in parenthesis are experimental data.)

Phase	Z_{cell}	V_{cell}/Å^3	$d_{O\text{-}O}$/Å	ρ/(g·cm^{-3})	E_{latt}/(kJ·mol^{-1})
ice XI	8	266 (257[17])	2.785 (2.735[17])	0.900 (0.930[17])	62.84 (58.86[74])
ice *i*	8	280	2.785	0.855	61.31
s-I	46	1 692	2.765	0.813	61.38
s-K	80	2 962	2.765	0.808	60.76
s-II	136	5 059 (5 022[22])	2.865(2.751[22])	0.804 (0.81[22])	61.37
s-T	12	453	2.795	0.792	60.23
s-H	34	1 325	2.785	0.768	60.79
SGT	64	2 650	2.765	0.722	59.27
s-III	48	2 423	2.765	0.593	55.77

应体系的平衡体积。图 8 则给出了所有冰相的相对焓值 H(以 ice XI 相的焓值为参考)随负压变化的函数曲线，H-p 曲线上两个相交点的横坐标对应这两个相在零温下发生相变的临界压强。在零到−400.9 MPa 的负压区间内，ice XI 的焓值一直是最小的，所以在这个压强区间内它是最稳定的冰相。在更深的负压区域内，s-II 笼形冰相成为最稳定的冰晶体。从 ice XI 到 s-II 的转变压强为−400.9 MPa，与 Conde 等[26]采用 TIP4P/2005 水模型模拟得到的临界值−363.9 MPa 吻合较好。在低于−550 MPa 的更低负压区域，s-III 笼形冰代替 s-II 笼形冰成为最稳定的冰相。在 H-p 相图中，如果没有 s-III 相，s-II 笼形冰相在压强为−761.4 MPa 时将转变成 s-H 相(该临界值非常接近 Conde 等[26]预测的相变压强−777.5 MPa)，而 SGT 笼形冰在−880.4 MPa 时成为比 s-H 更稳定的冰相。然而，在压强低于−550 MPa 时，s-II、s-H和 SGT 笼形冰相的稳定性都比 s-III 相差。总之，零温下的 DFT 计算结果表明，新预测的 s-III 笼形冰是低负压区域内最稳定的低密度冰相。

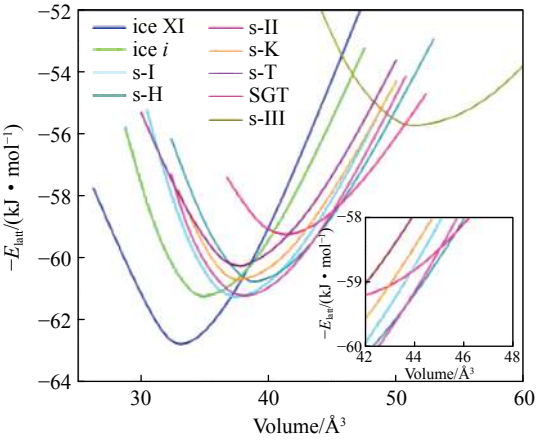


图 7　ice XI、ice i、s-K、s-I、s-II、s-H、s-III、SGT 和 s-T 冰相的晶格结合能(平均到每个分子上)随体积变化的函数曲线(插图是 42~48 Å³ 体积区间内的放大函数曲线。E_{latt} 定义为 $E_{latt} = E_w - E_{cry}/N$, 其中: N 是晶体中水分子的数目，E_{cry} 和 E_w 分别是晶体的总能和单个水分子的能量。)

Fig. 7　Lattice cohesive energies (E_{latt}) for ice XI, ice i, s-K, s-I, s-II, s-H, s-III, SGT, and s-T clathrates as function of volume per water molecule (Inset is amplification of the region for the volume between 42–48 Å³. E_{latt} is defined as $E_{latt} = E_w - E_{cry}/N$, where N is the number of water molecules in the crystal, E_{cry} and E_w are the total energies of the ice/clathrate crystal and an individual water molecule, respectively.)

2.3　p-T 相图

图 8 的 H-p 函数曲线仅仅给出了笼形冰在零温下的相对稳定性，接下来为了探索笼形冰相在所有温度和压强区域内的热力学稳定性，我们选择 TIP4P/2005 水势函数模型[75]计算冰相的自由能，并且做 Gibbs-Duhem 积分构造水冰在负压下的 p-T 相图。图 9 给出了由 TIP4P/2005水模型模拟的 p-T 相图。图中出现了 4 个冰相，分别是 ice XI、Ih、s-II 和 s-III。由于其他候选冰相如 ice XI、s-I、s-K、SGT、s-T 和 s-H 的自由能较高，因此它们没有出现在相图中。在所有的温度条件(0～300 K)下，s-II 笼形冰晶体一直作为最稳定的相出现在 ice XI、Ih 和液态水的下方，这与前人的模拟结果[25-26, 45]一致。外推到

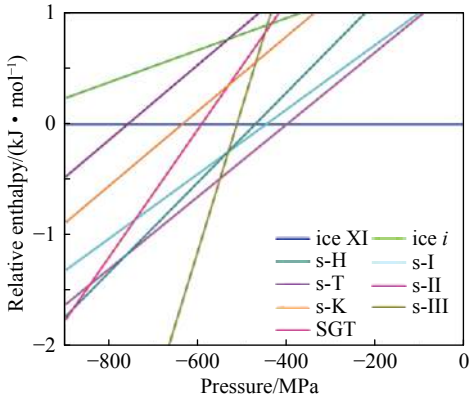


图 8　s-I、s-II、s-H、s-III、SGT、s-K、s-T 和 ice i 的相对焓(以 ice XI 为参考相)随负压变化的函数曲线

Fig. 8　Relative enthalpy versus negative pressure for clathrate phases s-I, s-II, s-H, s-III, SGT, s-K, s-T, and ice i with ice XI as a reference

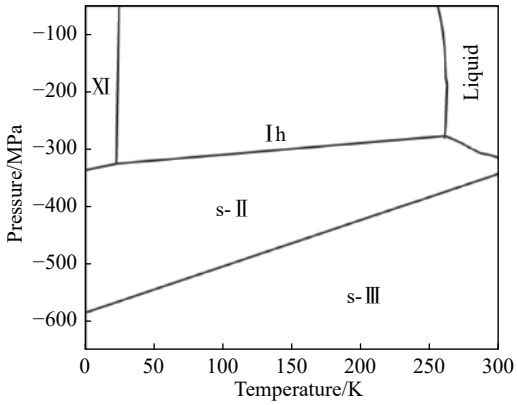


图 9　负压区域内 TIP4P/2005 水模型的 p-T 相图 (液态水与 Ih、s-II 相的共存曲线来源于文献[26])

Fig. 9　p-T phase diagram of TIP4P/2005 water model in the region of negative pressures (The phase boundaries between liquid water and Ih or s-II ice phases are taken from Ref. [26].)

0 K 温度点, 在压强为–335.7 MPa 时 ice XI 会相变为 s-II 笼形冰晶体, 该相变压强与 Conde 等[26]得到的临界压强值–363.9 MPa 非常接近。在更低的负压区域内, 压强为–583.4 MPa(T=0 K)或者–341.1 MPa(T=300 K)时 s-II 会进一步转变成 s-III 笼形冰相, 而且这两个相的共存曲线随温度升高而上升。在 s-II/s-III 共存线的下方, s-III 取代了以前认为的 s-H[26]而成为占据极低负压区域的冰相。另外, 根据 H-p 曲线, 在零温下 ice XI/s-II 和 s-II/s-III 的相变压强分别为–400.9 和–550.0 MPa, 这个结果非常接近用 TIP4P/2005 水模型模拟得到的临界压强值–335.7 和–583.4 MPa。总之, 无论是有限温度下的经验势分子动力学模拟还是零温下的 DFT 计算, 都证实了 s-III 笼形冰晶体可以存在于相图中的低负压区域。

2.4　s-III 水合物的稳定性

如 1.2 节所述, 在实验室中, 对纯水体系施加非常大的张力或者维持 –600 MPa 的负压值是很难实现的。类比于 s-II 笼形水合物[76], s-III 笼形冰相可以通过在大笼子 $8^6 6^8 4^{12}$ 中封装一个尺寸合适的客体分子来维持晶格的稳定。当 s-III笼形冰的每个大笼子 $8^6 6^8 4^{12}$ 中分别加入一个十二面烷分子($C_{20}H_{20}$)[77](见图 10)时, 通过 vdW-DF2/DFT 计算得到的 $(C_{20}H_{20})_2@(H_2O)_{48}$ 体系的主体水晶格和客体分子 $C_{20}H_{20}$ 之间的吸引力相互作用能为–131.7 kJ/mol(平均到每个客体分子上), 因此 $C_{20}H_{20}$ 分子可以很好地稳定 s-III 相的笼形冰晶格。$(C_{20}H_{20})_2@(H_2O)_{48}$ 笼形水合物的平衡晶格常数是 13.262 Å, 比无客体分子填充的 s-III 笼形冰的晶格常数 13.431 Å 稍微小一些, 在合成 s-II 氖气笼形水合物的实验中也观察到了同样的情况[22]。除了 $C_{20}H_{20}$ 分子, 还有许多其他客体分子可以用来较好地稳定 $8^6 6^8 4^{12}$ 大笼子, 比如含 40～60 个碳原子的富勒烯分子、晕苯 ($C_{24}H_{12}$) 分子、碗烯 ($C_{20}H_{10}$) 分子、以及 4,4-二丙基庚烷 ($C_{13}H_{28}$) 分子都可以起到稳定 s-III 笼形相冰晶格的作用。换言之, s-III 笼形冰相可以形成水和其他种类分子共晶的包合物, 这意味着在合适的条件下 s-III 笼形冰很有可能在实验室中被合成。

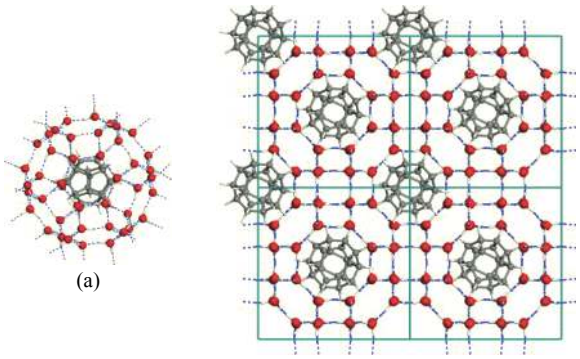


图 10　(a) $C_{20}H_{20}$ 分子封装在 $8^6 6^8 4^{12}$ 水笼子中的结构示意; (b) 每个大笼子均被一个 $C_{20}H_{20}$ 分子占据时 s-III 笼形冰的结构示意(显示的是 2×2 的超胞)

Fig. 10　(a) Structure of an individual $8^6 6^8 4^{12}$ water cage with a $C_{20}H_{20}$ molecule encapsulated; (b) Structure of the s-III clathrate with one $C_{20}H_{20}$ molecule encapsulated in each large cavity (2×2 unit cell is shown for clearer view.)

2.5　s-III 笼形冰相的储氢性质

鉴于 s-III 笼形冰相中有较大尺寸的二十六面体 $8^6 6^8 4^{12}$ 水笼子和超低的密度, s-III 相可以用来储存氢气。前人已开展将低密度的 s-II 笼形冰用作储氢材料的研究[48-49, 78]。我们用巨正则蒙特卡罗(GCMC)方法模拟 s-II 和 s-III 笼形冰相在不同的温度(77、240、298 K)和压强(0～300 MPa)条件下的吸氢性质。前人已通过 GCMC 方法模拟了甲烷气体分子在石墨烯单层和多层板上的吸附行为[79]。如图 11 所示, 在温度为 77 K、压强为 300 MPa 时, s-III 相的储氢量高达 17.5%, 而 s-II 相储氢的最大值为 9.7%。而且, DFT 零温计算的结果也证实了 s-III 笼形水合物的储氢量最多为 17.5%, 此时元胞中的氢气分子数为 75(每个 $8^6 6^8 4^{12}$ 大笼子中可以容纳 30 个氢气分子, 而每个 $8^2 4^8$ 小笼子可以包含 2～3 个氢气分子)。无论实验[48-49]还是 GCMC 计算模拟都表明: 在温度为 240 K、压强为 300 MPa 条件下 s-II 水合相的储氢容量为 5.3%, 也就是说 s-II 相的元胞中可以吸附 64 个氢气分子(每个 $5^{12}6^4$ 大笼子中吸附 4 个氢气分子, 而每个 5^{12} 小笼子中吸附 2 个氢气分子)。在此温度和压强条件下, s-III 笼形相的吸氢饱和度为 9.5%。在 298 K 室温和 300 MPa 气压条件下, s-III 相的储氢容量仍然可以维持在 7.9%, 远远高于 s-II 相的储氢值 4.4%, 达到了美国能源部在海陆运输上制定的储氢目标值 7.5%。因为 s-III 笼形相在所有 p-T 条件下的储氢量几乎都是 s-II 笼形相的两倍, 所以 s-III 笼形冰可以作为一种超级储氢材料。

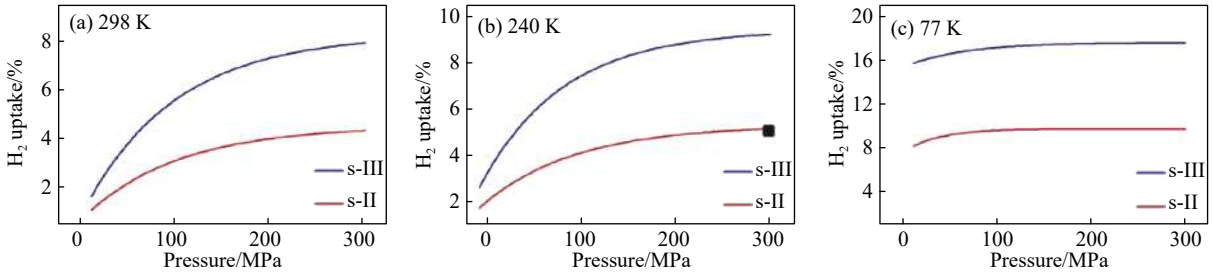


图 11　在温度分别为 77、240 和 298 K 时，s-III 和 s-II 笼形冰相在不同氢压下对氢气的吸附函数曲线（中间图形中的黑色方框表示在温度为 240 K、压强为 300 MPa 条件下获取的实验值[48-49]）

Fig. 11　Hydrogen uptake versus hydrogen pressure for empty s-III and s-II ice clathrate lattices at temperatures of 77, 240 and 298 K, respectively (In the middle panel, the corresponding experimental value [48-49] for the s-II ice clathrate at 240 K and 300 MPa is marked by a black square.)

3　极低密度笼形冰相 s-IV 的预测

3.1　s-IV 笼形冰相的结构性质

结合蒙特卡罗结构搜索和 vdW/DF2 优化计算，我们得到另一个笼形冰结构，并将其命名为 s-IV 笼形冰。它属于立方晶系，空间群为 $Fd\bar{3}$，平衡晶格常数为 22.473 Å。如图 12 所示，s-IV 相的晶胞由 192 个水分子组成，包含 3 种类型的水笼子：8 个二十六面体的 $12^4 6^4 4^{18}$（4 个十二边形的面、4 个六边形的面和 18 个四边形的面）大笼子、8 个十二面体的 $6^4 4^6$（6 个六边形的面和 6 个四边形的面）中等尺寸笼子、6 个八面体的 $6^2 4^6$（2 个六边形的面和 6 个四边形的面）小笼子。相邻的两个大笼子之间通过十二边形的面连接，相邻的大笼子和中等尺寸笼子之间靠六边形或者四边形的面连接，相邻的大笼子和小笼子之间通过四边形的面连接，相邻的中等尺寸笼子和小笼子之间通过六边形的面连接。从拓扑学上说，与前面几种笼形冰相类似，s-IV 笼形冰的结构与沸石相中二氧化硅的衍生物 Y 或八面沸石（FAU）类似[72]。尽管 s-IV 笼形冰和 s-III 笼形冰都具有由 48 个水分子组成的超大尺寸的大笼子，但是 s-IV 的大笼子中十二边形面的存在使 s-IV 相具有极低的密度（0.506 g/cm^3），甚至低于 s-III 笼形冰相的密度（0.592 g/cm^3）。

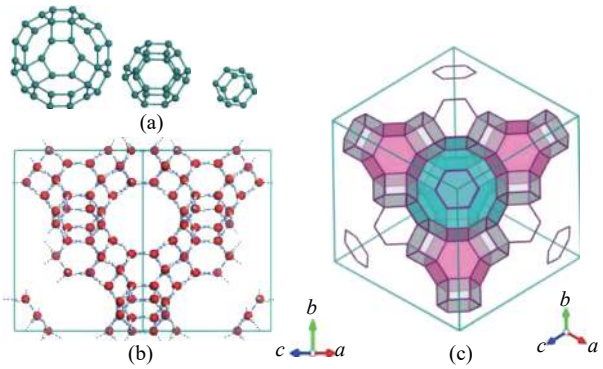


图 12　s-IV 笼形冰的晶体结构：(a) 3 种类型的水笼子（只给出氧原子骨架），从左到右依次是具有 T 对称性的 48 元 $12^4 6^4 4^{18}$ 大笼子、具有 T 对称性的 24 元 $6^4 4^6$ 中等尺寸笼子、具有 S_6 对称性的 12 元 $6^2 4^6$ 小笼子；(b) 和 (c) 是 s-IV 笼形冰立方元胞示意（蓝色虚线表示氢键，红球代表氧原子，白棍代表氢原子）

Fig. 12　Crystalline structure of the s-IV ice clathrate: (a) Three types of cavities (only oxygen frameworks are shown), from left to right they are large cavity—48-member $12^4 6^4 4^{18}$ with T symmetry, intermediate cavity—24-member $6^4 4^6$ with T symmetry, and small cavity—12-member $6^2 4^6$ with S_6 symmetry, respectively; (b) and (c) are the cubic unit cell of the s-IV ice clathrate (The hydrogen-bonding network is shown with blue dash line, red for oxygen, white for hydrogen.)

表 2 给出了 ice XI、s-II、s-III 和 s-IV 相在零温下的平衡体积、平均 O-O 距离、平均氢键键长、密度以及平均到每个水分子上的晶格结合能。可以看到，体系的晶格结合能与密度成正比，即冰相的密度越大，其晶格结合能就越高。在所有已知冰相中，s-IV 笼形冰相的密度最低（0.506 g/cm^3），约为 s-II 笼形冰密度的 64.5%，同时它的晶格结合能也最小（58.23 kJ/mol）。s-IV 笼形冰结构中相邻两个水分子之间的平均 O-O 距离和平均氢键长度分别为 2.815 和 1.885 Å，这两个值都稍高于其他冰相（ice XI、s-II 和 s-III）。因此，由氢键网络形成的 s-IV 晶体结构是合理的，而且它的极低密度源于不同水笼子之间的堆积方式，特别是异常巨大的二十六面体水笼子 $12^4 6^4 4^{18}$ 之间的组合方式。

表 2　通过 vdW-DF2/DFT 计算得到的 ice XI、s-II、s-III 和 s-IV 冰相元胞内的分子数目 (Z_{cell})、元胞的平衡体积 (V_{cell})、平均 O-O 距离 ($d_{O\text{-}O}$)、平均氢键键长 ($d_{O\cdots H}$)、密度 (ρ)、平均到每个水分子上的晶格结合能 (E_{latt})(括号内的数据是实验值)

Table 2　Number of water molecules per unit cell (Z_{cell}), equilibrium volume of unit cell (V_{cell}), average distance between oxygen atoms in adjacent water molecules ($d_{O\text{-}O}$), average length of hydrogen bond ($d_{O\cdots H}$), mass density (ρ), and lattice cohesive energy per water molecule (E_{latt}) from vdW-DF2/DFT calculations for ice XI, s-II, s-III and s-IV ice clathrates (The values in parenthesis are experimental values.)

Phase	Z_{cell}	V_{cell}/Å^3	$d_{O\text{-}O}$/Å	$d_{O\cdots H}$/Å	ρ/(g·cm^{-3})	E_{latt}/(kJ·mol^{-1})
ice XI	8	265 (267[17])	2.785 (2.735[17])	1.785	0.903 (0.93[17])	65.64 (63.86[74])
s-II	136	5 190 (5 022[22])	2.785 (2.751[22])	1.795	0.784 (0.81[22])	64.08
s-III	48	2 426	2.765	1.795	0.592	58.64
s-IV	192	11 350	2.815	1.855	0.506	58.23

3.2　s-IV 相在零温下的稳定性

以 ice XI 为参考相, 我们计算了 s-II、s-III 和 s-IV 笼形冰相在不同压强下的相对焓值, 如图 13 所示。可见, ice XI 相转变为 s-II 笼形冰相的临界压强为−391.5 MPa, 非常接近之前预测的临界值−400.9 MPa[27], 也接近 Conde 等[26]根据 TIP4P/2005水模型模拟得到的相变压强−363.9 MPa。Conde 等还指出 s-H 笼形冰结构是压强低于−777.5 MPa 区域内的稳定冰相, 且 s-H 相是由 s-II 相随着负压的降低相变而来。而我们之前的工作表明, 在压强低于−583.4 MPa 区域内 s-III 笼形冰结构是一个比 s-H 更稳定的结构, 且s-II 会直接相变为 s-III 相而非 s-H 相[27]。但是, 在由 s-IV 笼形冰和其他低密度冰晶体重新构建的*H-p* 图中, s-IV 笼形冰相取代了 s-H 和 s-III 笼形冰相而成为在压强低于−503 MPa 区间内的稳定冰相。无论在哪种情况下, 都存在低于 s-II 相密度的笼形冰相(s-H、s-III 或者 s-IV)作为在 s-II 相占据区域下方的稳定冰相。所以, 想要寻找占据相图极低负压区域的稳定冰相, 就是寻找具有更低密度的冰晶体。概括来说, 我们的 DFT 计算说明在零温下 s-IV 笼形冰是一个可以稳定存在于极低负压区域的稳定相。

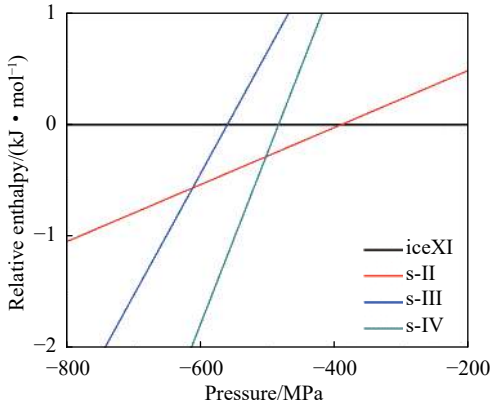


图 13　笼形冰相 s-II、s-III 和 s-IV 的相对焓值随压强变化的函数曲线(以 ice XI 相的焓值为参考)

Fig. 13　Relative enthalpy per water molecule as a function of pressure for s-II, s-III, and s-IV ice clathrates, with the ice XI being as a reference

3.3　s-IV 相的热力学稳定性

在发现了 s-IV 笼形冰相之后, 图 14 显示了采用 TIP4P/2005 水模型构造的水冰在负压下的 *p-T* 相图。在低温下, 随着负压的减小而发生相变的顺序是 ice XI、s-II、s-IV。在 s-II 笼形冰的下方区域, s-IV 笼形冰取代了 s-H 笼形冰[26]或 s-III 笼形冰[27]而成为稳定存在的冰相, 与前面的 DFT 零温计算得到的结论一致。外推到 0 K, 从 ice XI 到 s-II 和从 s-II 到 s-IV 转变的临界压强

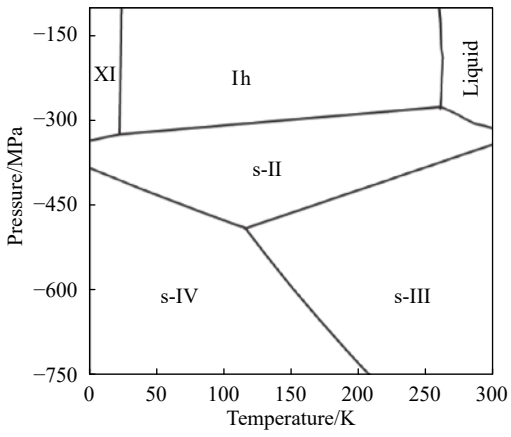


图 14　TIP4P/2005 模型下的水冰负压相图(s-II、ice XI 和液态水的相边界曲线来自于同一水模型下的研究[26])

Fig. 14　Phase diagram of water ice at negative pressures based on the TIP4P/2005 water model (The phase boundaries among s-II, ice XI, ice Ih, and liquid water are taken from a previous study[26] with the same TIP4P/2005 model.)

分别是–335.7 和–383.0 MPa, 而前面 DFT 计算得到的结果分别为–391.5 和–503.0 MPa。与之前的相图相比, 在 s-II 笼形冰相的下方 s-III 相出现在高温区域而 s-IV 笼形冰占据了低温区域, 因此相图中出现了一个 s-II、s-III 和 s-IV 共存的三相点 (T=115 K, p=–488.2 MPa)。s-IV 作为最稳定的冰相占据由 (T=0 K, p=–383.0 MPa)、(T=115 K, p=–488.2 MPa)和 (T=200 K, p=–729.2 MPa) 三点围成曲线的下方区域。s-II 和 s-IV 的共存边界以及 s-III 和 s-IV 的相边界曲线值都随着温度升高而下降。总之, 在有限温度下的经典 MC/MD 模拟和在零温下的 DFT 计算都证明, s-IV 笼形冰在极低负压下是可以稳定存在的冰相。

在实验上很难获得一个非常大的张力或者制造–500 MPa 的负压, 但是 s-IV 笼形冰可以通过在大笼子 $12^4 6^4 4^{18}$ 中添加合适尺寸的客体分子来稳定自身的冰晶格, 类似于前面讨论的 s-II 笼形冰或者 ice XVI[22]。考虑到客体分子尺寸的大小, 我们在每个 $12^4 6^4 4^{18}$ 大笼子中放入富勒烯分子(C_{60}), 采用 vdW-DF2/DFT 方法计算了主体水笼子和客体分子之间的相互作用能, 为–214.58 kJ/mol(平均到每个客体分子上), 说明 C_{60} 分子可以充分地稳定 s-IV 笼形冰的晶格。另外, 如果在每个 $12^4 6^4 4^{18}$ 大笼子中加入 12 个甲烷分子, 那么主体水笼子和客体分子之间的相互作用能为–416.74 kJ/mol(平均到每 12 个甲烷分子上)。因此, 通过在大笼子中加入合适的客体分子(如富勒烯分子、甲烷分子), 有可能在合适的条件下合成 s-IV 笼形冰。

4　结论与展望

我们预测了两个具有超低密度的立方笼形冰相 s-III 笼形冰(ρ=0.593 g/cm^3)和 s-IV 笼形冰(ρ=0.506 g/cm^3), 并采用 TIP4P/2005 水模型构建了水在负压下的 p-T(压强-温度)相图。在 s-II 笼形冰下方的极低负压区域内, s-III 和 s-IV 笼形冰取代了之前认为的 s-H 笼形冰, 分别占据了高温部分和低温部分, 因此在相图中产生了一个三相点(T=115 K, p=–488.2 MPa)。由于 s-III 或者 s-IV 笼形冰相中具有超大尺寸的空笼子, 它们一旦在实验室中被合成, 可以作为一种储存气体的材料用来封装气体分子(如 H_2、CH_4、CO_2 等)。既然实验室中已经制备出了无客体分子填充的 s-II 笼形冰, 且被认定为 ice XVI 相, 那么 s-III 和 s-IV 笼形冰很有可能是 ice XVIII 或者 ice XIX 的候选结构。

从相图中可以看到, 随着负压的降低相变不断发生(从 ice XI 到 s-II, 然后到 s-III 或者 s-IV), 在这个过程中稳定相的密度也在不断减小。因此, 可以寻找具有更低密度的冰相来丰富水冰相图的负压区域。在未来, 我们期待可以通过下面的结构预测方式得到更多低密度冰相, 进一步丰富水在负压下的相图。(1) 目前已知的笼形冰结构以及我们预言的笼形冰结构都可以在二氧化硅的沸石相中找到相对应的拓扑构型, 因此可以通过替换沸石相结构中原子的方法来得到更多的低密度冰相。(2) 鉴于 s-II 笼形冰已经通过在氖气水合物中移除客体原子的方式被合成, 我们期待用经典分子动力学方法模拟出这个过程, 并且希望在水分子和不同客体分子或原子共存的模型体系中可以模拟出其他新型笼形水合相。(3) 理论计算表明低密度冰相是可以稳定存在于负压下的, 因此我们期望可以通过模拟负压条件下的过热或者过冷液态水的成核过程得到一些低密度冰相。最后必须指出, 对于上述理论预测的新型负压冰相结构, 实验合成仍然存在巨大的挑战, 有待从理论、实验两个方面进行深入研究。

感谢《高压物理学报》王影编辑邀请撰写本综述, 感谢美国内布拉斯加大学林肯分校曾晓成教授的合作。

参考文献:

[1] SALZMANN C G, RADAELLI P G, SLATER B, et al. The polymorphism of ice: five unresolved questions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(41): 18468–18480.

[2] BARTELS-RAUSCH T, BERGERON V, CARTWRIGHT J H E, et al. Ice structures, patterns, and processes: a view across the

icefields [J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(2): 885–944.
[3] KUHS W F, LEHMANN M S. The structure of the ice Ih by neutron diffraction [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(21): 4312–4313.
[4] ANDERSSON O, SUGA H. Thermal conductivity of amorphous ices [J]. Physical Review B, 2002, 65(14): 140201.
[5] HANSEN T C, FALENTY A, KUHS W F. Modelling ice Ic of different origin and stacking-faulted hexagonal ice using neutron powder diffraction data [J]. Special Publication-Royal Society of Chemistry, 2006, 311: 201.
[6] MURRAY B J, BERTRAM A K. Formation and stability of cubic ice in water droplets [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(1): 186–192.
[7] MALKIN T L, MURRAY B J, BRUKHNO A V, et al. Structure of ice crystallized from supercooled water [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(4): 1041–1045.
[8] KAMB B. Ice II. a proton-ordered form of ice [J]. Acta Crystallographica, 1964, 17(11): 1437–1449.
[9] FORTES A D, WOOD I G, ALFREDSSON M, et al. The incompressibility and thermal expansivity of D_2O ice II determined by powder neutron diffraction [J]. Journal of Applied Crystallography, 2005, 38(4): 612–618.
[10] LONDONO J D, KUHS W F, FINNEY J L. Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-pressure and recovered samples [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(6): 4878–4888.
[11] ENGELHARDT H, KAMB B. Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase [J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, 75(12): 5887–5899.
[12] KAMB B, PRAKASH A, KNOBLER C. Structure of ice V [J]. Acta Crystallographica, 1967, 22(5): 706–715.
[13] KUHS W F, FINNEY J L, VETTIER C, et al. Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII, and VIII by neutron powder diffraction [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(8): 3612–3623.
[14] JORGENSEN J D, WORLTON T G. Disordered structure of D_2O ice VII from in situ neutron powder diffraction [J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 83(1): 329–333.
[15] BESSON J M, PRUZAN P, KLOTZ S, et al. Variation of interatomic distances in ice VIII to 10 GPa [J]. Physical Review B, 1994, 49(18): 12540–12550.
[16] HEMLEY R J, JEPHCOAT A P, MAO H K, et al. Static compression of H_2O-ice to 128 GPa (1.28 Mbar) [J]. Nature, 1987, 330(6150): 737–740.
[17] LEADBETTER A J, WARD R C, CLARK J W, et al. The equilibrium low-temperature structure of ice [J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(1): 424–428.
[18] SALZMANN C G, KOHL I, LOERTING T, et al. Pure ices IV and XII from high-density amorphous ice [J]. Canadian Journal of Physics, 2003, 81(1): 25–32.
[19] KOZA M, SCHOBER H, T LLE A, et al. Formation of ice XII at different conditions [J]. Nature, 1999, 397(6721): 660–661.
[20] SALZMANN C G, RADAELLI P G, HALLBRUCKER A, et al. The preparation and structures of hydrogen ordered phases of ice [J]. Science, 2006, 311(5768): 1758–1761.
[21] SALZMANN C G, RADAELLI P G, MAYER E, et al. Ice XV: a new thermodynamically stable phase of ice [J]. Physical Review Letters, 2009, 103(10): 105701.
[22] FALENTY A, HANSEN T C, KUHS W F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate [J]. Nature, 2014, 516(7530): 231–233.
[23] DEL ROSSO L, CELLI M, ULIVI L. New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13394.
[24] RUSSO J, ROMANO F, TANAKA H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water [J]. Nature Materials, 2014, 13(7): 733–739.
[25] KOSYAKOV V I, SHESTAKOV V A. On the possibility of the existence of a new ice phase under negative pressures [J]. Doklady Physical Chemistry, 2001, 376(4): 49–51.
[26] CONDE M M, VEGA C, TRIBELLO G A, et al. The phase diagram of water at negative pressures: virtual ices [J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131(3): 034510.
[27] HUANG Y, ZHU C, WANG L, et al. A new phase diagram of water under negative pressure: the rise of the lowest-density clathrate s-III [J]. Science Advances, 2016, 2(2): e1501010.
[28] HUANG Y, ZHU C, WANG L, et al. Prediction of a new ice clathrate with record low density: a potential candidate as ice XIX

in guest-free form [J]. Chemical Physics Letters, 2017, 671: 186–191.

[29] MCMAHON J M. Ground-state structures of ice at high pressures from ab initio random structure searching [J]. Physical Review B, 2011, 84(22): 220104.

[30] JI M, UMEMOTO K, WANG C-Z, et al. Ultrahigh-pressure phases of H_2O ice predicted using an adaptive genetic algorithm [J]. Physical Review B, 2011, 84(22): 220105.

[31] WANG Y, LIU H, LV J, et al. High pressure partially ionic phase of water ice [J]. Nature Communications, 2011, 2: 563.

[32] MILITZER B, WILSON H F. New phases of water ice predicted at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2010, 105(19): 195701.

[33] STROBEL T A, SOMAYAZULU M, SINOGEIKIN S V, et al. Hydrogen-stuffed, quartz-like water ice [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(42): 13786–13789.

[34] DEL ROSSO L, GRAZZI F, CELLI M, et al. Refined structure of metastable ice XVII from neutron diffraction measurements [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(47): 26955–26959.

[35] FENNELL C J, GEZELTER J D. Computational free energy studies of a new ice polymorph which exhibits greater stability than ice Ih [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2005, 1(4): 662–667.

[36] CHOU I-M, SHARMA A, BURRUSS R C, et al. Transformations in methane hydrates [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2000, 97(25): 13484–13487.

[37] VATAMANU J, KUSALIK P G. Unusual crystalline and polycrystalline structures in methane hydrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(49): 15588–15589.

[38] KURNOSOV A, MANAKOV A, YU. KOMAROV V, et al. A new gas hydrate structure [J]. Doklady Physical Chemistry, 2001, 381(5): 303–305.

[39] IMRE A R. On the existence of negative pressure states [J]. Physica Status Solidi (B), 2007, 244(3): 893–899.

[40] HERBERT E, BALIBAR S, CAUPIN F. Cavitation pressure in water [J]. Physical Review E, 2006, 74(4): 041603.

[41] DAVITT K, ROLLEY E, CAUPIN F, et al. Equation of state of water under negative pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(17): 174507.

[42] AZOUZI M E M, RAMBOZ C, LENAIN J-F, et al. A coherent picture of water at extreme negative pressure [J]. Nature Physics, 2012, 9(1): 38.

[43] ZHENG Q, DURBEN D J, WOLF G H, et al. Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit [J]. Science, 1991, 254(5033): 829–832.

[44] YANG S H, NOSONOVSKY M, ZHANG H, et al. Nanoscale water capillary bridges under deeply negative pressure [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 451(1): 88–92.

[45] JACOBSON L C, HUJO W, MOLINERO V. Thermodynamic stability and growth of guest-free clathrate hydrates: a low-density crystal phase of water [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(30): 10298–10307.

[46] VOS W L, FINGER L W, HEMLEY R J, et al. Novel H_2-H_2O clathrates at high pressures [J]. Physical Review Letters, 1993, 71(19): 3150–3153.

[47] DYADIN Y A, LARIONOV E G, MANAKOV A Y, et al. Clathrate hydrates of hydrogen and neon [J]. Mendeleev Communications, 1999, 9(5): 209–210.

[48] MAO W L, MAO H-K, GONCHAROV A F, et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate [J]. Science, 2002, 297(5590): 2247–2249.

[49] MAO W L, MAO H-K. Hydrogen storage in molecular compounds [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(3): 708–710.

[50] LOKSHIN K A, ZHAO Y. Fast synthesis method and phase diagram of hydrogen clathrate hydrate [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 131909.

[51] FLORUSSE L J, PETERS C J, SCHOONMAN J, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate [J]. Science, 2004, 306(5695): 469–471.

[52] LEE H, LEE J-W, KIM D Y, et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage [J]. Nature, 2005, 434(7034): 743.

[53] KOMATSU H, YOSHIOKA H, OTA M, et al. Phase equilibrium measurements of hydrogen-tetrahydrofuran and hydrogen-cyclopentane binary clathrate hydrate systems [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(6): 2214–2218.

[54] STROBEL T A, HESTER K C, SLOAN E D, et al. A hydrogen clathrate hydrate with cyclohexanone: structure and stability [J].

Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(31): 9544–9545.

[55] STROBEL T A, KOH C A, SLOAN E D. Water cavities of sH clathrate hydrate stabilized by molecular hydrogen [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(7): 1885–1887.

[56] DUARTE A R C, SHARIATI A, ROVETTO L J, et al. Water cavities of sH clathrate hydrate stabilized by molecular hydrogen: phase equilibrium measurements [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(7): 1888–1889.

[57] KIM D-Y, LEE H. Spectroscopic identification of the mixed hydrogen and carbon dioxide clathrate hydrate [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(28): 9996–9997.

[58] JIANG X, WU X, ZHENG Z, et al. Ionic and superionic phases in ammonia dihydrate $NH_3 \cdot 2H_2O$ under high pressure [J]. Physical Review B, 2017, 95(14): 144104.

[59] WILLOW S Y, XANTHEAS S S. Enhancement of hydrogen storage capacity in hydrate lattices [J]. Chemical Physics Letters, 2012, 525/526: 13–18.

[60] AKKERMANS R L C, SPENLEY N A, ROBERTSON S H. Monte Carlo methods in materials studio [J]. Molecular Simulation, 2013, 39(14/15): 1153–1164.

[61] KIRCHNER M T, BOESE R, BILLUPS W E, et al. Gas hydrate single-crystal structure analyses [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(30): 9407–9412.

[62] KRESSE G, FURTHM LLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.

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

[64] LEE K, MURRAY É D, KONG L, et al. Higher-accuracy van der Waals density functional [J]. Physical Review B, 2010, 82(8): 081101.

[65] SPOEL D V D, LINDAHL E, HESS B, et al. GROMACS: fast, flexible, and free [J]. Journal of Computational Chemistry, 2005, 26(16): 1701–1718.

[66] MOUSTAFA S G, SCHULTZ A J, KOFKE D A. Effects of finite size and proton disorder on lattice-dynamics estimates of the free energy of clathrate hydrates [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015, 54(16): 4487–4496.

[67] VEGA C, ABASCAL J L F, MCBRIDE C, et al. The fluid–solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited [J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(2): 964–971.

[68] L SAL M, VACEK V. Direct evaluation of solid–liquid equilibria by molecular dynamics using Gibbs-Duhem integration [J]. Molecular Simulation, 1997, 19(1): 43–61.

[69] CHALLA S R, SHOLL D S, JOHNSON J K. Adsorption and separation of hydrogen isotopes in carbon nanotubes: multicomponent grand canonical Monte Carlo simulations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116(2): 814–824.

[70] RAPPE A K, CASEWIT C J, COLWELL K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations [J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(25): 10024–10035.

[71] BARONI S, DE GIRONCOLI S, DAL CORSO A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. Reviews of Modern Physics, 2001, 73(2): 515–562.

[72] TRIBELLO G A, SLATER B, ZWIJNENBURG M A, et al. Isomorphism between ice and silica [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(30): 8597–8606.

[73] GIES H, MARKER B. The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the systems SiO_2/template/H_2O [J]. Zeolites, 1992, 12(1): 42–49.

[74] WHALLEY E. Energies of the phases of ice at zero temperature and pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(9): 4087–4092.

[75] ABASCAL J L F, VEGA C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(23): 234505.

[76] SLOAN JR E D, KOH C. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC press, 2008.

[77] PAQUETTE L A, TERNANSKY R J, BALOGH D W, et al. Total synthesis of dodecahedrane [J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(16): 5446–5450.

[78] STRUZHKIN V V, MILITZER B, MAO W L, et al. Hydrogen storage in molecular clathrates [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 4133–4151.

[79] LIN K, YUAN Q, ZHAO Y-P. Using graphene to simplify the adsorption of methane on shale in MD simulations [J]. Computational Materials Science, 2017, 133: 99–107.

Ultralow-Density Clathrate Ices and Phase Diagram under Negative Pressure

HUANG Yingying[1,2], SU Yan[1], ZHAO Jijun[1]

(1. *Dalian University of Technology*, *Dalian* 116024, *China*;
2. *Shanghai Institute of Applied Physics*, *Chinese Academy of Science*, *Shanghai* 201800, *China*)

Abstract: Water is not only omnipresent on the Earth but also ubiquitous in the solar system such as on comets, asteroids, or icy moons of the giant planets. Hence, exploration of different forms of ice in different environment has significant implication to physical science, chemical science, bioscience, geoscience and planetary science. Depending on the surrounding conditions of pressure and temperature, water ice exhibits an exceptionally rich and complicated phase diagram. To date, at least eighteen crystalline ice phases (ice Ih, Ic, ice II to ice XVII) have been identified under laboratory conditions. In addition, there are many hypothetical ultralow-density ice phases from clathrate hydrates, such as structure I (s-I), structure II (s-II), structure H (s-H), structure K (s-K) and structure T (s-T) ices. Recently, the s-II clathrate ice (ice XVI) produced in the laboratory emerges in the negative pressure part of phase diagram, which stimulates greatly people to explore the other low-density clathrate ices. Using extensive Monte Carlo packing algorithm, classical molecular dynamins simulations, and dispersion-corrected density functional theory optimization, we predict two cubic clathrate ices with ultralow densities, and name them as s-III (ρ=0.593 g/cm^3) and s-IV (ρ=0.506 g/cm^3) clathrate ices. The unit cell of s-III clathrate ice is composed of two large icosihexahedral cavities ($8^6 6^8 4^{12}$) and six small decahedral cavities ($8^2 4^8$), while the unit cell of s-IV clathrate ice is constructed by eight large icosihexahedral cavities ($12^4 6^4 4^{18}$), eight intermediate dodecahedral cavities ($6^6 4^6$), and six small octahedral cavities ($6^2 4^6$). For these two clathrate ices, the large-sized icosihexahedral cavities and the unique packed patterns among different cavities result in their record low densities. Considering all the low-density (lower than ice XI or equal to ice XI) ices, we construct a new p-T (pressure-temperature) phase diagram of water with TIP4P/2005 model potential under negative pressures. Below the deeply negative-pressure region of s-II clathrate ice, s-III and s-IV clathrate ices replace s-H clathrate ice, arising as the most stable ice phases in the high-temperature part and the low-temperature part, respectively. As a result, a triple point (T = 115 K, p = –488.2 MPa) appears in the phase diagram. The density functional theory calculations suggest that the s-III and s-IV clathrate ices can be fully stabilized by encapsulating an appropriate guest molecule such as dodecahedrane molecule ($C_{20}H_{20}$) and fullerene molecule (C_{60}) in the large cavity, respectively. Considering that the guest-free s-II clathrate ice has been produced in the laboratory, which is also recognized as ice XVI, both the s-III and s-IV clathrate ices can be viewed as potential candidates of ice XVIII or ice XIX. Computations show that the hydrogen storage capacities of s-III ice clathrate amount to nearly twice of those for the s-II ice clathrate at low temperature and room temperature, which satisfies the DOE ultimate target for on-board hydrogen storage.

Keywords: clathrate ice; phase diagram; negative pressure; ultralow-density

DOI: 10.11858/gywlxb.20190731

结合能的新势函数对高压稠密惰性元素压缩特性的影响

郑兴荣

（陇东学院电气工程学院物理系，甘肃 庆阳 745000）

摘要：基于量子理论和原子团簇理论，运用多体展开方法和第一性原理的从头算方法，提出了一种计算稠密惰性元素（氦、氖、氩和氪）原子结合能的新势函数，运用新公式研究了结合能对高压稠密惰性元素高压压缩特性的影响。此公式引入了一个物理参量β（其值为 0.5），使得势函数的表达形式更加简单、准确。对比结果表明，结合能的新势函数能够准确地描述多体相互作用对结合能的贡献，且平均相对误差在 5% 以内。结合能的新势函数对压缩特性的影响在当前实验压强范围内（氦 60 GPa、氖 238 GPa、氩 114 GPa、氪 128 GPa）做出了令人满意的描述，且与实验值及理论计算结果基本完全吻合，平均相对误差在 3% 以内。最后，以固氩的压强数据为例，验证了势函数的准确性。该势函数不仅适用于更宽密度和更高压强范围，而且对所有惰性元素原子各种状态的结合能、高压压缩特性、定容比热容、熔化曲线和弹性模量的研究具有重要的指导意义。

关键词：稠密惰性元素；结合能；原子团簇理论；多体展开方法；从头算方法；压缩特性

中图分类号：O521.2; O561.1 **文献标识码：**A

随着石油、煤炭等传统能源的枯竭，以太阳能、地热能、风能、海洋能、生物质能和核聚变能等为主的新能源研究迫在眉睫，“能量”的利用效率作为新能源的衡量指标，已成为最热门、最受关注的研究内容之一[1−3]。结合能作为能量最基本的单位，是单个原子结合成相应材料时所放出的能量，放出的能量越多，则材料的结构越稳定，反之，越不稳定。另外，原子能够结合为晶体的根本原因在于，原子结合后整个系统具有更低的能量。因此，以性质最稳定的稠密惰性元素原子（晶体）作为研究对象，对结合能进行深入研究是一项艰巨而重要的任务。结合能作为稠密惰性元素（Rare-Gas Solid, RGS）原子的一个重要物性，可推导出稠密惰性元素原子的许多特性，如热力学参数、弹性系数、熔化曲线、弹性常数和高压压缩特性等[4−8]。另外，通过对原子结合能的理论研究也可以得到物理学、化学、能源学和晶体材料学的许多物质特性，如密度泛函理论[9]、从头算自洽场[10]、单双（三）重激发耦合簇理论 CCSD(T)[11−12]、半经验及经验势函数[13−18] 等。因此，能否得到简便、准确的结合能对研究其他物性至关重要。近年来，对结合能的研究已趋于白热化，大量文献报道了有关结合能的研究进展及成果[4−11]，如通过结合能的能量曲线反转得到原子对势的相互作用、三体相互作用、弹性常数、熔化曲线以及各种体系的密度相关势能等。截至目前，在众多结合能的研究中，有两种典型的结合能公式被广泛应用：一种是基于从头算法的多体势能的简单叠加[10−12]，此方法在求晶格原子结合能时只有当多体展开式满足收敛性并达到一定的截断精度时，所得的结合能才是准确、可靠的，因此仅适用于较低压强的稠密惰性元素；另一种是通过能带理论和密度泛函理论得到[19]，虽然可应用于更高密度范围，但是准确度不高，而且所得的

* **收稿日期：**2019-02-26; **修回日期：**2019-03-22

基金项目：甘肃省教育厅项目（2019A-112）；国家自然科学基金（11565018）；陇东学院博士基金（XYBY1601）

作者简介：郑兴荣（1986—），男，硕士，讲师，主要从事凝聚态理论物理与材料计算、团簇结构研究. E-mail: zhengxingrong2006@163.com

结合能考虑到温度的影响，情况更加复杂[20]。通过研究发现，宇宙当中，金星、木星和土星等恒星的内部成分中包含大量的惰性元素，其内部压强高达数百吉帕，甚至上千吉帕，因此研究结合能对稠密惰性元素高压压缩特性的影响具有潜在的应用价值。

基于此，运用原子簇理论和量子力学理论，结合两体势的从头算方法和薛定谔方程，本研究提出一种计算 RGS（RGS=He, Ne, Ar, Kr）原子结合能的新势函数，并运用新表达式研究结合能对高压稠密惰性元素状态方程的影响。其中新表达式只用到两体相互作用势 U_2 和总原子相互作用势 V_n，避免了对各多体项的分别计算，大大减少了计算量，并且由于 U_2 和 V_n 的收敛最快，所需考虑的近邻原子数较少，因此计算的繁琐程度减轻，计算时间缩短。这些优点将便于我们处理复杂情况下（包括高温、高压、等离子体状态等）的多体相互作用并进行分子动力学模拟。本工作旨在用最简单的势函数解决较复杂的问题，在此过程中两体和总原子势能都得到了合理的强调，同时它也是准确理解压缩特性、光谱散射和体积数据的关键。希望新方案能适用于所有电中性或离子气体系统、固体和液体等。

1　理论模型和计算方法

1.1　总相互作用势能

基于原子团簇理论，对任意一个由 n 个原子组成的惰性元素原子团簇 $(\mathrm{RGS})_n$ (RGS=He, Ne, Ar, Kr)，该团簇的总相互作用势能 V_n 为

$$V_n = E_n(r_1, r_2, \cdots, r_n) - nE_0 \tag{1}$$

式中：E_0 为稠密惰性元素孤立原子的基态能量，$E_n(r_1, r_2, \cdots, r_n)$ 代表团簇中 n 个原子处于 $r_1, r_2, \cdots, r_n$ 位置时团簇体系的基态总能量，可通过求解团簇体系的薛定谔方程得到，即

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2}$$

式中：$\hat{H}$表示 n 个惰性元素原子所构成团簇的哈密顿算符，可表示为

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{1}{2M_I}\nabla_I - \sum_i \frac{1}{2}\nabla_i + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I,j} \frac{Z_I}{r_{Ij}} \tag{3}$$

式中：M_I、Z_I 分别为第 I 个惰性元素原子核的质量和核电荷数，Z_J 为第 J 个原子核的核电荷数，r_{IJ} 为第 I 个原子核与第 J 个原子核之间的距离，r_{ij} 为第 i 个电子与第 j 个电子之间的距离。利用 Louwdin 法求解团簇的总波函数$\psi(r)$。若第 I 个原子基态单电子轨道波函数为$\varphi_1(r)$，则团簇的总波函数$\psi(r)$为 N 个惰性元素原子中 $2N$ 个单电子自旋轨道波函数所构成的反对称 Slater 行列式

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\varphi_2(4)\beta(4)\cdots\varphi_N(2N-1)\alpha(2N-1)\varphi_2(2N)\beta(2N)| \tag{4}$$

(4) 式中选取的双 Slater 基态单电子解析波函数为

$$\psi(r) = \frac{N}{4\pi}\left(\mathrm{e}^{-\alpha r} + k\mathrm{e}^{-\beta r}\right) \tag{5}$$

1.2　两体相互作用势能

基于多体展开方法和第一性原理的从头算法[6–7, 11–12, 21]，也可得到 $(\mathrm{RGS})_n$ 中任意一个中心原子 M 的多体相互势能 U_n 和总相互作用势能 V_n，即

$$V_n(M) = \sum_{k=2}^{n} U_k(M) = \sum_{i=1}^{n-1} u_2(i,M) + \sum_{1=i<j}^{n-1} u_3(i,j,M) + \sum_{1=i<j<k}^{n-1} u_4(i,j,k,M) + \sum_{1=i<j<k<l}^{n-1} u_5(i,j,k,l,M) + \cdots \tag{6}$$

式中：$U_k(M)$ 代表 k 体项的总和，高阶项很小，在这里予以忽略。u_2、u_3、u_4 分别表示团簇中任意两个原子、3 个原子和 4 个原子间的两体势、三体势和四体势，表达式如下

$$u_2(i,M) = E(r_i, r_M) - 2E_0 \tag{7}$$

$$u_3(i,j,M)=E(r_i,r_j,r_M)-3E_0-[u_2(i,M)+u_2(j,\mathrm{M})+u_2(i,j)]$$
$$=E(r_i,r_j,r_M)-3E_0-\sum_{1=i<j}^{n-1}u_2(i,j)=E(r_i,r_j,r_M)-3E_0-U_2(M) \tag{8}$$

$$u_4(i,j,k,M)=E(r_i,r_j,r_k,r_M)-4E_0-\sum_{1=i<j<k}^{n-1}u_3(i,j,k)-\sum_{1=i<j}^{n-1}u_2(i,j)=E(r_i,r_j,r_k,r_M)-4E_0-U_3(M)-U_2(M) \tag{9}$$

本研究中, 所有多体势 $u_2(i, M)$、$u_3(i, j, M)$、$u_4(i, j, k, M)$ 等的计算是基于第一性原理, 运用 GAMESS 计算程序下的从头算方法得到。本研究只用到收敛最快、计算最省时、计算精度最高的两体相互作用势能 $U_2(M)$, 即

$$U_2(M)=\sum_{i=1}^{n-1}u_2(i,M) \tag{10}$$

1.3 压　强

温度为 T 时, 稠密惰性元素原子的压强 P 的表达式为[22]

$$P(V,T)=P_n(V)+P_{\mathrm{th}}(V,T)+P_{\mathrm{zp}}(V)=-\frac{\partial E_n(V)}{\partial V}+9k_{\mathrm{B}}T\cdot\frac{\gamma}{V}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{-3}\cdot\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x+\frac{\gamma}{V}E_{\mathrm{zp}} \tag{11}$$

式中: P_n 代表由多体相互作用引起的压强; P_{zp} 表示由零点振动引起的压强; P_{th} 表示由温度引起的压强, 通过 Debye-Mie-Grüneisen 模型获得[23]; γ 为 Grüneisen 参数; Θ 为德拜温度[16], 不同体积下的德拜温度 Θ 可根据线性公式[24] 和 Grüneisen 参数 γ 得到[22]; E_{zp} 为晶格的零点振动能, 通过德拜近似模型得到。

2 结果与讨论

2.1 结合能的新势函数

一般而言, 只有当多体项 $U_k(M)$ 在一定的截断精度下收敛时, 多体展开方法才能准确地得到结合能 $E(M)$。然而, 随着近邻原子的增加, 结合能 $E(M)$ 的展开和计算变得越来越复杂和繁琐。为了解决该问题, 本研究根据几何关系, 建立了一个计算结合能的新势函数。

稠密惰性元素原子的结合能 $E(M)$ 可表示为[6]

$$E(M)=\frac{1}{2}U_2(M)+\frac{1}{3}U_3(M)+\frac{1}{4}U_4(M)+\frac{1}{5}U_5(M)+\cdots \tag{12}$$

根据(12)式, 利用多项式函数的特性, 构造一个多项式函数 $f(x)$, 将总原子相互作用势能 $V_n(M)$ 与结合能 $E(M)$ 联系起来, 即

$$f(x)=U_2(M)x+U_3(M)x^2+U_4(M)x^3+U_5(M)x^4+\cdots=\sum_{k=2}^{n}U_k(M)x^{k-1} \tag{13}$$

式中: $f(x)$ 是变量 x 的多项式函数, 各项系数 $U_k(M)(k=2,3,4,5,\cdots)$ 为各多项式的值。

通过比较(6)式、(12)式和(13)式, 有

$$V_n(M)=f(1) \tag{14}$$

$$U_2(M)=f'(0) \tag{15}$$

因此, 任意一个中心原子 M 对团簇体系结合能的贡献 $E(M)$ 对应着 $f(x)$ 在 [0,1] 区间的积分, 即

$$E(M)=\frac{1}{2}U_2(M)+\frac{1}{3}U_3(M)+\frac{1}{4}U_4(M)+\frac{1}{5}U_5(M)+\cdots$$
$$=\left[\frac{1}{2}U_2(M)x^2+\frac{1}{3}U_3(M)x^3+\frac{1}{4}U_4(M)x^4+\frac{1}{5}U_5(M)x^5+\cdots\right]\Bigg|_0^1$$
$$=\int_0^1[U_2(M)x+U_3(M)x^2+U_4(M)x^3+U_5(M)x^4+\cdots]\mathrm{d}x=\int_0^1 f(x)\mathrm{d}x \tag{16}$$

联立 (12) 式～(16) 式，利用几何关系和定积分的物理意义，通过数据分析软件 Origin 8.0 得到 $U_2(M)$、$V_n(M)$ 和 $E(M)$ 三者之间的关系，如图 1 所示。

在图 1 中，过点 C 做直线 OD 的垂线交 OG 于 A 点，使△OAF和△EBF的面积相等，即 $S_{\triangle OAF}=S_{\triangle EBF}$，则阴影面积 S_{OFED} 可转化为△AOC 和梯形 $BCDE$ 的面积之和，即

$$S_{OFED}=S_{\triangle AOC}+S_{BCDE} \tag{17}$$

结合 (17) 式，通过几何关系，得到一个计算积分 (16) 式的近似公式。该近似公式通过点 O 和点 C 的距离参数β来表示，即结合能 $E(M)$ 的表达式为

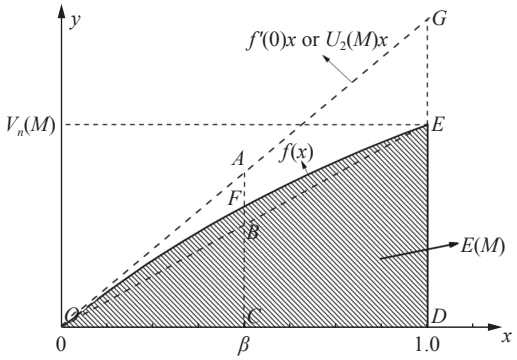


图 1　$U_2(M)$、$V_n(M)$ 和 $E(M)$ 三者的关系（曲线 OE 表示函数 $f(x)$，虚线 OG 代表 $U_2(M)x$）

Fig. 1　The correlations among $U_2(M)$, $V_n(M)$, and $E(M)$ (The curve line OE represents function $f(x)$, and the dash line OG describes $U_2(M)x$.)

$$E(M)=S_{OFED}=S_{\triangle AOC}+S_{BCDE}=\frac{1}{2}\beta^2U_2(M)+\frac{1}{2}(1-\beta)[\beta V_n(M)+V_n(M)]$$
$$=\frac{1}{2}[\beta^2U_2(M)+(1-\beta^2)V_n(M)] \tag{18}$$

(18)式即为稠密惰性元素原子结合能的新势函数。由图 1 可以看出，当总原子势能 $V_n(M)$ 已知时，结合能 $E(M)$ 的值可以得到。

2.2　参数β

稠密惰性元素原子结合能的新势函数为

$$E(M)=\frac{1}{2}[\beta^2U_2(M)+(1-\beta^2)V_n(M)] \tag{19}$$

(19)式是关于参数β的新势函数，来自两部分贡献：第 1 部分是由从头算方法计算得到的两体势 $\beta^2U_2(M)$，对应着图 1 中的△OGD的面积；第 2 部分是通过求解薛定谔方程得到的总多体势 $(1-\beta^2)V_n(M)$，对应着图 1 中的△OED的面积。

由图 1 和(19)式可以得到：若β=1，则(19)式变为传统的两体相互势能的一半，此时图 1 中 OE 与 OG 重合，这显然高于 $E(M)$ 的实际值；若β=0，则(19)式变为平均总相互作用势能，此时对应图 1 中的 E 点，其值低于 $E(M)$ 的实际值。在精确度要求较低的情况下，这两种方法可以粗略地计算原子的结合能。本研究通过第一性原理的从头算法计算发现，结合能 $E(M)$ 的准确值介于以上两种情况之间，对应的β介于 0 和 1 之间，与图 1 中的阴影区域有关。由于 $U_2(M)$ 和 $V_n(M)$ 的收敛速度非常快，近邻原子的数量也不大，所以相比传统方法的计算时间很短，以便在任何温度下研究多体相互作用和分子动力学模拟。

2.3　新的结合能

由于总相互作用势能 $V_n(M)$ 是一个交错级数，因此通过比较(12)式、(16)式和(18)式发现，如果只考虑两体势，忽略三体及以上多体势，结合能 $E(M)$ 是参数β的独立函数，此时β=1，这也是求解结合能的传统方法；如果考虑两体势和三体势，忽略四体势及四体以上势，可以推导出$\beta=(1/3)^{1/2}$=0.577；如果考虑两体、三体和四体势，忽略五体及五体以上势，则有 0<β<0.577。随着更高多体势被考虑，β值就越接近 0.5。也就是说，可以得到参数β的一个近似值(β=0.5)，它适用于所有的稠密惰性元素原子的结合能。因此，结合能的表达式可简化为

$$E(M)=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{4}U_2(M)+\frac{3}{4}V_n(M)\right] \tag{20}$$

在这个新的结合能公式中，$U_2(M)$ 可以通过从头算法或者 Aziz 对势准确得到，且只占结合能

$E(M)$ 的 25%; $V_n(M)$ 可通过求解薛定谔方程得到, 且占结合能 $E(M)$ 的 75%。利用新公式, 得到了结合能 $E(M)$ 的数值, 并将数值结果与前人的理论计算结果、实验值[6–7, 11–12, 16, 18, 25] 进行了比较, 如图 2 所示。

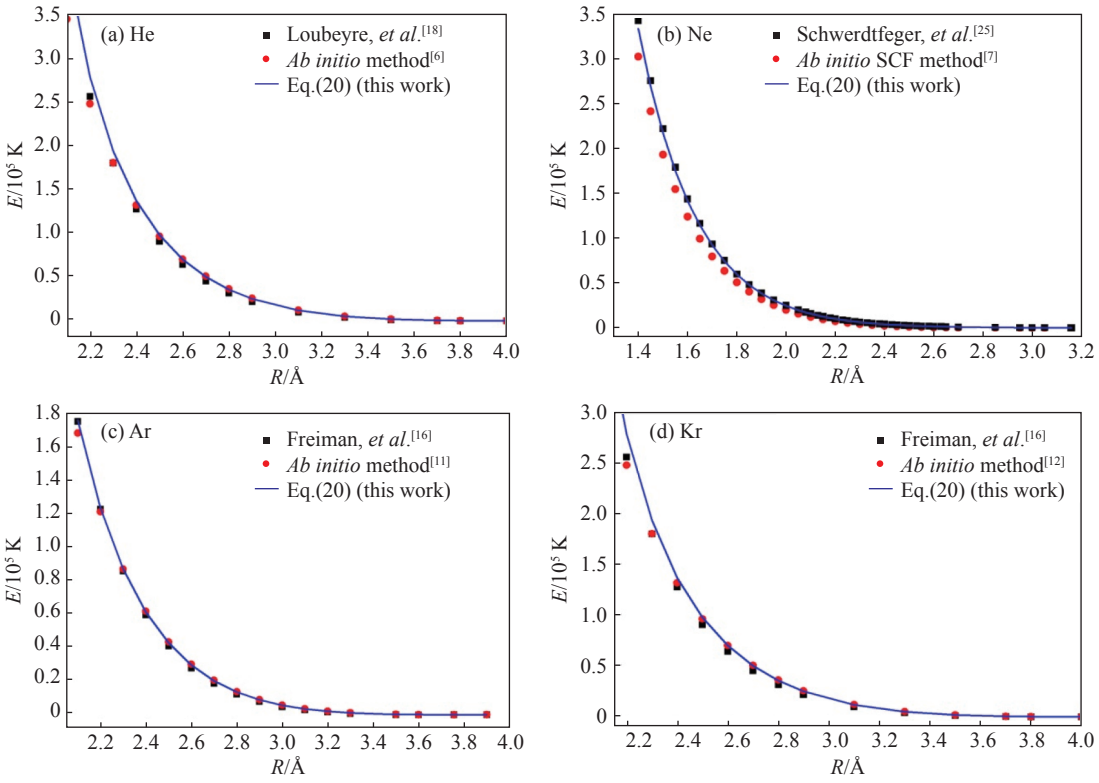


图 2　稠密惰性元素原子结合能的比较

Fig. 2　Comparison of the cohesive energy for rare-gas solids

结果表明, 新的结合能 $E(M)$ 与参考文献中的实验结果吻合较好, 平均相对误差在 3% 以内, 个别在 3%～5% 范围内。综上所述, 新结合能的表达式具有如下优点:

(1)新表达式能够更广泛地应用到基于 RHF 理论的分子体系密度范围之内;

(2)由于原子多体相互作用势中的坐标独立性, 新表达式对于原子晶体的结构转变、相变、弹性系数和高压熔化线等的理解具有特殊的价值;

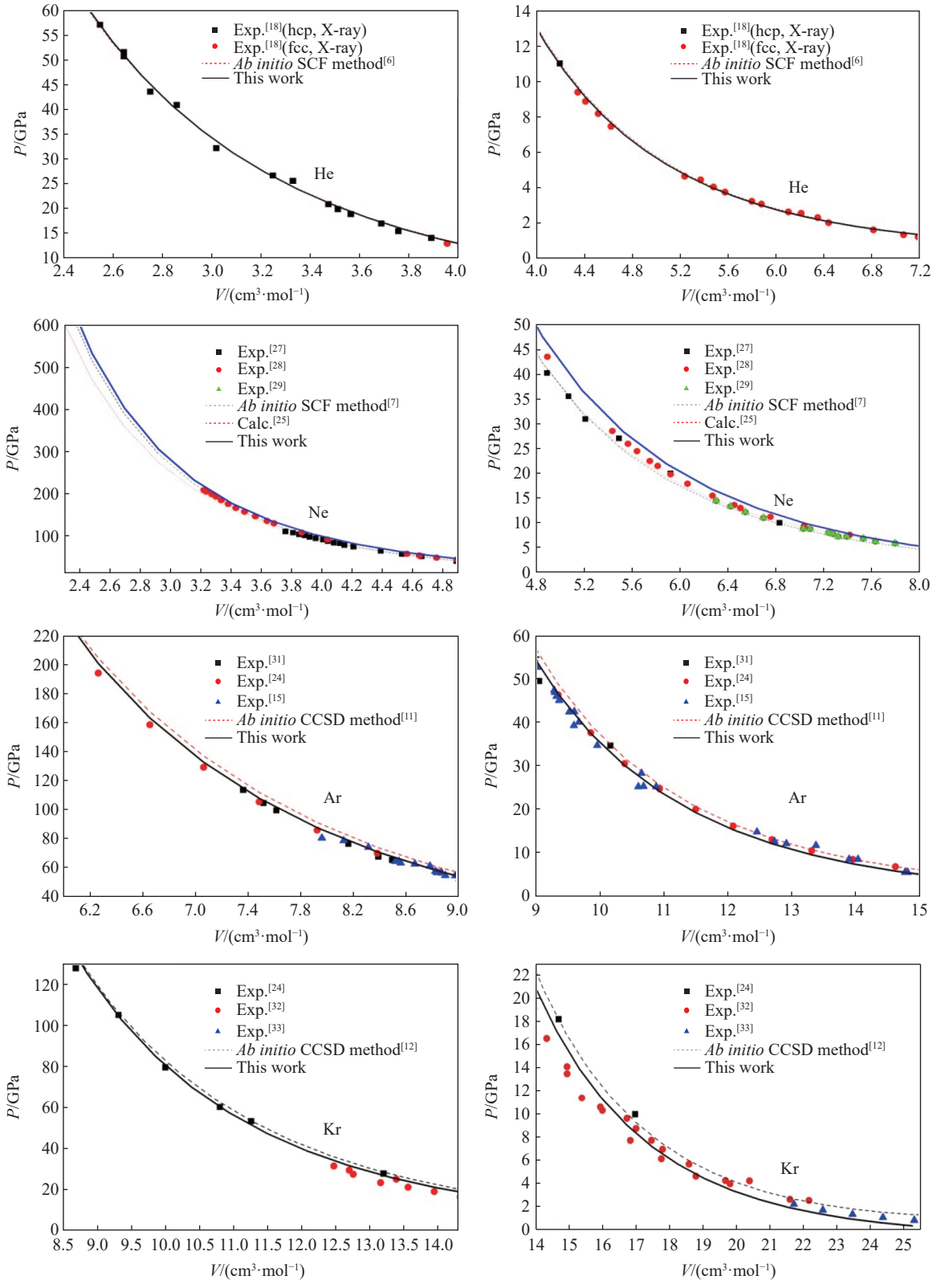
(3)依据新表达式的理论计算方法, 一些简单的理论和表达式也可以很容易地扩展到原子多体展开理论或分子势理论, 如流体微扰理论[19–20] 等;

(4)对于短程排斥势, 一些离子体系和分子体系的情况与原子体系的情况类似, 因此新表达式和该方案有望应用于这些体系。

2.4　新结合能对高压压缩特性的影响

根据新结合能的计算结果, 运用(11)式可得到稠密惰性元素原子的新结合能对高压压缩特性的影响, 并与前人通过从头算理论得到的计算结果[6–7, 11–12, 26]、实验值[15, 18, 24, 27–33] 进行比较, 如图 3 所示, 其中 R、V 分别为原子间距和对应的摩尔体积。数值结果表明, 本研究的数值结果与从头算法结果相近, 在目前的实验范围内与实验结果基本一致 (氦 1～60 GPa[6], 氖 1～238 GPa[30], 氩 1～114 GPa[31], 氪 1～128 GPa[24]), 且平均相对误差都在 3% 以内, 极个别在 3%～5%。

为了进一步验证本研究提出的理论, 表 1 列出了固氩的实验压强值、理论计算值, 以及本研究的计算值与实验值的相对误差。可以看出, 本研究的计算结果与实验值[24] 基本吻合, 平均相对误差小于 3%, 说明新方案是可行的。在此工作中, 结合能的新表达式准确地解释了惰性元素物质在高压高密度下的稠密特性。



(a) At high compression　　(b) At low compression

图 3　稠密惰性元素原子的高压压缩特性的比较

Fig. 3　Comparison of the compressibility of rare-gas solids

表 1　固氩的压强分量

Table 1　The pressure components of solid argon

R/Å	V/(cm^3·mol^{-1})	P/GPa			Error/%
		Exp.[24]	*Ab initio*[11]	Eq.(10)	
2.40	5.887	237.61	248.95	247.04	3.97
2.45	6.262	194.11	204.44	200.72	3.41
2.50	6.653	158.51	167.59	163.25	3.00
2.55	7.061	129.38	137.12	132.81	2.65
2.60	7.484	105.53	111.96	107.98	2.32
2.65	7.924	86.02	91.23	87.70	1.95
2.70	8.381	70.06	74.18	71.12	1.51
2.75	8.856	57.00	60.20	57.57	1.00
2.80	9.348	46.34	48.75	46.49	0.32
2.85	9.857	37.62	39.41	37.54	–0.21
2.90	10.385	30.51	31.80	30.31	–0.66
2.95	10.932	24.71	25.62	24.65	–0.24
3.00	11.497	19.99	20.60	19.79	–1.00

3　结　论

基于量子理论和原子团簇理论, 运用多体展开方法和第一性原理的从头算方法, 提出了一种新的计算稠密惰性元素(RGS=氦, 氖, 氩和氪)原子结合能的经验势函数, 运用新经验势研究了结合能对高压稠密惰性元素状态方程的影响。此经验势函数由两部分组成: 一部分是由从头算法计算得到的两体相互作用势能, 另一部分是通过求解薛定谔方程得到的总相互作用势能。此函数引入了一个新的物理参量β(其值为 0.5), 使得结合能的经验表达式更加简单、准确。比较结果表明: 结合能的新经验势函数能够准确地描述多体相互作用对结合能的贡献, 且相对误差在 5% 以内, 能够更广泛地应用到基于 RHF 理论的分子体系密度范围之内, 对原子晶体的结构转变、相变、弹性系数和高压熔化线的理解具有特殊的价值; 运用新经验势的理论计算方法, 可以将一些简单的理论、表达式很容易地扩展到原子多体展开理论或分子势理论; 此外, 此表达式和方案做法有望应用于一些离子体系和分子体系的短程排斥势情况。在高压区域, 结合能的新势函数对高压压缩特性的影响在当前实验范围内 (氦 1～60 GPa, 氖 1～238 GPa, 氩 1～114 GPa, 氪 1～128 GPa) 做出了令人满意的描述, 数值结果与实验结果、理论计算结果基本吻合, 平均相对误差在 3% 以内。最后, 以固氩的压强数据为例, 验证了该势函数的准确性。该经验势函数不仅适用于更宽的密度和压强范围, 而且对所有惰性元素原子的各种状态的高压压缩特性研究具有重要的指导意义。

参考文献:

[1] TAN L, ZHANG W, ZHANG F. Research on energy efficiency system of new energy vehicle electric drive [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019, 223(1): 012028.

[2] NADAÏ A, LABUSSIÈRE O. New energy resources in the making [J]. Energy Transitions, 2018, 256: 49.

[3] MYATT P T, DHAM A K, CHANDRASEKHAR P, et al. A new empirical potential energy function for Ar_2 [J]. Molecular Physics, 2018, 116(12): 1598–1623.

[4] GORBENKO I I, TROITSKAYA E P, PILIPENKO E A. Elastic properties of compressed rare-gas crystals in a model of deformable atoms [J]. Physics of the Solid State, 2017, 59(1): 132–140.

[5] BONNET P. Equation of state for solid rare gases and alkali metals under pressure [J]. Physica B: Condensed Matter, 2016, 492: 50–54.

[6] 田春玲, 刘福生, 蔡灵仓, 等. 多体相互作用对高压固氦状态方程的影响 [J]. 物理学报, 2006, 55(2): 764–769.
TIAN C L, LIU F S, CAI L C, et al. Many-body contributions to the equation of state for highly compressed solid helium [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(2): 764–769.

[7] 郑兴荣. 多体相互作用对固氖物态方程的影响 [J]. 陇东学院学报, 2015, 26(5): 17.
ZHENG X R. On the effect of multi-body interactions on the equation of state of solid neon [J]. Journal of Longdong University, 2015, 26(5): 17.

[8] ABBASPOUR M, BORZOUIE Z. Equation of state, elastic constants, and melting curve of solid neon using an effective two-body potential including quantum corrections [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 379: 167–174.

[9] SCHMIDT K M, VASQUEZ V R. A generalized method for the inversion of cohesive energy curves from isotropic and anisotropic lattice expansions [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(36): 23423–23437.

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

[11] TIAN C L, LIU F S, CAI L C, et al. *Ab initio* calculations of many-body interactions for compressed solid argon [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(17): 174506.

[12] TIAN C L, WU N, LIU F S, et al. Four-body interaction energy for compressed solid krypton from quantum theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(4): 044108.

[13] AZIZ R. Accurate intermolecular potential for neon [J]. High Temperature High Pressures, 1980, 12(5): 565–577.

[14] AZIZ R A, SLAMAN M J. The Ne-Ne interatomic potential revisited [J]. Chemical Physics, 1989, 130(1/2/3): 187–194.

[15] AZIZ R A, SLAMAN M J. The argon and krypton interatomic potentials revisited [J]. Molecular Physics, 1986, 58(4): 679–697.

[16] FREIMAN Y A, TRETYAK S M. Many-body interactions and high-pressure equations of state in rare-gas solids [J]. Low Temperature Physics, 2007, 33(6): 545–552.

[17] LOUBEYRE P. Three-body-exchange interaction in dense rare gases [J]. Physical Review B, 1988, 37(10): 5432.

[18] LOUBEYRE P, LETOULLEC R, PINCEAUX J P, et al. Equation of state and phase diagram of solid ^{4}He from single-crystal X-ray diffraction over a large *P-T* domain [J]. Physical Review Letters, 1993, 71(14): 2272.

[19] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 31.
JING F Q. Introduction to experimental equation of state [M]. Beijing: Science Press, 1999: 31.

[20] BERNE B J. Statistical mechanics [M]. New York: Plenum Press, 1977.

[21] 武娜, 田春玲, 刘福生, 等. 固氖高压物态方程的量子理论计算 [J]. 高压物理学报, 2012, 26(1): 41–47.
WU N, TIAN C L, LIU F S, et al. Equation of state of solid neon from quantum calculation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(1): 41–47.

[22] 郑兴荣, 陈海军, 高晓红, 等. 高压固氩物态方程的量子理论计算 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(4): 396–402.
ZHENG X R, CHEN H J, GAO X H, et al. Quantum calculation for equation of state of compressed solid argon [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(4): 396–402.

[23] TANGE Y, NISHIHARA Y, TSUCHIYA T. Unified analyses for *P-V-T* equation of state of MgO: a solution for pressure-scale problems in high *P-T* experiments [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2009, 114: B03208.

[24] JEPHCOAT A P. Rare-gas solids in the Earth's deep interior [J]. Nature, 1998, 393(6683): 355.

[25] SCHWERDTFEGER P, HERMANN A. Equation of state for solid neon from quantum theory [J]. Physical Review B, 2009, 80(6): 064106.

[26] SCHMIDT M W, BALDRIDGE K K, BOATZ J A, et al. General atomic and molecular electronic structure system [J]. Journal of Computational Chemistry, 1993, 14(11): 1347–1363.

[27] HEMLEY R J, ZHA C S, JEPHCOAT A P, et al. X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa [J]. Physical Review B, 1989, 39(16): 11820.

[28] DEWAELE A, DATCHI F, LOUBEYRE P, et al. High pressure-high temperature equations of state of neon and diamond [J]. Physical Review B, 2008, 77(9): 094106.

[29] FINGER L W, HAZEN R M, ZOU G, et al. Structure and compression of crystalline argon and neon at high pressure and room

temperature [J]. Applied Physics Letters, 1981, 39(11): 892–894.
[30] TAKEMURA K, WATANUKI T, OHWADA K, et al. Powder X-ray diffraction study of Ne up to 240 GPa [C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2010, 215(1): 012017.
[31] ERRANDONEA D, BOEHLER R, JAPEL S, et al. Structural transformation of compressed solid Ar: an X-ray diffraction study to 114 GPa [J]. Physical Review B, 2006, 73(9): 092106.
[32] POLIAN A, BESSON J M, GRIMSDITCH M, et al. Solid krypton: equation of state and elastic properties [J]. Physical Review B, 1989, 39(2): 1332.
[33] ANDERSON M S, SWENSON C A. Experimental equations of state for the rare gas solids [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1975, 36(3): 145–162.

A Novel Expression of Cohesive Energy Contributions to the Highly Compressed Characteristic for Rare-Gas Solids

ZHENG Xingrong

(*Department of Physics*, *College of Electrical Engineering*, *Longdong University*, *Qingyang* 745000, *China*)

Abstract: Based on quantum theory and atomic cluster theory, using many-body expansion method and the *ab initio* method, a novel expression is presented for calculating the cohesive energy of rare-gas solids (RGS) (RGS=He, Ne, Ar, Kr) and studying the cohesive energy contribution to the highly compressed characteristics for RGS. In this expression, we introduce a new coefficient β=0.5, which makes the expression of potential function simple and accurate. Compared with previous results, it is necessary to obtain a new cohesive energy expression that can describe accurately the many-body interaction contribution to cohesive energy, and the mean relative errors are within 5%. The expression can also be applied to calculate the compressibility of solid helium, neon, argon and krypton in the present experimental pressure range (He 60 GPa, Ne 238 GPa, Ar 114 GPa, Kr 128 GPa), and the numerical results are consistent with the recent experiment results and *ab initio* calculation results with the mean relative errors of no more than 5%. Finally, an application in solid argon verifies the accuracy of the potential expression. The expression not only can be applicable in a wider density and pressure range, but also all rare gas systems. In addition, it has important guiding significance for studying the high-pressure compression, specific heat, melting curve and elastic modulus of rare-gas solids.

Keywords: rare-gas solids; cohesive energy; atomic cluster theory; many-body expansion method; *ab initio* method; compressibility

DOI: 10.11858/gywlxb.20180698

Diffusion of Helium in Calcite and Aragonite: A First-Principles Study

LI Shuchen[1], LIU Hong[1], YANG Yaochun[2], DING Jianhua[2], LIU Lei[1], LI Ying[1], YI Li[1], TIAN Hua[3]

(1. *Institute of Earthquake Forecasting*,*China Earthquake Administration (CEA)*, *Beijing* 100036, *China*;
2. *Dalian University of Technology*, *Dalian* 116024, *China*;
3. *Taiyuan University of Technology*, *Taiyuan* 030024, *China*)

Abstract: Helium diffusion in carbonate minerals is important for studying the physical and chemical properties and dynamic processes of Earth's degassing. This paper discussed helium incorporation and diffusion mechanism in crystals of calcite and aragonite based on density functional theory calculations. The diffusion pathways, activation energies (E_a), and frequency factors (v) of helium under the surface and mantle condition were calculated. Calculations show an apperant anisotropy of helium diffusion in calcite, with more energetically favorable directions along a(b) axis. The moderate anisotropy of helium diffusion is showed in aragonite, in which the diffusion rate along c axis is slower than that along a axis. Under high pressure conditions, the activation energies of helium diffusion in aragonite increase with pressure. The closure temperature for calcite crystal varies from −54 ℃ to −25 ℃ in the direction [010], and for aragonite varies from −12 ℃ to 23 ℃ in [100]. Aragonite may be more retentive for helium than calcite under surface condition, which agrees well with previous experimental studies.

Keywords: helium diffusion; calcite; aragonite; *ab initio*; pressure effect

CLC number: O521.2 **Document code:** A

Helium gas in minerals may provide plenty of useful information on Earth's mantle evolution and geodynamic processes. There are many accessory minerals with high concentration of U and Th, such as apatite and zircon, have been widely used in (U-Th)/He dating method[1–3]. However, calcite, quartz, olivine, and other common minerals are less involved in this method. The application of carbonate (U-Th)/He method in thermochronometry has attracted more and more attention due to its ubiquity, large grain size, and extremely low closure temperature on the Earth[4–7]. ^{3}He is attributed to the presence of primordial helium leaking from the mantle and ^{4}He is produced by the decay of radioactive isotopes. High ^{3}He/^{4}He ratios are characteristic of samples of mantle origin. To understand dating and cooling histories of rocks, the diffusion mechanism of helium in carbonate minerals should be studied.

Recently, the experimental approaches to determining He diffusivities in carbonates have obtained some new achievements[4–8]. Copeland *et al.*[5] undertook a series of bulk step-heating experiments on calcite. They suggested

* **Received date:** 2018-12-12; **Revised date:** 2019-01-03

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41174071, 41573121); Seismic Fund of Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration (CEA) (2016IES0101)

Biography: LI Shuchen (1995—), female, master, major in condensed matter physics. E-mail: 642328905@qq.com

Corresponding author: LIU Hong (1977—), female, Ph. D, expertise in earthquake science and condensed matter physics. E-mail: liuh@cea-ies.ac.cn

that the diffusion of helium in calcite has no connection with the origin of minerals or the source of helium. The potentiality of calcite (U-Th)/He dating was also investigated by Cros *et al*.[7] Later, Amidon *et al*.[8] explored the production and retention of helium in calcite samples at several different locations. Step-degassing experiments were also used to investigate the diffusion of He in calcite. All the above experiments indicate that helium diffusion in calcite is influenced by multiple diffusion domains (MDD). This factor has been attributed to the loss of He from small domains with a faster diffusion rate, making it difficult to speculate bulk He retention in natural samples[8]. To avoid these limitations of bulk degassing experiments, Cherniak *et al*.[4] performed ion implantation experiments and NRA (nuclear reaction analysis) measurements to study helium diffusion in calcite, dolomite, magnesite, and aragonite. This approach can be used to study the anisotropy of helium diffusion. They found that the diffusion is anisotropic in calcite, dolomite and magnesite, and is slowest along the [001] direction. They found that magnesite and calcite are unlikely to be retentive of He on the Earth's surface conditions, while dolomite and aragonite can be retentive under cooler conditions[4].

To better understand the diffusion mechanism and rate of helium in carbonates, we undertake a series of theoretical computations. The density functional theory (DFT) and climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method are powerful for exploring the microscopic mechanism of He diffusion in minerals and have been applied to investigate the diffusion mechanism of helium in a few important minerals, such as zircon and apatite[9], olivine[10], hematite[11], preclase[12]. This method, using the microscopic atomic-scale calculations to elucidate He diffusion in perfect crystals without impurities, defects, or radiation damage, provides the basis for comparison of diffusion rate among different minerals. In this paper, the electronic nature, diffusion pathways, activation energies, and frequency factors of He diffusion in calcite and aragonite under ambient and high pressure conditions were investigated based on the DFT and CI-NEB method. After calculating the diffusion data, we discussed the anisotropy of helium diffusion in the two mineral phases. The closure temperature were also calculated using Dodson's equation[13].

1 Method

The structural properties and diffusion behavior of helium in calcite and aragonite were calculated based on the density functional theory and the plane-wave pseudo-potential approach[14–15] as implemented in the Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP)[16–17]. The projector-augmented wave (PAW) potential was used to represent the interactions between ions and electrons[18–19]. We adopted the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerh of (PBE) functional[20] to describe the exchange-correlation interaction. The Brillouin zone was sampled by a 3×3×3 Monkhorst-Pack mesh[21] of *k*-points for the (2×2×1) calcite supercell. For aragonite, an 80-atom supercell formed by 2×1×2 unit cells was used and the Brillouin zone was sampled by a 2×2×2 Monkhorst-Pack mesh of *k*-points. The atomic coordinates of the two structures were fully optimized until the energy change on each atom was less than 10^{-4} eV and the force was less than 0.02 eV/nm. The cutoff energy was set to be 550 eV. The energy cutoff and *k*-points are sufficient to reach the required accuracy in the present work.

We first study the structural properties of bulk calcite and aragonite. The relaxed lattice parameters, and several characteristic interionic distances are reported in Table 1. The other experimental and DFT data[22–25] are also presented as comparison. As seen from Table 1, good agreement is achieved between the calculated results in the present work and experimental data. The deviation between our calculated structural parameters and previous studies were less than 1.5% for calcite and aragonite.

To study the He diffusion in calcite and aragonite, one He atom was placed on several different types of interstitial sites. We first found the most stable interstitial sites of helium in the two systems to evaluate He interstitial formation energies. The mechanical stability of He interstitials at each site is studied by inserting a

Table 1 Calculated structural parameters of calcite and aragonite in comparison with previous theoretical and experimental values

Mineral	Data source	Unit cell volume/nm^3	a/nm	b/nm	c/nm	C-O bond distance/nm	Ca-O bond distance/nm
Calcite	This work	379.58	5.05		17.21	1.299	2.383
	Calculation[22]	383.20	5.05		17.33	1.291	2.397
	Experiment[23]	368.10	4.99		17.06	1.284	2.359
Aragonite	This work	232.58	5.01	8.01	5.79	1.291	2.469
	Calculation[24]	233.84	5.02	8.04	5.80	1.292	2.440
	Experiment[25]	226.65	4.96	7.96	5.74	1.284	2.414

helium atom at the site and then relaxing the lattice structure to check whether the He moved to another stable site or not. In addition, the thermodynamically stable sites are determined by the formation energy.

The formation energy for a He atom at one interstitial site is defined as

$$\Delta E_{\mathrm{He}} = E(\mathrm{CaCO_3} + \mathrm{He}) - E(\mathrm{CaCO_3}) - E(\mathrm{He}) \tag{1}$$

where E(CaCO$_3$+He) is the total energy of the relaxed atomic model containing a He atom, E(CaCO$_3$) is the total energy without He atom, and E(He) is the energy of the isolated He in vacuum.

The activation energy of helium in calcite and aragonite and the minimum energy paths (MEPs) were calculated using CI-NEB method[26]. All images were relaxed until the maximum force on each atom is less than 0.03 eV/nm. The diffusion rate is assumed to follow an Arrhenius form

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_{\mathrm{a}}/RT) \tag{2}$$

where D is the diffusion rate, D_0 is the pre-factor, ΔE_{a} is the activation energy, R is the gas constant, and T is the temperature in Kelvin. The activation energy E_{a} can be obtained by the CI-NEB method, but the pre-factor D_0 in Eq.(2) is also required to calculate the diffusion rates. In the harmonic transition state theory[27], all of the atoms in the lattice vibrate harmonically around their equilibrium positions and the diffusion rate relates to the atom vibration by

$$D_0 = \frac{1}{2} l^2 \nu \tag{3}$$

where

$$\nu = \frac{\prod_i^{3N} \nu_i}{\prod_i^{3N-1} \nu_i'} \tag{4}$$

The factor 1/2 in Eq.(3) indicates that the helium atom is moving along the specific direction, l is the jump distance between two He atoms. The frequency, ν, was calculated by displacing the helium atom in the activated and ground state[27], the value of ν_i (the ground state) to ν_i' (the activated state) for N He atoms (1 in this case).

2 Results and Discussion

2.1 Calcite

Calcite belongs to the $R3c$ space group with trigonal system. Fig.1(a) and Fig.1(b) show the unit cell of calcite at ambient pressure viewed from two different directions. To investigate the helium diffusion behavior in calcite crystal, we put a single helium atom in several possible interstitial occupation sites in calcite. We calculate the total energy of the whole system and find the most stable location with minimum energy of He in calcite. The computed formation energy ΔE_{He} is 74.29 kJ/mol.

First, we pay attention to the microscopic structure of calcite and find that in the [100] and [010] directions, the atomic arrangement and lattice position have no difference (see Fig.1(b)). Helium diffusion behaviors along

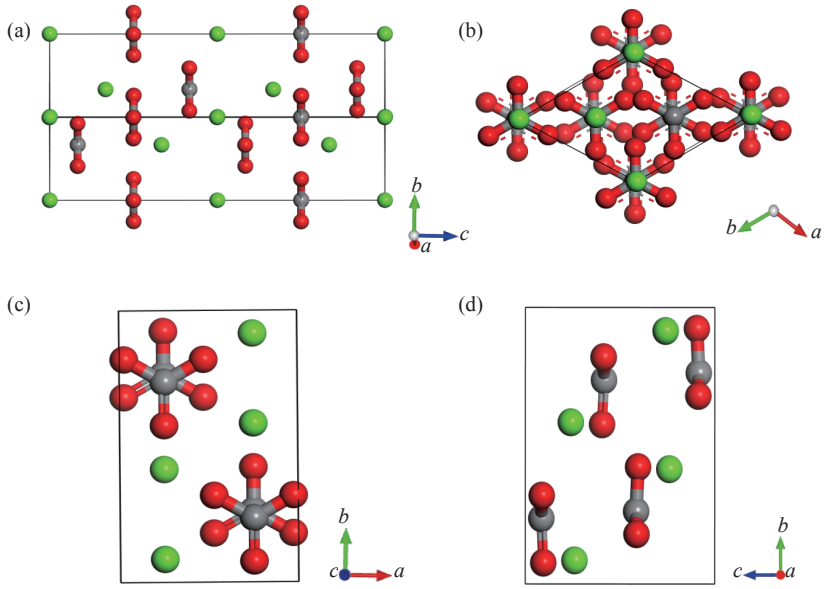


Fig. 1　Schematic diagrams showing unit cell of calcite ((a) and (b)) and aragonite ((c) and (d)) (The two structures both show layers of Ca^{2+} cations and layers of planar CO_3 groups stacked perpendicular to the *c*-axis. Green: Ca, red: O, gray: C.)

a-axis and *b*-axis are exactly identical. Then, we choose two different possible diffusion pathways between the most energetically favorable sites and obtain the relative activation energies based on the CI-NEB method. One path is a direct hop along [010] direction between nearest-neighbor He atoms (S_1–S_2) and parallel to the CO_3 layers in calcite crystal structure (see Fig.2(a)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.046 nm and 67.64 kJ/mol, respectively. For the direction [001], the helium diffusion behavior is much more complicated. The direct path between the nearest-neighbor He atoms along [001] direction (S_1–S_3) is perpendicular to the CO_3 layers but hindered by a Ca^{2+} cation, so we choose another possible pathway for helium diffusion: along S_1–$S_{1'}$–S_3 (see Fig.2(b)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 4.711 nm and 97.36 kJ/mol, respectively. The energy barriers curves for the helium atom moving along [010] and [001] directions are shown in Fig.3(a) and Fig.3(b). The CI-NEB calculations were performed by placing 5 images between neighboring stable sites for both directions. Then, we calculate the frequencies (ν) and pre-factor (D_0) of the two directions. The pre-factors are 5.46×10^{-7} m^2/s ($\lg D_0 = -6.26$) and 4.65×10^{-7} m^2/s ($\lg D_0 = -6.33$) for [010] and [001] directions, respectively.

According to the parameters of Eq.(2), Eq.(3) and Eq.(4) as shown in Table 2, the calculated diffusive coefficients of helium in calcite are

$$D_{[010]([100])} = 5.46\times10^{-7}\exp\left(\frac{-67.64\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{5}$$

$$D_{[001]} = 4.65\times10^{-7}\exp\left(\frac{-97.36\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{6}$$

Helium diffusion data from DFT calculations are reported in Table 2, and diffusion coefficients are plotted in Fig.4(a). Calculations show marked anisotropy of helium diffusion in calcite. Diffusion rate for [010] is about five orders of magnitude faster than [001] at ambient temperature (298 K) due to its lower activation energy. It can be explained by the different microscopic atomic structures. Table 3 shows the characteristic bond distances of activated states in calcite for [010] and [001] directions. The He-O distance in [010] is about 0.11 nm longer than that in [001], and the separation between two neighboring parallel CO_3 layers in [010] is about 0.06 nm larger than that in [001], indicate a more narrow space when He moving along [001], making it difficult to go through. In contrast, the C-O and Ca-O bond distances have little difference between the two directions. As temperature

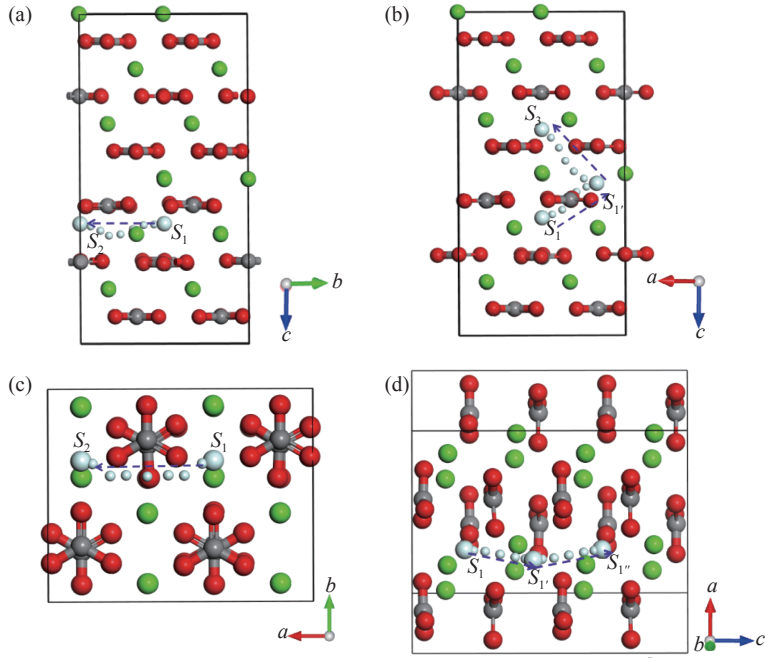


Fig. 2　Diffusion pathways of helium atom in calcite along [010] (a) and [001] via the $S_{1'}$ site and reaching the S_3 site (b); in aragonite along [100] (c) and [001] via the $S_{1'}$ site and reaching the $S_{1''}$ site (d)

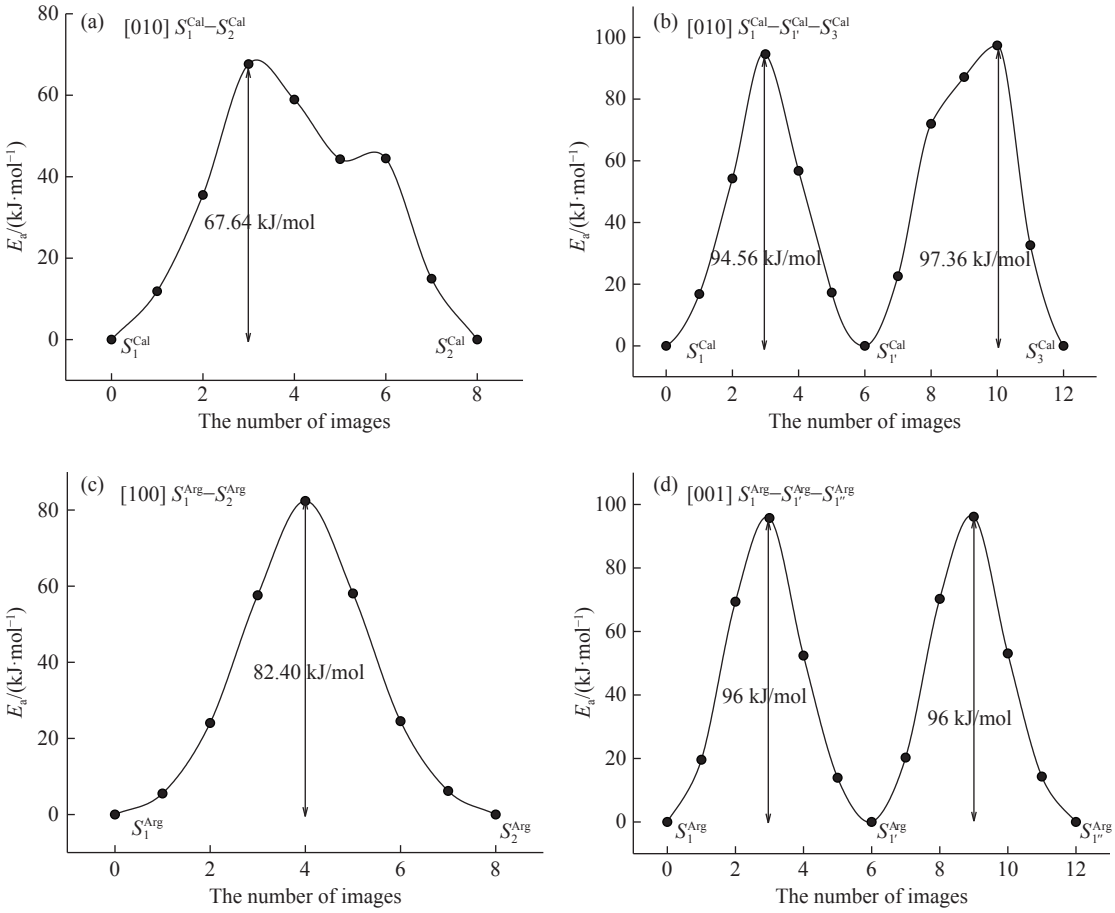


Fig. 3　Energy barriers of different paths for helium diffusion in calcite: (a) $S_1^{Cal}-S_2^{Cal}$ path in the [010] direction, (b) $S_1^{Cal}-S_{1'}^{Cal}-S_3^{Cal}$ path in the [001] direction; in aragonite: (c) $S_1^{Arg}-S_2^{Arg}$ path in the [100] direction, (d) $S_1^{Arg}-S_{1'}^{Arg}-S_{1''}^{Arg}$ path in the [001] direction

Table 2　Calculated parameters for helium diffusion in calcite and aragonite under ambient and high pressures

Mineral	Pressure/GPa	Direction	E_a/(kJ·mol^{-1})	ν/THz	l/nm	D_0/(m^2·s^{-1})
Calcite	0	[010]	67.64	4.29	5.05	5.46×10^{-7}
	0	[001]	97.36	4.19	4.71	4.65×10^{-7}
Aragonite	0	[100]	82.40	7.71	5.00	9.64×10^{-7}
	0	[001]	96.00	6.34	5.79	1.06×10^{-6}
	3	[100]	110.57	7.11	4.98	8.82×10^{-7}
	3	[001]	125.43	6.57	5.68	1.06×10^{-6}
	6	[100]	115.78	7.03	4.95	8.61×10^{-7}
	6	[001]	133.63	6.85	5.85	1.17×10^{-6}
	10	[100]	139.42	7.54	4.90	9.05×10^{-7}
	10	[001]	160.17	7.56	5.47	1.13×10^{-6}
	14	[100]	154.38	7.01	4.86	8.28×10^{-7}
	14	[001]	174.45	8.41	5.36	1.21×10^{-6}

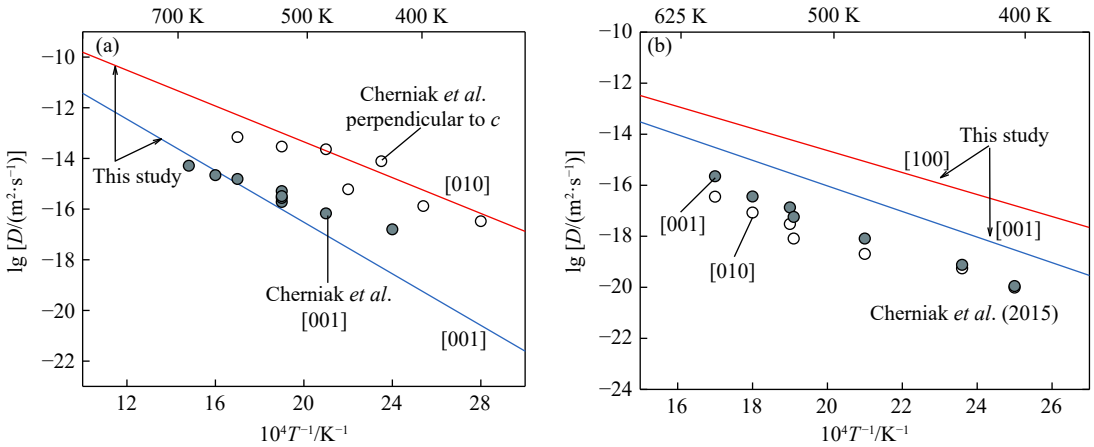


Fig. 4　Comparisons of our Arrhenius relations for calcite (a) and aragonite (b) with the data of Cherniak *et al.*[4]
(He diffusion in calcite displays marked anisotropy, while in aragonite shows moderate anisotropy.)

Table 3　Summary of the characteristic bond distances of activated states in calcite and aragonite under different pressure conditions (All bond distances are the smallest distances.)

Mineral	Pressure/GPa	Direction	Ca-O bond distance/nm	C-O bond distance/nm	He-O bond distance/nm
Calcite	0	[010]	2.261	1.299	2.033
	0	[001]	2.241	1.295	1.922
Aragonite	0	[100]	2.356	1.296	2.141
	0	[001]	2.412	1.287	2.042
	3	[100]	2.358	1.294	2.067
	3	[001]	2.379	1.294	2.002
	6	[100]	2.351	1.289	2.026
	6	[001]	2.317	1.284	1.970
	10	[100]	2.340	1.278	1.982
	10	[001]	2.290	1.274	1.927
	14	[100]	2.334	1.277	1.951
	14	[001]	2.265	1.270	1.909

increases, helium diffusion in calcite becomes more and more isotropic. At 800 K, the diffusion rate for [001] is only about 2 orders of magnitude slower than that for [010], indicating that anisotropy become insignificant at mantle temperature in calcite.

2.2 Aragonite

Aragonite is a high-pressure polymorph of calcite with orthorhombic symmetry and space group *Pmcn*, and consists of layers of Ca^{2+} cations with layers of planar CO_3 groups stacked perpendicular to the *c*-axis. Fig.1(c) and Fig.1(d) show the unit cell of aragonite viewed from two different directions. In aragonite, we put a single helium atom in several possible interstitial occupation sites and find the most stable location with minimum energy of He. The computed formation energy ΔE_{He} is 87.80 eV.

We find two possible diffusion pathways of helium between the most energetically favorable sites in aragonite. Diffusion along [100] direction is a direct hop (S_1–S_2) (see Fig.2(c)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.00 nm and 82.40 kJ/mol, respectively. Diffusion along [001] is more complicated because Ca^{2+} cation will hinder the helium motion. We find another possible path for helium diffusion along [001] direction: S_1–$S_{1'}$–$S_{1''}$ (see Fig.2(d)). The jump distance and calculated activation energy E_a is 5.79 nm and 96.00 kJ/mol, respectively. Then, we calculated the frequency factors (v) and pre-factor (D_0) of these two directions. The pre-factors are 9.64×10^{-7} m^2/s ($\lg D_0 = -6.02$) and 1.06×10^{-6} m^2/s ($\lg D_0 = -5.97$) for [100] and [001] directions, respectively.

The helium diffusion in aragonite can be written in Arrhenius as follows

$$D_{[100]} = 9.64\times10^{-7}\exp\left(\frac{-82.40\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{7}$$

$$D_{[001]} = 1.06\times10^{-6}\exp\left(\frac{-96.00\ \mathrm{kJ/mol}}{RT}\right)(\mathrm{m^2/s}) \tag{8}$$

Helium diffusion data from DFT calculations are list in Table 2, and diffusion coefficients are plotted in Fig.4(b). Helium diffusion shows moderate anisotropy in aragonite, with diffusive rate along [100] about 2 orders of magnitude faster than [001] due to its lower activation energy. As seen from Table 3, the He-O and Ca-O distances in [100] are about 0.10 nm and 0.14 nm longer than those in [001], respectively. The separation between two neighboring parallel CO_3 layers in [100] is about 0.21 nm larger than that in [001] at ambient condition, which indicates the small space when He is moving along [001], making it difficult to go through and leading to great activation energy. In contrast, the C-O bond distances have little difference between the two directions.

2.2.1 Pressure Effects in Aragonite

To investigate the pressure effect on helium diffusion in aragonite, we performed calculation under high pressure up to 14 GPa. The high pressure data and diffusion coefficients are reported in Table 2 and Fig.5. For [100] direction, E_a increases from 82.40 kJ/mol at 0 GPa to 154.38 kJ/mol at 14 GPa. For [001] direction, E_a increases from 96.00 kJ/mol at 0 GPa to 174.45 kJ/mol at 14 GPa. The activation energies significantly increase with the pressure in both directions. The large differences in diffusion kinetics between ambient and high pressure conditions may due to the structural transformation of aragonite. We list the characteristic bond distances from activated states in aragonite under different pressure conditions (see Table 3). With increasing pressure, some characteristic bond distances become more and more short, creating more congested space to allow He atom to move. It can be noticed that the C-O bonds are hardly compressible in aragonite. For [100] direction, the He-O (Ca-O) bond distance decreases from 2.141(2.356) nm at 0 GPa to 1.951(2.334) nm at 14 GPa. For [001] direction, the He-O (Ca-O) bond distance decreases from 2.042(2.412) nm at 0 GPa to 1.909(2.265) nm at 14 GPa. Thus, the pressure effect will significantly influence the crystal structures and activation energies. With the increasing of pressure, helium diffusion rates in aragonite will become slower.

As seen from Fig.5, the diffusion coefficients $D_{[100]}$ and $D_{[001]}$ obviously decrease with increasing pressure. When the pressure increases to 14 GPa, $D_{[100]}$ and $D_{[001]}$ nearly decline by 13 orders and 12 orders of magnitude at ambient temperature, and 5 orders and 6 orders of magnitude at 800 K.

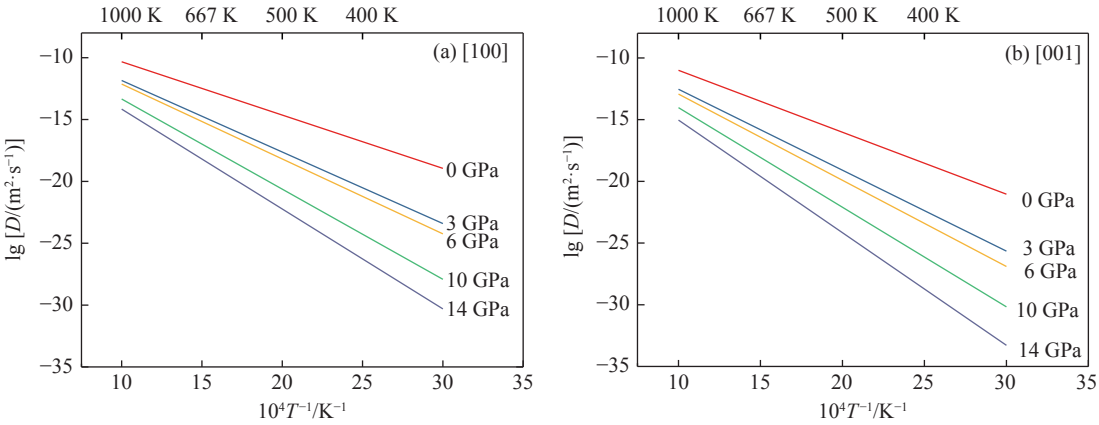


Fig. 5　Effect of pressure on helium diffusion in aragonite up to 14 GPa in the [100] (a) and [001] (b) directions (The diffusion coefficients obviously decrease with pressure increasing in both directions.)

2.3　Comparison with Previous Experimental Data for Carbonates

In recent two decades, the diffusion mechanism of helium in natural carbonates samples has been studied by some experimental work (e.g. Refs.[4–5,7–8]). Copeland *et al.*[5] investigated the helium diffusion kinetics by soaking a wind range of carbonates in helium gas and conducting bulk step-degassing experiments. From the helium release behaviors, they constrained activation energies for calcite ranging from 121 to 170 kJ/mol, larger than those (67–97 kJ/mol) in the present work. The Arrhenius parameters show some high-temperature data have retrograde steps that do not fall on the initial array well documented as multiple diffusion domains (MDD) behaviors. He diffusion in saturated and natural samples both suggest the MDD behavior and the diffusion domain is smaller than the size of the sample analyzed, making some of the He release behaviors quite complicated[5]. The similar results were obtained by Cros *et al.*[7], they undertook step-degassing experiments on fault-filling calcite, and their results show a complex degassing behavior. Their Arrhenius parameters can be explained by the MDD model, or by the presence of fast paths in the crystals due to structural defects. The presence of defects creates the small domains in calcite crystals, making (U-Th)/He ages variable[7]. Amidon *et al.*[8] explored the potential of helium dating and evaluated He retention in natural sample under Earth's surface condition. They constrained activation energies ranging from 101 to 113 kJ/mol by step-degassing experiments on calcite and suggested that He retention was controlled by MDD pattern in the crystals. All the above experiments indicate that the helium diffusion in calcite will be controlled by MDD, and these results are quite complex and difficult to investigate the real diffusion mechanism of helium in carbonates. In addition, the high activation energies they obtained may reflect the overprint of anisotropy of He diffusion in the calcite.

To avoid the limitation of previous bulk degassing experiments and distinguish between the effects of diffusion kinetics, diffusion domain sizes and the anisotropy, Cherniak *et al.*[4] performed ^{3}He ion implantation experiments and NRA measurements to study helium diffusion in calcite, dolomite, magnesite and aragonite. For calcite, they obtain the activation energies of 52 kJ/mol for direction perpendicular to [001], not far from our results (67 kJ/mol). However, they obtain the activation energies of 54 kJ/mol for the direction [001]. It is much smaller than our results (97 kJ/mol). Bengtson *et al.*[9] calculate the diffusion of He in apatite. They found the results that the activation barriers in experimental measurements are higher than calculation results, and it is likely

explained by the presence of radiation damage. Even though calcite contain very low concentrations of radiation damage producing elements (U, Th, K), this effect may play an important role in the discrepancy between experimentally determined helium diffusion kinetics and the calculations presented here. In addition, natural calcite that undoubtedly contains abundant structural defects that disrupts the perfect $CaCO_3$. Our calculation show He diffusion in calctie is very sensitive to local structure. This may be an important cause to leading the different activation energies and diffusivities between the results presented here and the experimental study by Cherniak *et al.*[4] In addition, the limited experiment conditions and our simulated conditions are quite different, which may cause the discrepancies in the results. As shown in Fig.4(a), Arrhenius relations for calcite between our data and Cherniak *et al.*[4] are similar. Their data showed that the He diffusion in calcite is anisotropic, and is slowest for diffusion along the [001] direction, which agree well with our calculations. This pattern of anisotropy was due to the smaller inter-atomic apertures along [001] direction, which may reduce the diffusion rate.

For aragonite, they obtained the activation energies of 95 kJ/mol for [001] and 82 kJ/mol for [010], while our results are 96 kJ/mol for [001] and 82 kJ/mol for [100]. It is not clear why we obtain different anisotropy results, but the values of activation energy are identical. The findings of Cherniak *et al.*[4] indicate diffusivities are about 2 orders of magnitude lower than the results obtained in the present study (Fig.4(b)). The differences may due to the different research methods used, making relatively large discrepancy of "jump distance *a*" between experimental and theoretical value.

In addition, we compare the helium diffusion rates between calcite and aragonite. For the convenience of comparison, we choose the faster diffusion paths [010](100) in calcite and [100] in aragonite. Helium diffuses faster in calcite, with diffusion rate about two orders of magnitude faster than in aragonite at ambient condition. The differences are due to the small activation energy of calcite, making it easier for helium atom to pass through. Thus, calcite may be less retentive for helium than aragonite under surface condition. Early work studied on calcite and aragonite suggest calcite is unlikely to be retentive of helium on the Earth's surface, while aragonite may be retentive under cooler conditions[4,28], consistent with our study.

2.4 Closure Temperature

It is necessary to investigate detailed information about closure temperatures (T_c) for carbonates. For thermally activated diffusion $D = D_0 \exp(-\Delta E_a/RT)$, it is given by Dodson[13] as

$$T_c = \frac{E_a}{R}\Big/\ln\left(\frac{ART_c^2 D_0}{a^2 E_a \mathrm{d}T/\mathrm{d}t}\right) \tag{9}$$

where E_a and D_0 are from the current calculations. A cooling rate ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$) of 10 ℃/Ma (3.168 88×10^{-13} K/s) (consistent with Bengtson *et al.*[9]) and spherical geometry (A = 55) were used[13]. T_c is plotted as a function of crystal size in Fig.6. The closure temperature of 0.2–2.0 mm grain size of calcite crystal varies from −54 ℃ to −25 ℃ in the direction [010] and 40 ℃ to 82 ℃ in the direction [001], and for aragonite varies from −12 ℃ to 23 ℃ in the direction [100] and 30 ℃ to 69 ℃ in the direction [001].

The low closure temperatures from our calculation are due to the relatively low activation energies. In calcite, the closure temperature are very

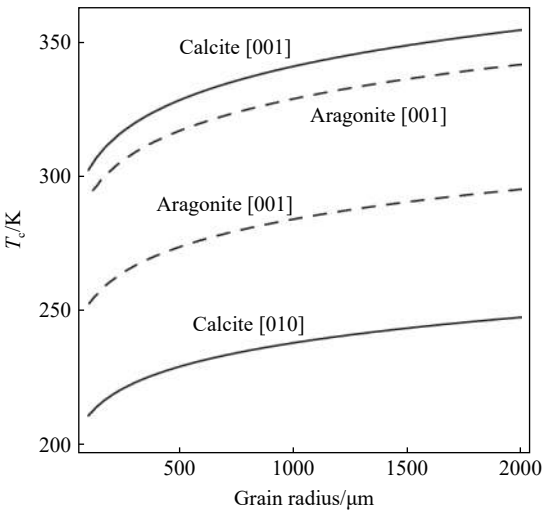


Fig. 6　Calculated closure temperature (T_c) as a function of grain radius (a) along different directions in calcite and aragonite (Closure temperature are plotted for assuming spherical geometry (A=55) of the crystals. Helium in each carbonate composition using Dodson's (1973) equation and a cooling rate of 10 ℃/Ma.)

low due to its rapid diffusion rate along [010] direction. Previous experimental study suggest that a good evaluation of the T_c of helium in calcite is around 60−80 ℃ and is independent of the size of the grain[5]. The high T_c in experimental samples are due to the high activation energies they obtained. In ideal aragonite, the calculated closure temperature is higher than that in calcite, indicating that helium will be more retentive in aragonite than in calcite. The temperature differences between aragonite and calcite were more pronounced in the study of Cherniak *et al*.[4] They suggest carbonate will retain initial He in their centers at temperatures up to −11 ℃ and 91 ℃ for calcite and aragonite in the case of 1 mm radius grains. The large difference is due to the significantly higher diffusivity in aragonite than in calcite they obtained.

3 Conclusions

Using first-principles calculations and CI-NEB method, we investigated the possible trapping sites and diffusion of He in the perfect host lattice of calcite and aragonite.

He diffusion in calcite shows marked anisotropy, with more energetically favorable directions of [100] and [010]. Aragonite shows moderate anisotropy of He diffusion, with diffusion rate along [001] slower than [100]. The diffusivity of He is greater in calcite than that in aragonite. Aragonite has a higher closure temperature than calcite. Helium diffusion in aragonite is obviously influenced by pressure at low temperature. When the pressure reached up to 14 GPa, the activation energies increased with the pressure. The microscopic structure of minerals can significantly influence He diffusion.

Previous step-degassing experiments suggested that the helium diffusion in calcite is controlled by MDD. The differences in diffusivity of He for computed structures and natural samples suggest natural samples are far from ideal in their structure, probably the result of varying sizes of diffusion domains.

Our DFT calculations provide a theoretical research into the helium diffusion behavior in perfect crystals of calcite and aragonite under ambient and high pressure conditions. These results provide useful information for understanding dynamic and geochemical processes by investigating noble gases reserving in crust and mantle minerals.

Acknowledgments: We thank the computational support from the Supercomputing Center of Dalian University of Technology and the Supercomputer Group of the Institute of Earthquake Forecasting.

References:

[1] CHERNIAK D J, WATSON E B, THOMAS J B. Diffusion of helium in zircon and apatite [J]. Chemical Geology, 2009, 268(1): 155–166.

[2] REICH M, EWING R C, EHLERS T A, et al. Low-temperature anisotropic diffusion of helium in zircon: implications for zircon (U–Th)/He thermochronometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(12): 3119–3130.

[3] REINERS P W. Zircon (U-Th)/He thermochronometry [J]. Reviews in Mineralogy Geochemistry, 2005, 58(1): 151–179.

[4] CHERNIAK D J, AMIDON W, HOBBS D, et al. Diffusion of helium in carbonates: effects of mineral structure and composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165: 449–465.

[5] COPELAND P, WATSON E B, URIZAR S C, et al. Alpha thermochronology of carbonates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(18): 4488–4511.

[6] COPELAND P, COX K, WATSON E B. The potential of crinoids as (U+Th+Sm) /He thermochronometers [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 42: 1–10.

[7] CROS A, GAUTHERON C, PAGEL M, et al. ^{4}He behavior in calcite filling viewed by (U-Th)/He dating, 4He diffusion and crystallographic studies [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 125: 414–432.

[8] AMIDON W H, HOBBS D, HYNEK S A, et al. Retention of cosmogenic ^{3}He in calcite [J]. Quaternary Geochronology, 2015, 27: 172–184.

[9] BENGTSON A, EWING R C, BECKER U. He diffusion and closure temperatures in apatite and zircon: a density functional theory investigation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 86: 228–238.

[10] WANG K, BRODHOLT J, LU X. Helium diffusion in olivine based on first principles calculations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 156: 145–153.

[11] BALOUT H, ROQUES J, GAUTHERON C, et al. Helium diffusion in pure hematite (α-Fe_3O_3) for thermochronometric applications: a theoretical multi-scale study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1099: 21–28.

[12] SONG Z, WU H, SHU S, et al. A first-principles and experimental study of helium diffusion in periclase MgO [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2018, 45(7): 641–654.

[13] DODSON M H. Closure temperatures in cooling geological and petrological systems [J]. Contributions to Mineralogy Petrology, 1973, 40(3): 259–274.

[14] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogenous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136: 864–871.

[15] KOHN W, SHAM L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1965, 137: 1697–1705.

[16] KRESSE G, FURTHMULLER 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.

[17] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid-metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558–561.

[18] BLÖCHL P E. Projected augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1996, 50(24): 17953–17979.

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

[20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

[21] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1746–1747.

[22] BRIK M G. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite $MgCO_3$ and calcite $CaCO_3$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(4): 1004–1012.

[23] MALSEN E N, STRELTSOV V A, STRELTSOVA N R, et al. X-ray study of the electron density in calcite, $CaCO_3$ [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1993, 49(4): 636–641.

[24] OGANOV A R, GLASS C W, ONO S. High-pressure phases of $CaCO_3$: crystal structure prediction and experiment [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 241(1): 95–103.

[25] DICKENS B, BOWEN J S. Refinement of the crystal of the aragonite phase of $CaCO_3$ [J]. Physics and Chemistry A, 1971, 75(1): 27–32.

[26] HENKELMAN G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9978–9985.

[27] VINEYARD G H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 3(1/2): 121–127.

[28] BENDER M L. Helium-uranium dating of corals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37(5): 1229–1247.

氦在方解石和文石中的扩散：基于第一性原理的研究

李书晨[1]，刘　红[1]，杨耀春[2]，丁建华[2]，刘　雷[1]，李　营[1]，易　丽[1]，田　华[3]

（1. 中国地震局地震预测研究所，北京　100036；
2. 大连理工大学，辽宁 大连　116024；
3. 太原理工大学，山西 太原　030024）

摘要：研究碳酸盐矿物中氦的扩散行为对理解地球脱气过程中的物理化学性质和动力过程具有重要意义。基于密度泛函理论研究了氦在方解石和文石矿物中的扩散机理，计算了氦在地表和地幔条件下的扩散路径、激活能（E_a）和频率因子（ν）。计算结果表明：氦在方解石中的扩散具有明显的各向异性，沿 $a(b)$ 轴方向的扩散更快；文石呈现中等的各向异性，沿 c 轴的扩散速率低于 a 轴。在高压条件下，文石的激活能随压力的增大而增大。方解石晶体在 [010] 方向的封闭温度为–54～–25 ℃，沿 [100] 方向的封闭温度为 –12～23 ℃。在地表条件下，氦在文石中的滞留能力比在方解石中强，与以往的实验研究结果一致。

关键词：氦的扩散；方解石；文石；第一性原理；压力效应

中图分类号：O521.2　　**文献标识码：**A

DOI: 10.11858/gywlxb.20190781

Fe-3.24%Si 的状态方程和声速的第一性原理计算：地球内核 Si 元素的约束

李佩芸，黄海军，李艳丽

（武汉理工大学理学院，湖北 武汉 430070）

摘要：硅（Si）被认为是地球内核的主要轻元素，但其在内地核中的含量仍然存在争议。为了探索内地核中 Si 的含量，应用第一性原理方法对 Fe-3.24%Si（Si 的质量分数为 3.24%）进行了研究。构造了 4 种 Fe-3.24%Si 的超晶胞，研究了不同的晶胞大小和自旋对优化结构的影响。结果表明：在 100 GPa 以上，自旋对 Fe-3.24%Si 的密度无影响；而在 100 GPa 以下，考虑自旋时的计算结果更接近实验值。基于 0 K 下的声速、状态方程和相关热力学参数，计算了 Fe-3.24%Si 在内地核条件下的密度和声速。研究发现：Fe-3.24%Si 的密度低于纯铁的密度，略高于内地核的密度；纵波声速及剪切波声速与纯铁的声速很接近，但均明显高于内地核声速，因此排除了内地核含有大量 Si 元素的可能性。

关键词：Fe-3.24%Si; 第一性原理计算；状态方程；声速；内地核

中图分类号：O521.2 **文献标识码：**A

基于地球物理、地球化学和冶金学的研究，现已确定地核由铁和少量轻元素组成，如氧（O）、硫（S）、硅（Si）、碳（C）和氢（H）[1]。由于 Si 在地球中的含量非常高[1−2]，高温高压下在铁中的溶解度也很高[3−7]，并且铁与硅酸盐反应会生成硅铁合金[8−9]，因此 Si 被认为是地核中的主要轻元素。

目前，有关 Si 元素在内地核中的含量（以下如无特别说明，均为质量分数）仍然存在争议。例如：Lin 等[10] 测量了 300 K 下 Fe-Si 体系的状态方程，认为内核中存在约 4% 的 Si；Asanuma 等[11] 分别测量了 hcp-$Fe_{0.93}Si_{0.07}$ 在 374 GPa 和 hcp-$Fe_{0.83}Ni_{0.09}Si_{0.08}$ 在 252 GPa 压力下的状态方程，并由此预测内地核中含有 3.9%～5.8% 的 Si；基于实验数据和第一性原理计算结果，Fischer 等[5] 认为内地核中 Si 的含量为 6%～8%；Tateno 等[6] 根据实验测量结果推测内核中含有约 7% 的 Si。

地核中的候选轻元素除了满足密度约束条件外，还应满足声速的约束条件。2007 年，Badro 等[12] 采用非弹性 X 射线散射技术 (Inelastic X-ray Scattering, IXS) 对 FeSi 在 78 GPa 下的声速进行研究，预测内地核中 Si 的含量为 2.8%。Antonangeli 等[13] 使用相同的技术对 $Fe_{0.89}Ni_{0.04}Si_{0.07}$ 在 108 GPa 下的声速进行研究，认为内地核中 Si 的含量为 1%～2%。2012 年，Mao 等[14] 采用 IXS 和 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 技术对 hcp-Fe 和 hcp-$Fe_{0.85}Si_{0.15}$ 的声速进行研究，估测内地核中 Si 的含量为 8%。Liu 等[15] 分别测量了 206 GPa 以内 hcp-Fe 和 136 GPa 以内 hcp-$Fe_{86.8}Ni_{8.6}Si_{4.6}$ 的声速，认为内地核中 Si 的含量为 2.3%。最近，Sakairi 等[16] 通过高压实验研究了 hcp-$Fe_{0.89}Si_{0.11}$（Fe-6%Si）的声速，指出内核中存在 3%～6% 的 Si。Antonangeli 等[17] 测量了 300 K 下 hcp-Fe 和 hcp-Fe-9%Si 在高压下的声速，认为内核的 Si 不超过 (3±2)%。受实验技术的限制，上述声速测量所能达到的温度和压强条件远小于内地核的温压环境，因此在外推过程中不可避免地引入了误差。

* 收稿日期：2019-05-22；修回日期：2019-06-26

基金项目：国家自然科学基金（41874103）；中央高校基本科研经费（2017IB013, 2018IB009, 2018B011）

作者简介：李佩芸（1994—），女，硕士研究生，主要从事第一性原理计算研究. E-mail: lipeiyun@whut.edu.cn

通信作者：李艳丽（1977—），女，博士，副教授，主要从事第一性原理研究.E-mail: liyanli128@whut.edu.cn

基于密度泛函的第一性原理计算方法将不受上述条件的约束。Tsuchiya 等[18] 应用第一性原理方法计算了 Fe-3.24%Si 在 0 K 时的弹性常数，发现 fcc (面心立方)结构和 hcp(六方密堆积)结构的密度-速度关系与内地核数据一致。同样，运用第一性原理计算方法，Côté等[19] 发现 Fe-Si 合金的结构与 Si 的含量有关：当 Si 的含量小于 7% 时，Fe-Si 合金的结构为 hcp 结构；当 Si 的含量超过 7% 且温度高于 4 000 K 时，Fe-Si 合金为 fcc 结构。Martorell 等[20] 计算了 360 GPa 时不同温度下的声速，认为 Si 不可能是内地核中的主要轻元素。综上所述，内地核中 Si 元素的含量还存在较大的争议，需要进一步开展理论和实验研究。

1　计算方法

本研究采用第一性原理计算方法对 Fe-3.24%Si(Si 的质量分数为 3.24%)的状态方程和声速进行研究。计算中，将密度泛函理论(DFT)[21] 的第一性原理计算方法与赝势平面波法相结合，交换关联能(XC)[22–23] 采用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)的广义梯度近似(GGA)[24–25]。采用超软赝势(USPP)[26]，其中截断能为 380 eV，k 点的设定为 7×7×4。能量收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom，原子间作用力的收敛精度为 0.03 eV/Å，原子间应力收敛精度为 0.05 GPa，原子的最大允许位移为 0.001 Å。基于上述参数，计算了 0 K 时不同压力下 hcp-Fe-3.24%Si 的密度和弹性常数。

本研究基于应力和应变的关系获得了弹性常数[27]。根据晶体弹性力学相关理论，应力和应变之间的关系为

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&c_{14}&c_{15}&c_{16}\\ c_{21}&c_{22}&c_{23}&c_{24}&c_{25}&c_{26}\\ c_{31}&c_{32}&c_{33}&c_{34}&c_{35}&c_{36}\\ c_{41}&c_{42}&c_{43}&c_{44}&c_{45}&c_{46}\\ c_{51}&c_{52}&c_{53}&c_{54}&c_{55}&c_{56}\\ c_{61}&c_{62}&c_{63}&c_{64}&c_{65}&c_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{1}$$

弹性常数矩阵有 36 个弹性常数。根据晶体的对称性，弹性常数矩阵可以简化为

$$\boldsymbol{E}=\begin{bmatrix}c_{11}&c_{12}&c_{13}&0&0&0\\ c_{21}&c_{22}&c_{23}&0&0&0\\ c_{31}&c_{32}&c_{33}&0&0&0\\ 0&0&0&c_{44}&0&0\\ 0&0&0&0&c_{55}&0\\ 0&0&0&0&0&c_{66}\end{bmatrix} \tag{2}$$

设零压 p_0 下的晶体体积为 V_0。在本工作中，铁硅合金为六角立方结构。Voigt[28] 认为体积模量 K_{V} 和剪切模量 G_{V} 可表示为

$$K_{\mathrm{V}}=\frac{2(c_{11}+c_{12})+4c_{13}+c_{33}}{9} \tag{3}$$

$$G_{\mathrm{V}}=\frac{M+3c_{11}-3c_{12}+12c_{44}+c_{66}}{30} \tag{4}$$

Reuss[29] 提出的体积模量 K_{R} 和剪切模量 G_{R} 分别为

$$K_{\mathrm{R}}=C^2/M \tag{5}$$

$$G_{\mathrm{R}}=\frac{15}{\dfrac{18K_{\mathrm{V}}}{C^2}+\dfrac{6}{c_{11}-c_{12}}+\dfrac{6}{c_{44}}+\dfrac{3}{c_{66}}} \tag{6}$$

式中：M 和 C 分别表示为

$$M=c_{11}+c_{12}-4c_{13}+2c_{33} \tag{7}$$

$$C^2=(c_{11}+c_{12})c_{33}-2c_{13}^2 \tag{8}$$

而 Hill[30] 认为晶体中应力和应变分布不均匀, 其体积模量 K_H 和剪切模量 G_H 应为 Voigt 和 Reuss 建议的平均值, 即

$$K_H = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \tag{9}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \tag{10}$$

在固体中, 横波声速 v_s、纵波声速 v_p 及体波声速 v_b 与体积模量和剪切模量的关系为

$$v_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_b = \sqrt{v_p^2 - \frac{4}{3}v_s^2} \tag{11}$$

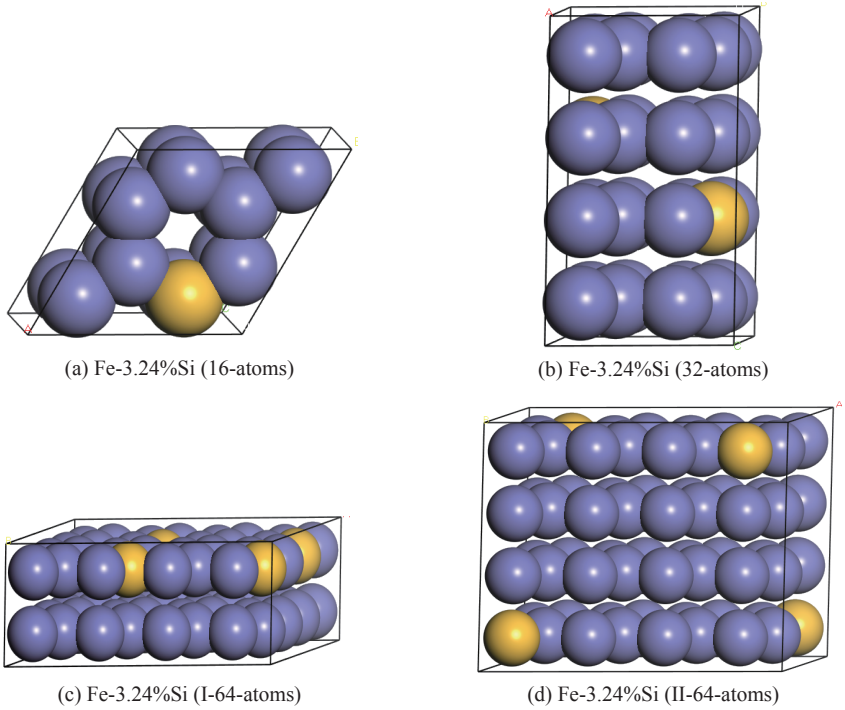
式中: ρ为密度。

2　结果与讨论

优化了 4 种不同结构的 hcp-Fe-3.24%Si, 通过比较能量, 得到最接近实际值的结构 (II-64-atoms)。基于第一性原理计算的状态方程和声速, 计算了内核温压条件下的密度和声速, 以此限定内核中 Si 的含量。

2.1　几何结构优化

考虑 4 种不同结构的 hcp-Fe-3.24%Si($Fe_{0.937\,5}Si_{0.062\,5}$), 即 2×2×2(16-atoms)、2×2×4(32-atoms)、4×2×4(I-64-atoms) 和 4×2×4(II-64-atoms), 如图 1 所示, 其中: 4×2×4(I-64-atoms) 的超晶胞是 4 个 Si 原子均匀分散在 64 个 Fe 原子内, 4×2×4(II-64-atoms) 结构是 4 个 Si 原子处于 64 个 Fe 原子中最分散的位置。这 4 种 Fe-3.24%Si 结构均在基态下进行了优化, 并考虑了自旋的影响。根据每一单位体积的能量, 可以选出最稳定的结构, 如图 2 所示。当压强低于 100 GPa 时, II-64-atoms 具有最低能量; 当压强高于 100 GPa 时, 自旋对 II-64-atoms 结构的能量无影响, 因此单位体积内 II-64-atoms 具有最低的能量, 即此结构最稳定。



(a) Fe-3.24%Si (16-atoms)　(b) Fe-3.24%Si (32-atoms)

(c) Fe-3.24%Si (I-64-atoms)　(d) Fe-3.24%Si (II-64-atoms)

图 1　hcp-Fe-3.24%Si 的结构

Fig. 1　Structure of hcp-Fe-3.24%Si

2.2　0 K 下 hcp-Fe-3.24%Si 的密度

沿 0 K 等温线，用第一性原理方法计算得到状态方程，如图 3 所示，其中红色实心圆和黑色实心方块分别代表 Fe-3.24%Si 有自旋和无自旋计算结果。当压强低于 100 GPa 时，Fe-3.24%Si 有自旋时的密度高于无自旋时的密度，并且更接近实验数据，表明低压时必须考虑电子自旋的影响。其他研究工作[31–33]也表明，当压强低于约 60 GPa 时，有自旋状态比无自旋状态更稳定。当压强高于 100 GPa 时，与 Asanuma 等[11]通过实验测量的 Fe-3.4%Si 的实验数据一致，并且有无自旋对计算结果无影响。将不考虑自旋的 Fe-3.24%Si 的计算结果用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程（其中初始密度ρ_0=(8.87±0.09) g/cm^3）拟合

$$p=\frac{3}{2}K_0\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{7}{3}}-\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\times\left\{1+\frac{3}{4}(K_0'-4)\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} \tag{12}$$

得到零压下的体积模量 K_0=(368±38) GPa，其压力导数为K_0'=3.72±0.31。将计算结果外推至 330 GPa，与 Martorell 等[20]采用第一性原理分子动力学模拟的 Fe-3.24%Si 结果一致，但却略高于 Tsuchiya 等[18]用第一性原理计算方法得到的结果。

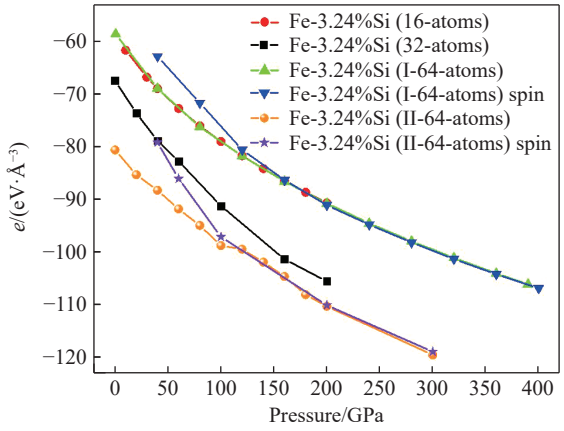


图 2　单位体积内的能量 e 随压力的变化

Fig. 2　Variation of the energy per unit volume e versus pressure

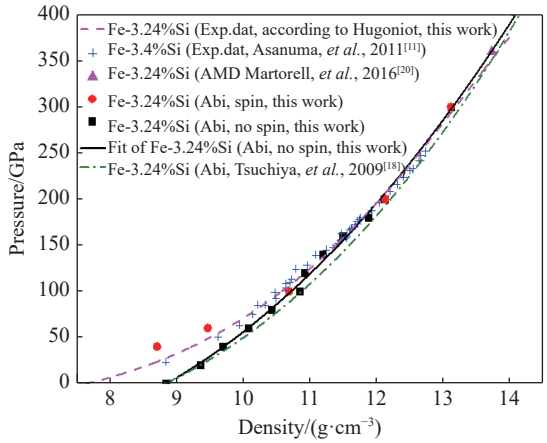


图 3　Fe-3.24%Si 的压力随密度的变化

Fig. 3　Calculated density vs. pressure for Fe-3.24%Si

图 3 也给出了根据 Hugoniot 数据计算的 Fe-3.24%Si 的 300 K 状态方程，计算方法如下。Mie-Grüneisen 方程表示为

$$p_{300}(V)=p_{\mathrm{H}}(V)-\frac{1}{V}\int_{300}^{T_{\mathrm{H}}}C_V\gamma_{\mathrm{eff}}\mathrm{d}T \tag{13}$$

式中：$p_{\mathrm{H}}(V)$为 Hugoniot 状态方程。

$$p_{\mathrm{H}}=\rho_0C_0^2(1-\rho_0/\rho)/[1-\lambda(1-\rho_0/\rho)]^2 \tag{14}$$

式中：C_0 和λ为 Hugoniot 参数。到目前为止，还未见发表 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 数据。为此，由纯铁的 Hugoniot 参数 C_0=3.935 km/s 和λ=1.578，纯铁的初始密度ρ_0=7.85 g/cm^3[34]，以及 Fe-9%Si 的 Hugoniot 参数 C_0=(4.603±0.101) km/s，λ=1.505±0.037，Fe-9%Si 的初始密度ρ_0=7.386 g/cm^3[35]，根据可加性原理[36]得到 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 数据

$$V(p)=\sum_i w_iV_{0i}\left\{1-\frac{1}{2\lambda_i^2}\left[\left(2\lambda_i+\frac{C_{0i}^2}{V_{0i}p}\right)-\sqrt{\left(2\lambda_i+\frac{C_{0i}^2}{V_{0i}p}\right)^2-4\lambda_i^2}\right]\right\} \tag{15}$$

式中：下标 i 代表 i 组分，w_i 是组分 i 的质量分数，V_0 为基态体积。根据（15）式，计算得到 Fe-3.24%Si 的 Hugoniot 参数为 C_0=4.182 km/s，λ=1.551，以及 0 K 密度ρ_0=7.668 g/cm^3。（13）式中的冲击温度可以通过下式估算

$$\mathrm{d}T=-T\frac{\gamma_{\mathrm{eff}}}{V}\mathrm{d}V+\frac{1}{2C_V}\left[p_{\mathrm{H}}(V)+(V_0-V)\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{H}}(V)}{\mathrm{d}V}\right]\mathrm{d}V \tag{16}$$

$$C_V=C_{V\mathrm{l}}+C_{V\mathrm{e}} \tag{17}$$

$$\gamma_{\mathrm{eff}}=(\gamma_{\mathrm{l}}C_{V\mathrm{l}}+\gamma_{\mathrm{e}}C_{V\mathrm{e}})/C_V \tag{18}$$

式中: $C_{V\mathrm{l}}$ 代表晶格对定容比热容的贡献, 简称晶格比热, 在高温下 $C_{V\mathrm{l}}$=3R/μ, 其中 R 为理想气体常数, 摩尔质量μ=54.11 g/mol; $C_{V\mathrm{e}}=\beta_0(\rho_{0\varepsilon}/\rho)^{\kappa}T$[37] 为电子对定容比热容的贡献, 简称电子比热。由于 Fe-3.24%Si 中 Si 的含量很小, 因此假设其电子比热的参数和铁一致, 即β_0=0.091 J·kg^{-1}·K^{-2} 和κ = 1.34[38]。另外, 在本研究中还假设 Fe-3.24%Si 晶格和电子的 Grüneisen 参数都近似等于铁的相关参数$\gamma_{\mathrm{l}}=1.74(\rho_{0\varepsilon}/\rho)^{0.78}$[39] 和$\gamma_{\mathrm{e}}=2$[40]。基于 hcp-Fe-9%Si[6] 在室温下的密度$\rho_{0\varepsilon}$=7.578 g/cm^3 和 hcp-Fe[39] 的密度$\rho_{0\varepsilon}$=8.269 g/cm^3, 通过内插法可估计出 hcp-Fe-3.24%Si 在室温下的密度$\rho_{0\varepsilon}$=7.995 g/cm^3。将这些参数代入(13)式, 计算得到 Fe-3.24%Si 在室温下的状态方程, 如图 3 中品红色虚线所示, 与 Fe-3.4%Si 的静高压数据一致[11], 也与 100 GPa 以上的第一性原理计算结果一致。

2.3　高压下 hcp-Fe-3.24%Si 的声速

由前面对比分析可知, 当压强在 100 GPa 以上时, 有无自旋对 Fe-3.24%Si 的状态方程无影响。考虑计算资源的问题, 本研究假设自旋对声速亦无影响, 在此仅计算 II-64-atoms 结构在高压零温下的声速。Fe-3.24%Si[18, 20] 的纵波声速 v_{p} 与密度呈线性关系(见图 4)

$$v_{\mathrm{p}}=-(2.08\pm0.43)+(1.10\pm0.04)\rho \tag{19}$$

也就是说, Fe-3.24%Si 的纵波声速 v_{p} 在室温下满足 Birch 定律[41]。在低压下, 所有 Fe-3.24%Si 的计算结果与实验测量的 Fe-4.5%Ni-3.7%Si 的纵波声速 v_{p} 一致[13]。对于体波声速 v_{b}, 本研究通过第一性原理得到的计算结果与 Tsuchiya 等[18] 和 Martorell 等[20] 计算的体波速度 v_{b} 比较吻合。基于之前计算 Fe-3.24%Si 状态方程的方法, 还可以根据热力学方法估算体波速度

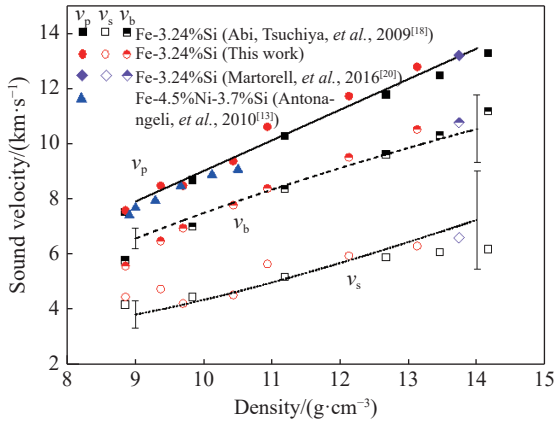


图 4　0 K 状态下 Fe-3.24%Si 的声速与密度的关系

Fig. 4　Sound velocity of Fe-3.24%Si versus density at 0 K

$$v_{\mathrm{b}}^2=-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T+\gamma_{\mathrm{eff}}^2C_VT \tag{20}$$

0 K 下, 根据(20)式计算的体波速度 v_{b} 在低压下略高于根据(11)式得到的 v_{b}, 并且两者的差异在误差范围内, 高压下计算得到的 v_{b} 一致。因此, 可以用(20)式估算内核高温高压条件下的体波速度 v_{b}。由(19)式和(20)式, 计算得到的横波声速 v_{s} 如下

$$\frac{4}{3}v_{\mathrm{s}}^2=v_{\mathrm{p}}^2-v_{\mathrm{b}}^2 \tag{21}$$

在误差范围内, 由(21)式计算的横波声速与由(10)式得到的横波声速相近。根据状态方程和纵波声速的拟合结果, v_{b} 和 v_{s} 的相对误差分别约为 11% 和 24%。

2.4　内地核中 Si 含量的限定

根据 0 K 的状态方程和相应的热力学参数, 可以通过下式计算内核条件下 Fe-3.24%Si 的密度

$$p_T(V)=p_0(V)+\frac{1}{V}\int_0^T C_V\gamma_{\mathrm{eff}}\mathrm{d}T \tag{22}$$

内地核温度剖面$T_{\mathrm{E}}=T_{\mathrm{ICB}}(\rho/\rho_{\mathrm{ICB}})^{1.5}$可根据内外核边界处的温度 T_{ICB}=(5 400±300) K[42–43] 计算。对于纵波声速, 前面的计算结果表明 Fe-Si 体系的纵波声速在室温下满足 Birch 定律, 在高温高压下是否依然呈

线性关系还存在争论[44]。Antonangeli 等[45] 在低于 93 GPa、不高于 1 100 K 的温压范围内测量了 Fe 的声速，结果表明 Fe 的纵波声速在 1100 K 下仍然满足 Birch 定律。然而，Lin 等[46]、Mao 等[14] 和 Sakamaki 等[47] 的研究结果表明 Fe 的纵波声速在高温下与密度不再呈线性关系，意味着 Birch 定律在高温条件下并不成立。2017 年，冯磊[35] 应用动高压实验技术研究了 Fe-9%Si 在 216 GPa、4 420 K 时的纵波声速，测量数据与 300 K 下 Fe-9%Si[17] 的纵波声速非常一致，表明 Fe-9%Si 的纵波声速在高温高压下仍然满足 Birch 定律。在内地核高温高压条件下，假设 Fe-3.24%Si 的纵波声速仍然满足 Birch 定律，则其体波声速和横波声速可由(20)式和(21)式计算，结果如图 5 所示。为了研究 Si 对 Fe 的密度和声速的影响，还计算了内核条件下铁的密度和声速。铁的密度可由(13)式计算，其体积模量为 K_0=(172.7±1.4) GPa，K_0'=4.79±0.05，初始密度ρ_0=8.269 g/cm^3[39]；铁的纵波声速$v_p = (1.206\rho - 4.000)$ km/s[17]。在内核条件下，Fe-3.24%Si 的密度低于 Fe 的密度，略高于内核的密度，表明 Si 降低了铁的密度。Fe-3.24%Si 的纵波声速与铁的纵波声速接近，表明 Si 对铁的纵波声速的影响很小。Martorell 等[20] 的计算结果也支持这一结论，尽管他们认为温度会降低 Fe 和 Fe-Si 合金的纵波声速。Fe-3.24%Si 的体波速度与 PREM 数据一致，并且高于铁；而 Fe-3.24%Si 的横波声速略低于 Fe，但是均明显高于内地核的横波声速。由此可见，Si 对铁的纵波声速和横波声速的影响较小。由于纯铁的声速明显高于内地核的声速，因此内地核中不可能含有大量的 Si，而应含有能明显降低 Fe 的密度和声速的轻元素，如 C[48–49]。

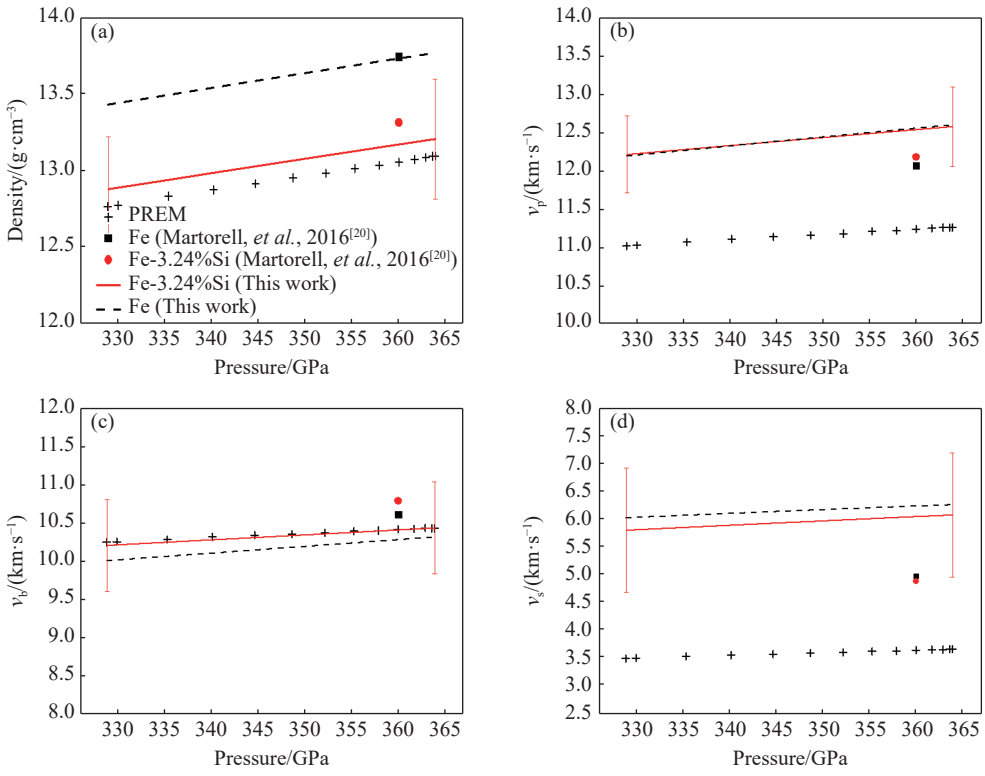


图 5　内地核条件下 Fe-3.24%Si 的密度、纵波声速 v_p、体波声速 v_b 和横波声速 v_s 与铁和内地核的数据比较

Fig. 5　Comparison of the density, longitudinal sound velocity v_p, bulk sound velocity v_b and shear velocity v_s of Fe-3.24%Si with those of Fe and the data of the inner core

3　结　论

研究了 0 K 下 Fe-3.24%Si 的状态方程，并将其与静态高压实验数据、理论计算和动态高压实验数据进行了比较，研究发现：当压强高于 100 GPa 时，自旋对计算结果没有影响；在低压条件下考虑自旋时，其计算结果更接近实验值。通过计算弹性常数，得到了 Fe-3.24%Si 的纵波声速、横波声速和体波声速，发现根据第一性原理计算的纵波声速与 Fe-4.5%Ni-3.7%Si 的实验测量结果一致，并且满足 Birch 定律。

基于由第一性原理方法计算的状态方程和声速，利用热力学方法，计算了内地核温压环境下 Fe-3.24%Si 的密度和声速，并与内地核的密度和声速进行对比，发现：Fe-3.24%Si 的密度高于 PREM 模型给出的内地核密度，但明显低于纯铁的密度；Fe-3.24%Si 的纵波和横波声速接近 Fe 的声速，但是明显高于内地核的声速。由此排除了内地核含有大量 Si 元素的可能性。

参考文献：

[1] RINGWOOD A E. On the chemical evolution and densities of the planets [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1959, 15(4): 257–283.

[2] BIRCH F. Density and composition of mantle and core [J]. Journal of Geophysical Research, 1964, 69(20): 4377–4388.

[3] TAKAFUJI N, HIROSE K, MITOME M, et al. Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg, Fe)SiO_3 perovskite and the light elements in the core [J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(6).

[4] FISCHER R A, CAMPBELL A J, REAMAN D M, et al. Phase relations in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2013, 373: 54–64.

[5] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CARACAS R, et al. Equations of state in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(4): 2810–2827.

[6] TATENO S, KUWAYAMA Y, HIROSE K, et al. The structure of Fe-Si alloy in Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 418: 11–19.

[7] OZAWA H, HIROSE K, YONEMITSU K, et al. High-pressure melting experiments on Fe-Si alloys and implications for silicon as a light element in the core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 456: 47–54.

[8] KNITTLE E, JEANLOZ R. Earth's core-mantle boundary: results of experiments at high pressures and temperatures [J]. Science, 1991, 251(5000): 1438–1443.

[9] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, LANGENHORST F, et al. Iron-silica interaction at extreme conditions and the electrically conducting layer at the base of Earth's mantle [J]. Nature, 2003, 422(6927): 58.

[10] LIN J F, CAMPBELL A J, HEINZ D L, et al. Static compression of iron-silicon alloys: implications for silicon in the Earth's core [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2003, 108(B1).

[11] ASANUMA H, OHTANI E, SAKAI T, et al. Static compression of $Fe_{0.83}Ni_{0.09}Si_{0.08}$ alloy to 374 GPa and $Fe_{0.93}Si_{0.07}$ alloy to 252 GPa: implications for the Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 310(1/2): 113–118.

[12] BADRO J, FIQUET G, GUYOT F, et al. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: implications for the composition of Earth's core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 254(1/2): 233–238.

[13] ANTONANGELI D, SIEBERT J, BADRO J, et al. Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe-Ni-Si alloys [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 295(1/2): 292–296.

[14] MAO Z, LIN J F, LIU J, et al. Sound velocities of Fe and Fe-Si alloy in the Earth's core [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(26): 10239–10244.

[15] LIU J, LIN J F, ALATAS A, et al. Seismic parameters of hcp-Fe alloyed with Ni and Si in the Earth's inner core [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2016, 121(2): 610–623.

[16] SAKAIRI T, SAKAMAKI T, OHTANI E, et al. Sound velocity measurements of hcp Fe-Si alloy at high pressure and high temperature by inelastic X-ray scattering [J]. American Mineralogist, 2018, 103(1): 85–90.

[17] ANTONANGELI D, MORARD G, PAOLASINI L, et al. Sound velocities and density measurements of solid hcp-Fe and hcp-Fe-Si (9 wt.%) alloy at high pressure: constraints on the Si abundance in the Earth's inner core [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 482: 446–453.

[18] TSUCHIYA T, FUJIBUCHI M. Effects of Si on the elastic property of Fe at Earth's inner core pressures: first principles study [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 174(1): 212–219.

[19] CÔTÉ A S, VOČADLO L, DOBSON D P, et al. *Ab initio* lattice dynamics calculations on the combined effect of temperature and silicon on the stability of different iron phases in the Earth's inner core [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, 178(1/2): 2–7.

[20] MARTORELL B, WOOD I G, BRODHOLT J, et al. The elastic properties of hcp-$Fe_{1-x}Si_x$ at Earth's inner-core conditions [J].

Earth and Planetary Science Letters, 2016, 451: 89–96.
[21] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864.
[22] PERDEW J P. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids: the density functional picture [M]//Electron Correlations and Materials Properties. Boston: Springer, 1999: 287–298.
[23] GROSS E K U, DREIZLER R M. Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem [M]. Berlin: Springer, 1990.
[24] KOHN W, SHAM L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1965, 137(6A): A1697.
[25] LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of nonuniform electronic systems. I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works [J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469.
[26] 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]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671.
[27] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.
[28] VOIGT W. The relation between the two elastic moduli of isotropic materials [J]. Annals of Physics (Leipzig), 1889, 33: 573.
[29] REUSS A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals [J]. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9: 49–58.
[30] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349.
[31] WANG C S, KLEIN B M, KRAKAUER H. Theory of magnetic and structural ordering in iron [J]. Physical Review Letters, 1985, 54(16): 1852.
[32] ASADA T, TERAKURA K. Cohesive properties of iron obtained by use of the generalized gradient approximation [J]. Physical Review B, 1992, 46(20): 13599.
[33] COHEN R E, MUKHERJEE S. Non-collinear magnetism in iron at high pressures [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 143: 445–453.
[34] BROWN J M, FRITZ J N, HIXSON R S. Hugoniot data for iron [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(9): 5496–5498.
[35] 冯磊. 高压下温度对 Fe-8.6Si 声速的影响 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017: 72–83.
FENG L. Effect of temperature on Fe-8.6Si sound velocity at high pressure [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017: 72–83.
[36] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1999: 188–197.
JING F Q. Introduction to experimental equation of state [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999: 188–197.
[37] BROWN J M, MCQUEEN R G. Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B7): 7485–7494.
[38] BONESS D A, BROWN J M, MCMAHAN A K. The electronic thermodynamics of iron under Earth core conditions [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1986, 42(4): 227–240.
[39] FEI Y, MURPHY C, SHIBAZAKI Y, et al. Thermal equation of state of hcp-iron: constraint on the density deficit of Earth's solid inner core [J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(13): 6837–6843.
[40] ANDERSON O L. The power balance at the core-mantle boundary [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2002, 131(1): 1–17.
[41] BIRCH F. Elasticity and constitution of the Earth's interior [J]. Journal of Geophysical Research, 1952, 57(2): 227–286.
[42] HIROSE K, LABROSSE S, HERNLUND J. Composition and state of the core [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2013, 41: 657–691.
[43] ZHANG Y, SEKINE T, LIN J F, et al. Shock compression and melting of an Fe-Ni-Si alloy: implications for the temperature profile of the Earth's core and the heat flux across the core-mantle boundary [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(2): 1314–1327.
[44] ANTONANGELI D, KOMABAYASHI T, OCCELLI F, et al. Simultaneous sound velocity and density measurements of hcp iron up to 93 GPa and 1100 K: an experimental test of the Birch's law at high temperature [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 331: 210–214.
[45] ANTONANGELI D, OHTANI E. Sound velocity of hcp-Fe at high pressure: experimental constraints, extrapolations and

comparison with seismic models [J]. Progress in Earth and Planetary Science, 2015, 2(1): 3.

[46] LIN J F, STURHAHN W, ZHAO J, et al. Sound velocities of hot dense iron: Birch's law revisited [J]. Science, 2005, 308(5730): 1892–1894.

[47] SAKAMAKI T, OHTANI E, FUKUI H, et al. Constraints on Earth's inner core composition inferred from measurements of the sound velocity of hcp-iron in extreme conditions [J]. Science Advances, 2016, 2(2): e1500802.

[48] CHEN B, LAI X, LI J, et al. Experimental constraints on the sound velocities of cementite Fe_3C to core pressures [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 494: 164–171.

[49] GAO L, CHEN B, WANG J, et al. Pressure-induced magnetic transition and sound velocities of Fe_3C: implications for carbon in the Earth's inner core [J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(17).

First-Principles Calculations of the Equation of State and Sound Velocity of Fe-3.24%Si: Implications for the Composition of Earth's Inner Core

LI Peiyun, HUANG Haijun, LI Yanli

(*School of Science*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: Silicon (Si) is considered as one major light element in Earth's inner core, but its content is still controversy. In order to constrain its content in the inner core, using first-principles calculation method, we constructed four different supercells of Fe-3.24%Si and investigated the effects of cell size and spin on geometry optimization. It is found that the spin doesn't affect the equation of state of Fe-3.24%Si above 100 GPa, and below 100 GPa, the calculated results with the spin are closer to the experimental data. Based on the equation of state, the sound velocity at 0 K and the corresponding thermodynamic parameters, the density and sound velocity of Fe-3.24%Si are obtained under the conditions of the inner core. The density of Fe-3.24%Si is lower than that of pure iron and slightly higher than that of the inner core. The sound velocities of longitudinal wave and shear wave for Fe-3.24%Si are very close to that of pure iron, but both are significantly higher than that of the inner core. Therefore, we could exclude the possibility that Earth's inner core contains a large amount of Si.

Keywords: Fe-3.24%Si; first-principles calculation; equation of state; sound velocity; inner core

DOI: 10.11858/gywlxb.20190785

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

杨龙星,刘 雷,刘 红,易 丽,顾小雨

(中国地震局地震预测研究所,高压物理与地震科技联合实验室,地震预测重点实验室,北京 100036)

摘要: 石榴子石是上地幔和地幔转换带的重要成分,掌握其高温高压下的物性演化特征对了解地幔物质组成、结构以及动力学过程具有重要意义。为此,利用第一性原理计算了 0～16 GPa 压力下铝系列和钙系列常见的 6 种石榴石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石、钙铝榴石和钙铁榴石)的晶体结构和弹性性质。结果表明:铝系列榴石的晶胞体积小于钙系列榴石;除镁铝榴石外,铝系列榴石的密度高于钙系列榴石。在石榴子石压缩过程中,多面体体积变化率由大到小依次为 $[XO_8]$ 十二面体、$[YO_6]$ 八面体、$[SiO_4]$ 四面体,且变化率之比接近 3∶2∶1,表明石榴子石的压缩机制主要受其结构中的十二面体控制。键角方差的变化表明:高压可以使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则;而铝系列榴石则与其不同,高压下铝系列榴石的四面体变得更加不规则。研究发现:石榴子石的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增大,随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减小;而剪切模量则随着钙铝榴石含量的增加而增大,随着铁铝榴石和钙铬榴石含量的增加而减小。除镁铝榴石外,铝系列榴石的波速整体小于钙系列榴石。通过计算结果发现,石榴子石及其固溶体的波速在 410 km 附近与地球典型波速模型有交点,证明了石榴子石是地幔中的重要组分,且不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。

关键词: 石榴子石;晶体结构;弹性;高压;第一性原理

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

石榴子石是一族岛状结构硅酸盐矿物的总称,是上地幔和地幔转换带最重要的组成矿物之一[1-2]。石榴子石的化学组成较为复杂,不同元素构成不同组合,其化学通式为 $X_3Y_2(SiO_4)_3$,其中:当 Y 位置为铝时,称为铝系列榴石,主要有 3 种,即铁铝榴石($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, Almandine, 以下简称 Al)、镁铝榴石($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, Pyrope, 以下简称 Py)和锰铝榴石($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$, Spessartine, 以下简称 Sp);当 X 位置为钙时,称为钙系列榴石,主要有 3 种,即钙铁榴石($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$, Andradite, 以下简称 An)、钙铝榴石($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, Grossular, 以下简称 Gr)和钙铬榴石($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, Uvarovite, 以下简称 Uv)。根据 Pyrolite 和 Piclogite 模型,上地幔中石榴石的含量为 15%～30%,过渡带可以达到 40%～80%[3-4];而在洋中脊玄武岩(MORB)中,石榴石的含量可达 25%～90%[5]。因此研究高温高压下石榴石的物性演化特征对了解地幔物质组成、结构及动力学过程有重要意义,一直是人们关注的重点。Wang 和 Ji[6] 研究了在 0～3 GPa 下 6 种石榴子石(铁铝榴石、钙铁榴石、钙铝榴石、镁铝榴石、钙铬榴石、$Py_{25}Al_{56}Sp_{19}$)的密度、弹性模量和地震波速,发现钙系列和铝系列榴石的晶胞密度与体弹模量的比值不同,铝系列榴石的泊松比与密度为负相关,而钙系列榴石则相反,两个系列榴石的体弹模量一阶导数差别不大。Conrad 等[7] 发现 0～10 GPa 压力下 3 种天然石榴子石(镁铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的弹性常数和

* **收稿日期:** 2019-05-28; **修回日期:** 2019-06-12

基金项目: 中国地震局地震预测研究所基本科研业务费项目(2016IES010104)

作者简介: 杨龙星(1994—),男,硕士研究生,主要从事高温高压矿物物性研究. E-mail: yanglongxing17@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 刘 雷(1980—),男,博士,副研究员,主要从事高温高压矿物物性研究. E-mail: liulei@ief.ac.cn

地震波速随着压力的增加而线性增加。Babuška 等[8] 利用矩形平行六面体共振法(RPR)确定常温常压下 5 种天然石榴子石(铁铝榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的密度、弹性模量和波速,发现铁铝榴石和镁铝榴石不满足摩尔体积定律(即晶体的体弹模量与摩尔体积的乘积为定值[9–10]),而钙铝榴石和钙铁榴石在使用摩尔体积定律时也有一定偏差。Hazen[11] 通过对 6 GPa 下镁铝榴石和钙铝榴石在压缩过程中键长和键角变化的统计研究,得出具有较低电荷阳离子的较大多面体比具有较高电荷阳离子的较小多面体更易压缩,且扭曲的多面体在高压下变得更加规则。Leger 等[12] 利用 X 射线衍射技术研究 0～25 GPa 下合成镁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石的状态方程发现,各向异性应力分量对石榴石的体积测定有很大影响。Zhang 等[13] 测量了 0～15 GPa 压力下 5 种合成石榴子石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)的晶体结构变化特征,发现高压下镁十二面体存在异常压缩行为,且石榴石不遵循摩尔体积定律。

研究发现,镁铝-铁铝榴石二端元固溶体系列的体弹模量(K)随着铁铝榴石含量的增加而减小[14–16]。Fan 等[17] 发现锰铝-铁铝榴石固溶体系列的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增加。声速测量表明,少量铁(质量分数小于 5%)掺入镁铁榴石中并不显著影响其弹性模量和声速梯度[18]。对于钙铝-钙铁榴石固溶体,其体弹模量随着钙铝榴石组分的增加而增加[19–20],而镁铝-钙铝榴石二元固溶体系列的体弹模量并未随着镁铝榴石或钙铝榴石组分呈规律性变化[21]。显然,不同石榴子石弹性模量随组分的变化规律还需进一步研究确定,然而目前关于两个系列不同石榴子石之间差别的系统研究仍较少[6, 8, 13, 19–20]。

随着计算机技术的发展,基于密度泛函理论的计算已成功地应用于矿物性质的模拟研究中,取得了丰硕的成果,且计算结果的精度不断提高[22–30]。本工作拟采用第一性原理研究高压下铝系列榴石(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石)和钙系列榴石(钙铬榴石、钙铝榴石、钙铁榴石)6 种常见石榴子石的晶胞参数、弹性模量、地震波速等性质,系统地比较不同系列石榴子石的物性差异,为了解高压下石榴子石物性演化及其在地球深部赋存特征提供数据支持。

1　理论方法

利用平面波赝势法结合广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT),采用 CA-PZ 参数描述交换关联势[23, 31],价电子与核的相互作用由超软赝势描述,Kohn-Sham 轨道用平面波展开,平面波的截止能量为 500 eV,倒空间 k 点积分在 2×2×2 的 Monhhorst-Pack 网格上进行。在平面波赝势框架中,晶体晶胞上的应力张量可以借助应力定理直接计算[32–33]。在给定的压力下,通过最小化原子上的 Hellmann-Feynman 力和单位晶胞上的应力分量,同时优化晶体常数和晶体内部坐标的压力[32, 34]。石榴子石属于立方晶系($Ia3d$),单位晶胞内含有 160 个原子,其中孤立的 $[SiO_4]$ 四面体在晶体内部呈岛状分布,形成结构骨架,以三价阳离子为中心的 $[YO_6]$(Y 一般为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等)八面体连接 $[SiO_4]$ 四面体,$[SiO_4]$ 四面体与 $[YO_6]$ 八面体间形成 $[XO_8]$(X 一般为 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}等)十二面体空隙,二价阳离子占据其中。

2　结果与讨论

立方晶系石榴子石单位晶胞内含有 160 个原子,对其物性模拟所需的计算量十分巨大,为此计算了 0～16 GPa 压力下铝系列榴石和钙系列榴石中 6 种常见石榴子石的晶胞参数、弹性模量和地震波速。为了测试本研究所用计算方法的可靠性,将模拟得到的结果与前人结果进行了比较(见表 1 和表 2),结果显示模拟计算所得 6 种石榴子石的晶胞边长、密度、弹性模量和地震波速等参数都与前人差别不大。整体来看,晶胞边长比平均值整体偏高,而弹性模量整体较平均值小,原因是计算时使用的 GGA 近似低估了原子间的内聚力。计算结果与实验值之间的一致性证明了本研究方案的有效性。

2.1　晶胞参数

0～16 GPa 压力下 6 种石榴子石的晶胞边长见图 1,晶胞边长随压力的增加而线性减小[12, 13, 35, 42]。除了钙铁榴石之外,其他 5 种石榴子石的晶胞边长都略高于前人结果,可能是由于本计算所使用的

表 1　常压下石榴子石晶胞参数和弹性模量

Table 1　Lattice parameters and elastic modulus of garnet under normal pressure

Garnet	Lattice parameter/Å	Density/(g·cm^{-3})	Method	Bulk modulus/GPa	Shear modulus/GPa
Pyrope	11.559		Exp.[35]	199.0	
	11.466	3.582	Exp.[7]	172.7	92.0
			Exp.[36]	173.6	94.9
		3.610	Exp.[6]	170.1	90.2
	11.447	3.569	Exp.[37]	167.0	
	11.472		Exp.[38]	173.7	
	11.486	3.587	Average	176.0	92.4
	11.581	3.448	This study	154.5	83.1
Almandine	11.532	4.312	Exp.[14]	168.0	
		4.289	Exp.[6]	175.1	92.1
	11.519		Exp.[13]	185.0	
	11.507	3.916	Exp.[8]	173.7	95.4
	11.535	3.930	Exp.[8]	174.9	95.5
	11.523	4.110	Average	175.3	94.3
	11.591	4.250	This study	166.6	79.4
Uvarovite	11.99	3.850	Exp.[39]	162.0	92.0
		3.841	Exp.[6]	164.8	89.9
	11.990	3.846	Average	163.4	91.0
	12.070	3.780	This study	139.1	79.8
Spessartine	11.617	4.195	Exp.[40]	178.8	96.3
	11.611	4.172	Exp.[8]	176.4	96.5
	11.608	4.185	Exp.[8]	171.8	93.3
	11.612	4.184	Average	175.7	95.4
	11.744	4.060	This study	165.6	89.8
Grossular	11.849	3.600	Exp.[7]	166.8	108.9
	11.848	3.602	Exp.[40]	168.4	109.0
	11.870	3.659	Exp.[8]	161.2	102.6
	11.910	3.667	Exp.[8]	162.4	102.9
	11.869	3.632	Average	164.7	105.9
	11.991	3.471	This study	143.4	87.4
Andradite	12.048	3.840	Exp.[7]	159.4	90.0
	12.054	3.836	Exp.[39]	157.0	90.0
	12.009	3.775	Exp.[8]	147.3	92.7
		3.938	Exp.[6]	162.5	86.0
	12.037	3.847	Average	156.6	89.7
	11.977	3.930	This study	151.9	89.3

GGA 近似低估了原子间的内聚力, 造成计算所得晶胞边长偏大。至于钙铁榴石晶胞边长低于 Zhang 等[13]结果的原因可能是实验使用的合成钙铁榴石不纯, 受到了其他组分的影响。因为六配位的 Al^{3+}离子半

表 2　石榴子石的弹性常数(C_{11}、C_{12}、C_{44})和波速

Table 2　Elastic constants (C_{11}, C_{12}, C_{44}) and wave velocity of garnet

Garnet	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	v_P/(m·s^{-1})	v_S/(m·s^{-1})	Ref.
Pyrope	297.6	109.8	92.7	9.08	5.07	[7]
	301.0	110.0	94.3			[36]
				8.94	5.02	[6]
			90.7	8.92	4.99	[8]
			91.7	8.92	5.00	[8]
	263.1	100.1	84.2	8.78	4.91	This study
Almandine	309.0	111.0	96.0			[41]
				8.33	4.64	[6]
			95.0	8.77	4.94	[8]
			94.9	8.77	4.93	[8]
	270.9	114.4	80.1	8.01	4.32	This study
Uvarovite	304	91	84	8.85	4.64	[39]
				8.60	4.83	[6]
	259.7	78.7	73.4	8.34	4.75	This study
Spessartine	309.5	113.5	95.2			[41]
			96.2	8.55	4.81	[8]
			92.0	8.41	4.72	[8]
	283.1	114.4	90.9	8.38	4.70	This study
Grossular	321.7	104.6	91.4	9.49	5.54	[7]
	321.7	104.6	91.4			[40]
			98.8	9.02	5.30	[8]
				9.04	5.30	[8]
	274.7	80.7	77.7	8.65	5.02	This study
Andradite				8.49	4.73	[6]
			87.9	8.47	4.96	[8]
	289	92	85	9.05	5.09	[7]
	289	92	85	8.38	4.95	[39]
	285.5	85.1	82.7	8.30	4.77	This study

径小于钙系列中 Fe^{3+}、Cr^{3+}离子半径，且处在镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石中十二面体处的 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}离子半径均小于 Ca^{2+}，因此铝系列榴石的晶胞边长小于钙系列榴石，即石榴子石晶胞边长的增大过程是由铝系列榴石向钙系列榴石变化的过程(如图 1 所示)。对于铝系列榴石，其晶胞边长由小到大依次为镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石，晶胞边长的变化特征与晶格中 X 位置上二价阳离子半径的变化特征一致。对于钙系列榴石，低压条件下(压力 p<8 GPa)，晶胞边长由小到大依次为钙铁榴石、钙铝榴石、钙铬榴石，与离子半径变化规律 (即 $r(Fe^{3+})<r(Al^{3+})<r(Cr^{3+})$) 一致；但是当 p>8 GPa，晶胞边长由小到大依次为钙铝榴石、钙铁榴石、钙铬榴石。这可能是由于高压使原子轨道部分重叠，引起 Fe^{3+}自旋相变进而影响离子半径[43]，导致 Fe^{3+}半径小于 Al^{3+}半径。因此石榴子石晶胞边长的变化特征与阳离子半径的变化规律一致。

石榴子石的晶胞密度随着压力的增加而线性增加(见图 2)。其中，镁铝榴石、钙铝榴石和钙铬榴石三者的密度相近，且低于钙铁榴石、锰铝榴石和铁铝榴石，这与石榴子石的晶胞质量和晶胞体积有关。在拥有相同原子数目组成的前提下，可用相对分子质量近似代替石榴子石质量，镁铝榴石、铁铝榴

石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铁榴石和钙铬榴石 6 种石榴子石的相对分子质量分别为 402、498、495、450、508 和 500 g/mol, 其中铁铝榴石、锰铝榴石、钙铁榴石的相对分子质量在 500 g/mol 左右。由于物质密度与晶胞体积呈反比, 因此钙铁榴石、锰铝榴石和铁铝榴石的密度依次增大; 而镁铝榴石、钙铝榴石和钙铬榴石的相对分子质量依次增大, 其密度也按照相对分子质量的增大顺序依次增大。

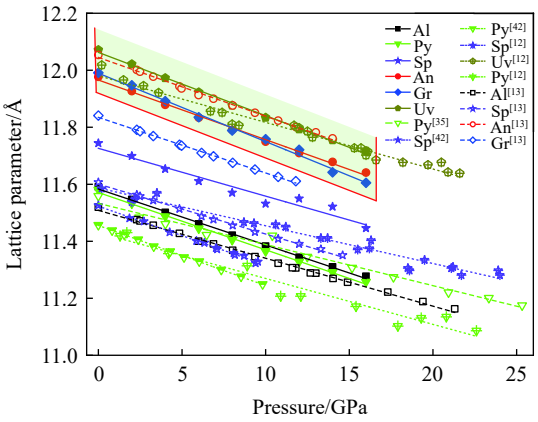


图 1　石榴子石的晶胞边长随压力的变化

Fig. 1　Variation of the lattice parameter of garnet with pressure

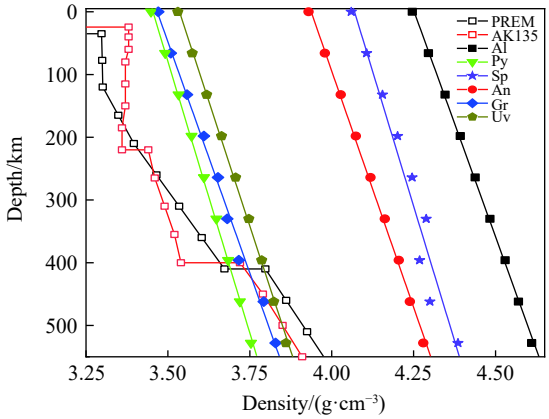


图 2　石榴子石晶体密度随深度的变化

Fig. 2　Variation of density of garnets with depth

在地球浅部, 石榴子石的密度高于典型的密度结构剖面(见图 2), 镁铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石的密度在 410 km 附近与 PREM 和 AK135 模型相交, 然后转变为低于密度模型计算值; 而铁铝榴石、锰铝榴石和钙铁榴石的密度在所研究的整个深度范围内都高于地球密度模型计算值。因此, 不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的密度结构产生重要影响。

2.2　多面体体积

为了解石榴子石的压缩机制, 计算了在 0～16 GPa 压力下石榴子石中的多面体体积随压力的变化特征。压缩过程中石榴子石中的 $[SiO_4]$ 四面体、$[YO_6]$ 八面体和 $[XO_8]$ 十二面体体积随压力的增加而线性减小, 如图 3 所示。无论是本研究结果还是 Hazen[11] 的结果都可以看出, 钙系列榴石中的四面体、八面体、十二面体 3 种多面体的体积(图 3 中淡绿色区域所示)均大于铝系列榴石。其中, 钙系列榴石和铝系列榴石的 $[SiO_4]$ 四面体体积在零压下的差别较大, 但是在压力从 0 GPa 增加到 16 GPa 的过程中, 变化量差别不大。除锰铝榴石外, 铝系列榴石的八面体体积压缩量小于钙系列榴石, 而十二面体体积压缩量的大小顺序则相反。对于锰铝榴石而言, 3 种多面体体积的压缩量都较小, 锰铝榴石明显更难压缩。

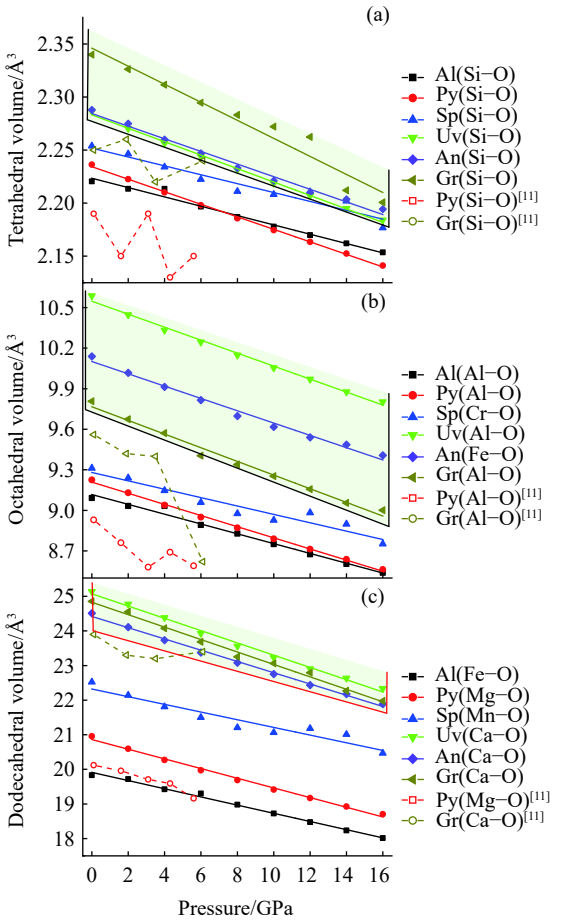


图 3　石榴子石中四面体、八面体和十二面体体积随压力的变化

Fig. 3　Volume changes of tetrahedron, octahedron and dodecahedron of garnets with pressure

铝系列榴石和钙系列榴石晶体结构中 [SiO_4] 四面体、[YO_6] 八面体和 [XO_8] 十二面体在压缩过程中的体积变化率占各自总变化率的百分比如图 4 所示。在 6 种石榴子石的压缩过程中，多面体体积变化率从大到小依次是 [XO_8] 十二面体、[YO_6] 八面体、[SiO_4] 四面体，而且这 3 种多面体体积变化率之比接近 3∶2∶1，因此，在压缩过程中十二面体体积变化率最大。高压下铝系列榴石中十二面体体积变化率略大于钙系列榴石，而四面体的体积变化率则小于钙系列榴石，这可能会引起两系列榴石之间弹性等力学性质的不同。

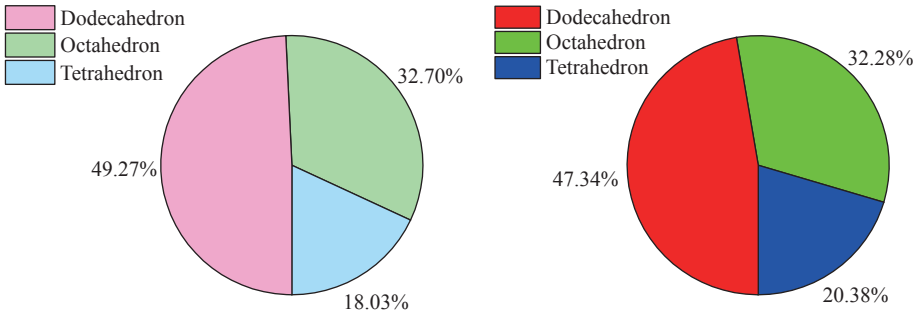


图 4　四面体、八面体和十二面体的体积变化率所占比例关系

Fig. 4　Proportion of volumetric change rates for tetrahedron, octahedron, and dodecahedron

2.3　键角方差变化

在石榴子石的压缩过程中，键长变短，部分键角出现偏离多面体标准值的现象。键角方差可用于描述键角的整体变化情况：键角方差越大，说明键角偏离标准值越大，多面体畸变程度越大；键角方差越小，则说明多面体的畸变程度越小。四面体和八面体的键角方差公式如下

$$\sigma_\theta(\mathrm{oct})^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90°)^2/11 \tag{1}$$

$$\sigma_\theta(\mathrm{tet})^2 = \sum_{i=1}^{6} (\theta_i - 109.47°)^2/5 \tag{2}$$

式中：$\sigma_\theta(\mathrm{oct})^2$和$\sigma_\theta(\mathrm{tet})^2$分别表示八面体和四面体中化学键键角方差，$\theta_i$代表 O–Si–O 和 O–Y–O（Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等）的键角大小。

压缩过程中，两个系列榴石的 O–Si–O 键、O–Y–O 键（Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等）的键角方差随压力的变化情况如图 5 所示。除锰铝榴石的 O–Si–O 键，铝系列榴石的键角方差整体大于钙系列榴石，表明在压缩过程中铝系列榴石的键角偏离标准值的程度大于钙系列榴石。

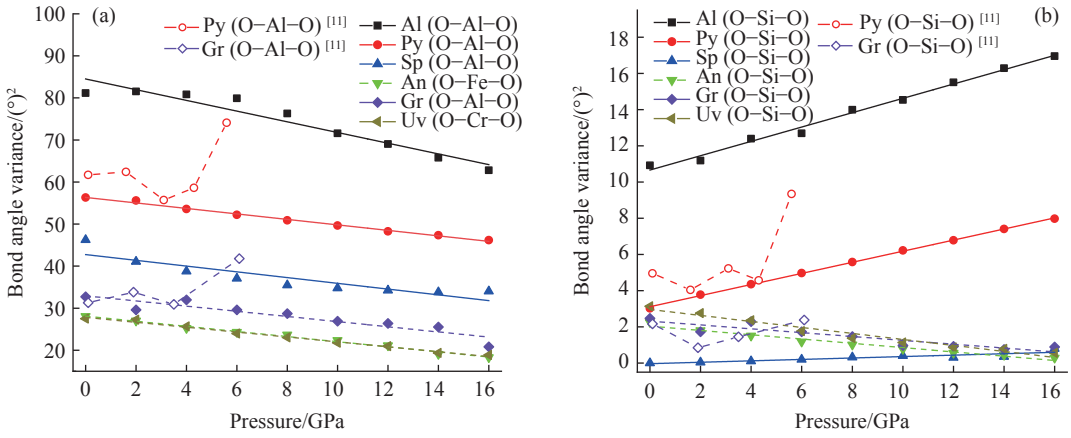


图 5　石榴子石的 O–Y–O 键、O–Si–O 键的键角方差

Fig. 5　Bond angle variances of the O–Y–O bond and the O–Si–O bond of two series of garnets

在钙系列榴石的压缩过程中, O–Si–O 键、O–Y–O 键(Y 为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等)的键角方差均随着压力的增加而线性减小, 表明高压使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则, 如图 5 所示。而对于铝系列榴石, O–Al–O 键的键角方差随着压力线性减小, 八面体结构趋于更加规则, 但是 O–Si–O 键的键角方差随着压力的增加而增加, 表明高压下硅氧四面体发生了畸变, 使铝系列榴石的四面体变得不规则, 这可能是造成铝系列榴石的剪切模量小于钙系列榴石的原因。

2.4　体弹模量和剪切模量

石榴子石的弹性性质是约束上地幔矿物组成模型的重要参数。6 种石榴子石的体弹模量和剪切模量随压力的变化分别如图 6(a)和图 6(b)所示。可见, 体弹模量和剪切模量随着压力的增加近似呈线性增加。6 种石榴子石的体弹模量及剪切模量与前人的实验结果相近, 但整体偏低[6, 13], 这是由于采用 GGA 近似模拟低估了原子间的内聚力。Li 等[44] 利用第一性原理计算的镁铝榴石体弹模量(K=158 GPa)及剪切模量(G=84 GPa)与本研究结果(K=154.8 GPa, G=83.1 GPa)非常相近。对于压力的影响, 3 种钙系列榴石的体弹模量关于压力的一阶导数K_p'相近; 而 3 种铝系列榴石的体弹性模量关于压力的一阶导数K_p'不一样, 铁铝榴石和镁铝榴石的K_p'相近, 而锰铝榴石的K_p'较小, 表明其受压力的影响存在差异。Leger[12] 通过超声波实验, 得到钙铬榴石和镁铝榴石的K_p'分别为 4.7 和 3.4, 与本研究获得的 4.7 和 4.2 相近, 而锰铝榴石的K_p'(7.3)与本研究得到的值(3.2)差别较大, 可能是锰铝榴石在 5～7 GPa 压力条件下对有机硅润滑脂产生的各向异性应力分量不太敏感所致[12]。

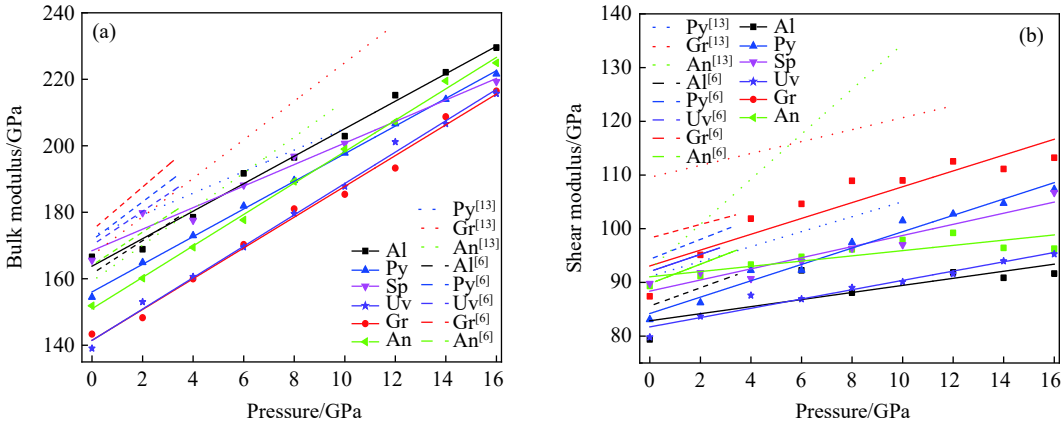


图 6　6 种石榴子石的弹性模量随压力的变化

Fig. 6　Elastic modulus of six garnets varies with pressure

从图 6(a)中可以发现, 钙铝榴石与钙铬榴石的体弹模量相近, 且在 6 种石榴子石中最小, 而铁铝榴石最大。Wang 和 Ji[6] 发现, 铁铝榴石等 5 种石榴子石的体弹性模量从大到小依次为: 铁铝榴石、镁铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石。因此, 在多元石榴子石固溶体中, 体弹模量往往随着铁铝榴石含量的增加而增加, 随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减少[6, 13], 与图 6(a)中显示的铝系列榴石的体弹性模量总体低于钙系列榴石结果一致。

由图 6(b)可知, 铁铝榴石与钙铬榴石的剪切模量相近, 而且在 6 种石榴子石中最小, 两者相比铁铝榴石更小一点, 而 6 种榴石中钙铝榴石的剪切模量最大。本研究计算得到的石榴子石剪切模量之间的相对大小与前人结果[6, 13] 一致, 而 Zhang 等[13] 得到的钙铁榴石剪切模量对压力的一阶导数值明显偏大, 可能与 Fe^{3+}的自旋有关。整体上剪切模量会随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而增加, 随着铁铝榴石和钙铁榴石含量的增加而减少, 这种趋势与体弹性模量的变化正好相反。

2.5　波速随压力的变化规律

作为上地幔、地幔转换带的重要组成矿物, 高压下石榴子石的地震波速对了解地球深部的结构和物质组成具有重要意义。根据不同压力下石榴子石的晶胞密度和弹性模量计算的 6 种石榴子石的压

缩波速(V_P)和剪切波速(V_S)如图 7 所示。铁铝榴石的波速在 6 种石榴子石中最低,而钙铝榴石和镁铝榴石的波速较高。两种系列的石榴子石由于在各自内部有类质同象现象而导致波速出现微小波动,但是在两大系列之间却有规律可循,即铝系列榴石的波速整体小于钙系列榴石;同时如果排除镁铝榴石,其余 5 种榴石的 P 波和 S 波波速之间的相对大小完全一致。

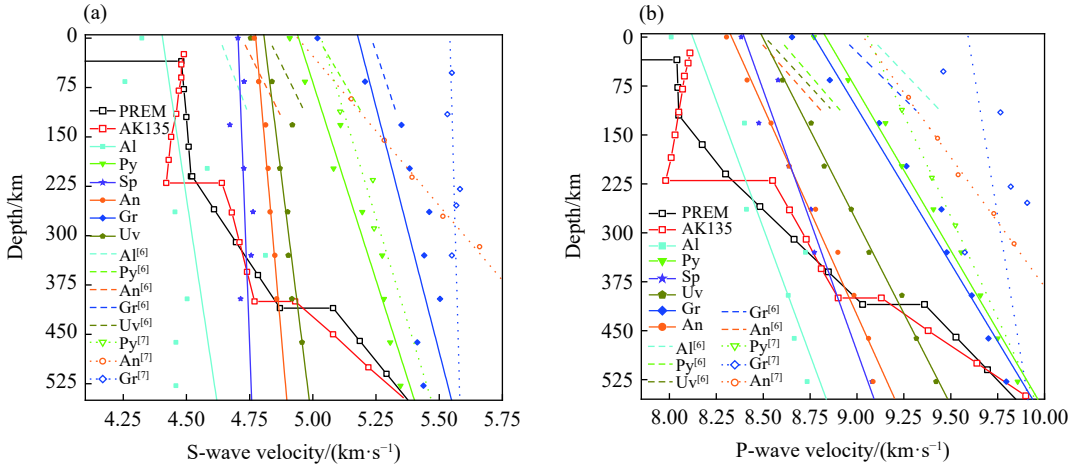


图 7　6 种石榴子石的地震波速随深度的变化

Fig. 7　Variations of seismic velocity of six garnets with depth

Wang 和 Ji[6] 利用超声波干涉仪相位比较法在 0～3 GPa 压力条件下得到镁铝榴石等 5 种石榴子石的 P 波和 S 波波速,其中 V_S 由大到小依次为:钙铝榴石、镁铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石、铁铝榴石,与本研究获得的 S 波波速大小顺序相同。但是对于 P 波,Wang 和 Ji[6] 获得的铁铝榴石的波速在 5 种榴石中最大,而本计算得到的铁铝榴石波速在 6 种榴石中最小,可能是因为本计算中未考虑 Fe 的自旋影响以及超声波测试实验条件的差异所共同导致的。

在铝系列榴石中,按照波速从大到小依次为镁铝榴石、锰铝榴石、铁铝榴石,表明在铝系列榴石中的十二面体上,Fe^{2+}、Mn^{2+}替换镁铝榴石上的 Mg^{2+}会导致 P 波和 S 波波速减小。在钙系列榴石中,按照波速由大到小依次为钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石,表明 Cr^{3+}、Al^{3+}替换钙铁榴石八面体上的 Fe^{3+}会导致 P 波和 S 波波速增加。

图 7 中 Wang 和 Ji[6] 获得的实验结果在整个地球地幔深度范围内与地球波速结构模型没有交点,均高于波速模型。本研究获得的镁铝榴石和钙铝榴石的波速在整个计算深度范围内均高于地球典型波速模型;而铁铝榴石的 S 波波速低于波速模型,P 波波速在约 250 km 处与波速模型相交而后随着深度增加转为低于波速模型。同时通过计算发现,在约 410 km 处,钙铬榴石、钙铁榴石、锰铝榴石的 P 波和 S 波波速与 PREM 和 AK135 模型相交。铁铝榴石、镁铝榴石、钙铝榴石是自然界常见的石榴子石固溶体,如果根据计算结果拟合此固溶体的波速,可以发现此固溶体的波速在 410 km 附近也与地球典型波速模型有交点。因此本结果也证明石榴子石是地幔中的重要组分,且不同组成的石榴子石及固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。

3　结　论

为了系统比较钙系列和铝系列榴石之间的物性差异、探索其在地幔深部赋存特征,利用第一性原理方法计算了 0～16 GPa 压力下镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铬榴石、钙铝榴石和钙铁榴石 6 种常见石榴子石的晶体结构和弹性性质的变化特征。研究发现:铝系列榴石的晶胞体积小于钙系列榴石;除镁铝榴石外,铝系列榴石的密度高于钙系列榴石,镁铝榴石的低密度可能是由于其相对分子质量较小。在石榴子石的压缩过程中,多面体体积变化率从大到小依次为 [XO_8] 十二面体、[YO_6] 八面体、[SiO_4] 四面体,变化率之比接近 3∶2∶1,表明石榴子石的压缩机制主要受其结构中十二面体的控制。

键角方差的变化表明, 高压可以使钙系列榴石的四面体和八面体变得更加规则; 铝系列则与其不同, 高压下铝系列榴石的四面体变得更加不规则。

计算发现: 钙铝榴石与钙铬榴石的体弹模量相近, 且在 6 种石榴子石中最小, 而铁铝榴石最大; 对于剪切模量, 铁铝榴石与钙铬榴石的剪切模量相近, 在 6 种石榴子石中最小, 且比铁铝榴石更小, 6 种榴石中钙铝榴石的剪切模量最大。因此, 石榴子石的体弹模量随着铁铝榴石含量的增加而增大, 随着钙铬榴石和钙铝榴石含量的增加而减小; 而剪切模量则随着钙铝榴石含量的增加而增大, 随着铁铝榴石和钙铬榴石含量的增加而减小。

研究发现: 在铝系列榴石中, 按照波速从大到小依次为镁铝榴石、锰铝榴石、铁铝榴石, 表明在铝系列榴石中的十二面体上, Fe^{2+}、Mn^{2+}替换 Mg^{2+}导致 P 波和 S 波波速减小; 在钙系列榴石中, 按照波速从大到小依次为钙铝榴石、钙铬榴石、钙铁榴石, 表明由 Cr^{3+}、Al^{3+}替换钙铁榴石八面体上的 Fe^{3+}会导致 P 波和 S 波波速的增加。除了镁铝榴石外, 其余 5 种榴石的 P 波和 S 波波速的相对大小顺序一致。计算结果显示, 石榴子石及其固溶体的波速在 410 km 附近与地球典型波速模型有交点, 证明石榴子石是地幔中的重要组分, 且不同组成的石榴子石及其固溶体的存在可能对地球地幔的波速结构产生重要影响。本研究弥补了石榴子石压缩过程中多面体体积变化率及键角扭转过程研究的不足, 为研究石榴子石类质同象现象特征提供了新的数据支持, 同时关于高温高压下两个系列石榴子石及其不同组分固溶体的性质差别还需要开展进一步的研究工作, 以探索其在地幔深部的赋存及对地幔物质组成和结构的影响。

参考文献:

[1] PALKE A C, STEBBINS J F, GEIGER C A, et al. Cation order-disorder in Fe-bearing pyrope and grossular garnets: a ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR and ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy study [J]. American Mineralogist, 2015, 100(2/3): 536–547.

[2] 范大伟, 李博, 陈伟, 等. 石榴子石族矿物状态方程研究进展 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(1): 010101.
FAN D W, LI B, CHEN W, et al. Research progress of the equation of state for garnet minerals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(1): 010101.

[3] FEI Y, BERTKA C M. Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy [J]. Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation, 1999, 6: 189–207.

[4] RINGWOOD A E. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(8): 2083–2110.

[5] IRIFUNE T, RINGWOOD A E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 117(1/2): 101–110.

[6] WANG Z, JI S. Elasticity of six polycrystalline silicate garnets at pressure up to 3.0 GPa [J]. American Mineralogist, 2001, 86(10): 1209–1218.

[7] CONRAD P G, ZHA C S, MAO H K, et al. The high-pressure, single-crystal elasticity of pyrope, grossular, and andradite [J]. American Mineralogist, 1999, 84(3): 374–383.

[8] BABUŠKA V, FIALA J, KUMAZAWA M, et al. Elastic properties of garnet solid-solution series [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1978, 16(2): 157–176.

[9] ANDERSON O L, NAFE J E. The bulk modulus-volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems [J]. Journal of Geophysical Research, 1965, 70(16): 3951–3963.

[10] ANDERSON D L, ANDERSON O L. The bulk modulus-volume relationship for oxides [J]. Journal of Geophysical Research, 1970, 75(26): 3494–3500.

[11] HAZEN R M. Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar [J]. American Mineralogist, 1978, 63(3/4): 297–303.

[12] LEGER J M, REDON A M, CHATEAU C. Compressions of synthetic pyrope, spessartine and uvarovite garnets up to 25 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1990, 17(2): 161–167.

[13] ZHANG L, AHSBAHS H, KUTOGLU A, et al. Single-crystal hydrostatic compression of synthetic pyrope, almandine, spessartine, grossular and andradite garnets at high pressures [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1999, 27(1): 52–58.

[14] TAKAHASHI T, LIU L G. Compression of ferromagnesian garnets and the effect of solid solutions on the bulk modulus [J]. Journal of Geophysical Research, 1970, 75(29): 5757–5766.

[15] HUANG S, CHEN J. Equation of state of pyrope–almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 228: 88–91.

[16] MILANI S, NESTOLA F, ALVARO M, et al. Diamond-garnet geobarometry: the role of garnet compressibility and expansivity [J]. Lithos, 2015, 227: 140–147.

[17] FAN D, XU J, MA M, et al. *P*-*V*-*T* equation of state of spessartine-almandine solid solution measured using a diamond anvil cell and in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(1): 63–72.

[18] MURAKAMI M, SINOGEIKIN S V, LITASOV K, et al. Single-crystal elasticity of iron-bearing majorite to 26 GPa: implications for seismic velocity structure of the mantle transition zone [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 274(3/4): 339–345.

[19] FAN D W, WEI S Y, LIU J, et al. High pressure X-ray diffraction study of a grossular-andradite solid solution and the bulk modulus variation along this solid solution [J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28(7): 076101.

[20] FAN D W, KUANG Y, XU J, et al. Thermoelastic properties of grossular-andradite solid solution at high pressures and temperatures [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2017, 44(2): 137–147.

[21] DU W, CLARK S M, WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. American Mineralogist, 2014, 100(1): 215–222.

[22] GILLAN M J, ALFÈD, BRODHOLT J, et al. First-principles modelling of Earth and planetary materials at high pressures and temperatures [J]. Reports on Progress in Physics, 2006, 69(8): 2365–2441.

[23] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-body systems [J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5048–5079.

[24] WENTZCOVITCH R M, MARTINS J L, PRICE G D. *Ab initio* molecular dynamics with variable cell shape: application to $MgSiO_3$ [J]. Physical Review Letters, 1993, 70(25): 3947–3950.

[25] DA SILVA C, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. Elastic constants and anisotropy of forsterite at high pressure [J]. Geophysical Research Letters, 1997, 24(15): 1963–1966.

[26] KARKI B B, STIXRUDE L, WENTZCOVITCH R M. High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles [J]. Reviews of Geophysics, 2015, 39(4): 507–534.

[27] LIU L, DU J G, ZHAO J, et al. Elastic properties of hydrous forsterites under high pressure: first-principle calculations [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 176(1): 89–97.

[28] LIU L, DU J, LIU W, et al. Elastic behavior of $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$ olivine at high pressure from first-principles simulations [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(8): 1094–1097.

[29] LIU L, DU J G, LIU H, et al. Differential stress effect on the structural and elastic properties of forsterite by first-principles simulation [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 233: 95–102.

[30] LIU L, LV C J, ZHUANG C Q, et al. Effects of differential stress on the structure and Raman spectra of calcite from first-principles calculations [J]. American Mineralogist, 2016, 101(8): 1892–1897.

[31] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7): 566–569.

[32] NIELSEN O H, MARTIN, RICHARD M. First-principles calculation of stress [J]. Physical Review Letters, 1983, 50(9): 697–700.

[33] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[34] NIELSEN O H, MARTIN R M. Quantum-mechanical theory of stress and force [J]. Physical Review B, 1985, 32(6): 3780–3791.

[35] 马艳梅, 彭刚, 李敏. 镁铝石榴子石的高压 X 射线衍射研究 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(3): 305–308.
MA Y M, PENG G, LI M. X-ray diffraction investigation of pyrope under pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(3): 305–308.

[36] WEBB S L. The elasticity of the upper mantle orthosilicates olivine and garnet to 3 GPa [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1989, 16(7): 684–692.

[37] ZOU Y, GRÉAUX S, IRIFUNE T, et al. Thermal equation of state of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope garnet up to 19 GPa and 1700 K [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2012, 39(7): 589–598.

[38] HAZEN R M, DOWNS R T, CONRAD P G, et al. Comparative compressibilities of majorite-type garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1994, 21(5): 344–349.

[39] BASS J D. Elasticity of uvarovite and andradite garnets [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B7): 7505–7516.

[40] BASS J D. Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy [J]. Journal of Geophysical Research, 1989, 94(B6): 7621–7628.

[41] O ’NEILL B, BASS J, R. SMYTH J, et al Elasticity of a grossular-pyrope-almandine garnet [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1989, 94(B12): 17819–17824.

[42] SATO Y, AKAOGI M, AKIMOTO S I. Hydrostatic compression of the synthetic garnets pyrope and almandine [J]. Journal of Geophysical Research, 1978, 83(B1): 335–338.

[43] 徐光宪, 王祥云. 物质结构 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 621–622.
XU G X, WANG X Y. Material structure [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1987: 621–622.

[44] LI L, WEIDNER D J, BRODHOLT J, et al. *Ab initio* molecular dynamic simulation on the elasticity of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope [J]. Journal of Earth Science, 2011, 22(2): 169–175.

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

YANG Longxing, LIU Lei, LIU Hong, YI Li, GU Xiaoyu

(*Key Laboratory of Earthquake Forecasting*, *United Laboratory of High-Pressure Physics and Earthquake Science*, *Institute of Earthquake Forecasting*, *CEA*, *Beijing* 100036, *China*)

Abstract: Garnet is an important component of the upper mantle and mantle transition zone, and its properties under high temperature and pressure are of great significance to understand the composition, structure and dynamic process of mantle. Therefore, the crystal structure and elastic properties of pyrope, almandine, spessartite, uvarovite, grossular and andradite under 0–16 GPa, the six most common garnet in the Earth, were calculated by first principle method. The results show the unit cell volume of pyralaspite (pyrope, almandine, spessartite) is smaller than that of ugrandite (uvarovite, grossular and andradite), and the density of pyralaspite is higher than that of ugrandite except for pyrope. During structural compression, the volume change of polyhedron is from large to small as [XO_8] dodecahedron, [YO_6] octahedron and [SiO_4] tetrahedron, and their ratio is close to 3∶2∶1, indicating that the compression mechanism of garnet is mainly controlled by the dodecahedron. The variation of bond angle shows that tetrahedron and octahedron of the ugrandite would be more regular under high pressure; while the tetrahedron of pyralaspite becomes more irregular under high pressure. The bulk modulus of garnet increases with the increase of almandine, and decreases with the increase of uvarovite and grossular; while the shear modulus of garnet increases with the increase of grossular, and decreases with the increase of almandine and uvarovite. The wave velocity of pyralaspite is smaller than that of ugrandite except for pyrope. Calculation results show that the wave velocities of garnet intersect with the typical wave velocity model of the Earth near 410 km, proving that garnet is an important component of the mantle, and the existence of garnet and its solid solution with different compositions may have an important influence on the wave velocity structure of the Earth’s mantle.

Keywords: garnet; crystal structure; elasticity; high pressure; first principle simulation

DOI: 10.11858/gywlxb.20190705

金属性硅同素异形体的第一性原理研究

孙 磊, 罗 坤, 刘 兵, 韩俏怡, 王小雨, 梁子太, 赵智胜

(燕山大学高压科学中心亚稳材料制备科学与技术国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 从理论上提出了一种新型金属性硅的同素异形体 hP12-Si。hP12-Si 结构可以看作是由六元环形成的一种隧道型结构, 与之前报道的 Si_{24} 结构近似。弹性常数和声子谱的计算结果验证了该结构在常压下的稳定性。通过结构遗传性和热力学稳定性分析表明, 可以效仿 Si_{24} 的制备方法, 通过预先合成出高压前驱物 $LiSi_{12}$ 再除去其中的 Li 原子来获得 hP12-Si。在这种结构中, 有一半的硅原子为 5 配位, 其他硅原子为 4 配位。电子结构计算表明, 该结构具有金属导电性, 导电性主要是由于 5 配位原子的存在导致价电子具有离域性。

关键词: 金属性硅; 第一性原理; 高密度硅; 结构相变

中图分类号: O521.2; O522.2 **文献标识码:** A

硅作为现代科学技术的核心材料, 已经被广泛应用于集成电路[1−2] 和太阳能电池[3−4] 领域。但是, 常见的 Si-I 相带隙不易调节并且是间接带隙不利于光吸收, 因此不得不发展其他半导体材料代替硅, 例如采用昂贵且高毒性的砷化镓代替硅生产高效的太阳能电池[5]。诚然, 其他元素也可以合成满足实际应用的新材料, 但是拥有丰富储量、无毒性而且成本较低的硅依然是最值得开发利用的材料, 因此一直受到极大关注。众所周知, 除了常压下最稳定的 Si-I 相, 在不同压力条件下硅还拥有极为丰富的同素异形体[6], 硅的同素异形体中只有高压相具有金属性, 但是这些高压相均不能被截留; 在常压下, 硅的体结构中只有 bc8(Si-III)相具有半金属性, 其他相均具有半导体的性质。在硅的新结构理论预测方面, 一般关注的只是具有半导体性质的硅的新结构, 例如间接带隙的硅结构有 M 相、Z 相[7]、bct-Si[8]、M4 相[9]、T12 相[10]、st12 相[11]、*C*2/*m*-16 相、*C*2/*m*-20 相、*Amm*2 相、*I*-4 相[12] 和 Si_{10}[13], 而直接带隙的硅结构有 $P2_13$ 相[14]、oF16-Si、tP16-Si、mC12-Si 和 tI16-Si[15]。具有金属性硅的新结构目前只有 Wang 等[16] 理论预测的隧道型结构硅的同素异形体 m-Si_{20}, 但是其能量太高, 实验合成具有一定难度。

此外, 硅还容易与金属反应得到多种多样的金属硅化物, 将金属原子从硅化物中去除可以得到新型的硅亚稳相。例如, 2014 年 Wen 等[17] 采用高温高压方法, 以碱金属钠和硅为原料合成了 Na_4Si_{24}, 然后除去其中的钠原子, 制备了一种带隙约为 1.3 eV 的隧道型准直接带隙硅同素异形体 Si_{24}; 2018 年 Sung 等[18] 理论预测了超导 *P*6/*m*-Si_6 结构, 设计的合成路径也是通过除去对应理论预测的 *P*6/*m*-$NaSi_6$ 结构中的钠原子制备新型的超导硅结构 *P*6/*m*-Si_6。新的制备方法增加了获得新型硅材料的技术手段, 使发掘新型硅材料的可能性大幅增加。

目前, 在硅体结构的实验和理论研究方面, 拥有金属性并且常压下稳定的硅同素异形体鲜有报道。本研究将提出一种新型金属性硅的同素异形体 hP12-Si, 该相的制备可以效仿 Si_{24} 的合成方法, 先合成对应的金属硅化物 $LiSi_{12}$, 再除去其中的金属 Li 原子。该结构具有金属导电性, 并且可以在常压下以亚稳相形式存在。

* **收稿日期:** 2019-01-04; **修回日期:** 2019-02-23

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M620097)

作者简介: 孙 磊(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下材料的理论设计与实验研究. E-mail: ysu_sunlei@163.com

通信作者: 罗 坤(1988—), 男, 博士, 讲师, 主要从事新型亚稳材料的设计与合成研究. E-mail: hiluokun@gmail.com

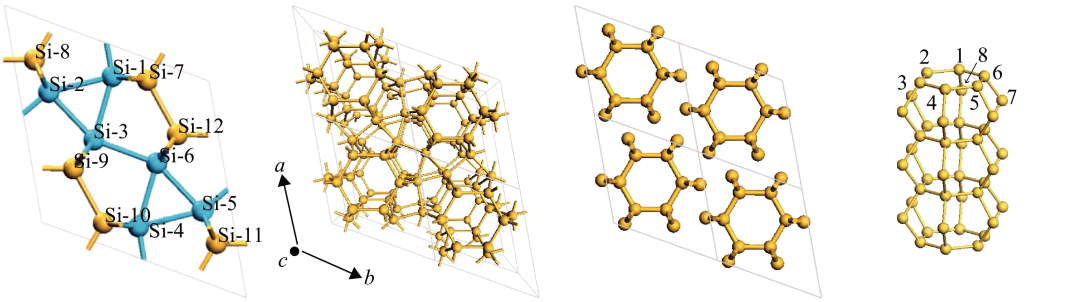
1　计算方法

采用基于粒子群算法的 CALYPSO 软件[19–20]，在 0 GPa 压力下，对单胞原子数小于 16 的硅晶体结构进行系统搜索；采用基于密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）的 CASTEP 软件包[21]进行结构优化以及后续性质的理论计算。赝势采用超软赝势（Ultrasoft Pseudopotentials）[22–23]；交换关联泛函选用局域密度近似（Local-Density Approximation, LDA）的 CA-PZ 形式[24–25]；平面波截止能为 400 eV；k 点的选取采用 Monkhorst-Pack 方法[26]，最大分割间隔为 0.04×2π Å^{-1}。结构优化过程的收敛条件为：总能量变化、最大离子位移、内应力和离子的 Hellmann-Feynman 力分别小于 5.0×10^{-6} eV/atom、5.0×10^{-4} Å、0.02 GPa 和 0.01 eV/Å。选取原胞计算晶体结构的弹性常数、体弹性模量和剪切模量，在–0.005～0.005 的应变范围内平均取 6 个应变点；在单胞基础上的 2×2×2 超胞上进行布居数计算。本研究的结构表现为金属性，所以采用基于 CASTEP 软件[21]的有限位移方法计算声子谱[27]。所有计算参数都经过了仔细的收敛性测试和准确性测试。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构

通过晶体结构预测软件[3]，找到一种同近期实验合成 Si_{24} 结构[17]类似的隧道型结构硅的同素异形体 hP12-Si，如图 1(a)所示。在图 1(b)中，沿 c 轴方向 hP12-Si 明显由六元环、五元环和三元环构成的隧道型结构组合而成，其中六元环和三元环是平面结构，它们之间通过五元环连接构成 hP12-Si。如图 1(c)所示，断开其中三元环的化学键，可以解析出组成 hP12-Si 结构的重复单元，这些重复单元像“齿轮”一样互相咬合，并且保持最优距离构成了 hP12-Si。图 1(d)显示了 hP12-Si 重复结构单元的立体图，像一串“灯笼”垒在一起构成了类似 Si_{24} 中的笼型结构，所以“灯笼”内可以填入合适的间隙原子。



(a) Conventional unit cell of hP12-Si structure　(b) Perspective view of hP12-Si structure　(c) hP12-Si structure composed of repeating structural units　(d) Repeating structural units of hP12-Si

图 1　hP12-Si 结构模型

Fig. 1　Structural models of hP12-Si

图 1(a)为 hP12-Si 的常规单胞结构，属于六方晶系，每个单胞含有 12 个原子（Si-1～Si-12），在常压下的晶格参数和原子位置见表 1。其中 Si-1～Si-6（蓝色）是图 1(c)中“齿轮”结构最外面一圈的硅原子，与内部组成六元环的 Si-7～Si-12 硅原子不同，最外一圈的硅原子起着连接最近邻“齿轮”结构的作用，在平面内形成了三元环。hP12-Si 结构里有一半的原子是 5 配位，与 Wang 等[16]提到的 m-Si_{20} 结构很像，推测该结构可能也具有金属性。如表 2 中的数据所示，hP12-Si 结构中存在 4 种键长，其中构成重复单元的键长 2.321 Å和 2.327 Å都略小于 Si-I 的键长 2.328 Å，起连接作用的其他两种键长都比 Si-I 大。虽然 hP12-Si 的结构是开放式框架结构，但是其密度（2.512 g/cm^3）却大于 Si-I（2.402 g/cm^3），主要是由于 hP12-Si 结构中重复单元的键长相对较短，并且重复单元之间互相咬合、紧密排列导致的。另外，hP12-Si 结构可能像硅的其他高密度相一样，也是压力驱动型结构[28]。

表 1　常压下 hP12-Si 单胞的晶体结构数据

Table 1　Crystallographic data for hP12-Si conventional cell

Space group	a/Å	c/Å	ρ/(g·cm^{-3})	Atomic positions
P6/m (175)	8.202	3.823	2.512	Si:6*k* (0.499 33, 0.846 42, 0.5) Si:6*j* (0.679 02, 0.892 27, 0.0)

表 2　hP12-Si 单胞中化学键的布居数和键长

Table 2　Populations and length of silicon bond in hP12-Si conventional cell

Silicon bond	Populations	Length of silicon bond/Å
Si-7—Si-11, Si-7—Si-12, Si-8—Si-10 Si-8—Si-12, Si-9—Si-10, Si-9—Si-11	0.76	2.321
Si-1—Si-7, Si-2—Si-8, Si-3—Si-9 Si-4—Si-10, Si-5—Si-11, Si-6—Si-12	0.77	2.327
Si-1—Si-2, Si-1—Si-3, Si-2—Si-3 Si-4—Si-5, Si-4—Si-6, Si-5—Si-6	0.33	2.462
Si-1—Si-4, Si-2—Si-5, Si-3—Si-6	0.41	2.514

2.2　机械和动力学稳定性

为了证明 hP12-Si 结构的机械稳定性和动力学稳定性, 分别计算其弹性常数和声子谱。对比 hP12-Si、Si_{24} 和 Si-I 结构在线性弹性应变范围内的弹性常数, 如表 3 所示。由于 hP12-Si 结构属于六方晶系, 其机械稳定性判据为: $C_{11}>|C_{12}|$, $2(C_{13})^2<C_{33}(C_{11}+C_{12})$, $C_{44}>0$, $C_{66}>0$[29−31], 显然 hP12-Si 结构的弹性常数满足六方晶系的机械稳定性判据, 因此是机械稳定的。hP12-Si 结构的体弹性模量和剪切模量分别为 94 GPa 和 51 GPa, 大小处于 Si_{24} 和 Si-I 结构的弹性模量之间, 说明其机械强度也应该处于 Si_{24} 和 Si-I 结构之间。hP12-Si 结构的动力学稳定性是通过声子谱判定, 图 2 为 hP12-Si 结构的声子谱, 在整个布里渊区里没有出现虚频, 因此是动力学稳定的。上述稳定性研究的结果表明: 常压下, 实验合成的 hP12-Si 可以稳定存在。

表 3　常压下 hP12-Si、Si_{24} 和 Si-I 结构的密度、弹性常数、体弹性模量和剪切模量

Table 3　Calculated density, elastic constants , bulk moduli, and shear moduli of hP12-Si, Si_{24} and Si-I at ambient pressure

Structure	ρ/(g·cm^{-3})	Elastic constants/GPa									B/GPa	G/GPa
		C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}		
hP12-Si	2.512	166	166	148	51	51	56	66	66	94	94	51
Si_{24}	2.236	164	204	147	37	42	51	40	46	85	85	50
Si-I	2.402	161	161	161	76	76	76	62	62	95	95	64

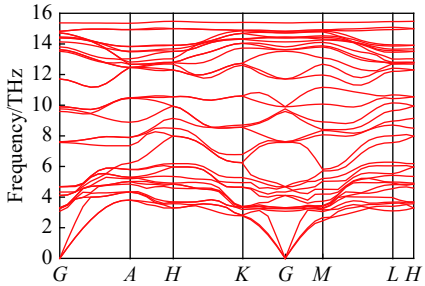


图 2　常压下 hP12-Si 的声子谱

Fig. 2　Phonon dispersion curve of hP12-Si at ambient pressure

2.3　热力学稳定性

热力学稳定性是证明 hP12-Si 结构存在和能否被合成的先决条件。图 3 为 hP12-Si 和前人已报道的硅亚稳相(Si-II、bc8、r8、*P6/m*-Si_6 和 Si_{24})与 Si-I 对比的焓压曲线。在所研究的压力范围内, 随着压力升高, 硅的最稳定相由 Si-I 变成了 Si-II 相, 说明如果仅仅考虑热力学因素, 任何压力条件下这些硅的亚稳相都不可能稳定存在。然而在不同的实验条件下, 这些能量相对较高的硅的亚稳相

(bc8、r8 和 Si_{24})已经被成功制备,正如焓压曲线分析的结果一样,动力学因素在低压力区硅的相变过程中的作用至关重要。在常压下,hP12-Si 的能量高于稳定相 Si-I 而低于高压相 Si-II,说明它也是亚稳的;随着压力升高,hP12-Si 相对于 Si-I 结构的焓差越来越小,说明相对于 Si-I 结构而言 hP12-Si 是压力驱动型结构;随着压力继续升高至 3.4～9.6 GPa 时,hP12-Si 结构的能量同时低于 Si_{24} 和 $P6/m$-Si_6,说明在该压力范围内 hP12-Si 比已知的 Si_{24} 和 $P6/m$-Si_6 结构更稳定。

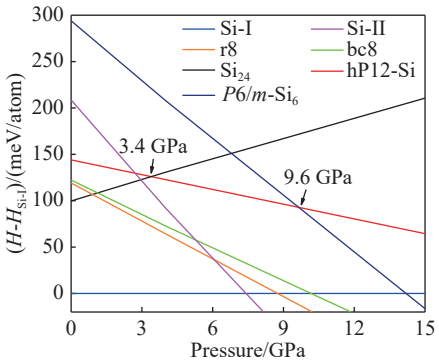


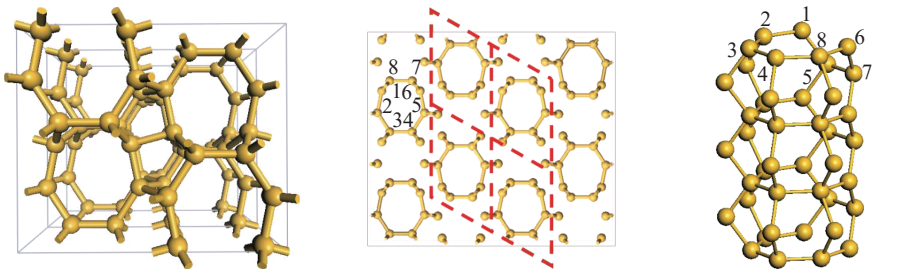
图 3　硅同素异形体相对于 Si-I 相的焓压曲线

Fig. 3　Enthalpies of various Si allotropes relative to Si-I as a function of pressure

此外,通过结构遗传性[13]分析,可以在一定程度上判断单质相变过程的难易。从结构遗传的角度看,拥有相似隧道型结构的 hP12-Si 和 Si_{24} 结构之间的相变能垒可能比其他低压区的三维网状硅结构(Si-I、bc8、r8 和 Si-II)之间的相变能垒小。所以,推测 hP12-Si 可以通过 Si_{24} 结构直接高压相变制备,或者采用类似合成 Si_{24} 结构的实验方法制备。

2.4　合成路径

为了得到相对合理的合成 hP12-Si 的实验方法,通过类似结构分析方法解析了已经实验合成的 Si_{24} 的晶体结构,图 4 为 Si_{24} 晶体的结构模型。如图 4(a)所示,Si_{24} 常规单胞晶体是由八元环和五元环组合成的隧道型结构,该结构与 hP12-Si 结构类似。如图 4(b)所示,解析 Si_{24} 晶体结构的重复单元并且断开结构之间的连接,发现 Si_{24} 的重复单元(红色线框内)之间的“咬合”方式与 hP12-Si 的分解结构(图 1(c))类似,所以本质区别即为两者重复单元之间的异同。



(a) Perspective view of Si_{24} structure　(b) Repeating structural units of Si_{24}　(c) Si_{24} structure composed of repeating structural units

图 4　Si_{24} 结构模型

Fig. 4　Structural models of Si_{24}

图 4(c)和图 1(d)分别为 Si_{24} 和 hP12-Si 重复单元组成的部分结构,两者的区别是“灯笼”口部分原子的成键不同。在图 4(c)中,Si_{24} 重复单元中标号 7 和 8 位置处的原子断键,然后标号 1 和 6 处的原子成键,由原来的八元环(图 4(c))变成了六元环(图 1(d))导致“灯笼”口收紧,标号 7 和 8 处两个原子恰好变成了 hP12-Si 的组成单元。分析对比 hP12-Si 和 Si_{24} 晶体结构的特点,发现两者结构之间差别非常小,只需作微小的改变。虽然两者结构之间存在很强的遗传性,但是从 Si_{24} 直接相变到 hP12-Si 需要满足理想的、统一的断键和成键过程,这个过程在一个完整的三维体结构里发生并不容易。可以借鉴由 Na_4Si_{24} 合成 Si_{24} 结构的过程[1],以及由 $P6/m$-$NaSi_6$ 合成 $P6/m$-Si_6 的实验方法[2]。如果将 Na 换成 Li,由于 Li 的原子半径更小,同时施加更高的压力使得“灯笼”口变小(图 1(d)),很有可能先合成对应的金属硅化物 Li_2Si_{24}(即 $LiSi_{12}$),然后采用类似的方法[1−2]除去“灯笼”里的 Li 原子从而得到 hP12-Si。如图 5 所示,通过计算拥有 hP12-Si 结构框架的金属硅化物 Li_2Si_{24}、拥有 Si_{24} 框架的金属硅化物 Li_4Si_{24} 与单质

Li 和 Si-I 组成的原料之间的焓压曲线, 发现在压力超过约 10.5 GPa 后拥有 hP12-Si 结构框架的金属硅化物 Li_2Si_{24}(即 $LiSi_{12}$)成为相对最稳定的结构。图 6 为 Li_2Si_{24} 脱 Li 生成 hP12-Si 的过程, 图中紫色为 Li 原子、黄色为硅原子, 仿照合成 Si_{24} 的方法除去结构内的 Li 原子后可以得到 hP12-Si。目前, 理论预测和结构遗传性分析结果均能很好地支持这种设计方案, 但是与合成理论预测的 *P*6/*m*-Si_6 相同, 这种合成 hP12-Si 的方法还有待进一步的实验检验。

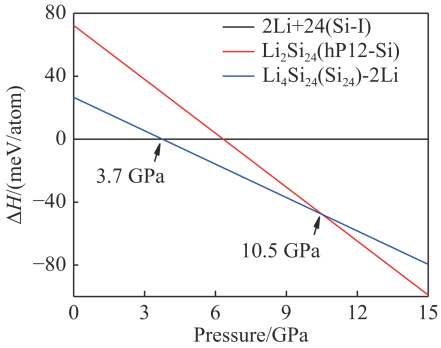


图 5　Li_2Si_{24} 和 Li_4Si_{24} 原料的焓压曲线

Fig. 5　Enthalpies of Li_2Si_{24} and Li_4Si_{24} phase relative to reactants (Li and Si-I) as a function of pressure

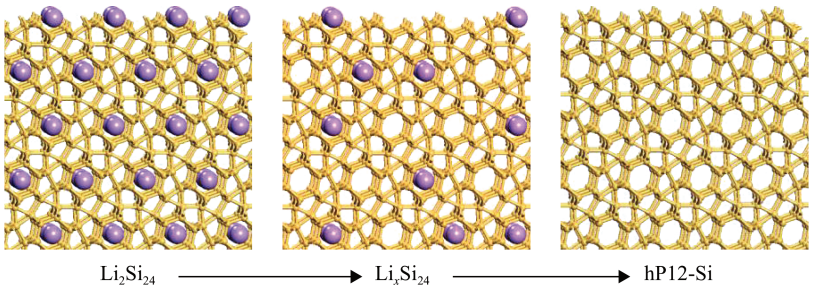


图 6　Li_2Si_{24} 脱 Li 过程

Fig. 6　Schematic of the compositional change from Li_2Si_{24} (left) to hP12-Si (right)

2.5　电子性质

硅原子含有 4 个价电子, 常压下结构中的硅原子通常以 sp^3 杂化方式成键, 因此价电子被局域在共价键上, 没有或者只有很少的自由电子。尽管硅的金属性在其高压相中十分普遍, 但是实验获得的常压下亚稳相中并没有发现具有良好金属性的硅同素异形体。如图 7 所示, 在 hP12-Si 的能带结构中有两条能带穿过费米能级, 表明 hP12-Si 具有金属导电性。如图 8(a)所示, 从电子分波态密度图中可知, hP12-Si 的导电性主要来自硅的 *p* 轨道电子。由于在费米能级附近的电子处于成键态, 说明价电子未能将价带填满(能带图中也能看出), 因此容易与其他物质结合, 形成满电子化合物。从图 8(a)中还可以看出费米能级处存在一个小峰, 通过分析 hP12-Si 的局域电子态密度(图 8(b)和图 8(c)), 可以发现每个硅原子对费米能级处的小峰均有贡献, 但是主要贡献来自于具有 5 配位的 Si-1～Si-6 原子。

实验发现, 硅的金属性同素异形体只出现在高压相中, 主要由于高压导致了硅原子配位数的改变, 使其价电子不能完全局域在共价键上, 因而出现了自由电子。随着外界压力升高, 硅原子的配位数不断增加, 共价键也随之减弱, 从 4 配位的 Si-I 相中的三维共价键网络, 直到 12 配位的 Si-X 相中变成完全的金属键[32]。例如, Si_{24} 结构中全部都是 4 配位的硅原子, 电子都局域在共价键上, 没有自由电子, 所以无法导电。而 hP12-Si 的导电性源于其结构中具有 5 配位的硅原子, 导致部分电子离域而出现自由电子。同时, 由于出现 5 配位原子, 硅原子之间也表现出一定的离子性, 如表 4 中的电子布居数所示。Si-1～Si-6 原子周围有 5 个最近邻原子, 比 4 配位的硅原子需要更多的电子参与成键, 因此分别从相邻的硅原子获得部分电荷。

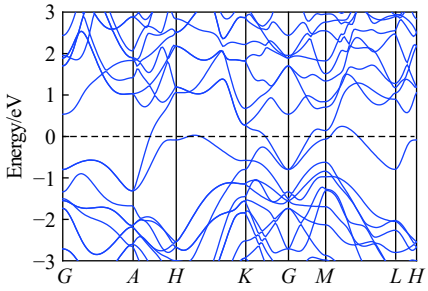
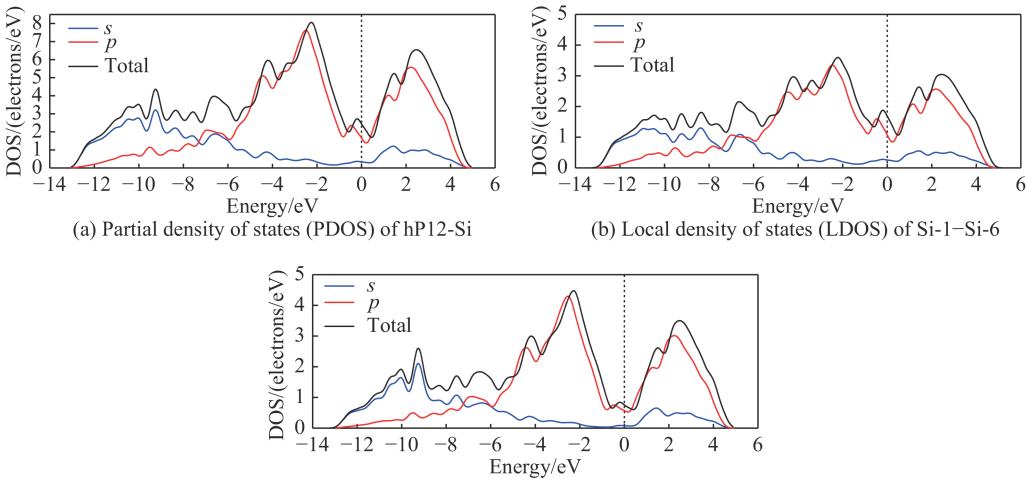


图 7　常压下 hP12-Si 的电子能带结构

Fig. 7　Band structure of hP12-Si at ambient pressure



(a) Partial density of states (PDOS) of hP12-Si

(b) Local density of states (LDOS) of Si-1−Si-6

(c) Local density of states (LDOS) of Si-7−Si-12

图 8　hP12-Si 结构的电子态密度

Fig. 8　Electron density of hP12-Si structure

表 4　常压下 hP12-Si 结构的原子位置、配位数和布居数

Table 4　Wyckoff positions, coordination numbers, and populations of silicon atoms in hP12-Si

Atomic number	Wyckoff positions	Coordination numbers	Populations
Si-1–Si-6	6*k* (0.499 33, 0.846 42, 0.5)	5	–0.02
Si-7–Si-12	6*j* (0.679 02, 0.892 27, 0.0)	4	0.02

3　结　论

通过理论计算的方法提出了一种新型金属性硅的同素异形体 hP12-Si。研究表明该结构具有机械稳定性和动力学稳定性，说明它可以在常压下亚稳存在。由于存在 5 配位的硅原子，导致 hP12-S 结构中出现了部分离域电子，从而表现出一定的金属性，该结构与 Si_{24} 和 *P*6/*m*-Si_6 的结构相似，都拥有隧道型结构。经结构遗传性和热力学稳定性分析发现：可以效仿 Si_{24} 的制备方法，先合成 $LiSi_{12}$ 再除去其中的 Li 原子来获得 hP12-Si。亚稳金属性硅同素异形体的发现，可能将硅的应用拓展到更广的领域。

参考文献：

[1] KILBY J S. Miniaturized electronic circuits [J]. Google Patents, 1964.

[2] NOYCE R N. Semiconductor device-and-lead structure: US 2981877 [P]. 1961–04–25.

[3] CARLSON D E, WRONSKI C R. Amorphous silicon solar cell [J]. Applied Physics Letters, 1976, 28(11): 671–673.

[4] GREEN M A. Solar cells: operating principles, technology, and system applications [J]. Prentice-Hall, 1982.

[5] GREEN M A, EMERY K, HISHIKAWA Y, et al. Solar cell efficiency tables (Version 45) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015, 23(1): 1–9.

[6] MUJICA A, RUBIO A, MUNOZ A, et al. High-pressure phases of group-IV, III-V, and H-VI compounds [J]. Reviews of Modern Physics, 2003, 75(3): 863–912.

[7] BAUTISTA-HERNANDEZ A, RANGEL T, ROMERO A H, et al. Structural and vibrational stability of M and Z phases of silicon and germanium from first principles [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(19): 193504.

[8] FUJIMOTO Y, KORETSUNE T, SAITO S, et al. A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium [J]. New Journal of Physics, 2008, 10(8): 083001.

[9] WU F, JUN D, KAN E, et al. Density functional predictions of new silicon allotropes: electronic properties and potential applications to Li-battery anode materials [J]. Solid State Communications, 2011, 151(18): 1228–1230.

[10] ZHAO Z, TIAN F, DONG X, et al. Tetragonal allotrope of group 14 elements [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(30): 12362–12365.

[11] MALONE B D, SAU J D, COHEN M L. *Ab initio* survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon [J]. Physical Review B, 2008, 78(3): 35210.

[12] FAN Q, CHAI C, WEI Q, et al. Novel silicon allotropes: stability, mechanical, and electronic properties [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(18): 185704.

[13] LUO K, ZHAO Z, MA M, et al. Si_{10}: a sp^3 silicon allotrope with spirally connected Si_5 tetrahedrons [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(18): 6441–6445.

[14] XIANG H J, HUANG B, KAN E, et al. Towards direct-gap silicon phases by the inverse band structure design approach [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(11): 13–16.

[15] WANG Q, XU B, SUN J, et al. Direct band gap silicon allotropes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(28): 9826–9829.

[16] WANG Q, LUO K, MA M, et al. A new metastable metallic silicon allotrope [J]. Chinese Science Bulletin (Chinese Version), 2015, 60(27): 2616.

[17] WEN Z, LU G, MAO S, et al. Silicon nanotube anode for lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 29: 67–70.

[18] SUNG H J, HANG W H, LEE I H, et al. Superconducting open-framework allotrope of silicon at ambient pressure [J]. Physical Review Letters, 2018, 120(15): 157001.

[19] BAI J, ZENG X C, TANAKA H, et al. Metallic single-walled silicon nanotubes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(9): 2664–2668.

[20] HEVER A, BERNSTEIN J, HOD O. Structural stability and electronic properties of sp^3 type silicon nanotubes [J]. The Journal of chemical physics, 2012, 137(21): 214702.

[21] LIN C, POVINELLI M L. Optical absorption enhancement in silicon nanowire arrays with a large lattice constant for photovoltaic applications [J]. Optics Express, 2009, 17(22): 19371–19381.

[22] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567–570.

[23] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10): 2063–2070.

[24] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116.

[25] LAASONEN K, CAR R, LEE C, et al. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics [J]. Physical Review B, 1991, 43(8): 6796–6799.

[26] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[27] PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5048–5079.

[28] PURVEE B, SADHNA S. Pressure induced structural phase transitions–a review [J]. Central European Journal of Chemistry, 2012, 10(5): 1391–1422.

[29] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7): 566–569.

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

[31] KRESSE G, FURTHMÜLLER J, HAFNER J. *Ab initio* force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite [J]. Europhysics Letters, 1995, 32(9): 729.

[32] TSE J S, KLUG D D, PATCHKOVSKII S, et al. Chemical bonding, electron-phonon coupling, and structural transformations in high-pressure phases of Si [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(8): 3721–3726.

First-Principles Investigations on Metallic Silicon Allotropes

SUN Lei, LUO Kun, LIU Bing, HAN Qiaoyi, WANG Xiaoyu, LIANG Zitai, ZHAO Zhisheng

（*State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology*, *Center for High Pressure Science (CHiPS)*, *Yanshan University*, *Qinhuangdao* 066004, *China*）

Abstract: A new metallic metastable silicon allotrope hP12-Si has been theoretically proposed using the particle swarm optimization method. The hP12-Si structure can be seen as a combination of a tunnel-type structure formed from six-membered sp^3 silicon rings, which is similar to the previously reported Si_{24} structure. Its stability was verified by calculating its elastic constants and phonon spectrum. The analysis of structural heritability and thermodynamic stability shows that hP12-Si might be obtained by removing Li atoms from the pre-synthetic $LiSi_{12}$ precursor, which is analogous with the recent preparation of Si_{24}. There are 50% five coordinated silicon atoms, whereas the others are four coordinated in the hP12-Si structure. Electronic band structure calculation indicated that this structure could perform the metallic properties, which might be resulted from the delocalization of valence electrons caused by the existence of five coordinated atoms.

Keywords: metallic silicon; first-principles; high density silicon; structural transition

DOI: 10.11858/gywlxb.20180645

高压下 Ir_2P 晶体结构预测与物理性质

李 鑫, 马雪姣, 高文泉, 刘艳辉

(延边大学理学院物理系, 吉林 延吉 133000)

摘要: 在压强为 0～100 GPa 范围内, 运用 CALYPSO 结构搜索技术, 结合基于密度泛函理论中的第一性原理方法, 对 Ir_2P 晶体进行结构预测, 并对预测出的晶体结构和物理性质进行细致的研究。在常压下, 预测得出 α-Ir_2P 相具有立方结构, 其空间群为 $Fm3m$, 与实验所得结构一致; 压强为 86.4 GPa 时, 发生结构相变, 由 α-Ir_2P 相转变为 β-Ir_2P 相, 为四方结构, 其空间群为 $I4/mmm$。在相变过程中, 晶体体积发生坍塌, 并且出现不连续变化的一级相变。电子性质计算表明, 86.4 GPa 时, 预测的 β-Ir_2P 相中导带和价带在费米面附近发生交叠, 表明其结构具有金属性质; 电子局域函数计算表明, β-Ir_2P 相具有丰富的化学键, 包括极性共价键、金属键和离子键; Bader 电荷转移计算得出, 由于 Ir 原子具有较强的电负性, β-Ir_2P 相中每个 P 原子向每个 Ir 原子电荷转移 0.19e。

关键词: 高压; 第一性原理; 晶体结构预测; Ir_2P

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

过渡金属磷化物作为一种重要的功能材料, 在催化、电子、磁性和离子电池等方面都有重要的应用[1-6]。然而, 与具有较高体弹模量和较大硬度的过渡金属硼化物、碳化物和氮化物相比[7-8], 过渡金属磷化物研究相对较少。主要原因是在过渡金属磷化物的合成过程中, 大多以可燃元素磷为磷源进行高温或高压反应, 加大了实验的危险性, 从而阻碍其发展和应用[9]。过渡金属磷化物的键合方式类似于硼化物的键合方式, 具有金属-类金属(M-P)的极性共价键和类金属-类金属(P-P)共价键, 这些化学键通常比在碳化物和氮化物中观察到的键能更强[10]。

1998 年, Oyama 等[11] 首次报道了采取程序升温还原法制备磷化钼, 之后人们开始大量研究过渡金属磷化物的各种制备方法, 同时对其活性、稳定性、抗中毒等性能展开研究。近年来, 过渡金属磷化物(如 NiP、WP、Fe_2P、Co_2P 等)作为一种潜在的加氢处理催化剂[12] 受到了广泛关注。1940 年 Zumbusch[13] 首次报道了一种过渡金属磷化物 Ir_2P, 并将 Ir_2P 的结构命名为反萤石结构。Rundqvist[14] 建立了铂金属磷化物体系, 用单晶衍射法进一步研究了 Ir_2P 的晶体结构。Raub 等[15] 在铂金属与第 IV 主族、第 V 主族和第 VI 主族元素的化合物中发现了几种新的超导体(如 IrGe 和 Ir_3Ge_7), 但未发现铂金属化合物中的 Ir_2X 和 IrX(X =P, As, Sb, Bi)具有超导性质。Wang 等[16] 在高温高压下合成了立方型 Ir_2P 结构, 并对其体弹模量等性质进行了研究, 发现 Ir 和 P 原子之间的极性共价键导致了 Ir_2P 的不可压缩性。Sun 等[17] 研究了高温高压下合成 Ir_2P 反萤石结构中的高压弹性性质, 用应力-应变法研究了 Ir_2P 的弹性常数 C_{11}、C_{12} 和 C_{44}, 通过计算弹性稳定性发现, 它至少稳定在 100 GPa, 并预测了在 [100]、[110] 和 [111] 3 个不同方向的纵波和横波速度与压力的关系。Liu 等[18] 采用 Debye 模型与第一性原理相结合的研究方法, 并考虑准谐波近似的声子效应, 讨论了在 0～100 GPa 压强范围和 0～3 000 K 的温度范围内 Ir_2P 的热力学性质。

* **收稿日期:** 2018-10-06; **修回日期:** 2018-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(11764043, 11474125, 51202084, 11504007, 11404035); 吉林省科技厅自然科学基金面上项目(20180101226JC)

作者简介: 李 鑫(1993—), 女, 硕士, 主要从事材料的第一性原理计算研究. E-mail: 751686624@qq.com

通信作者: 刘艳辉(1971—), 女, 博士, 主要从事材料设计与物性研究. E-mail: yhliu@ybu.edu.cn

目前有关高压下 Ir_2P 晶体结构预测与物理性质的研究鲜有报道，因此探索高压下 Ir_2P 的相变和物理性质具有非常重要的意义。本研究运用 CALYPSO 结构搜索技术，结合基于密度泛函理论中的第一性原理方法，在高压下对 Ir_2P 晶体进行结构预测，以获得高压下的相变序列，并对预测的晶体结构和物理性质进行细致的研究。

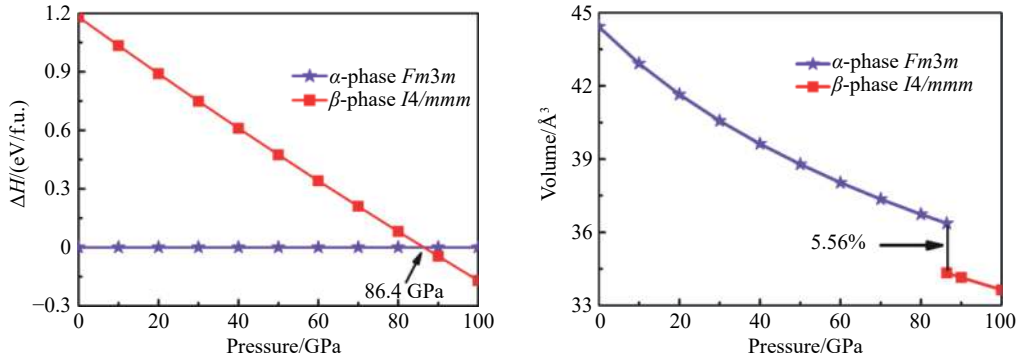
1　计算细节

运用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件[19]，在 0～100 GPa 的压强范围内对 Ir_2P 晶体进行结构预测。模拟晶胞使用 2 倍胞和 4 倍胞。结构优化采用基于密度泛函理论的 VASP 软件包[20]，电子间的交换关联势能函数采用广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）下的 Perdew-Burke-Ernzerh（PBE）交换关联泛函[21]，赝势采用全电子投影缀加平面波[21]，Ir 原子的价电子为 $5d^86s^1$，P 原子的价电子为 $3s^23p^3$。为了保证能量收敛精度小于 1 meV/atom，能量收敛测试后，测得平面波的截断能为 850 eV。在第一布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 网格方法，网格间距为 0.3 nm^{-1}。晶体结构优化过程中，在保证不改变空间群的情况下，优化晶胞参数和原子位置，选取 10^{-5} eV 作为自洽能量收敛最小值，而优化应力收敛设置为 0.001 eV/Å。采用直接超晶胞的方法，应用 PHONOPY 软件，计算声子色散关系。

2　结构与讨论

2.1　晶体结构预测

对预测的 Ir_2P 晶体结构进行晶格常数和原子位置的优化，计算时所考虑的温度为 0 K，根据 $G=H-TS$（其中 G 为吉布斯自由能，H 为焓，T 为温度，S 为熵），可以用焓代替自由能。通过计算预测结构的焓值随压强的变化，得出晶体结构的热力学稳定区间。绘制出焓差值随压强变化的曲线，如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出：在常压下，空间群为 $Fm3m$ 的晶体结构焓值最低，记为 α-Ir_2P 相；当压强为 86.4 GPa 时，α-Ir_2P 相发生相变，空间群为 $I4/mmm$ 的晶体结构的焓值较低，直到 100 GPa 时，该晶体结构依然稳定存在，将该结构记为 β-Ir_2P 相。图 1(b) 中给出了 α-Ir_2P 相和 β-Ir_2P 相体积随压强的变化曲线。通过分析发现，相变前，α-Ir_2P 相的体积随压强的增大而减小，体积随压强呈线性关系，当压强达到 86.4 GPa 时，体积发生塌缩，塌缩率为 5.56%，这种结构相变属于一级相变。



(a) Thermodynamic enthalpy difference curve　　(b) Volume vs. pressure for α-Ir_2P and β-Ir_2P

图 1　Ir_2P 的焓差曲线以及 α-Ir_2P 相和 β-Ir_2P 相体积随压强变化曲线

Fig. 1　Calculated enthalpies per formula unit (f.u.) of pressure with respect to α-Ir_2P and the calculated pressure versus volume phase diagram of α-Ir_2P and β-Ir_2P

α-Ir_2P 相和 β-Ir_2P 相的晶体结构见图 2，优化后的平衡态晶格常数和原子位置如表 1 所示。图 2(a) 为 0 GPa 时预测的 α-Ir_2P 相结构。α-Ir_2P 相具有立方对称性，每个 Ir 原子被 4 个 P 原子包围，构成正四面体结构，Ir–P 键的键长为 2.434 Å，Ir–Ir 键的键长为 2.811 Å。α-Ir_2P 相结构的晶格常数为 $a=b=c$=5.622 Å，

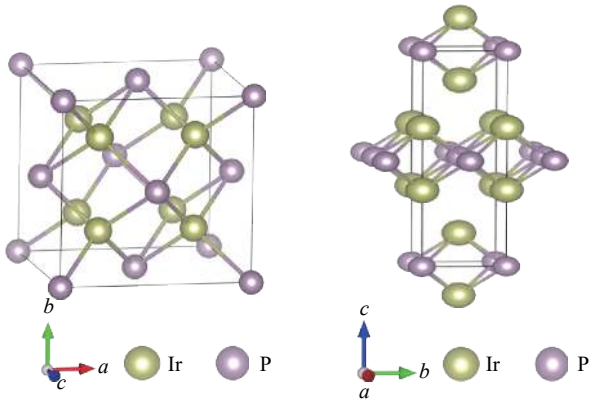
表 1　α-Ir_2P 相和 β-Ir_2P 相的平衡态晶格常数和原子位置

Table 1　Lattice parameters and atomic coordinate of α-Ir_2P and β-Ir_2P

Phase	Pressure/GPa	Space group	Lattice parameters	Wyckoff position	
				Atoms	Site
α-Ir_2P	0	*Fm*3*m*	a=5.622 Å(5.535 Å*), b=c=5.622 Å	Ir1	8c(0.250, 0.250, 0.250)
			α=β=γ=90.0°	P1	4a(0, 0, 0)
β-Ir_2P	86.4	*I*4/*mmm*	a=b=2.694 Å, c=9.461 Å	Ir1	4e(0.500, 0.500, 0.146)
			α=β=γ=90.0°	P1	2a(0.500, 0.500, 0.500)

Note: The asterisk represents the experimental data from Ref. [13].

α=β=γ=90.0°, 其中 Ir 原子的 Wyckoff 占位为 8c(0.25, 0.25, 0.25), P 原子的 Wyckoff 占位为 4a(0, 0, 0), 此晶体结构数据与之前实验所得结果基本一致[13], 进一步证明了本研究所采用的晶体结构预测方法以及计算参数的选择是准确可靠的。图 2(b)所示为 86.4 GPa 压强下预测的 β-Ir_2P 相晶体结构。β-Ir_2P 相具有四方对称性, 2 个 Ir 原子共用 4 个 P 原子, 组成正八面体, Ir–P 键的键长为 2.355 Å, Ir–Ir 键的键长为 2.735 Å。预测所得晶格参数为 a=b=2.694 Å, c=9.461 Å, α=β=γ=90.0°, 其中 Ir 原子的 Wyckoff 占位为 4e(0.5, 0.5, 0.146), P 原子的 Wyckoff 占位为 2a(0.5, 0.5, 0.5)。



(a) α-Ir_2P at 0 GPa　　(b) β-Ir_2P at 86.4 GPa

图 2　α-Ir_2P 相和 β-Ir_2P 相的晶体结构

Fig. 2　Crystal structures of α-Ir_2P and β-Ir_2P

2.2　β-Ir_2P 相晶体结构的相稳定性

材料应用时, 需要对其稳定性有准确的认识。描述化合物的稳定性最常用的方法是判断其热力学和动力学是否稳定。若形成焓小于零, 说明该晶体结构热力学稳定。采用(1)式, 计算了在 86.4 GPa 压强下 β-Ir_2P 相的形成焓。

$$\Delta H_m(Ir_2P) = [H_{tot}(Ir_2P) - 2H_{bin}(Ir) - H_{bin}(P)]/3 \quad (1)$$

式中: $\Delta H_m(Ir_2P)$ 表示 β-Ir_2P 相的形成焓, $H_{tot}(Ir_2P)$ 代表 β-Ir_2P 相结构相应稳定存在时的焓值, $H_{bin}(Ir)$ 和 $H_{bin}(P)$ 表示相应压强下 Ir 原子和 P 原子的焓值。计算得到 β-Ir_2P 的形成焓为–0.239 eV/atom, 说明在 86.4 GPa 下 β-Ir_2P 相具有热力学稳定性。

通过计算声子色散关系, 研究材料的动力学稳定性。晶格结构稳定的条件是所有简正声子频率均为有限的实值[22]; 若为虚值, 则可以判定该材料出现了声子软化, 晶体结构不再稳定。本研究通过计算预测出 β-Ir_2P 相在 86.4 GPa 下的声子谱线和声子态密度(Phonon Density of States, PHDOS), 如图 3 所示。分析声子谱发现: β-Ir_2P 相在整个布里渊区中未出现声子软化现象, 说明 β-Ir_2P 相动力学稳定; 最大光学支频率为 16.7 THz。通过声子态密度分析可得, 在 10.7～16.7 THz 的高频区域内主要由 P 原子贡献, 在 1.1～7.7 THz 的低频区域内主要由 Ir 原子贡献。

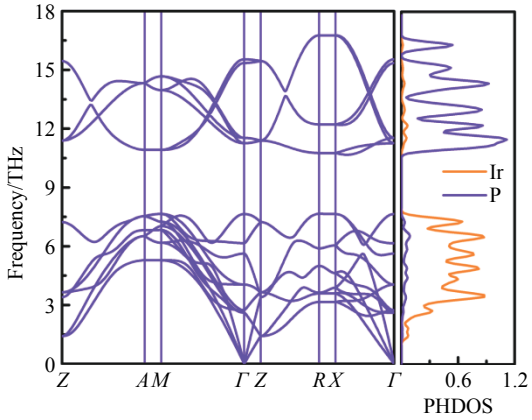
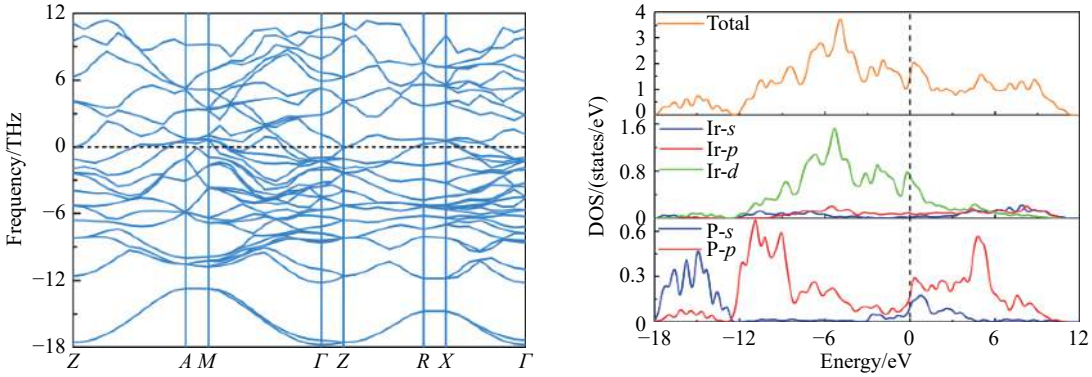


图 3　86.4 GPa 时 β-Ir_2P 相的声子谱和声子态密度

Fig. 3　Phonon-dispersion curves and the PHDOS of β-Ir_2P at 86.4 GPa

2.3　β-Ir_2P 相晶体结构的电子性质

为了了解高压 β-Ir_2P 相晶体结构的电子性质，研究了 β-Ir_2P 相晶体结构的电子能带结构和电子态密度（Density of State, DOS），如图 4 所示。在图 4(a) 中，可以看到价带和导带跨越费米能级发生交叠，表明 β-Ir_2P 相晶体结构具有金属性。电子态密度计算结果（见图 4(b)）表明，费米能级处的态密度主要由 Ir 原子的 *d* 轨道和 P 原子的 *p* 轨道贡献，Ir 原子的 *s*、*p* 轨道和 P 原子的 *s* 轨道的贡献相对较少，表明 Ir 原子的 *d* 轨道和 P 原子的 *p* 轨道之间存在杂化，在 Ir 和 P 原子之间形成了 Ir–P 共价键。

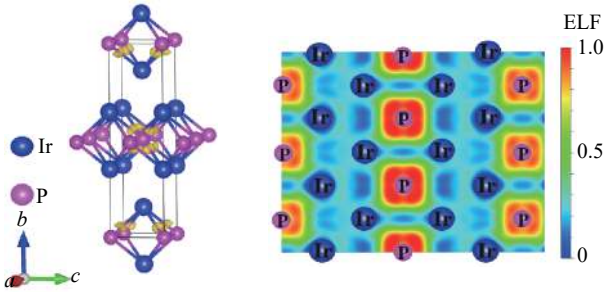


(a) Band structure　　(b) Partial density of states

图 4　86.4 GPa 下 β-Ir_2P 相的能带结构和电子态密度

Fig. 4　Band structure and partial DOS of β-Ir_2P phase at 86.4 GPa

电子局域函数为揭示晶体结构化学键提供重要依据，为此计算了 β-Ir_2P 相的电子局域函数（Electron Localization Function, ELF），如图 5 所示。计算 ELF 时，等值面选取 0.7。从图 5(a) 中可以看出，在 Ir 原子和 P 原子之间有明显的电子局域，并且电子局域主要偏向于 P 原子，证明在 Ir 原子和 P 原子之间形成共价键，并且为极性共价键。在图 5(a) 中并未发现关于 P 原子与 P 原子之间的电子局域，说明高压 β-Ir_2P 相中没有 P–P 共价键，这一现象是由于在 β-Ir_2P 相中 P 与 P 原子之间的间距是 2.69 Å，而 P–P 成键的间距为 2.21 Å。图 5(b) 为 β-Ir_2P 相 ELF 的二维切面图，晶格切面选取为（010），ELF 数值范围是 0～1。ELF=1 表示电子完全局域化，ELF=0 表示电子完全离域化或该处没有电子[23]。从图 5(b) 中可以看出：在 Ir 原子与 P 原子之间存在电子局域，并且 P 原子附近对应的 ELF 值接近 1，为高度局域的电子分布，说明它们之间存在极性共价键；Ir 原子与 Ir 原子之间对应的 ELF 值接近 0.5，表明它们之间存在金属键；P 原子与 P 原子之间对应的 ELF 值接近零，表明电子在这些地方高度离域分布。



(a) Isosurface level is 0.7　　(b) Lattice plane of (010)

图 5　86.4 GPa 下 β-Ir_2P 相的电子局域函数

Fig. 5　Electron localization function of β-Ir_2P phase at 86.4 GPa

为了更加清晰地描述 Ir 原子与 P 原子之间的电子转移情况，计算了 Bader 电荷转移，计算数据列于表 2。由于 Ir 原子具有较强的电负性，在高压 β-Ir_2P 的晶体结构中 Ir 原子为受主，P 原子为施主，每个 P 原子向 Ir 原子转移电荷 0.19*e*。

表 2　86.4 GPa 下 β-Ir_2P 相的 Bader 电荷转移

Table 2　Calculated Bader charges of β-Ir_2P phase at 86.4 GPa

Space group	Pressure/GPa	Atom	Number	Charge value/*e*	Charge transfer/*e*
*I*4/*mmm*	86.4 GPa	Ir	2	9.19	–0.19
		P	1	4.62	0.38

3 结　论

运用 CALYPSO 结构搜索技术，结合基于密度泛函理论中的第一性原理赝势平面波方法，在 0～100 GPa 压强范围内，对过渡金属磷化物 Ir_2P 晶体进行了结构预测，并对预测的晶体结构和物理性质进行了细致研究。常压下，预测得出 α-Ir_2P 具有立方结构，空间群为 *Fm*3*m*，与实验所得结构一致；当压强达到 86.4 GPa 时，Ir_2P 发生了结构相变，由 α-Ir_2P 相变为 β-Ir_2P，空间群转变为 *I*4/*mmm*。在相变过程中，体积发生坍塌，坍塌率为 5.56%。计算结果表明，高压 β-Ir_2P 相晶体结构满足热力学和动力学稳定；能带结构计算表明，当压强为 86.4 GPa 时，β-Ir_2P 相晶体结构在费米面附近的导带和价带发生交叠，呈现出金属性；电子局域函数表明，高压 β-Ir_2P 相具有极性共价键、金属键和离子键，结构中未出现明显的 P 与 P 原子之间的共价键；Bader 电荷转移计算得出，由于 Ir 原子具有较强的电负性，每个 P 原子向每个 Ir 原子电荷转移为 0.19*e*。本研究结论可为进一步研究过渡金属磷化物提供参考。

参考文献:

[1] HENKES A E, VASQUEZ Y, SCHAAK R E. Converting metals into phosphides: a general strategy for the synthesis of metal phosphide nanocrystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(7): 1896–1897.

[2] MAUVERNAY B, DOUBLET M L, MONCONDUIT L. Redox mechanism in the binary transition metal phosphide Cu_3P [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5/6): 1252–1257.

[3] BROCK S L, SENEVIRATHNE K. Recent developments in synthetic approaches to transition metal phosphide nanoparticles for magnetic and catalytic applications [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(7): 1552–1559.

[4] OYAMA S T, GOTT T, ZHAO H, et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review [J]. Catalysis Today, 2009, 143(1/2): 94–107.

[5] HALL J W, MEMBRENO N, WU J, et al. Low-temperature synthesis of amorphous FeP_2 and its use as anodes for Li ion batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(12): 5532–5535.

[6] BILTZ W, WEIBKE F, MAY E, et al. Alloyability of platinum and phosphorus [J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 1935, 223(2): 129–143.

[7] ZHANG X, QIN J, SUN X, et al. First-principles structural design of superhard material of ZrB_4 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(48): 20894–20899.

[8] KANER R B, GILMAN J J, TOLBERT S H. Designing superhard materials [J]. Science, 2005, 308(5726): 1268–1269.

[9] SHI Y, ZHANG B. Correction: Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1781–1781.

[10] CARENCO S, PORTEHAULT D, BOISSIERE C, et al. Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 7981–8065.

[11] LI W, DHANDAPANI B, OYAMA S T. Molybdenum phosphide: a novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. Chemistry Letters, 1998, 27(3): 207–208.

[12] OYAMA S T, GOTT T, ZHAO H, et al. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: a review [J]. Catalysis Today, 2009, 143(1/2): 94–107.

[13] ZUMBUSCH M. Über die strukturen des uransubsulfids und der subphosphide des iridiums und rhodiums [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1940, 243(4): 322–329.

[14] RUNDQVIST S. Phosphides of the platinum metals [J]. Nature, 1960, 185(4705): 31.

[15] RAUB C J, ZACHARIASEN W H, GEBALLE T H, et al. Superconductivity of some new Pt-metal compounds [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(9): 1093–1100.

[16] WANG P, WANG Y, WANG L, et al. Elastic, magnetic and electronic properties of iridium phosphide Ir_2P [J]. Scientific Reports, 2016, 6(9): 21787.

[17] SUN X W, BIOUD N, FU Z J, et al. High-pressure elastic properties of cubic Ir_2P from *ab initio* calculations [J]. Physics Letters A, 2016, 380(43): 3672–3677.

［18］ LIU Z J, SONG T, SUN X W, et al. Thermal expansion, heat capacity and Grüneisen parameter of iridium phosphide Ir_2P from quasi-harmonic Debye model [J]. Solid State Communications, 2017, 253: 19–23.

［19］ WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116.

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

［21］ PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

［22］ BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [J]. American Journal of Physics, 1954, 39(2): 113–127.

［23］ SAVIN A, NESPER R, WENGERT S, et al. ELF: the electron localization function [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1997, 36(17): 1808–1832.

Evolution of Crystal Structures and Electronic Properties for Ir_2P under High Pressure

LI Xin, MA Xuejiao, GAO Wenquan, LIU Yanhui

（*Department of Physics*, *College of Science*, *Yanbian University*, *Yanji* 133000, *China*）

Abstract: The crystals of Ir_2P were predicted under the pressure ranging from 0 to 100 GPa using the CALYPSO structure exploration technique with the first-principles method based on the density functional theory. The predicted physical properties and crystal structures were examined in detail. At ambient pressure, the predicted α-Ir_2P phase was found to have a cubic structure with *Fm*3*m* space group, which is consistent with the experimental structure. The pressure-induced structural transformations were unraveled, from the α-Ir_2P phase to the β-Ir_2P phase at 86.4 GPa. The predicted β-Ir_2P phase has *I*4/*mmm* space group. In the process of phase transition, the volume of the crystal collapses and a discontinuous first order phase transition occurred. The calculation of the electronic properties showed that the predicted conduction bands and the valence bands of the β-Ir_2P phase overlap near the Fermi surface at 86.4 GPa, indicating that the structure of the β-Ir_2P phase has metallic properties. The electron localization function revealed that the β-Ir_2P phase has a polar covalent bond, a metallic bond and an ionic bond. The Bader charge transfer calculations showed that each P atom transfers 0.19*e* to Ir atom, mainly due to the strong electronegativity of the Ir atoms.

Keywords: high pressure; first-principles; crystal structure prediction; Ir_2P

DOI: 10.11858/gywlxb.20190716

基于第一性原理计算 IrSb 压力相变

刘思远,缪 宇,马雪姣,李 鑫,高文泉,程宇衡,刘艳辉

(延边大学理学院物理系,吉林 延吉 133000)

摘要: 基于第一性原理并结合粒子群优化算法的卡里普索(CALYPSO)晶体结构预测方法,研究在 0～100 GPa 压力下,过渡金属铱和类金属锑组成的化合物 IrSb 的相变行为和物理性质。研究发现:在常压下,具有立方结构α-IrSb 相的空间群为 $P6_3/mmc$,与实验结果一致;在压力为 16.4 GPa 时,发现了一种新型立方结构β-IrSb 相,其空间群为 $C2/c$;在 76.5～100 GPa 压力范围内,其稳定结构为空间群是 P-1 的γ-IrSb 相。声子色散关系计算结果表明:α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相在各自的布里渊区没有出现虚频,具有动力学稳定性。计算得出 3 个相的形成焓均小于零,说明 3 个相均具有热力学稳定性。能带结构计算结果表明:3 个相的晶体结构在费米面附近导带和价带均发生交叠,3 个相均呈现金属性。计算并讨论了各相的电荷转移情况,研究发现:Ir 原子是受主,Sb 原子是施主,电荷从 Sb 原子向 Ir 原子转移。

关键词: 高压;第一性原理;晶体结构预测;IrSb

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

近年来,材料在高压下的独特行为和新颖特性引起了人们的极大兴趣,在压力作用下,物质结构的体积、原子间距以及原子之间的电子轨道都会发生变化,甚至会改变原子的排列,从而导致晶体结构发生相变[1–3]。在材料领域中,新型化学配比晶体结构具有优异的性能,例如第 VIII 类过渡金属元素与第 V 族类金属元素组合形成的新型化合物,在高压下经历复杂的结构相变后,大部分具有良好的半导体性能。

过渡金属元素 Ir 与类金属元素 Sb 被认为是理想热电材料的候选元素。Ir 是一种极强的耐蚀性过渡金属,它的晶体结构为 fcc[4]。Ir 具有弹性模量高(538.3 GPa)、泊松系数低(0.26)的特点,而且致密态 Ir 不溶于所有无机酸,也不易被其他金属熔体侵蚀。Sb 的莫氏硬度为 3,因此纯 Sb 不能用于制造硬物件。金属 Sb 为层状结构,而且每层都包含相连的褶皱六元环,相距最近和次近的 Sb 原子能够形成变形八面体,在相同双层中的 3 个 Sb 原子比其他 3 个间距略近一些,这种相对近的距离使得金属 Sb 的密度达到 6.697 g/cm^3,但层与层之间的成键很弱,也导致形成的材料很软且易碎[5]。1958 年,Kuzmin 等[6]在高温条件下实验合成了化合物 IrSb,其空间群为 $P6_3/mmc$;Zhuravlev 等[7]首次报道了化合物 $IrSb_3$,随后研究证实两种新化学配比的化合物 $IrSb_2$ 和 $IrSb_3$ 的存在;1961 年,Hulliger 等[8] 首次报道了 $IrSb_3$ 具有半导体性,后来人们通过能带计算证实了其正确性;1994 年,Glen 等[9] 通过 $IrSb_3$ 这种具有方钴矿晶体结构化合物,研究了 $IrSb_3$ 的性质,表明其作为热电材料的应用前景;2015 年,杨明宇等[10] 通过第一性原理方法研究了 Ir 等 9 种 5d 金属原子掺杂 AlN 超胞的几何结构、电子结构、磁性性质、交换常数和自旋轨道耦合效应。

在高压下对 IrSb 晶体结构与物性的理论研究具有非常重要的意义。本工作结合晶体结构预测技术和基于密度泛函理论的第一性原理方法,在 0～100 GPa 压力范围内,对预测得出的 IrSb 晶体结构的α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相进行物理性质研究。

* **收稿日期:** 2019-01-21;**修回日期:** 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(11764043);吉林省科技发展计划项目自然科学基金(20180101226JC)

作者简介: 刘思远(1994—),男,硕士,主要从事材料的第一性原理计算研究. E-mail: syliu1218@163.com

通信作者: 刘艳辉(1971—),女,博士,主要从事材料的第一性原理计算研究. E-mail: yhliu@ybu.edu.cn

1　计算方法

晶体结构预测是在基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件中实现的[11]，压力范围为 0～100 GPa，其中模拟晶胞为 2、4 倍胞。基于密度泛函理论的全电子投影缀加平面波的方法[12]，应用从头算理论的 VASP 软件包[13–14]，对预测结构进行优化。应用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 软件完成能带及其他电子结构等计算[15–16]。在计算参数设置上，使用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerh（PBE）函数描述电子之间的交换关联能[17]。Ir 和 Sb 原子的价电子分别为 $5d^7 6s^2$ 和 $5s^2 5p^3$。为了精确计算结果，经过能量收敛测试得到平面波的截断能为 600 eV，Monkhorst-Pack Brillouin 区[18] 的每个取样网格[19] 分辨率为 0.25 nm^{-1}，结果表明总能量收敛于 1 meV/atom。在空间群不改变的情况下，优化力收敛设置为 0.001 eV/Å。应用 PHONOPY 软件计算声子色散，基于超晶胞方法计算晶格的动力学稳定性。

2　晶体结构及讨论

2.1　高压下晶体结构预测

在 0～100 GPa 压力范围内，应用 CALYPSO 晶体结构预测技术和基于密度泛函理论的第一性原理方法，得到了 IrSb 晶体结构的相变序列。通过 IrSb 的焓值随压力变化的关系确定预测结构在高压下的热力学稳定性。

$$G = H - TS \tag{1}$$

式中：G 为吉布斯自由能，H 为焓，T 为温度，S 为熵。在预测过程中不考虑温度因素，令 T=0，则系统的自由能可以用焓来代替，结构优化结果如图 1（a）所示。在 0～100 GPa 范围内，3 个相的相变序列为 $P6_3/mmc \rightarrow C2/c \rightarrow P\text{-}1$。常压下空间群为 $P6_3/mmc$ 的晶体结构焓值最低，记为α-IrSb 相；当压力达到 16.4 GPa 时，$C2/c$ 结构的能量低于 $P6_3/mmc$ 结构，空间群由 $P6_3/mmc$ 结构相变到更稳定的 $C2/c$ 结构，记为β-IrSb 相；当压力达到 76.5 GPa 时，P-1 结构的能量低于 $C2/c$ 结构，空间群由 $C2/c$ 结构相变到更稳定的 P-1 结构，记为γ-IrSb 相。图 1（b）为 IrSb 的α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的体积随压力的变化曲线，从图中可以观察到随着压力增加晶胞体积减小。当压力达到 16.4 GPa 时，体积发生第 1 次坍塌，坍塌率为 5.27%；当压力达到 76.5 GPa 时，体积发生第 2 次坍塌，坍塌率为 0.35%。

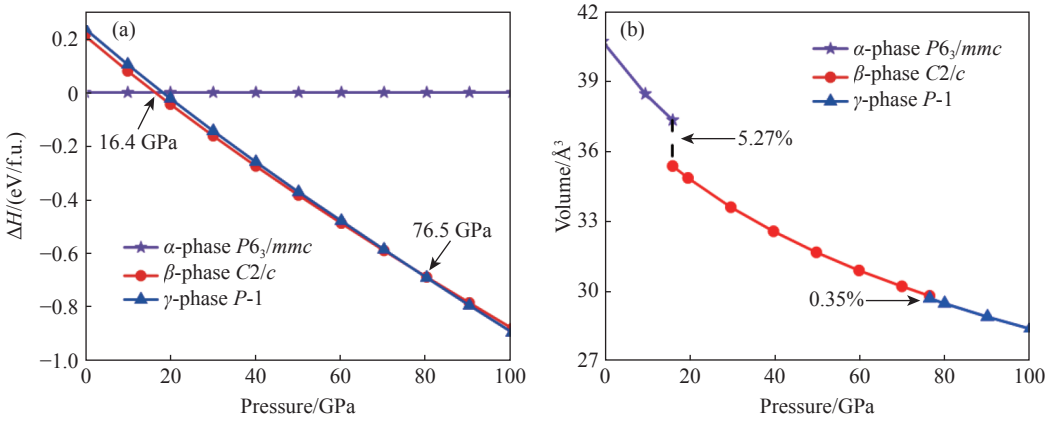


图 1　IrSb 的热力学焓差曲线（a）以及α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相体积随压强变化（b）

Fig. 1　Calculated enthalpy difference as a function of pressure relative to IrSb (a) and calculated volume versus pressure of α-IrSb, β-IrSb and γ-IrSb (b)

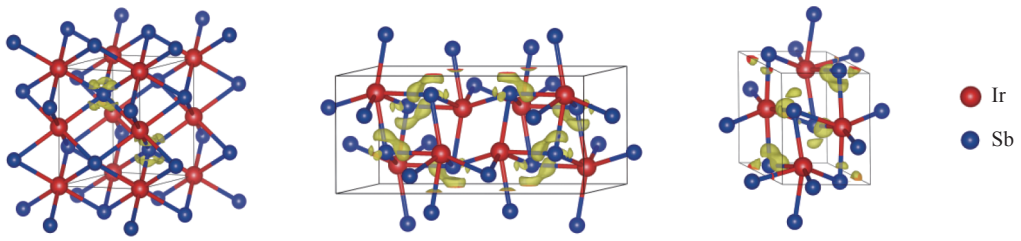
表 1 列出了α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的晶体结构的平衡态晶格常数和原子位置。3 种稳定相的晶体结构如图 2 所示，3 个相中每个 Ir 原子被 6 个 Sb 原子包围，构成八面体结构。在α-IrSb 相结构中，晶体结构具有立方对称性，Ir 原子与 Sb 原子的 Ir–Sb 键长为 2.746 Å；在β-IrSb 相结构中，Ir 原子与 Sb 原子的 Ir–Sb 键长为 2.665 Å；在γ-IrSb 相结构中，Ir 原子与 Sb 原子最近邻的 Ir–Sb 键长为 2.486 Å，

次近邻的 Ir–Sb 键长为 2.528 Å。所有晶格常数均随压力的增加而减小, 第一次相变时发生体积坍塌, 体积出现不连续变化, 表明 IrSb 中第一次相变为一级相变, 第二次相变时体积坍塌率为 0.35%, 近似是连续变化的, 表明第二次相变为二级相变。

表 1　α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 的晶格参数和原子位置

Table 1　Lattice parameters and atomic coordinates of α-IrSb, β-IrSb and γ-IrSb

Phase	Pressue/GPa	Space group	Lattice parameters	Wyckoff positions
α-IrSb	0	$P6_3/mmc$	a=4.082 Å, b=4.082 Å, c=5.634 Å α=90.0°, β=90.0°, γ=120.0°	Ir1: 2a (0, 0, 0) Sb1: 2c (0.333, 0.000, 0.500)
β-IrSb	16.4	$C2/c$	a=11.207 Å, b=5.326 Å, c=5.061 Å α=90.0°, β=110.7°, γ=90.0°	Ir1: 8f (0.400, 0.673, 1.361) Sb1: 8f (0.000, 0.500, 0.152)
γ-IrSb	76.5	P-1	a=4.812 Å, b=5.034 Å, c=5.033 Å α=98.8°, β=99.6°, γ=92.1°	Ir1: 2i (0.217, 0.525, 0.204) Ir3: 2i (0.676, 0.877, 0.183) Sb1: 2i (0.200, 0.032, 0.297) Sb3: 2i (0.722, 0.393, 0.289)



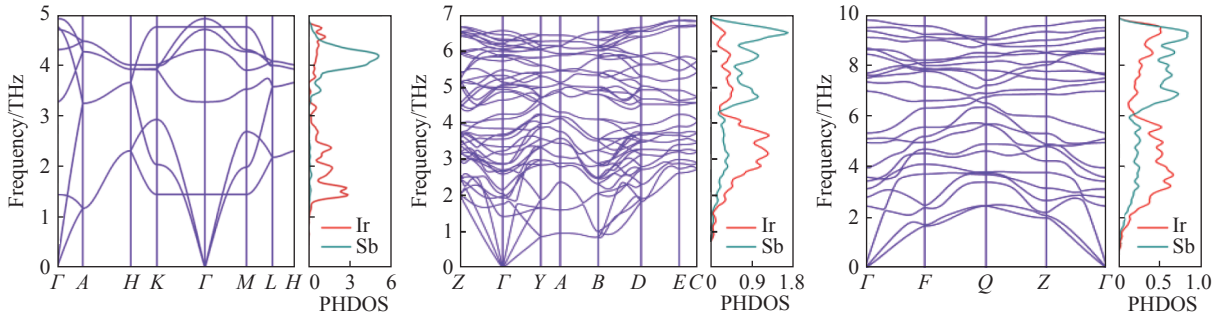
(a) α-IrSb phase at 0 GPa　(b) β-IrSb phase at 16.4 GPa　(c) γ-IrSb phase at 76.5 GPa

图 2　α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的晶体结构

Fig. 2　Crystal structures of α-IrSb, β-IrSb and γ-IrSb

2.2　IrSb 晶体结构稳定性预测

通常情况下, 可以通过化合物的热力学和动力学稳定性描述判断化合物的稳定性。晶格结构的动力学稳定的条件是所有简正声子频率都是有限的实值[20], 若在 Brillouin 区内没有出现声子软化现象, 声子谱没有发生虚频, 说明晶体结构具有动力学稳定性[21−22]。为了明确预测得到的 IrSb 晶体结构的动力学稳定性, 分别计算了α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的声子谱, 如图 3 所示。图 3(a)、图 3(b)和图 3(c)分别为α-IrSb 相在常压时、β-IrSb 相在 16.4 GPa 时和γ-IrSb 相在 76.5 GPa 时的声子色散关系和



(a) The α-IrSb phase at ambient pressure　(b) The β-IrSb phase at 16.4 GPa　(c) The γ-IrSb phase at 76.5 GPa

图 3　α-IrSb、β-IrSb 和γ-IrSb 相的声子色散关系与投影态密度

Fig. 3　Phonon-dispersion curves and the projected density of states of α-IrSb, β-IrSb, and γ-IrSb

声子态密度(PHDOS)。通过声子谱分析可以发现:在各自的 Brillouin 区内,3 个相没有出现虚频,表明 3 个相具有动力学稳定性。α-IrSb 相在常压下的最大光学支频率为 4.9 THz,β-IrSb 相在 16.4 GPa 下的最大光学支频率为 6.9 THz,γ-IrSb 相在 76.5 GPa 下的最大光学支频率为 9.8 THz。分析结果表明:随着压力不断增加,振动频率上升,晶格能量增加。

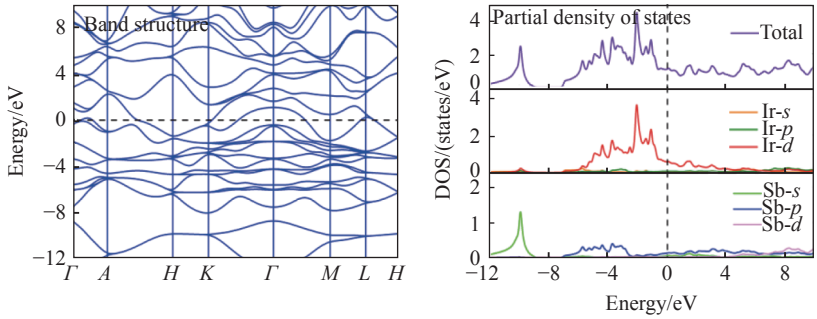
若$\Delta H<0$,说明晶体结构具有热力学稳定性。通过(2)式分别计算该晶体结构在常压下α-IrSb 相、16.4 GPa 压力下β-IrSb 相和 76.5 GPa 压力下γ-IrSb 相的形成焓

$$\Delta H_{\mathrm{m}}(\mathrm{IrSb}) = [H_{\mathrm{tot}}(\mathrm{IrSb}) - H_{\mathrm{bin}}(\mathrm{Ir}) - H_{\mathrm{bin}}(\mathrm{Sb})]/2 \tag{2}$$

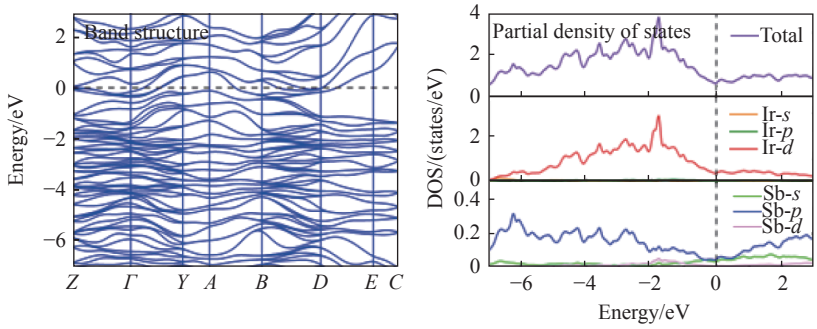
式中:ΔH_{m}(IrSb) 表示α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的形成焓,H_{tot}(IrSb) 表示α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相结构相应稳定存在压力下的焓值,H_{bin}(Ir) 和 H_{bin}(Sb) 分别表示相应压力下 Ir 原子和 Sb 原子的焓值。计算得出α-IrSb 相的形成焓为−0.142 eV/atom,β-IrSb 相的形成焓为−0.332 eV/atom,γ-IrSb 相的形成焓为−0.505 eV/atom,说明常压下的α-IrSb 相、16.4 GPa 压力下的β-IrSb 相和 76.5 GPa 压力下的γ-IrSb 相均具有热力学稳定性。

2.3　IrSb 晶体结构的电子性质预测

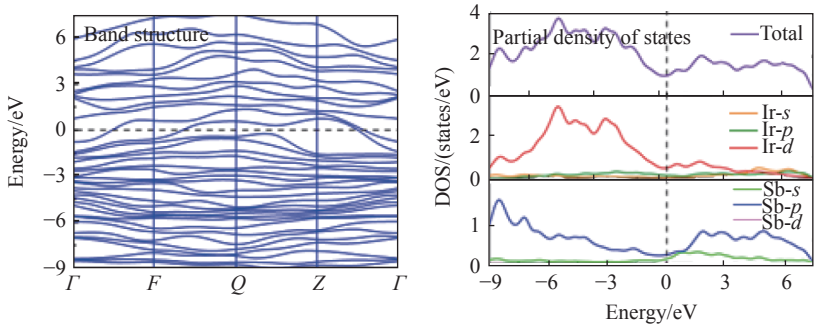
为了研究 IrSb 的电子结构随压强的变化,计算了 IrSb 各相的能带结构和电子态密度。图 4(a)、



(a) α-IrSb phase at 0 GPa



(b) β-IrSb phase at 16.4 GPa



(c) γ-IrSb phase at 76.5 GPa

图 4　α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的能带结构和电子态密度

Fig. 4　Band structure and partial density of states of α-IrSb, β-IrSb and γ-IrSb

图 4(b)和图 4(c)分别为α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相晶体结构的电子能带结构图。可以看出, 3 个相晶体结构的导带和价带在费米面附近发生交叠, 且穿越费米面, 表明结构呈现金属特征。电子态密度的计算结果中, 费米能级处的态密度主要由 Ir 原子的 *d* 轨道和 Sb 原子的 *p* 轨道之间杂化贡献产生, 表明在 Ir 和 Sb 原子之间形成了 Ir-Sb 共价键。分析α-IrSb 相态密度可知, Ir 原子的 *d* 电子主要占据–3.5～–2 eV, Sb 原子的 *p* 电子主要占据–5～–3.5 eV 和 1.5～5 eV; 由β-IrSb 相态密度可知, Ir 原子的 *d* 电子主要占据–3～–0.5 eV, Sb 原子的 *p* 电子主要占据–0.5～3 eV; 由γ-IrSb 相态密度可知, Ir 原子的 *d* 电子主要占据–3～–1 eV, Sb 原子的 *p* 电子主要占据 1.5～3 eV。

通过计算α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的电子局域函数(Electronic Location Finder), 探究高压下 3 个相晶体结构中的化学成键。3 个相等值面分别取为 0.755、0.745 和 0.700, 从图 2 中可以看出, 电子局域明显存在于 Ir 原子和 Sb 原子之间, 并且电子局域围绕在 Sb 原子周围, 表明在 Ir 原子和 Sb 原子之间产生的共价键是极性共价键, 该结果与电子态密度计算结果一致。

通过计算 Bader 电荷转移[23−24] 可以更加清晰地描述原子间的电子特点, 计算数据列于表 2。表 2 中的数据显示: Ir 原子的电负性强于 Sb 原子, Ir 原子是受主, Sb 原子是施主, Ir 原子和 Sb 原子之间的电荷积累是共价键作用。α-IrSb 相中每个 Sb 原子向 Ir 原子电荷转移为 0.60e; β-IrSb 相中每个 Sb 原子向 Ir 原子电荷转移 0.66e; γ-IrSb 相中每个 Sb 原子向 Ir 原子电荷转移 1.39e。

表 2　α-IrSb 相、β-IrSb 相和γ-IrSb 相的 Bader 电荷转移

Table 2　Calculated Bader charges of α-IrSb, β-IrSb and γ-IrSb

Phase	Pressue/GPa	Space group	Atom	Number	Charge value/e	δ/e
α–IrSb	0	$P6_3/mmc$	Ir	2	9.60	–0.60
			Sb	2	4.40	0.60
β–IrSb	16.4	$C2/c$	Ir	8	9.66	–0.66
			Sb	8	4.34	0.66
γ–IrSb	76.5	P-1	Ir	2	9.64	–0.64
				2	9.75	–0.75
			Sb	2	4.30	0.70
				2	4.31	0.69

3　结　论

基于第一性原理计算了预测得出的 IrSb 化合物在高压下的相变过程。在 0～100 GPa 范围内, 发生两次相变, 相变序列特征: 在常压时, 空间群为 $P6_3/mmc$ 的α-IrSb 相具有立方结构; 当压强达到 16.4 GPa 时, IrSb 发生了结构相变, 由α-IrSb 相变为β-IrSb 相, 其空间群由 $P6_3/mmc$ 相变为 $C2/c$, 在相变过程中, 体积发生坍塌, 坍塌率为 5.27%; 当压强达到 76.5 GPa 时, IrSb 再次发生结构相变, 由β-IrSb 相, 其空间群由 $C2/c$ 相变为 P-1, 体积坍塌率为 0.35%。声子色散关系表明 3 个相具有动力学稳定性, 形成焓则说明了 3 个相的热力学稳定性。能带结构计算表明: 常压下的α-IrSb 相、16.4 GPa 下的β-IrSb 相和 76.5 GPa 下的γ-IrSb 相均呈金属性。电子态密度计算结果表明: 费米能级处的态密度主要由 Ir 原子的 *d* 轨道和 Sb 原子的 *p* 轨道贡献。电子局域函数计算表明: 电子局域存在于 Ir 原子和 Sb 原子之间, 并且电子局域围绕在 Sb 原子周围, 说明 Ir 原子和 Sb 原子之间所产生的共价键是极性共价键。Bader 布局分析表明: Ir 原子具有较强的电负性, 在压力作用下诱导电荷从 Sb 原子向 Ir 原子转移, α-IrSb 相、β-IrSb 相、γ-IrSb 相中每个 Sb 原子向 Ir 原子分别转移电荷 0.60e、0.66e 和 1.39e。本研究工作中, 首次对 IrSb 在高压下的结构相变做了深入的探索, 为下一步研究 IrSb 的电子性质、晶格动力学性质和声子-电子之间的作用提供了有效参考, 对于研究相关体系在高压下的性质具有一定的参考价值。

参考文献:

[1] HEMLEY R J. Effects of high pressure on molecules [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2000, 51(1): 763–800.

[2] SCHTTION V, BINI R. Molecules under extreme conditions: chemical reactions at high pressure [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(10): 1951–1965.

[3] GROCCHALA W, HOFFMANN R, FENG J, et al. The chemical imagination at work in very tight places [J]. Cheminform, 2007, 46(20): 3620–3642.

[4] CERENIUS Y, DUBROVINSKY L. Compressibility measurements on iridium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 306: 26–29.

[5] WIBERG E, WIBERGN, HOLLEMAN A F. Inorganic chemistry [M]. Academic Press, 2001.

[6] KUZMIN R N. X-ray diffraction study of the structure of IrSb [J]. Soviet Physics, Crystallography, 1958, 3(3): 366–368.

[7] ZHURAVLEV N N, ZHDANOV G S. X-ray diffraction determination of the structure of $CoSb_3$, $RhSb_3$, and $IrSb_3$ [J]. Soviet Physics, Crystallography, 1956, 1(5): 404.

[8] HULLIGER F. Semiconducting compounds with skutterudite structure [J]. Helvetica Physica Acta, 1961, 34: 782–786.

[9] GLEN A, SLACK, VENETA G, TSOUKALA. Some properties of semiconducting $IrSb_3$ [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 76: 1665.

[10] 杨明宇, 杨倩, 张勃, 等. 5*d* 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应:可能存在的二维长程磁有序 [J]. 物理学报, 2017, 66(6): 063102.
YANG M Y, YANG Q, ZHANG B, et al. Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5*d* transition metal atoms: possible two-dimensional long-range magnetic orders [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(6): 063102.

[11] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle swarm optimization [J]. Physics, 2010, 82(9): 7174–7182.

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

[13] KRESSE G, HAFNERR J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal; amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Physical Review B, 1994, 49(20): 14251–14269.

[14] KRESSE G, HAFNERR J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558–561.

[15] PHILLIPS J C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential [J]. Physical Review, 1958, 112(3): 685–695.

[16] 陈舜麒.计算材料科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 100–105.
CHEN S L. Computational materials science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 100–105.

[17] JOHN P P, KIERON B, MATTHIAS E. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

[18] MONKHORST H J, PACNK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 16(4): 1746–1747.

[19] THIRUMALAI D, HALL R W, BERNE B. A path integral Monte Carlo study of Liquid neon and the quantum effective pair potential [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81(6): 2523–2527.

[20] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. American Journal of Physics, 1956, 23(7): 474–483.

[21] WANG Y C, LV J, MA Y M, et al. Superconductivity of MgB_2 under ultrahigh pressure: a first-principles study [J]. Physical Review B, 2009, 80(9): 092505.

[22] XU L F, ZHAO Z S, WANG L M, et al. Prediction of a three-dimensional conductive superhard material: diamond-like BC_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(51): 22688–22690.

[23] BADER R F. Atoms in molecules [J]. Accounts of Chemical Research, 1985, 18(1): 9–15.

[24] OGANOV A R, CHEN J, GATTI C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. Nature, 2009, 460(7252): 863–868.

Pressure-Induced Phase Transformations of IrSb from First-Principles Calculations

LIU Siyuan, MIAO Yu, MA Xuejiao, LI Xin, GAO Wenquan, CHENG Yuheng, LIU Yanhui

（*Department of Physics*, *Yanbian University*, *Yanji* 133000, *China*）

Abstract: Based on first-principle calculations and the structure prediction method CALYPSO of particle swarm optimization algorithms, phase transition behaviors and physical properties of IrSb in the pressure range of 0–100 GPa have been systematically studied. At ambient pressure, the space group of α-IrSb phase with cubic structure is $P6_3/mmc$, in consistency with experimental results. A new cubic structure, β-IrSb phase, is found at 16.4 GPa with the space group of $C2/c$. When the pressure is above 76.5 GPa, the space group becomes P-1. The phonon dispersion shows that α-, β- and γ-IrSb phases have no virtual frequency in the whole Brillouin zone, thus the three phases are dynamically stable. Calculated results show that the formation enthalpy of three phases are less than zero, indicating that all the three phases have the thermodynamic stability. Band structure calculations show that all the three phases have the overlapping of conduction bands and valence bands near Fermi surface, thus are metallic phases. The charge transfer of each phase is calculated and discussed, in which Ir atoms are the acceptor and Sb atoms are the donor.

Keywords: high pressure; first-principle calculations; crystal structure prediction; IrSb

DOI: 10.11858/gywlxb.20180668

稀土硼化物 LaB_6 晶体材料的弹性性质和力学性能

张飞鹏[1,2], 施加利[3], 张静文[3], 包黎红[4], 秦国强[2], 张光磊[2], 杨新宇[3], 张久兴[3]

(1. 河南城建学院数理学院建筑光伏一体化河南省工程实验室, 河南 平顶山 467036;
2. 石家庄铁道大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;
3. 合肥工业大学材料科学与工程学院新型功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009;
4. 内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 利用密度泛函理论和 Birch-Murnaghan 物态方程, 系统分析了 LaB_6 晶体材料的弹性常数参数、体弹性模量、剪切弹性模量及其他力学性能。结果表明: LaB_6 晶体具有较大的弹性常数参数 C_{11}, 说明在此主轴应力方向上具有较大的弹性常数; 同时它还具有较大的体弹性模量, 并且体弹性模量具有各向同性, 剪切弹性模量具有各向异性; LaB_6 晶体的杨氏模量为 227.85 GPa, 泊松比为 0.26, 体剪弹性模量比值达到 1.44, 表明其脆性较强, 不易发生弹性形变; LaB_6 晶体的硬度达到 11.56 GPa, 平均弹性波速达 4.87 km/s。LaB_6 的带隙宽度为 0.20 eV, 呈金属性, 内部电子具有较强的局域性, La 和 B 之间具有较强的共价键成分。

关键词: LaB_6; 弹性性质; 力学性能; 弹性常数

中图分类号: O521.2; TN34 **文献标识码:** A

稀土六硼化物 LaB_6 具有较低的逸出功和低蒸发率等优异的电子发射性能, 同时还具有熔点高、化学稳定性强、硬度高等特点, 因此自 Lafferty 发现 LaB_6 的热发射性能以来一直是电子材料及器件领域的研究热点[1-3]。人们对 LaB_6 晶体材料的制备和表征及其多元硼化物开展了较多的研究工作, 例如: 张宁等[4] 通过悬浮区熔法制备了高质量 LaB_6 单晶体; 包黎红等[5] 制备了 $La_{0.6}Ce_{0.4}B_6$ 材料, 硬度达到 2.31 GPa, 1873 K 下的最高发射电流密度达 40.7 A/cm^2; 刘洪亮等[6] 通过测试发现, LaB_6 晶体材料 (100) 晶面具有最佳的发射性能, 最大发射电流密度在 1773 K 时可达 40.4 A/cm^2。然而, 高致密度的 LaB_6 晶体材料的烧结制备较为困难(致密度较低, 80%～92%), 所得材料的力学性能较差[7]。当前, 关于 LaB_6 晶体材料力学性能的理论研究报道较少, 为此本研究基于密度泛函理论, 结合 Birch-Murnaghan 物态方程, 系统研究 LaB_6 晶体材料的弹性性质及其他力学性能, 以期为 LaB_6 的深入研究和应用提供参考。

1 计算方法与过程

计算中, 将芯电子及核视为原子核, 用 Vanderbilt 超软势近似其对外层电子的作用, 外层电子设为 La($5s^25p^65d^16s^2$)、B($2s^2\,2p^1$), 电子波函数采用平面波基矢组[8]。电子交换关联项采用广义梯度近似法(General Gradient Approximation, GGA)中的 PBE(Perdew Burke Ernzerhof)泛函近似。首先对晶格结构进行充分弛豫, 在此过程中固定晶体的对称性, 允许原子在 3 个方向上弛豫。考虑到 La d 电子的在位库仑相互作用, 计算时将其作用项设置为 2.5 eV。计算弹性常数时, 每个原子的能量收敛精度设置为 2×10^{-6} eV, 最大受力收敛精度设置为 0.06 eV/nm; 应力-应变计算中, 原子最大位移的收敛精度设置为 2×10^{-5} nm; 电子结构计算中, 电子平面波矢组基矢截止能量设为 240 eV, 布里渊区 $\boldsymbol{k}$ 点的自动生成采用 Monkhorst-Pack 法, $\boldsymbol{k}$ 点网格密度为 4×4×4。

* **收稿日期:** 2018-10-19; **修回日期:** 2018-11-14

基金项目: 国家自然科学基金(51572066, 51302129, 51662034); 河南省科技计划项目(132300410071); 河南省自然科学基金(162300410007)

作者简介: 张飞鹏(1980—), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能材料研究. E-mail: zhfp163@163.com

根据胡克定律，固体材料在弹性形变范围内所受的应力与应变之间符合

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{C}\boldsymbol{\varepsilon} \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{S}$ 为应力，$\boldsymbol{C}$ 为弹性常数，$\boldsymbol{\varepsilon}$ 为应变。广义上晶体材料中的应力和应变都是二阶张量，因此弹性常数 $\boldsymbol{c}$ 为六阶张量，其中独立分量数为 36 个，即

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \tag{2}$$

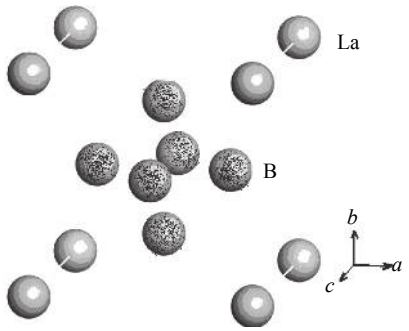


图 1　LaB_6 的立方结构示意图

Fig. 1　Schematic cubic structure of LaB_6

由于晶体具有结构对称性（见图 1），因此弹性常数张量矩阵可化为一个具有 21 个独立分量的矩阵[8]，考虑到 LaB_6 为立方晶系，空间群为 $Pm\bar{3}m$，因此其弹性常数张量矩阵具有 3 个独立分量，即 C_{11}、C_{44}、C_{12}。采用密度泛函理论和 B-M 物态方程研究 LaB_6 的弹性常数，基于 Voigt 方法、Reuss 方法和 Hill 方法[9] 对体弹性模量和剪切弹性模量进行计算分析，采用压缩各向因子衡量弹性的各向异性，采用 Tian 等[10] 的维氏硬度方法分析硬度，并采用泊松比和各向异性因子对其延脆性进行分析[10-11]。

2　结果与讨论

计算分析得到的 LaB_6 晶体材料的晶格参数列于表 1。从表 1 中可以看出，初始结构经过充分弛豫之后，计算得到的晶格参数与实验值之间的相对误差均小于 3%，说明计算分析过程所用参数较为合理。

表 1　LaB_6 晶体材料的晶格参数

Table 1　Structural parameters of LaB_6 crystalline material

Method	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
Experiment	0.415 49	0.415 49	0.415 49	90	90	90
Calculation	0.420 205	0.420 205	0.420 205	90	90	90

通过计算得到 LaB_6 晶体材料的弹性常数参数 C_{11}、C_{12} 和 C_{44} 分别为 436.92、22.37 和 47.64 GPa，C_{11}较大，表明在此主轴应力方向上 LaB_6 晶体具有较大的弹性常数和体弹性模量。根据立方晶体的力学稳定性判定公式[12]，经过计算分析得出 LaB_6 晶体的弹性常数参数满足

$$C_{11}>0,\quad C_{44}>0,\quad C_{11}>|C_{12}|,\quad C_{11}+2C_{12}>0 \tag{3}$$

表明本研究所用晶格结构为力学稳定的晶体结构。

分别采用 Voigt 法、Reuss 法和 Hill 法，根据以下公式，计算 LaB_6 晶体材料的体弹性模量和剪切弹性模量

$$B_{\mathrm{V}}=(C_{11}+2C_{12})/3 \tag{4}$$

$$G_{\mathrm{V}}=(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5 \tag{5}$$

$$B_{\mathrm{R}}=(C_{11}+2C_{12})/3 \tag{6}$$

$$G_{\mathrm{R}}=5(C_{11}-C_{12})C_{44}/[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})] \tag{7}$$

$$B_{\mathrm{H}}=(B_{\mathrm{R}}+B_{\mathrm{V}})/2 \tag{8}$$

$$G_{\mathrm{H}}=(G_{\mathrm{R}}+G_{\mathrm{V}})/2 \tag{9}$$

式中：B 为体弹性模量，G 为剪切弹性模量，下标 V、R、H 分别表示 Voigt 法、Reuss 法和 Hill 法。计算

结果列于表 2, 可见 LaB_6 晶体具有较大的体弹性模量。由于 LaB_6 晶体在 a、b、c 方向上具有各向同性, 因此采用 Voigt 方法和 Reuss 方法计算所得体弹性模量具有相同的数值。

表 2　LaB_6 晶体材料的体弹性模量和剪切弹性模量

Table 2　Bulk modulus and shear modulus of LaB_6 crystalline material

B_V/GPa	B_R/GPa	B_H/GPa	G_V/GPa	G_R/GPa	G_H/GPa
160.55	160.55	160.55	111.49	68.85	90.17

杨氏模量 E 可用于衡量固体材料的刚度, 其值越大, 刚性越强。泊松比γ可用于衡量固体材料抵抗切应变的能力, 数值一般在–1～0.5 之间, 值越大, 延性越好, 一般认为γ<1/3 时材料呈脆性, γ>1/3 时呈韧性。体弹性模量与剪切弹性模量的比值 λ 可用于衡量固体材料的脆性和延展性, 其分界值一般是 1.75, 小于此值时材料明显呈脆性, 大于此值时则呈延性。弹性各向异性因子 A 在 0～1 之间, A=0 表明材料具有各向同性, A=1 表明具有最大的各向异性。根据微观原子结合键强度理论计算出的硬度适合分析含有 d 态电子体系的抗剪性, 且其值越高, 表明抵抗变形的能力越强[11]。

采用以下公式计算 LaB_6 晶体材料的杨氏模量 E、泊松比γ、体剪弹性模量比 λ(λ=B/G)、体弹性模量各向异性因子 A_B、剪切弹性模量各向异性因子 A_G 和硬度 H。

$$E = 9BG/(3B+G) \tag{10}$$

$$\gamma = (3B-2G)/(6B+2G) \tag{11}$$

$$A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R) \tag{12}$$

$$A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \tag{13}$$

$$H = 0.92\lambda^{-1.137}G^{0.708} \tag{14}$$

$$\lambda = B/G \tag{15}$$

表 3 列出了计算分析结果, 可以看出: LaB_6 晶体材料的杨氏模量为 227.85 GPa, 远大于一些金属的杨氏模量, 与钢材的杨氏模量接近, 表明 LaB_6 不易发生弹性形变, 刚性较强; 其泊松比为 0.26, 表明 LaB_6 具有一定的脆性; 体剪弹性模量上限值的比值 λ 为 1.44, 小于 1.75, 与泊松比计算分析结果吻合; 体弹性模量各向异性因子 A_B=0, 剪切弹性模量各向异性因子 A_G=0.24, 表明 LaB_6 的体弹性具有各向同性, 而剪切弹性具有一定的各向异性; 理论硬度 H 达到 11.56 GPa, 表明 LaB_6 抵抗剪切形变的能力较强。

表 3　LaB_6 晶体材料的力学性能参数和弹性波速

Table 3　Mechanical parameters and elastic velocities of LaB_6 crystalline material

E/GPa	γ	λ	A_B	A_G	H/GPa	v_l/(km·s^{-1})	v_t/(km·s^{-1})	v_m/(km·s^{-1})
227.85	0.26	1.44	0	0.24	11.56	7.72	4.38	4.87

采用以下公式[13-14] 计算 LaB_6 晶体材料的纵波弹性波速 v_l、剪切弹性波速 v_t 和平均弹性波速 v_m

$$v_l = \sqrt{\left(B+\frac{4}{3}G\right)\frac{1}{\rho}},\quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}},\quad v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} \tag{16}$$

计算结果如表 3 所示。LaB_6 晶体材料的 3 支弹性波中, 有 1 支纵波和 2 支横波。从表 3 可以看出, LaB_6 晶体的纵波弹性波速(7.72 km/s)较大, 剪切弹性波速(4.38 km/s)相对较小, 平均波速达到 4.87 km/s。在 LaB_6 晶体材料的长波极限, 声学波的纵波支速度较大, 横波支速度相对较小, 表明原子相对运动的振动波速较大。

计算得到的 LaB_6 晶体材料的能带结构和分态密度如图 2 所示。从图 2 中可以看出, LaB_6 具有较窄的带隙, 带隙宽度为 0.20 eV, 费米能级穿过价带, 表明 LaB_6 呈金属性。从分态密度图可以看出, 曲线

具有多个峰值，表明 LaB_6 内部电子具有较强的局域性，这也是稀土 La 化合物特有的性质。结合能带结构和分态密度可以看出，LaB_6 材料价带顶的能带由 *p*、*d* 和 *s* 电子形成，导带底的能带由 *p* 和 *d* 电子形成，其中 *p* 态电子对价带顶和导带底的形成起最重要的作用。计算分析得到的 LaB_6 晶体材料各轨道的电荷转移分布情况如表 4 所示。可见，La 的 *s* 轨道和 *p* 轨道的电子转移至 *d* 轨道和 B 原子上，B 得到 La 的电子，其 *s* 轨道的电子转移至 *p* 轨道，因此 La 呈 2.53 价而 B 呈–0.42 价，表明 La 和 B 之间具有较强的共价键成分。La 和 B 的这种结合也表明 LaB_6 具有较高的体弹性模量、杨氏模量和硬度，同时其离子键成分使其具有一定的脆性。

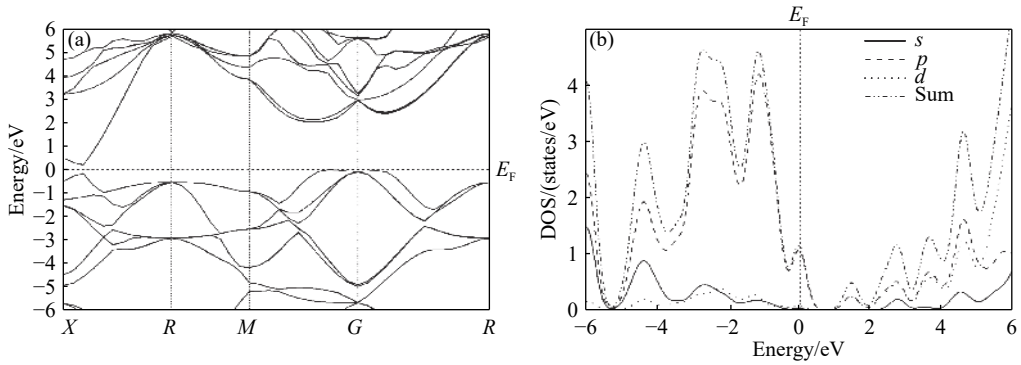


图 2　LaB_6 晶体材料的能带结构和分态密度

Fig. 2　Band structure and partial density of states for the LaB_6 crystalline material

表 4　LaB_6 晶体材料的电荷转移

Table 4　Charge distributions of LaB_6 crystalline material

Atom	Charge distribution/*e*			
	s orbital	*p* orbital	*d* orbital	Total charge
B	0.88	2.54	0.00	–0.42
La	1.50	5.46	1.51	2.53

3　结　论

基于密度泛函理论和 Birch-Murnaghan 物态方程，系统分析了 LaB_6 晶体材料的弹性常数参数、体弹性模量、剪切弹性模量和力学性能。结果表明：LaB_6 晶体材料具有较大的C_{11}，表明在此主轴应力方向上具有较大的弹性常数；LaB_6 晶体具有较大的体弹性模量，并且体弹性模量呈各向同性，而剪切弹性模量呈各向异性；LaB_6 晶体的杨氏模量为 227.85 GPa，泊松比为 0.26，体剪弹性模量比值 λ 达到 1.44，表明其脆性较强，不易发生弹性形变；LaB_6 晶体的硬度达到 11.56 GPa，平均弹性波速达 4.87 km/s；LaB_6 晶体呈金属性，带隙宽度为 0.20 eV，内部电子具有较强的局域性，La 和 B 之间具有较强的共价键成分。

参考文献：

[1] LAFFERTY J M. Boride cathodes [J]. Journal of Applied Physics, 1951, 22(3): 299–309.

[2] HOSSAIN F M, RILEY D P, MURCH G E. *Ab initio* calculations of the electronic structure and bonding characteristics of LaB_6 [J]. Physical Review B, 2005, 72(23): 235101.

[3] CHEN C H, AIZAWA T, IYI N, et al. Structural refinement and thermal expansion of hexaborides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366(1/2): L6–L8.

[4] 张宁, 张玖兴, 包黎红. 悬浮区域熔炼法制备 REB_6(LaB_6、CeB_6) 单晶体及其表征 [J]. 功能材料, 2012, 43(2): 178–180.
ZHANG N, ZHANG J X, BAO L H, et al. Floating zone growth and characterization of single crystal REB_3 (LaB_6, CeB_6) cathode [J]. Chinese Journal of Functional Materials, 2012, 43(2): 178–180.

[5] 包黎红, 那仁格日乐, 特古斯, 等. 放电等离子烧结原位合成 $La_xCe_{1-x}B_6$ 化合物及性能研究 [J]. 物理学报, 2013, 62: 196105.
BAO L H, NARENGERILE, TEGUS O, et al. Synthesis and properties of $La_xCe_{1-x}B_6$ compounds by *in-situ* spark plasma sintering [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62: 196105.
[6] 刘洪亮, 张忻, 王杨, 等. 单晶 LaB_6 阴极材料典型晶面的电子结构和发射性能研究 [J]. 物理学报, 2018, 67: 048101.
LIU H L, ZHANG X, WANG Y, et al. Surface electronic structures and emission property of single crystal LaB_6 typical surfaces [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67: 048101.
[7] 高瑞兰, 于化顺, 于普涟, 等. LaB_6 多晶材料的制备工艺研究 [J]. 山东大学学报(工学版), 2002, 32(6): 593–596.
GAO R L, YU H S, YU P L, et al. Preparation of LaB_6 polycrystalline materials [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2002, 32(6): 593–596.
[8] NYE J F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices [M]. Oxford: Oxford University Press, 1957.
[9] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349.
[10] TIAN Y, XU B, ZHAO Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93–106.
[11] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [M]. Oxford: Clarendon Press, 1968.
[12] HAINES J, LEGER J M, BOCQUILLON G. Synthesis and design of superhard materials [J]. Annual Review of Materials Research, 2001, 31(1): 1–23.
[13] PANDA K B, CHANDRAN K S R. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB_2) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory [J]. Computational Materials Science, 2006, 35(2): 134–150.
[14] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(7): 909–917.

Elastic and Mechanical Properties of Rare Earth Boride LaB_6 Crystalline Material

ZHANG Feipeng[1,2], SHI Jiali[3], ZHANG Jingwen[3], BAO Lihong[4], QIN Guoqiang[2], ZHANG Guanglei[2], YANG Xinyu[3], ZHANG Jiuxing[3]

(1. *Henan Provincial Engineering Laboratory of Building-Photovoltaics*, *Institute of Sciences*, *Henan University of Urban Construction*, *Pingdingshan* 467036, *China*;
2. *School of Materials Sciences and Engineering*, *Shijiazhuang Tiedao University*, *Shijiazhuang* 050043, *China*;
3. *Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices*, *College of Materials Science and Engineering*, *Hefei University of Technology*, *Hefei* 230009, *China*;
4. *College of Physics and Electronic Information*, *Inner Mongolia Normal University*, *Hohhot* 010022, *China*)

Abstract: The elastic constants parameters, bulk modulus, shear modulus and mechanical properties of the LaB_6 crystalline material have been systematically studied with density functional theory and the Birch-Murnaghan formation. The results show that the LaB_6 has larger C_{11}, indicating its larger elastic constant along this direction. The LaB_6 also has large bulk modulus, and the bulk modulus is isotropic, whereas the shear modulus is moderately anisotropic. The LaB_6 crystalline material has large Young's modulus of 227.85 GPa, so it is hard for elastic deformation. The Poisson's ratio is 0.26 and the B/G value is 1.44, these values indicate the moderate brittleness of this material. The hardness of LaB_6 is 11.56 GPa and the mean elastic velocity is 4.87 km/s. The LaB_6 has narrow band gap of 0.20 eV, showing that it is metallic type material. The electrons of LaB_6 have strong localization interaction, and there is covalent bond between La and B.

Keywords: LaB_6; elastic properties; mechanical properties; elastic constant

DOI: 10.11858/gywlxb.20180647

高压下 ReN_2 的弹性性质

雷慧茹，张立宏

（山西工程技术学院基础部，山西 阳泉 045000）

摘要：超硬材料在工业上具有广泛的应用前景，如切割器具、研磨材料及耐磨涂层等。作为 5*d* 过渡金属双氮化合物之一的 ReN_2 由共价键、离子键及金属键混合而成，因而具有诸多如高硬度、高熔点、耐腐蚀等优异的物理性质，进而具有潜在的研究价值。采用密度泛函理论中的平面波赝势法计算了零温零压下 *C*2/*m*-ReN_2 的结构性质，并首次研究了高压下 *C*2/*m*-ReN_2 的力学结构稳定性及弹性性质。研究得出了 *C*2/*m*-ReN_2 的弹性常数、弹性模量、德拜温度、声速随压强的变化关系，除个别弹性常数，这些物理量皆随压强的增加而增加。还预测了 *C*2/*m*-ReN_2 的韧脆性，并估算了 *C*2/*m*-ReN_2 的维氏硬度。

关键词：ReN_2；力学结构；弹性性质；硬度

中图分类号：O521.21 **文献标识码：**A

过渡金属双氮化合物具有诸多优异的物理性质，如较高的热力学及化学稳定性、超高硬度及高电热导率等[1−3]，因此激发了众多学者的研究兴趣。5*d* 过渡金属（尤其是 Re、Os、Ir 等）具有相当大的体模量[4]，但其中的金属键又使其剪切模量很低[5]。实验上，利用高压技术将 N 原子嵌入过渡金属中可以形成局域而定向的共价键，进而极大地增加了材料的硬度。近年来，实验上 PtN_2、OsN_2、IrN_2 等[6−8]过渡金属双氮化合物相继被合成，但到目前为止，关于 ReN_2 的实验报道还很少。为了给 ReN_2 的实验合成提供技术支持，很多学者进行了相关理论研究。

2008 年，Zhao 等[9] 基于 ReN_2 相关化合物的研究成果，在密度泛函理论的基础上，采用第一性原理计算方法中的超软赝势平面波法计算了 ReN_2 的 *Fm*-3*m*、*Pa*-3、$P4_2/mnm$、*Pmmn* 4 种晶体结构在零温零压下的平衡结构参数，并通过能量-体积曲线得出：$P4_2/mnm$-ReN_2 结构在零温零压下最稳定；2009 年，Li 等[10] 提出 ReN_2 可能存在一种新的正交晶系结构 *Pbcn*-ReN_2，并由焓差-压强图得出 *Pbcn*-ReN_2 结构在常温常压下最稳定；2010 年，Du 等[11] 调研发现 *P*4/*mmm*-ReB_2 结构具有非常大的体模量与剪切模量，因此通过维也纳从头算模拟程序包 VASP 的全电子投影缀加平面波（PAW）方法对 ReN_2 的类 ReB_2 晶体结构 *P*4/*mmm* 进行了计算；2012 年，Kawamura 等[12] 通过 $ReCl_5$、Li_3N、NaCl 在高压下的复分解反应，实验上得到了 ReN_2 的 MoS_2 结构；2013 年，Wang 等[13] 从弹性、热力学、X 射线衍射（XRD）谱及化学键等方面研究得出：MoS_2-ReN_2 结构并不稳定，并利用 CALYPSO（Crystal Structure Analysis by PSO Code）[14] 程序对 ReN_2 的最稳定结构进行了预测，结果发现 ReN_2 的最稳定结构为 *C*2/*m* 结构，并预估当压强高于 130 GPa 时，*C*2/*m* 结构可能会相变为 *P*4/*mbm* 结构。

另外，弹性常数是晶体非常重要的一个物理量。通过弹性常数可以得知晶体材料的诸多热力学参数，如热膨胀系数、比热容、德拜温度、热-弹性应力、声速及断裂韧性等，弹性常数还能够解释原子间成键、晶体声子谱等固态现象[15−16]。然而，关于 ReN_2 在高压下的弹性常数至今还没有人研究。因此，本工作将着重研究 *C*2/*m*-ReN_2 在高压下的弹性性质。

* **收稿日期：**2018-10-08；**修回日期：**2018-11-16

基金项目：山西工程技术学院科研启动项目（201706002）

作者简介：雷慧茹（1988—），女，硕士，讲师，主要从事高硬度材料及半导体器件材料研究.
E-mail: 207274060@163.com

1　理论方法

1.1　电子结构总能计算

采用基于密度泛函理论的 Materials Studio 软件包中的 CASTEP 模块[17] 计算电子结构的总能量。其中计算方法为 Vanderbilt 超软赝势平面波法[18], 交换相关势为 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)形式的广义梯度近似(General Gradient Approximate, GGA)[19–20]。原子赝势的电子组态为: Re $5d^5 6s^2$, N $2s^2 2p^3$, 几何优化为 Brodyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)算法[21]。为增加计算精确度, 平面波基函数的截断能设置为 500 eV, 根据 Monkhorst-Pack 方法[22] 测试得出的布里渊空间的 k 点取样值设置为 11×11×9, 总能自洽收敛精度设置为 1 μeV/cell, 应变前后的总能差值设置为小于 10 μeV, 离子最大 Hellmanne-Feynman 力设置为小于 0.3 eV/nm, 离子位移最大值设置为小于 0.1 pm, 应力最大值设置为小于 50 MPa。以上参数相对不同体积都能得到完全自洽的总能, 并经过测试后给出了相对精确的结果。

1.2　弹性常数

弹性常数的计算采用了同时适用于声速计算的非体积守恒张力法。有限张力变量 C_{ijkl}, 即弹性常数, 定义为[23–24]

$$C_{ij}=\left(\frac{\partial\sigma_{ij}(X)}{\partial e_{kl}}\right)_x \tag{1}$$

式中: σ_{ij}、e_{kl} 分别指施加的压力张量、欧拉应变张量。X、x 则代表发生应变前后的坐标。各向同性压力相关公式为[24–25]

$$C_{ijkl}=c_{ijkl}+\frac{p}{2}(2\delta_{ij}\delta_{kl}-\delta_{il}\delta_{jk}-\delta_{ik}\delta_{jl}) \tag{2}$$

$$c_{ijkl}=\left(\frac{1}{V(x)}\frac{\partial^2 E(x)}{\partial e_{ij}\partial e_{kl}}\right)_x \tag{3}$$

式中: c_{ijkl} 表示对无穷小欧拉应变张力的二阶导数。21 个独立组元才能构成四阶张量, 但由于晶体具有对称性, 因此一般晶体的独立组元(即弹性常数的个数)常小于 21 个。单斜晶系有 13 个独立组元, 分别为 C_{11}、C_{22}、C_{33}、C_{44}、C_{55}、C_{66}、C_{12}、C_{13}、C_{15}、C_{23}、C_{25}、C_{35} 和 C_{46}。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构参数

寻找零温零压下晶体的平衡结构并了解其结构参数对于探索晶体原子间的相互作用具有重要意义。本研究先对 ReN_2 的单斜晶系结构 $C2/m$ 进行加压几何优化, 从 0～80 GPa 每间隔 5 GPa 优化一次, 优化过程中晶体结构的原子坐标、键长、键角等结构参数会发生弛豫, 由此得到不同原胞体积下的总能量。然后将优化得到的各 E-V 数据输入 Birch-Murnaghan 状态方程[26], 进而拟合得到 $C2/m$-ReN_2 在平衡状态下的各个晶格参数(a、b、c 及 β)、平衡体积 V_0、体模量 B_0 以及体模量对压强的一阶导数 B_0'。表 1 列出了计算得到的结果及其他理论计算值[13, 27]。对比发现, 计算结果与其他理论参考值符合得很好。

表 1　在 p=0 GPa 和 T=0 K 下的平衡晶格参数 a、b、c 及 β, 平衡体积 V_0, 体模量 B_0, 体模量对压强的一阶导数 B_0'及其他理论值[13, 27]

Table 1　Equilibrium lattice parameters a, b, c and β, equilibrium volume V_0, bulk modulus B_0, and its pressure derivation B_0' at p=0 GPa and T=0 K, together with other theoretical results[13, 27]

Method	a/nm	b/nm	c/nm	β/(°)	V_0/nm^3	B_0/GPa	B_0'/GPa
This work	0.682	0.282	0.939	142.38	0.027 59	361	4.78
Ref. [13]	0.682	0.284	0.936	142.30	0.027 60		
Ref. [27]	0.683	0.284	0.939		0.027 77		

2.2　高压弹性

晶体结构的弹性性质与晶体的力学、动力学性质及热力学性质等息息相关, 了解高压下晶体的弹性性质对于晶体基础性质的研究及探索其工业应用具有重要价值。将零温零压下计算得到的弹性常数代入单斜晶系结构的力学稳定性判定条件

$$\begin{cases} C_{11}>0,\quad C_{22}>0,\quad C_{33}>0,\quad C_{44}>0,\quad C_{55}>0,\quad C_{66}>0 \\ C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})>0 \\ \left(C_{33}C_{55}-C_{35}^2\right)>0,\quad \left(C_{44}C_{66}-C_{46}^2\right)>0,\quad (C_{22}+C_{33}-2C_{23})>0 \\ C_{22}\left(C_{33}C_{55}-C_{35}^2\right)+2C_{23}C_{25}C_{35}-C_{23}^2C_{55}-C_{25}^2C_{33}>0 \\ \{2\left[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})+C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})\right. \\ \quad \left.+C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})\right]-\left[C_{15}^2\left(C_{22}C_{33}-C_{23}^2\right)\right. \\ \quad \left.+C_{25}^2\left(C_{11}C_{33}-C_{13}^2\right)+C_{35}^2\left(C_{11}C_{22}-C_{12}^2\right)\right]+C_{55}g\}>0 \end{cases} \tag{4}$$

通过验证发现 $C2/m$-ReN_2 满足力学稳定性条件。另外, 高压下的理论值 C_{ij} 也符合上面所有条件, 进而也保证了 $C2/m$-ReN_2 的高压力学稳定性。图 1 为 $C2/m$-ReN_2 的各个弹性常数随压强 p 的变化关系。由图可知: 随着压强的增大, C_{11}、C_{22}、C_{33}、C_{44}、C_{55}、C_{66}、C_{12}、C_{13}、C_{23} 和 C_{46} 单调递增, 其中 C_{11}、C_{22} 和 C_{33} 的增长最显著, C_{12}、C_{13} 和 C_{23} 增长相对缓慢, C_{44}、C_{55}、C_{66} 和 C_{46} 增长不太明显, C_{15}、C_{25} 和 C_{35} 则随压强的增加而缓慢单调递减。

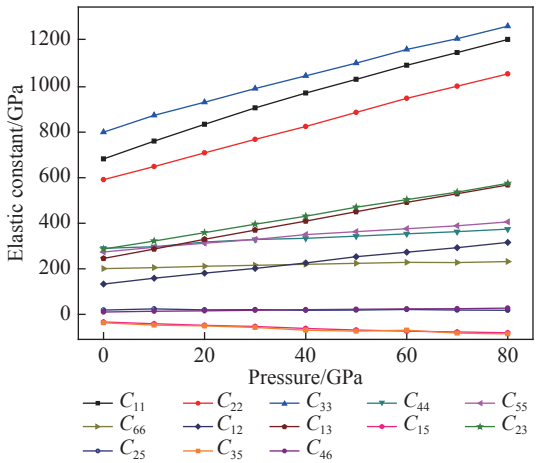


图 1　0 K 条件下 $C2/m$-ReN_2 的弹性常数与压强 p 的变化关系

Fig. 1　Relationship between the elastic constants and the pressure p at 0 K

将各个 C_{ij} 代入 Watt[28] 给出的计算 B_V、B_R 以及 G_V、G_R 的方程, 再结合 Voigt-Reuss-Hill 均值方法[29], 便可计算得到 $C2/m$-ReN_2 的体模量 B 和剪切模量 G, 相关公式为

$$\begin{cases} B_V=(1/9)[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \\ G_V=(1/15)[C_{11}+C_{22}+C_{33}+3(C_{44}+C_{55}+C_{66})-(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \\ B_R=\Omega[a(C_{11}+C_{22}-2C_{12})+b(2C_{12}-2C_{11}-C_{23})+c(C_{15}-2C_{25})+ \\ \quad d(2C_{12}+2C_{23}-C_{13}-2C_{22})+2e(C_{25}-C_{15})+f]^{-1} \\ G_R=15\{4[a(C_{11}+C_{22}+C_{12})+b(C_{11}-C_{12}-C_{23})+c(C_{15}+C_{25})+d(C_{22}-C_{12}-C_{23}-C_{13})+ \\ \quad e(C_{15}-C_{25})+f]/\Omega+3[g/\Omega+(C_{44}+C_{66})/\left(C_{44}C_{66}-C_{46}^2\right)]\}^{-1} \end{cases} \tag{5}$$

式中: $a=C_{33}C_{55}-C_{35}^2$, $b=C_{23}C_{55}-C_{25}C_{35}$, $c=C_{13}C_{35}-C_{15}C_{33}$, $d=C_{13}C_{55}-C_{15}C_{35}$, $e=C_{13}C_{25}-C_{15}C_{23}$, $f=C_{11}(C_{22}C_{55}-C_{25}^2)-C_{12}(C_{12}C_{55}-C_{15}C_{25})+C_{15}(C_{12}C_{25}-C_{15}C_{22})+C_{25}(C_{23}C_{35}-C_{25}C_{33})$, $g=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+2C_{12}C_{13}C_{23}$, $\Omega=2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})+C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})+C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})]-[C_{15}^2(C_{22}C_{33}-C_{23}^2)+C_{25}^2(C_{11}C_{33}-C_{13}^2)+C_{35}^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)]+gC_{55}$。

$$G=\frac{1}{2}(G_R+G_V) \tag{6}$$

$$B=\frac{1}{2}(B_R+B_V) \tag{7}$$

将计算得到的体模量 B 和剪切模量 G 代入杨氏模量 E 及泊松比σ的定义式

$$E=\frac{9BG}{3B+G} \tag{8}$$

$$\sigma=\frac{3B-2G}{6B+2G} \tag{9}$$

计算得到零温零压下 $C2/m$-ReN_2 结构的体模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E 及泊松比σ, 见表 2, 对比发现, 与其他理论值[13, 27] 相吻合。

表 2　在 p=0 GPa 和 T=0 K 下的体模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、泊松比σ、维氏硬度 H_V 及其他理论值[13, 27]

Table 2　Bulk modulus B, shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio σ and Vickers hardness H_V at p=0 GPa and T=0 K, together with other theoretical results[13, 27]

Method	B/GPa	G/GPa	E/GPa	σ	H_V/GPa
This work	370	242	596	0.23	27.66
Ref. [13]	369	217			
Ref. [27]	376	210	531	0.26	

图 2 给出了高压下 $C2/m$-ReN_2 的体模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E 随压强 p 的变化关系。由图 2 可知, 这 3 个物理量在高压 0～80 GPa 范围内均呈线性增长趋势。

据 Pugh[30] 的理论研究, B/G 可作为鉴别晶体韧脆性的标准: 当 B/G 小于 1.75时, 晶体材料表现为脆性; 当 B/G 超过 1.75 时, 晶体材料表现为韧性。零温零压下计算得到 $C2/m$-ReN_2 的 B/G 约为 1.53, 因此零温零压下 $C2/m$-ReN_2 表现为脆性。另外, Frantsevich 等[31]提出利用泊松比σ亦可辨别材料的韧脆性: 当σ<1/3 时, 材料为脆性; 当σ>1/3 时为韧性。由计算得到的泊松比为 0.23 可知, 这两种方法对 $C2/m$-ReN_2 在零温零压下的韧脆性预测一致, 并且 $C2/m$-ReN_2 在 0～80 GPa 范围内仍表现为脆性(见图 3)。

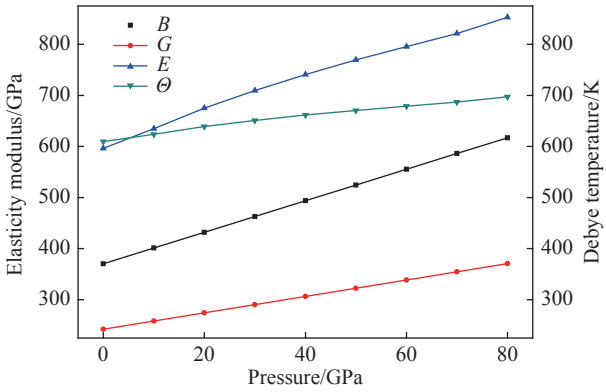
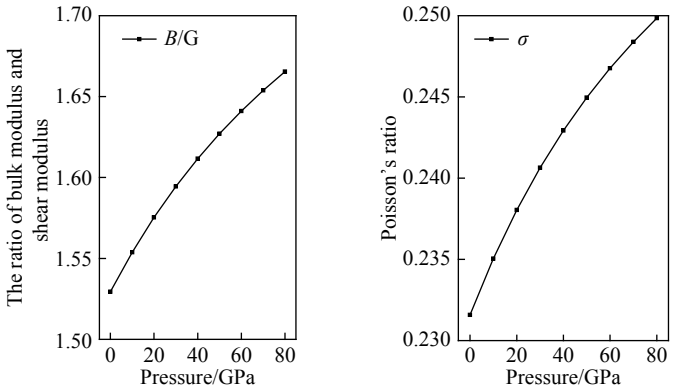


图 2　0 K 条件下 $C2/m$-ReN_2 的弹性模量(B、E、G)及德拜温度Θ与压强 p 的变化关系

Fig. 2　Pressure dependence of the bulk modulus B, Young's modulus E, shear modulus G and Debye temperature Θ for $C2/m$-ReN_2 at 0 K



(a) Pressure dependence of the ratio of bulk modulus and shear modulus

(b) Pressure dependence of the Poisson's ratio

图 3　0 K 条件下 $C2/m$-ReN_2 的韧脆性与压强 p 的变化关系

Fig. 3　Pressure dependence of the toughness and brittleness for $C2/m$-ReN_2 at 0 K

另外, 还可以得到 $C2/m$-ReN_2 的压缩波声速 v_p、剪切波声速 v_s 及平均声速 v_m, 所用公式为

$$v_p = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \tag{10}$$

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{11}$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_s^3}+\frac{1}{v_p^3}\right)\right]^{-1/3} \tag{12}$$

图 4 为 0 K 条件下 $C2/m$-ReN_2 的各个声速(v_p、v_s、v_m)与压强 p 的变化关系。由图 4 可知, v_p、v_s 和 v_m 都随压强的增加单调递增。

根据德拜温度Θ可以得知固体的比热容、热膨胀系数、电导率、热导率等诸多物理性质。将计算得到的平均声速 v_m 代入

$$\Theta = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{1/3} v_m \tag{13}$$

式中: h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, n 为原子数, N_A 为阿伏加德罗常数, ρ为密度, M 为相对分子质量。由图 2 可知, 德拜温度Θ随压强的增长缓慢递增。

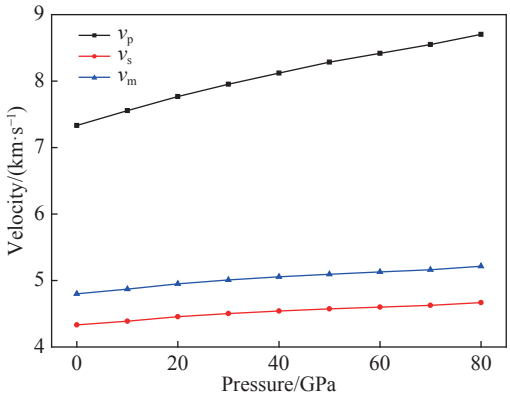


图 4　0 K 条件下 $C2/m$-ReN_2 的各个声速(v_p、v_s、v_m)与压强 p 的变化关系

Fig. 4　The compressional wave velocity, shear wave velocity and averaged wave velocity for $C2/m$-ReN_2 as a function of pressure at 0 K

2.3　硬　度

硬度是判断晶体材料抵抗渗透、磨损、变形程度的物理量, 与晶体的弹性模量密切相关[32]。由零温零压下 $C2/m$-ReN_2 的剪切模量(242 GPa)可估测其具有较大的硬度值。2012 年, Tian 等[33] 得到了修正后的维氏硬度公式

$$H_V = 0.92k^{1.137}G^{0.708} \tag{14}$$

式中: k=G/B。根据 (14) 式, 计算得到 $C2/m$-ReN_2 的硬度值为 27.66 GPa(见表 2), 由此可预见 $C2/m$-ReN_2 的超硬不可压缩性。

3　结　论

应用第一性原理计算方法, 理论上计算并分析了零温零压下晶体 $C2/m$-ReN_2 的结构性质, 并首次研究了高压下 $C2/m$-ReN_2 的力学稳定性及弹性性质。其中, 具体分析了 $C2/m$-ReN_2 的弹性常数 C_{ij}、弹性模量(B、G、E)、德拜温度Θ、声速(v_p、v_s、v_m)随压强的变化关系。研究发现, 除个别弹性常数外, 这些物理量都随压强的增加而增加。此外, 还根据比值 B/G 及泊松比σ估测了 $C2/m$-ReN_2 的韧脆性, 并理论计算了 $C2/m$-ReN_2 的维氏硬度。

参考文献:

[1] OYAMA S T. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1992, 96(2): 442–445.

[2] LÉVY F, HONES P, SCHMID P E, et al. Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120/121: 284–290.

[3] IVANOVSKII A L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation [J]. Russian Chemical

Reviews, 2009, 78(4): 303–318.
[4] GILMAN J J, CUMBERLAND R W, KANER R B. Design of hard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(1/2): 1–5.
[5] HAINES J, LEGER J M, BOCQUILLON G. Synthesis and design of superhard materials [J]. Annual Review of Materials Research, 2001, 31(1): 1–23.
[6] CROWHURST J C, GONCHAROV A F, SADIGH B, et al. Synthesis and characterization of the nitrides of platinum and iridium [J]. Science, 2006, 311(5765): 1275–1278.
[7] GREGORYANZ E, SANLOUP C, SOMAYAZULU M, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride [J]. Nature Materials, 2004, 3(5): 294–297.
[8] YOUNG A F, SANLOUP C, GREGORYANZ E, et al. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN_2 and OsN_2 [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(15): 155501.
[9] ZHAO E, WU Z. Structural, electronic and mechanical properties of ReN_2 from first principles [J]. Computational Materials Science, 2008, 44(2): 531–535.
[10] LI Y, ZENG Z. New potential super-incompressible phase of ReN_2 [J]. Chemical Physics Letters, 2009, 474(1/2/3): 93–96.
[11] DU X P, WANG Y X, LO V C. Investigation of tetragonal ReN_2 and WN_2 with high shear moduli from first-principles calculations [J]. Physics Letters A, 2010, 374(25): 2569–2574.
[12] KAWAMURA F, YUSA H, TANIGUCHI T. Synthesis of rhenium nitride crystals with MoS_2 structure [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(25): 251910.
[13] WANG Y, YAO T, YAO J L, et al. Does the real ReN_2 have the MoS_2 structure? [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(1): 183–187.
[14] WANG Y, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116.
[15] BOUHEMADOU A, KHENATA R. Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 (X= Al, Ga, In) under pressure effect [J]. Physics Letters A, 2006, 360(2): 339–343.
[16] LOUAIL L, MAOUCHE D, ROUMILI A, et al. Calculation of elastic constants of 4*d* transition metals [J]. Materials Letters, 2004, 58(24): 2975–2978.
[17] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation:ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
[18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.
[19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
[20] 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]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671–6687.
[21] PFROMMER B G, COTE M, LOUIE S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. Journal of Computational Physics, 1997, 131(1): 233–240.
[22] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.
[23] WALLACE D C. Thermodynamics of crystals [M]. New York: Wiley, 1972: 582.
[24] WANG J, LI J, YIP S, et al. Mechanical instabilities of homogeneous crystals [J]. Physical Review B, 1995, 52(17): 12627–12635.
[25] BARRON T H K, KLEIN M L. Second-order elastic constants of a solid under stress [J]. Proceedings of the Physical Society, 1965, 85(3): 523–532.
[26] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809–824.
[27] ZHAO Z L, BAO K, LI D, et al. Nitrogen concentration driving the hardness of rhenium nitrides [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 4797.
[28] WATT J P. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry [J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(10): 6290–6295.

[29] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society, Section A, 1952, 65(5): 349.
[30] PUGH S F.XCII Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367): 823–843.
[31] FRANTSEVICH I N, VORONOV F F, BOKUTA S A. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators [M]. Kiev: Naukova Dumka, 1983: 60–180.
[32] IVANOVSKII A L. Microhardness of compounds of rhenium with boron, carbon, and nitrogen [J]. Journal of Superhard Materials, 2012, 34(2): 75–80.
[33] TIAN Y J, XU B, ZHAO Z S. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93–106.

Elastic Properties of ReN_2 under High Pressure

LEI Huiru, ZHANG Lihong

(*Department of Basic*, *Shanxi Institute of Technology*, *Yangquan* 045000, *China*)

Abstract: Super hard materials have wide applications in industry, such as cutting tools, abrasive materials, wear resistant coatings. As one of the 5*d* transition metals double nitrogen compound, ReN_2 contains both covalent bond, ionic bond and metallic bonding. In view of its many excellent physical properties, such as high hardness, high melting point and corrosion resistance, ReN_2 earns much research interests. This article has calculated the structural properties of *C*2/*m*-ReN_2 under zero temperature and zero pressure using the plane wave pseudo-potential method of density functional theory, and has studied the mechanical structure stability and elastic properties of *C*2/*m*-ReN_2 under high pressure for the first time. The relations of the elastic constants, various modulus of elasticity, Debye temperature and the sound speed of *C*2/*m*-ReN_2 with the pressure have obtained. In addition to the individual elastic constants, these quantities increase with the increase in pressure. In addition, we have also predicted the toughness and brittleness of *C*2/*m*-ReN_2, and have estimated the Vickers hardness of *C*2/*m*-ReN_2.

Keywords: ReN_2; mechanical structure; elastic property; hardness