

Al₂Cu 结合能和晶格常数的第一性原理计算研究

聂赛男, 李润霞, 王冰, 姜锡博, 李荣德

(沈阳工业大学材料学院, 辽宁沈阳 110870)

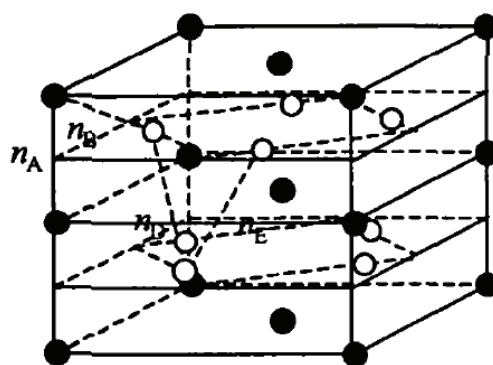
摘要:基于电荷密度泛函理论在局域电荷密度近似或广义梯度近似的 CASTEP 软件包, 可以根据给定晶胞棱边长度的一个原胞求解 Kohn-Sham 方程, 并算出相应的结合能, 当结合能为最小值时, 整个原胞的结构最为稳定, 此时原胞的长度即为晶格常数。采用此方法计算了时效析出相 Al₂Cu 的结合能和晶格常数, 计算的结果与实验吻合度高。

关键词: 时效析出相 Al₂Cu; 结合能; 晶格常数; 第一性原理计算

第一性原理计算, 指基于量子力学理论而发展起来的从电子运动的角度研究物质结构的一种计算理论^[1], 完全由理论推导得出, 不使用基本物理常数和原子量以外的实验数据以及经验、半经验参数。密度泛函理论使用电子密度来表述体系能量, 已经成功地应用于预测金属的电子特性和结构特点, 本文采用基于密度泛函理论框架下平面波赝势法的 CASTEP 程序软件包, 对 Al₂Cu 单晶的晶格结构、结合能和晶格常数进行了计算机模拟计算并展开讨论, 以期对 Al₂Cu 的原子结构和相关的物理性质的深入了解能够有所帮助, 能为铝合金时效强化的应用提供理论依据。

1 理论与计算方法

密度泛函理论最普遍的应用是通过 Kohn-Sham 方法来实现。在实际求解 Kohn-Sham 方程时, 最难处理的是多体问题被简化成一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。CASTEP 程序包的理论基础是电荷密度泛函理论在 LDA 或是 GGA 下的版本, 通过自洽迭代方式来求解 Kohn-Sham 方程^[2]。CASTEP 能够准确计算不同相的总能量。Al₂Cu 合金基体的晶胞为面心立方结构, 晶格常数近似为铝的晶格常数^[3], 为 $a=0.40496\text{nm}$, 结构如图 1 所示^[4]。 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的晶体结构, 属 C16 四方结构, 晶胞具有 12 原子。其中有 8 个 Al 原子, 4 个 Cu 原子, 晶格常数为 $a=0.6067\text{nm}$, $b=0.4877\text{nm}$ 。晶体结构如图 1 所示, 图中标出了晶胞中各键的位置。



● Al 原子 ○ Cu 原子

图 1 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的晶胞结构图

基于密度泛函理论框架下平面波赝势法的 CASTEP 程序可以根据任意给定的一个晶胞棱边长度在原胞内求解 Kohn-Sham 方程, 并算出相应的结合能, 当结合能为最小值的时候整个原胞的结构最为稳

定, 相应的长度即为晶格常数。通过预先设定多个不同长度, 便可以得到相应的多个大小不等的结合能值, 据此作出一条拟合曲线, 便可以很方便地得到晶格常数, 以下计算便是根据这个原理进行的。

结合能 E 被定义为将晶体分解为单一自由原子所需要的能量, 并可用以下公式进行求解计算:

$$E_{\text{coh}}^{\text{ABC}} = (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{atom}}^A - N_B E_{\text{atom}}^B - N_C E_{\text{atom}}^C) / (N_A + N_B + N_C) \quad (1)$$

其中, E_{atom} 是某种元素的一个原子在自由状态下的能量, N 是相中某元素的原子个数。

2 计算结果与分析

已知 θ 相的晶体结构属 C16 四方结构, 晶格常数为 $a=0.6067\text{nm}$, $c=0.4877\text{nm}$ 。本文采取两组数据进行讨论。

(1) 取 c 值为 $4.7\text{\AA}$, 在 $a=6.04\text{\AA}$ 至 $a=6.10\text{\AA}$ 之间平均选取了 8 个点, 得到了 8 个结合能值, 如表 1 所示。

表 1 $c=4.7\text{\AA}$ 时不同 a 值下 Al_2Cu 相的结合能

$a(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$	$a(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$
6.04	-0.16987	6.07	-0.17665
6.05	-0.16614	6.08	-0.16890
6.06	-0.17647	6.09	-0.16317
6.063	-0.17665	6.10	-0.16063

通过在不同 a 值下得到相应的多个不等的结合能值, 把散点图作二次曲线拟合, 得出一条拟合曲线, 如图 2 所示, 由此便可以得到晶格常数。

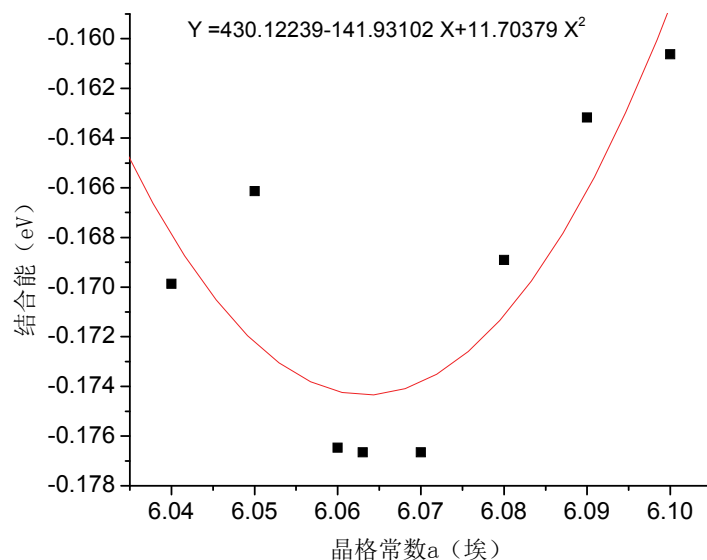


图 2 $c=4.7\text{\AA}$ 时不同 a 值下 Al_2Cu 相的结合能的二次曲线拟合

由图 2 可知, $Y=-430.12239-141.93102X+11.70379X^2$, 通过数学求导可以得出当 $a\approx 6.06346\text{\AA}$ 时结合能 E 最小, 即得出 Al_2Cu 相的晶格常数 $a\approx 6.06346\text{\AA}$, 同实验得到的晶格常数 $6.067\text{\AA}$ 相比, 只有 0.058%

的相对误差，吻合得非常好。

(2) 取 c 值为 $4.9\text{\AA}$ ，在 $a=6.04\text{\AA}$ 至 $a=6.10\text{\AA}$ 之间平均选取了 8 个点，得到了 8 个结合能值，如表 2 所示。

表 2 $c=4.9\text{\AA}$ 时不同 a 值下 Al_2Cu 相的结合能

$a(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$	$a(\text{\AA})$	$E(\text{eV})$
6.04	-0.17533	6.07	-0.17898
6.05	-0.17658	6.08	-0.17877
6.06	-0.17991	6.09	-0.17056
6.063	-0.18075	6.10	-0.16966

通过在不同 a 值下得到相应的多个不等的结合能值，把散点图作二次曲线拟合，得出一条拟合曲线，如图 3 所示，由此便可以得到晶格常数。

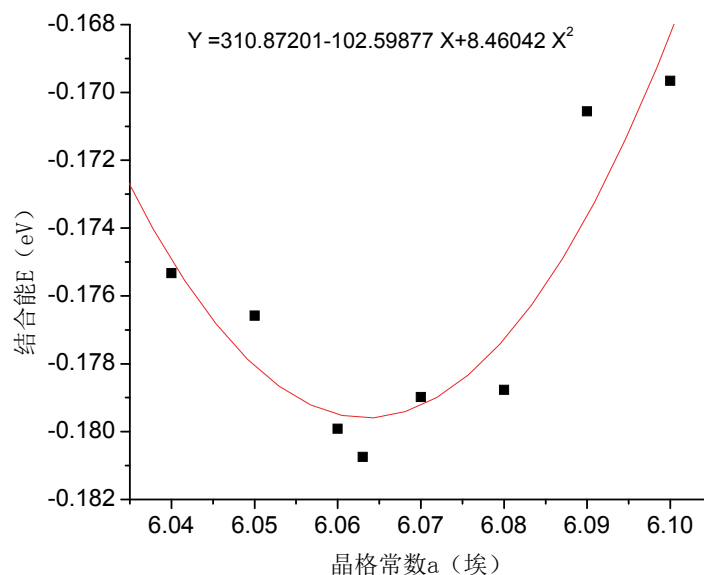


图 3 $c=4.9\text{\AA}$ 时不同 a 值下 Al_2Cu 相的结合能的二次曲线拟合

由图 3 可知， $Y = -310.87201 - 102.59877X + 8.46042X^2$ ，通过数学求导可以得出，当 $a \approx 6.06345\text{\AA}$ 时结合能 E 最小，即得出 Al_2Cu 相的晶格常数 $a \approx 6.06345\text{\AA}$ ，同实验得到的晶格常数 $6.067\text{\AA}$ 相比，只有 0.059% 的相对误差，数据吻合得非常好。

如果一个相的结合能越低，表明该晶体结构越稳定，此时原胞的长度便是晶格常数。作者采用这个方法计算了时效析出相 Al_2Cu 相的结合能和晶格常数，计算的结果与实验的结果吻合得很好。因此，应用第一性计算原理可以比较准确地计算出时效过程中析出相的结合能及相的稳定性。

3 结论

(1) 当 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相晶格常数 $C=4.7\text{\AA}$ 时，在 $a=6.04\text{\AA}$ 至 $a=6.10\text{\AA}$ 之间平均选取了 8 个点，应用第一性计算原理计算出相应的结合能值。得出 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的晶格常数 $a \approx 6.06346\text{\AA}$ ，同实验得到的晶格常数 $6.067\text{\AA}$ 相比，只有 0.058% 的相对误差，吻合得非常好。

(2) 当 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相晶格常数 $C=4.9\text{\AA}$ 时, 在 $a=6.04\text{\AA}$ 至 $a=6.10\text{\AA}$ 之间平均选取了 8 个点, 应用第一性计算原理计算出相应的结合能值。得出 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的晶格常数 $a\approx 6.06345\text{\AA}$, 同实验得到的晶格常数 $0.059\text{\AA}$ 相比, 只有 0.13% 的相对误差, 吻合得非常好。

参考文献:

- [1] 林立. 几种镁合金相结构的稳定性分析及其微观组织研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学博士学位论文, 2011.
- [2] Kohn W and Sham L [J]. 1965 Phys. Rev., 140: A1133- A1138.
- [3] Mondolfo L F. Structure and Property of Aluminum Alloys[M]. London: Butterworths Press, 1976, 200-400.
- [4] 高英俊 等, Al-Cu 合金中 θ 相的价电子结构分析[J]. 功能材料, 2004(35): 1103-1105.
- [5] Zubov V I, Tretiakov N P, et al. Isotherms, thermodynamic properties and stability of the FCC phase of the C60 fullerite: A theoretical study, Carbon, 1997, 35(6): 729-734.