

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0036- 05

# fcc 过渡族金属晶格动力学的改进分析型 EAM 模型计算<sup>①</sup>

黄杨程, 舒小林, 孔毅, 王玲玲, 胡望宇

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

[摘要] 应用本研究组发展的改进分析型 EAM 多体势, 由准谐和近似计算方法具体计算了 8 种 fcc 过渡族金属(Ag, Au, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh)和 Al 的[100], [110]和[111]3 个方向的声子谱和晶格摩尔热容, 并将计算结果与实验结果进行了比较。结果表明: 声子谱在低频率处与实验结果符合得很好, 在高频率处有偏差; 计算的晶格摩尔热容与实验结果符合良好。所采用的 EAM 多体势能较好的反映 fcc 金属原子间的相互作用。

[关键词] 分析型 EAM 模型; fcc 过渡金属; 声子谱; 晶格摩尔热容

[中图分类号] TG 113. 22

[文献标识码] A

由于原子间存在着相互作用, 这使得晶体中原子的振动不能孤立存在, 其运动状态会以“格波”的形式在晶格中传播。波矢( $q$ )与格波频率( $\omega$ )间的函数关系称为色散关系, 即声子谱。声子谱能直接地反映原子间相互作用, 是晶格动力学的基础, 以其为起点可进一步求得声子态密度、晶格摩尔热容、德拜温度、热膨胀系数等一系列晶体热力学性质; 而且声子谱的实验数据比较丰富, 可方便地把计算结果与实验结果进行比较, 是检验各种唯象模型的有效工具之一, 所以声子谱的研究有着重要的意义<sup>[1~3]</sup>。早期人们运用两体势研究了部分金属的声子谱<sup>[4]</sup>, 而随着对原子间相互作用的深入了解, 多体势已逐渐地取代了两体势。其中 EAM<sup>[5]</sup>是最为成功的理论之一, 已广泛的应用于研究元素和合金的各种性质。20 世纪 80 年代末, Johnson<sup>[6]</sup>发展了分析型 EAM 模型, 建立起模型参数与物理参数对应关系的解析表达式, 通过拟合元素的物理性质来确定模型参数, 解决了过去模型参数只能通过数值拟合来确定的问题, 极大的促进了 EAM 模型的发展和应用。近年来不断有人提出不同的原子间相互作用势, 并应用晶格动力学的方法研究其合理性和有效性<sup>[7, 8]</sup>。作者应用我们自己提出的 fcc 过渡金属的改进分析型 EAM 模型计算了多个元素的声子谱和晶格摩尔热容, 并将计算结果与实验结果进行比较, 从而在一定程度上验证了模型的可靠性, 并为进一步研究晶体的其它性质打下基础。

## 1 理论模型和计算方法

### 1.1 分析型 EAM 模型

EAM 模型最早是由 Daw 和 Baskes<sup>[5]</sup>根据准原子概念和密度泛函理论导出的一个半经验理论。我们在 Johnson 的模型基础上发展了分析型 EAM 模型, 其基本形式为

$$E_i = \sum F(\rho_i) + \sum \phi(r_{ij})/2 + \sum M(P_i)$$
$$\rho_i = \sum f(r_{ij})$$
$$P_i = \sum f^2(r_{ij})$$

式中  $E_i$  是系统总能量,  $\rho_i$  是原子  $i$  处的电子密度,  $F(\rho_i)$  是嵌入一个原子到电子密度为  $\rho_i$  处的能量,  $f(r_{ij})$  是原子的电子密度分布函数,  $r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  之间的距离,  $\phi(r_{ij})$  是两体相互作用势,  $M(P_i)$  是修正项, 用来描述电子密度非球对称分布所引起的系统能量的变化。函数  $\phi(r)$ ,  $F(\rho)$ ,  $M(P)$  和  $f(r)$  的具体形式为

$$\phi(r) = k_0 + k_1\left(\frac{r}{r_{1e}}\right) + k_2\left(\frac{r}{r_{1e}}\right)^2 + k_3\left(\frac{r}{r_{1e}}\right)^6 + k_4\left(\frac{r}{r_{1e}}\right)^{-12} + k_5\left(\frac{r}{r_{1e}}\right)^{-1}$$
$$F(\rho) = -F_0\left[1 - n \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)\right]\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^n$$
$$M(P) = \alpha\left\{1 - \exp\left[-\left(\ln\left|\frac{P}{P_e}\right|\right)^2\right]\right\}$$
$$f(r) = f_e\left(\frac{r_{1e}}{r}\right)^6$$

以上各式中下标  $e$  均表示平衡状态时的值。 $\phi(r)$  函数在第五近邻与第六近邻之间截尾。截尾

① [基金项目] 教育部骨干教师基金资助项目(2000- 65); 湖南省自然科学基金资助项目(00JJY2008)

[收稿日期] 2001- 12- 28; [修订日期] 2002- 01- 18

[作者简介] 黄杨程(1977- ), 男, 硕士研究生。

距离  $r_{ce} = r_5 + k_{ce}(r_6 - r_5)$ , 其中  $k_{ce}$  是一调节参数, 通过拟合 fcc 金属的物理性质来确定。在该截尾处, 势函数值和势函数的一阶导数值均为零。电子密度分布函数  $f(r)$  计算到第六近邻的原子, 在第六近邻与第七近邻的四分之三处截尾。截尾距离  $r_{cf} = r_6 + k_{cf}(r_7 - r_6)$ , 其中  $k_{cf}$  取为 0.75。在该截尾处, 函数值和函数的一阶导数值均为零。

在该模型中, 模型参数通过拟合纯金属元素的结合能  $E_c$ 、单空位形成能  $E_{1f}$ 、晶格常数  $a$  以及弹性常数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  来确定。采用表 1 的输入参数对 Ag, Al, Au, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt 和 Rh 9 个 fcc 元素进行计算, 计算所得模型参数汇于表 2 中。

表 1 fcc 金属输入参数

Table 1 Input physical data for fcc metals

Metal	$a/\text{mm}$	$E_c/\text{eV}$	$E_{1f}/\text{eV}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$
Ag	0.408 57	2.95	1.10	123	92.0	45.2
Al	0.404 96	3.39	0.64	116	64.8	30.9
Au	0.407 88	3.81	0.90	190	161	42.3
Cu	0.361 47	3.49	1.17	169	122	75.3
Ir	0.383 89	6.94	3.50	600	260	270
Ni	0.352 36	4.44	1.45	247	153	122
Pd	0.389 07	3.89	1.30	224	173	71.6
Pt	0.392 39	5.84	1.20	347	251	76.5
Rh	0.384 01	5.75	2.90	412	193	184

## 1.2 声子谱的计算方法

由晶格动力学理论可知声子谱可由久期方程求得:

$$\left| D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, k') \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0$$

式中 动力学矩阵  $D(\mathbf{q})$  的具体形式为

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, k') = (m_k m_{k'})^{-1/2} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, l, k', l') \exp \{ i \mathbf{q} [\mathbf{r}(\mathbf{k}', l') - \mathbf{r}(\mathbf{k}, l)] \}$$

式中  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, l, k', l') = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{k}, l) \partial u_{\beta}(\mathbf{k}', l')} \right]_0$  称为力常数。

在谐和近似下, 其有非常简单的物理意义: 当其它原子在其平衡位置保持不动, 原子  $(l')$  在  $\beta$  方向位移一单位距离时作用于原子  $(l)$   $\alpha$  方向的反向作用力。由此可知, 只要结合上面给出的 AEAM 模型势和力常数的定义求出力常数  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, l, k', l')$ , 再求出动力学矩阵  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, k, k')$ , 则可得到函数  $\omega(\mathbf{q})$ , 即声子谱。

## 1.3 晶格摩尔热容的计算方法

根据量子理论, 晶格摩尔定容热容可由下式求得:

$$C_{V, m}(T) = \sum_q \left( \frac{\hbar \omega(q)}{k_B T} \right)^2 \cdot \frac{k_B \exp(\hbar \omega(q)/k_B T)}{\exp(\hbar \omega(q)/k_B T) - 1}^2$$

利用上面计算  $\omega(q)$  的方法, 对均匀分布在整个布里渊区的大量  $q$  值计算出频率  $\omega(q)$ , 当计算的  $q$  值足够多时, 计算统计的结果就非常接近实际晶体

表 2 fcc 金属模型参数

Table 2 Model parameters for fcc metals

Parameter	Ag	Al	Au	Cu	Ir	Ni	Pd	Pt	Rh
$n$	0.820	0.563	1.04	0.600	0.770	0.420	0.960	0.980	0.600
$a/\text{eV}$	-0.000 16	0.000 18	0.004 8	0.003 2	-0.36	0.003 5	0.000 93	0.005 1	-0.15
$k_c/\text{eV}$	0.3	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1
$F_0/\text{eV}$	1.85	2.75	2.91	2.32	3.44	2.99	2.59	4.64	2.85
$K_0/\text{eV}$	0.282 2	-1.117 5	1.156 6	1.499 5	26.588 1	3.372 0	1.754 9	-0.586 6	18.347
$K_1/\text{eV}$	0.147 5	1.214 9	-0.451 0	-0.650 2	-14.487 3	-1.568 7	-0.674 6	1.460 4	-10.132
$K_2/\text{eV}$	-0.080 3	-0.360 8	0.054 1	0.097 7	2.616 8	0.243 5	0.076 7	-0.519 6	1.865 9
$K_3/\text{eV}$	0.003 0	0.001 2	0.000 06	-0.000 06	-0.001 3	-0.000 01	0.000 1	0.002 0	-0.001 2
$K_4/\text{eV}$	0.084 7	0.050 2	0.080 3	0.098 8	0.470	-0.152	0.118	0.134	0.321
$K_5/\text{eV}$	-0.554 9	0.111 6	-0.952 3	-1.178	-15.91	-2.415	-1.443	-0.749 1	-10.88

的体性质。

因为实验所测得的是摩尔定压热容值，故要转换成摩尔定容热容进行比较，根据热力学的理论：

$$C_{p,m} = C_{V,m}^l + C_{V,m}^e + C^d$$

式中  $C_{p,m}$  是摩尔定压热容， $C_{V,m}^l$  是摩尔定容热容， $C_{V,m}^e$  是电子摩尔热容， $C^d$  是膨胀项。

$$C_{V,m}^e = \gamma T$$

$$C^d = \beta^2 T V / K_T$$

式中  $\gamma$  是电子摩尔热容常数， $\beta$  是体膨胀系数， $V$  是体积， $K_T$  是等温压缩系数。令

$$A = \beta^2 V / K_T C_{p,m}^2$$

得  $C^d = A C_{p,m}^2 T$ ，则

$$C_{V,m}^l = C_{p,m} (1 - A C_{p,m} T) - \gamma T$$

由于  $\gamma, A$  可以看成是常数，所以可以由实验测得的摩尔比定压热容值转换成摩尔定容热容值，而且在较大的温度范围里是比较精确的。

## 2 结果与讨论

用 EAM 模型与力常数方法计算的 fcc 金属声子谱如图 1~ 9 所示。图中的实线为计算值，点为实验值<sup>[9]</sup>。由于 Ir 和 Rh 找不到实验数据，图 5 和图 9 中的虚线为 Ivanov<sup>[10]</sup> 等利用他们提出的原子

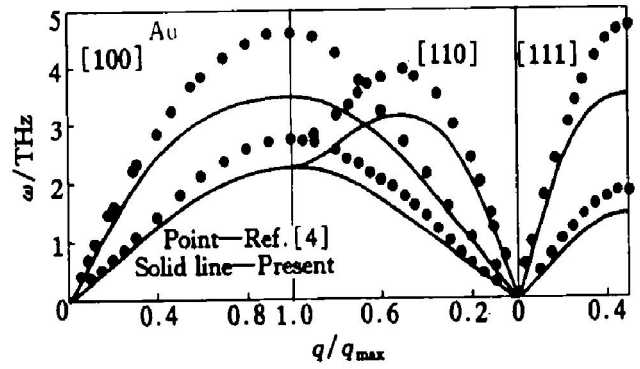


图 3 Au 的色散关系

Fig. 3 Phonon dispersion curves of Au

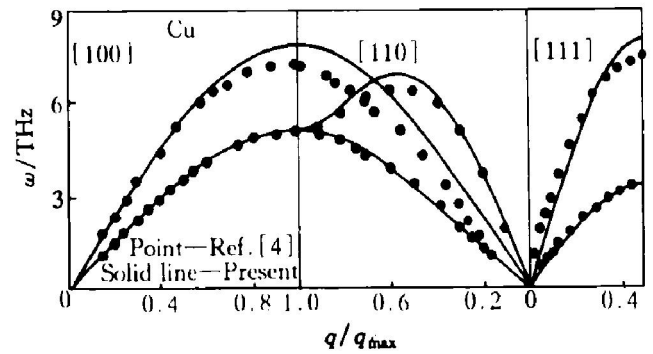


图 4 Cu 的色散关系

Fig. 4 Phonon dispersion curves of Cu

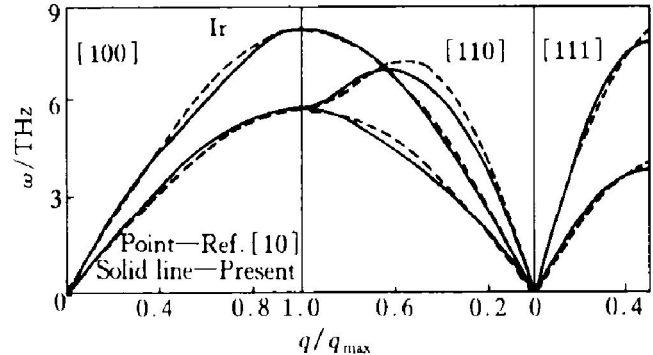


图 5 Ir 的色散关系

Fig. 5 Phonon dispersion curves of Ir

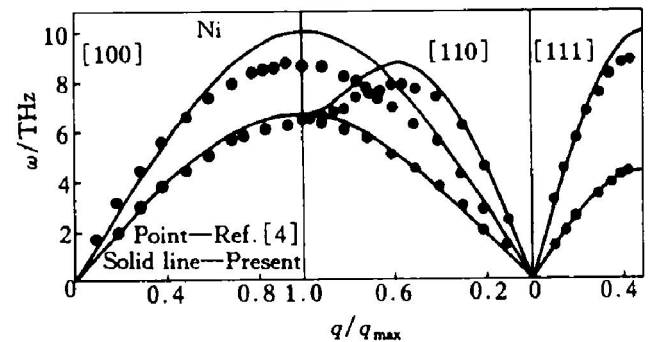


图 6 Ni 的色散关系

Fig. 6 Phonon dispersion curves of Ni

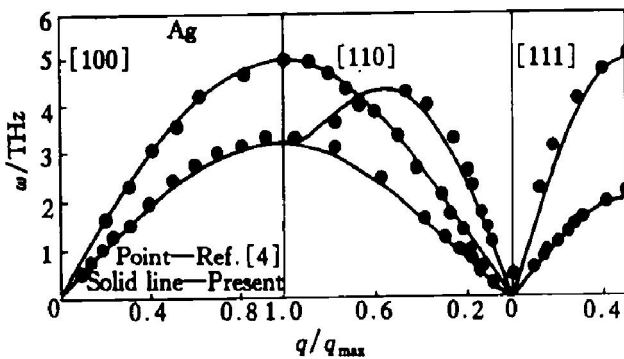


图 1 Ag 的色散关系

Fig. 1 Phonon dispersion curves of Ag

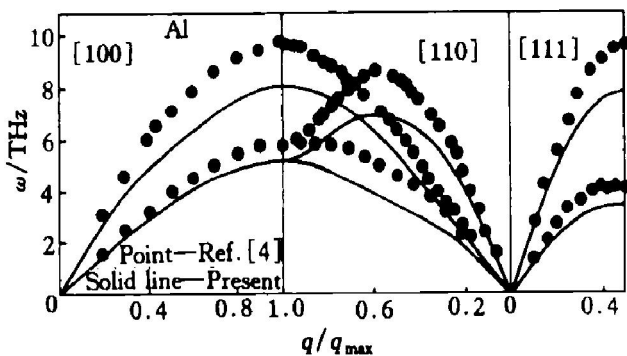


图 2 Al 的色散关系

Fig. 2 Phonon dispersion curves of Al

间相互作用势计算的结果。

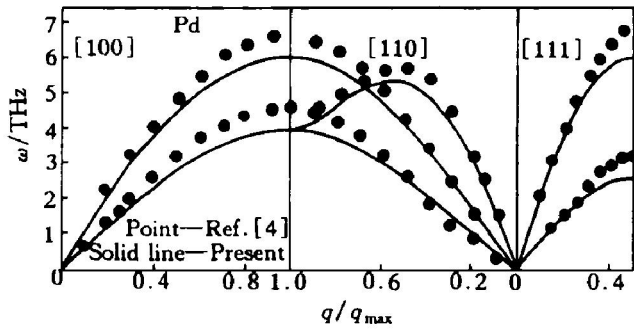


图 7 Pd 的色散关系

Fig. 7 Phonon dispersion curves of Pd

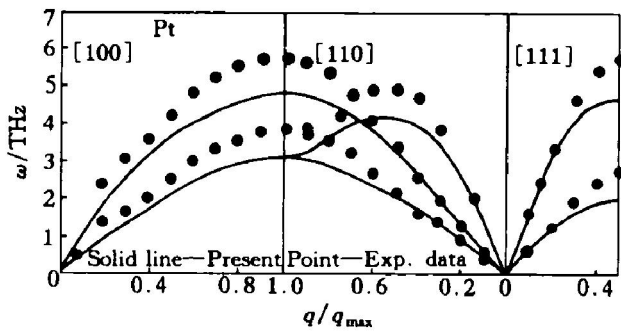


图 8 Pt 的色散关系

Fig. 8 Phonon dispersion curves of Pt

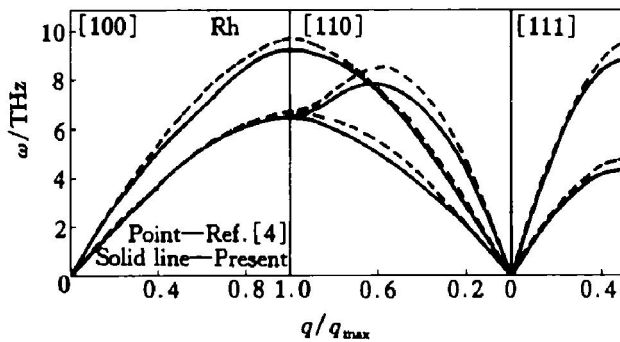


图 9 Rh 的色散关系

Fig. 9 Phonon dispersion curves of Rh

由图可以看出, 计算结果与实验结果符合得比较好, 其中 Ag 的结果最好, 几乎与实验结果完全一致, Ir 和 Rh 的结果也与 Ivanov 的计算结果符合得很好, 其次 Cu 和 Ni 的结果也与实验结果大致相符, 只是在高频处有些偏差。Al, Cu, Pd 和 Pt 的结果符合得稍差, 但计算结果的曲线形状与实验结果是一致的, 而且在低频率处与实验结果也有较好的符合。总的来看, 在频率较低处, 计算结果与实验结果符合得很好, 这是由于在长波极限处色散曲线与弹性常数直接相关, 而弹性常数是所用模型的拟合参数, 所以有较好的结果。在短波极限处, 所有元素的计算结果都与实验结果的曲线形状相似,

只是数值大小有些偏差。计算结果与实验结果较好的符合说明所建立的模型能合理地反映原子间的相互作用。

为了进一步检验所用模型的有效性, 还计算了各种元素的晶格摩尔热容, 并与实验结果<sup>[11]</sup>进行了比较。由于应用的准谐和计算方法忽略了非谐效应, 在较高温度时有较大误差, 所以计算的温度范围是 0~ 500 K, 在此温度范围内计算的结果是相当精确的。晶格摩尔热容的计算结果如图 10 所示, 计算结果与实验结果符合较好: 其中 Ag 的结果最好, 在整个温度范围内与实验值几乎重合; Al, Au 和 Cu 的结果也符合得很好。Ir 和 Rh 的结果与实验值在温度较低时偏差较大, 而且形式一致。Pd 和 Pt 相反的在温度较高时出现偏差, 但形式也是一致。这可能与它们的电子结构相似有关, 进一步的研究还有待进行。Ni 的结果总体偏小, 但误差比较小。总的来看, 作者对晶格摩尔热容的计算是成功的, 这意味着我们所提出的改进分析型 EAM 多体势能合理的反映元素的热力学行为。

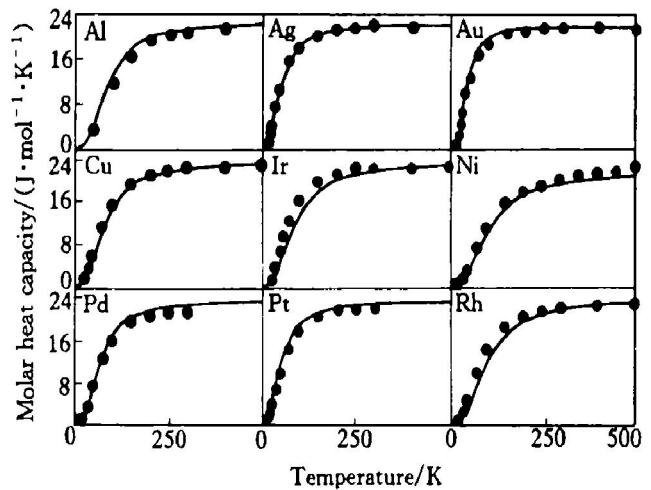


图 10 Ag, Al, Au, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt 和 Rh 的晶格摩尔热容

Fig. 10 Lattice molar heat capacity for Ag, Al,

Au, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt and Rh

(Line is calculated result, and point is experimental data from Ref. [11])

### 3 结论

应用我们自己构筑的分析型 EAM 多体势, 计算了 9 种 fcc 金属的声子谱和晶格摩尔热容, 并将计算结果与一些理论结果和实验结果进行了比较, 主要结论如下:

1) 计算的 9 种元素的声子谱中, Ag 的符合程度最好, 其次是 Cu, Ni, Ir 和 Rh 的结果, 而 Al, Au, Pd 和 Pt 的结果符合得稍差。

2) 在频率较低处, 计算结果符合得较好, 这与模型应用弹性常数作拟合参数有关。在频率较高处, 计算结果有一定偏差, 表明本模型还有值得完善和改进的地方。但总的来说, 本模型能较合理的反映原子间的相互作用。

3) 计算的元素晶格摩尔热容, 与实验结果符合得较好, 说明模型能合理的反映元素的热力学行为。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Baroni S, Gironcoli S D, Corso A D, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [ J ]. *Rev Mod Phys*, 2001, 73: 515 – 561.
- [ 2 ] Debernardi A, Alouani M, Dreyse H. Ab initio thermodynamics of metals: Al and W [ J ]. *Phys Rev B*, 2001, 63(1– 7): 64305– 64311.
- [ 3 ] Xie J, Chen S P, Gironcoli S D, et al. Thermodynamic properties and lattice dynamics of silver at high pressure: a first-principles study [ J ]. *Phil Mag B*, 1999, 79: 911 – 919.
- [ 4 ] Singh N, Banger N S, Singh S P. Phonon spectra and isothermal elastic constants of transition metals: A dynamical treatment [ J ]. *Phys Rev B*, 1988, 38: 7415– 7420.
- [ 5 ] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals [ J ]. *Phys Rev B*, 1984, 29: 6443 – 6453.
- [ 6 ] Johnson R A, Oh D J. Analytic embedded atom method model for bcc metals [ J ]. *J Mater Res*, 1989, 4: 1195 – 1201.
- [ 7 ] Simonelli G, Pasianot R, Savino E J. Phonon dispersion curves for transition metals with the embedded-atom and embedded-defect methods [ J ]. *Phys Rev B*, 1997, 55: 5570– 5573.
- [ 8 ] Akgun I. A lattice dynamical study of Cu and Ni based on a new empirical many-body potential [ J ]. *Can J Phys*, 1995, 73: 143– 146.
- [ 9 ] Gilat G, Nicklow R M. Normal vibrations in aluminum and derived thermodynamic properties [ J ]. *Phys Rev B*, 1966, 143: 487– 494.
- [ 10 ] Ivanov A S, Katsnelson M I, Mikhin A G, et al. Phonon spectra, interatomic interaction potentials and simulation of lattice defects in iridium and rhodium [ J ]. *Phil Mag B*, 1994, 69: 1183– 1195.
- [ 11 ] Hultgern R, Orr R L, Anderson P D, et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys [ M ]. New York: Wiley, 1963. 50– 55.

## Lattice dynamics of fcc transition metals by modified analytic embedded-atom method

HUANG Yang-cheng, SHU Xiao-lin, KONG Yi, WANG Ling-ling, HU Wang-yu  
(School of Materials and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**[ Abstract ]** The phonon spectra and lattice molar heat capacity of fcc metals (Ag, Al, Au, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh) were calculated by the analytic embedded atom method (AEAM). The results are in good agreement with the experimental data, which indicates that the present AEAM can reflect the interatomic interaction reasonably for these metals.

**[ Key words ]** AEMA; fcc transition metals; phonon spectra; lattice molar heat capacity

(编辑 吴家泉)