

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.021

# NaH 高压相变、弹性和热力学性质的第一性原理研究

安辛友<sup>1, 2, 3</sup>, 曾体贤<sup>3</sup>, 任维义<sup>3</sup>, 吴卫东<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900; 2. 南京理工大学电光学院, 南京 210094;  
3. 西华师范大学物理与空间科学学院, 南充 637002)

**摘要:** 基于密度泛函理论, 通过平面波赝势方法计算研究了 NaH 的高压结构相变、弹性和热力学性质. 详细计算了 NaH 的平衡晶格常数  $a_0$ , 弹性常数  $C_{ij}$ , 体积弹性模量  $B_0$  及其导数  $B_0'$ . 结果显示: 本文计算值与实验值和其他理论值一致. 利用吉布斯自由能等熵条件计算发现, NaH 从  $B_1$  结构向  $B_2$  结构发生相变时的相变压为 30.5 GPa, 体积塌缩率为 4.5%, 与实验值 (29.3±0.9) GPa 接近, 但小于其他理论计算值 (37.0 GPa). 采用静水有限应变技术计算研究了弹性常数  $C_{ij}$ 、弹性波速、德拜温度  $\Theta_D$ 、弹性各向异性因子随压力的变化关系. 根据准谐德拜模型, 计算研究了 NaH 的热容  $C_v$  和热吸收系数  $\alpha$  等热力学性质. 所选择的压力范围为 0~50 GPa, 温度范围为 0~1500 K.

**关键词:** NaH; 相变; 密度泛函理论; 热力学性质

**中图分类号:** O443.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0791-08

## First-principles calculations on phase transition and elastic and thermodynamic properties of NaH

AN Xin-You<sup>1, 2, 3</sup>, ZENG Ti-Xian<sup>3</sup>, REN Wei-Yi<sup>3</sup>, WU Wei-Dong<sup>1</sup>

(1. Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

3. Department of physical and Space Science, China West Normal University, Nanchong 630072, China)

**Abstract:** The structural phase transition, elastic and thermodynamic properties of NaH were investigated by the plane-wave pseudopotential method within the density functional theory. The equilibrium lattice parameters  $a_0$ , elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B_0$  and it's derivative  $B_0'$  were calculated. The results are consistent with the experimental and theoretical data. From the usual condition of equal enthalpy, the phase transition of NaH from  $B_1$  to  $B_2$  phase occurs at 30.5 GPa with a volume collapse of about 4.5%, consistent with the experimental (29.3±0.9) GPa and calculated (37.0 GPa) results. The static finite strain technique was used to calculate elastic constants  $C_{ij}$  at the different pressures. Furthermore, the elastic wave velocities, Debye temperature  $\Theta$  and elastic anisotropic factors of NaH were also investigated in detail. Through the quasi-harmonic Debye model, in which the phononic effects were considered, the thermodynamic properties such as the specific heat capacity and thermal expansion coefficient of NaH were obtained in the whole pressure range from 0 to 50 GPa and temperature range from 0 to 1500 K.

**Keywords:** NaH; Phase transition; Density functional theory; Thermodynamic property

收稿日期: 2016-03-05

作者简介: 安辛友(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事凝聚态物理材料计算研究.

通讯作者: 曾体贤. E-mail: zengtx@yahoo.com.cn

## 1 引言

由于碱金属氢化物(如: LiH、NaH、KH、RbH 和 CsH)优良的高压力学行为而被广大科研工作者广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 金属氢化物被广泛用作金属储氢介质<sup>[7,8]</sup>. 然而, 氢的储存和运输安全对储氢材料的力学和热学性能提出了苛刻的要求, 给凝聚态物理和材料物理领域研发储氢功能材料提出了新的要求和挑战<sup>[9]</sup>. 从氢的应用安全性方面考虑, 研究金属储氢系统的动力学行为至关重要. 为了详细研究储氢材料在极端条件下(如: 高温和高压)晶体内部结构和成键情况的影响, 科研工作者们从实验和理论方面作了大量的努力. 对于碱金属储氢系统, LiH 除外, 利用高压极端实验观察到 NaH、KH、RbH 和 CsH 从岩盐结构  $B_1$  相向氯化铯结构  $B_2$  相发生相变时的相变压分别为 29.3、4.0、2.0 和 0.83 GPa<sup>[1-3]</sup>, CsH 再由  $B_2$  相向 CrB(Cmcm) 结构发生相变, 相变压为 17.5 GPa<sup>[3]</sup>. Hama J. 等人首先利用状态方程研究了 LiH 晶体的电子能带结构并计算了 LiH 由绝缘相向金属相相变时的高压动力学行为<sup>[10]</sup>. 通过全势线性 muffin-tin 方法, Ahuja R. 等人从理论方面研究了 KH 和 RbH 由  $B_2$  相向 CrB 相发生高压相变的情况<sup>[11]</sup>. 而且, 最近科研工作者们还利用平面波赝势方法研究了碱金属 LiH、NaH、KH、RbH 和 ScH  $B_1$  相的晶格弹性稳定性, 并解释了由  $B_1$  向  $B_2$  相发生高压相变的微观机理<sup>[12]</sup>. 综合以上分析可知, 大多数的实验和理论都聚焦在对碱金属的高压相变行为的研究. 然而, 很少有关于 NaH 弹性和热力学性质的实验或理论报道. 为此, 本文基于密度泛函理论详细研究了 NaH 的弹性性质: 弹性常数、弹性各向同性波速和弹性各向异性因子; 采用准谐德拜模型计算了 NaH 定容热容和热膨胀系数等热力学性质.

## 2 计算方法

本文基于密度泛函理论, 采用平面波赝势方法和准谐德拜模型计算研究了 NaH 高压相变、弹性和热力学性质<sup>[13,14]</sup>. 交换关联函数选取广义梯度近似 GGA 和 PBE (Perdew Burke Ernzerhof) 泛函形式<sup>[15]</sup>. 为了使平面波基矢在展开过程中更好的收敛, 以减少平面波基矢个数, 选取超软赝势<sup>[16]</sup>来描述晶体中价电子与离子实间的相互作用. NaH 体系中赝势原子 Na:  $2s^2, 2p^6, 3s^1$  和 H  $1s^1$  电子态将视作价电子. 为确保计算体系能量过程中精确收敛, 经过能量最小化测试验证, 平面波截止能  $E_{cut}$  设为 500

eV, 沿高对称第一布里渊区积分方向 Monkhorst-Pack K 点<sup>[17]</sup> 设置为  $8 \times 8 \times 8$  并采用 BFGS 方法<sup>[18]</sup> 对 NaH 原胞结构进行了几何优化. 自洽计算体系总能收敛小于  $5 \times 10^{-5}$  eV/atom, 残余应力低于 0.01 eV/Å, 原子的公差偏移小于  $5 \times 10^{-4}$  Å, 晶体内部应力偏差小于 0.02 GPa. 高压相变和弹性性质部分的计算采用了 Materials Studio 5.5 中的 CASTEP 模块<sup>[14,19]</sup>, 该模块中电子波函数可以通过 Kohn-Sham 方程来求解. 热力学部分主要通过 Gibbs 编码程序<sup>[20]</sup>来实现.

## 3 结果与讨论

### 3.1 NaH 结构和高压相变性质

岩盐结构  $B_1$  和氯化铯结构  $B_2$  是 NaH 两种典型的立方结构. 对于  $B_1$  相结构 NaH, 空间群为  $FM\bar{3}M(225^\#)$ , 晶胞中原子的占位情况为: Na 4a (0,0,0) 和 H 4b(0.5,0.5,0.5). 类似, 对于  $B_2$  相结构 NaH, 空间群为  $PM\bar{3}M(221^\#)$ , 原子占位情况为: Na 1a(0,0,0) 和 H 1b(0.5,0.5,0.5). 基于密度泛函理论和平面波赝势方法, 首先对 NaH 的晶包进行几何优化, 再根据体系能量与体积最小化原理, 改变晶格常数计算得到一系列能量-体积数据 ( $E-V$  曲线, 如图 1 所示), 并通过 Birch-Murnaghan 状态方程 (EOS)<sup>[21]</sup> 对  $E-V$  数据进行拟合得到平衡状态下的晶格常数  $a_0$ 、体积弹性模量  $B_0$  和体积弹性模量的一阶导数  $B'_0$ , 计算结果如表 1 所示. 结果显示: 本文计算值与实验值和其他理论计算值一致<sup>[1,7,8,12,23,24]</sup>, 这表明了本文采用的计算方法是准确可靠的. 由图 1 可知, 基态下 NaH  $B_1$  相的体系最小能量为 -5255.40 eV,  $B_2$  相为 -5252.71 eV. 说明基态下 NaH  $B_1$  相比  $B_2$  相更稳定, 当随着外界条件(如: 压力和温度)的改变, NaH 由  $B_1$  相向  $B_2$  相发生结构相变是可能的. 为了获得高压情况下 NaH 的高压相变, 简单可行的办法就是计算体系的焓. 当两个相的焓相等时就可以确定发生相变时的相变压  $P_t$ . 相变压  $P_t$  由吉布斯自由能  $G = E + PV + TS$  来决定, 但由于本文中温度  $T = 0$  K, 吉布斯自由能转变为焓  $H = E + PV$ . 也就是说, 0 K 情况下, 相变压  $P_t$  可以用焓来确定<sup>[22]</sup>. 图 2(a)为 NaH  $B_1$  相与  $B_2$  相焓差随压力的变化关系. NaH  $B_1$  相向  $B_2$  相发生相变时的相变压为 30.5 GPa, 与实验值  $(29.3 \pm 0.9)$  GPa 比较接近<sup>[1]</sup>, 但小于其他理论计算值 37.0 GPa<sup>[6]</sup>. 由于外界条件的影响使得晶体内部原子振动发生变化,

晶格产生畸变, 晶胞体积也随之改变. 图 2(b) 为 NaH 归一化体积  $V_P/V_0$  随压力的变化关系, 其中  $V_0$  为基态  $B_1$  相 NaH 的体积.  $B_1$  相在相变压  $P_1$  处的归一化体积为  $V_{B_1}(P_1)/V_0 = 0.604$ ,  $B_2$  相为  $V_{B_2}(P_1)/V_0 = 0.559$ . 相变时, NaH 晶胞的体积塌缩率  $\Delta V_P/V_0$  约为 4.5%.

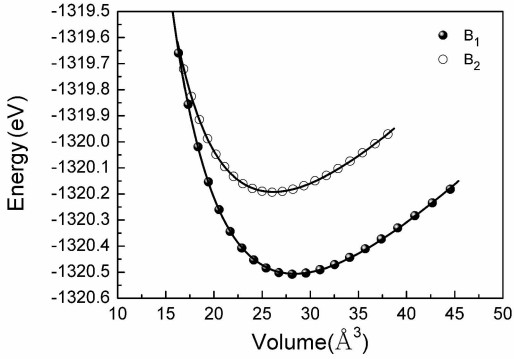


图 1 NaH 能量-体积曲线

Fig. 1 Total energy as a function of volume for NaH

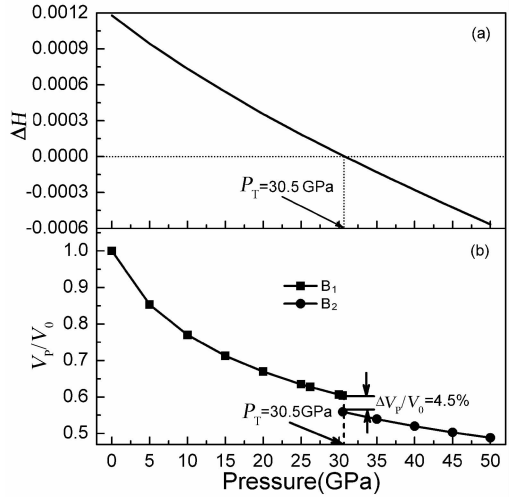


图 2 NaH 焓差 (a) 和归一化体积 (b) 随压力的变化关系.

Fig. 2 Enthalpy difference (a) and normalized volume (b) as a function of pressure for NaH.

表 1 零压时, NaH 晶格常数  $a_0$ , 体积弹性模量  $B_0$  及其导数  $B_0'$ , 弹性常数  $C_{ij}$ .

Tab. 1 Values of lattice constant  $a_0$ , bulk modulus and its pressure derivative and elastic constants  $C_{ij}$  for NaH at zero pressure.

	$a_0/\text{Å}$	$B_0/\text{GPa}$	$B_0'$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$
本文	4.827	21.7	3.83	42.7	11.3	22.5
文献[12]	4.772	21.6	3.76	53.2	14.8	22.7
$B_1$		19.4±2.0	4.40±0.50			
文献[23]	4.708	28.0				
文献[7]	4.820, 4.887					
文献[8]	4.730, 4.890					
文献[24]	4.882					
$B_2$	2.964	22.2	3.87	96.5	-5.6	-14.9
文献[1]		28.3±3.0	4.30±0.40			

### 3.2 NaH 弹性性质

为了研究立方 NaH 弹性性质, 本文采用了 Hooke 定律. 根据 Hooke 定律, 当晶体发生微小形变时, 应力  $\sigma$  与应变  $\epsilon$  之间有以下关系<sup>[25, 26]</sup>:

$$\sigma_{ijkl} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (1)$$

其中,  $c_{ijkl}$  为四阶弹性常数张量. 当对晶体晶格施加一微小应力 (改变外部条件), 晶格在纵向和横向应力的影响下发生微小的拉伸或扭转形变, 从而产生应变. 通过有限的应力与应变之间的关系就可以直接得到晶体的弹性常数  $C_{ij}$ . 对于一般结构的晶体存在 9 个相互独立的弹性常数, 而对于立方晶体, 将简化为三个相互独立的弹性常数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ . 弹性常数的相互独立个数主要取决于晶体所

在的晶系. 假设立方晶体在发生应变后的晶格矢为  $a'$  和应变前的晶格矢为  $a$ , 晶格矢和应变张量  $\epsilon$  存在  $a' = (I + \epsilon)a$  的关系, 其中  $I$  为单位矩阵. 应变张量可以表述为:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} e & e/2 & 0 \\ e/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

因此, 对于立方晶体, Hooke 定律可以用以下式子表示:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= C_{11}e, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = C_{12}e, \\ \sigma_{yz} &= C_{44}e, \quad \sigma_{zx} = \sigma_{xy} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$B_1$  和  $B_2$  相 NaH 应力与应变比率和应变之间的关系如图 3 所示. 平衡态情况下, 对 NaH 晶格施

加不同应变幅:  $e = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  和  $0.10$ , 计算得到相对应的应力  $\sigma$ . 利用  $\sigma/e = C_{ij} + O(e)$  进行线性拟合就可以得到零压情况时 NaH 的弹性常数:  $B_1$  相:  $C_{11} = 42.7$ 、 $C_{12} = 11.3$  和  $C_{44} = 22.5$  GPa,  $B_2$  相:  $C_{11} = 96.5$ 、 $C_{12} = -5.6$  和  $C_{44} = -14.9$  GPa. 重复利用上述方法就可以计算出不同压力时的弹性常数  $C_{ij}$ . 体积弹性模量  $B$ , 剪切模量  $G$  可以采用弹性常数  $C_{ij}$  来进行计算, 其关系式如下所示<sup>[27-29]</sup>:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (5)$$

其中,  $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$  和  $G_R = [5(C_{11} - C_{12})]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$  分别为 Voigt 剪切模量和 Reuss 剪切模量. 根据 Kooke 定律, 立方晶体的弹性稳定条件为<sup>[30]</sup>:

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} > 0, \tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0 \quad (6)$$

其中,  $\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - P(\alpha = 1, 4)$ ,  $\tilde{C}_{12} = C_{12} + P$ .

根据弹性稳定条件可知,  $B_2$  相 NaH 在基态下是不稳定. 因为弹性常数  $C_{12}$  和  $C_{44}$  小于 0, 不满足弹性稳定条件(6).  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 弹性常数  $C_{ij}$  随压力的变化关系如图 4(a)和(b)分别所示.  $B_1$  和  $B_2$  相的弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和弹性模量  $B$  随着压力的增大几乎呈线性增大, 但是  $C_{44}$  随压力的变化程度却很微小. 对于立方晶体, 弹性常数  $C_{11}$  为一拉伸或压缩模量, 其在纵向应力的影响下改变材料晶胞的晶格常数, 使得晶胞膨胀或压缩, 体积发生变化.  $C_{12}$  和  $C_{44}$  为两个剪切或扭转强度模量, 其在横向应力的影响下使得材料晶胞发生剪切或扭转变形, 晶胞形状发生扭曲形变, 但不会影响晶胞体积.  $C_{11}$  随压力变化程度明显, 说明在纵向应力的影响下 NaH 晶胞拉伸或压缩的程度较大, 体积膨胀或压缩较快.  $C_{12}$  和  $C_{44}$  在横向应力影响下, 前者变化较明显而后者变化程度却不大, 说明引起 NaH 晶胞扭转变形的主要剪切模量为  $C_{12}$ , 而  $C_{44}$  对压力的敏感程度较弱. 为了评估沿立方晶体某一确定表面的剪切形变程度, 引入和计算了两个剪切模量  $c = C_{44}$  和  $c' = (C_{11} - C_{12})/2$ , 它们对应剪切平面分别为  $\{100\}$  和  $\{110\}$ . 对于  $B_1$  相 NaH,  $c$  随压力的变化程度很微小, 说明沿  $\{100\}$  平面剪切或扭转变形不明显. 但  $c'$  随压力增大而增大, 说明  $\{110\}$  平面受到纵向和横向应力的影响, 发生了较大程度的形变. 对于  $B_2$  相 NaH,  $c$  和  $c'$  随压力变化都很明显, 说明沿  $\{100\}$  和  $\{110\}$  平面都发生了程度不一的剪切或扭转变形.

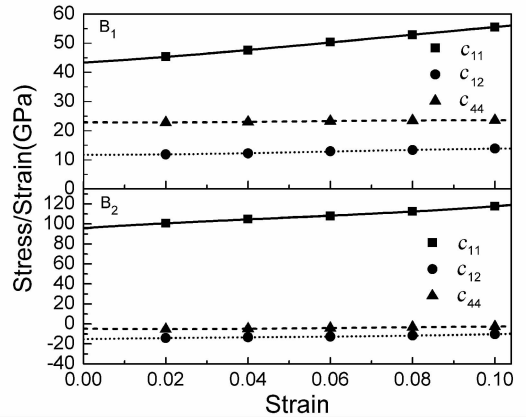


图 3  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 应力与应变比率和应变之间的关系

Fig. 3 The ratio of stress to strain versus strain for  $B_1$  and  $B_2$  NaH.

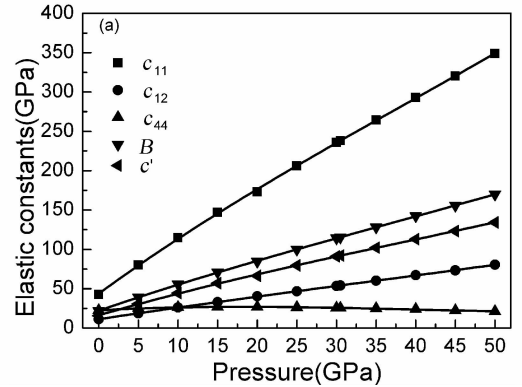


图 4 零温时, 弹性模量随压力的变化关系, (a)  $B_1$  相 NaH, (b)  $B_2$  相 NaH

Fig. 4 Elastic moduli versus pressure at  $T = 0$  K, (a) for  $B_1$  NaH, and (b) for  $B_2$  NaH.

本文下一步的工作是基于综上所述的弹性模量计算 NaH 晶体内部的弹性波速. 德拜温度  $\Theta_D$  是表征材料特性的一基本参数, 它和材料的许多物理性质(如: 热容、弹性常数和熔点等)有着密切的联系. 晶体内部弹性波平均波速  $V_m$  的可以通过以下式子来计算<sup>[31,32]</sup>:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_s^3} + \frac{1}{V_p^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (7)$$

其中,  $V_p$ ,  $V_s$  分别为纵向和切向波速, 可以根据 Navier 方程求得:

$$V_p = \sqrt{\left( B + \frac{4}{3}G \right) \frac{1}{\rho}} \quad (8)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (9)$$

进而可以计算得到德拜温度:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (10)$$

其中,  $h$  为普朗克常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $n$  为晶胞中原子个数,  $M$  为分子质量,  $\rho$  为材料密度.

图 5 为 NaH  $B_1$  相和  $B_2$  相弹性波平均波速  $V_m$ 、纵向波速  $V_p$  和切向波速  $V_s$  随压力的变化情况. 对于  $B_1$  相 NaH 弹性波平均波速  $V_m$  和切向波速  $V_s$  随压力增大而几乎呈线性增大, 但增大的程度较小, 而纵向波速  $V_p$  增大的程度较明显, 说明在  $B_1$  相 NaH 晶体中纵向弹性波传播较快. 对于  $B_2$  相 NaH 也得到了类似的结果. 零压零温时, NaH 晶体弹性波平均波速、纵向波速和切向波速分别为:  $B_1$  相: 4.07、5.80 和 2.71 Km/s,  $B_2$  相: 1.93、4.29 和 1.70 Km/s. 图 6 为 NaH  $B_1$  相和  $B_2$  相德拜温度  $\Theta_D$  随压力的变化情况. NaH  $B_1$  相和  $B_2$  相德拜温度  $\Theta_D$  随着压力的增大而明显增大,  $B_2$  相增大最明显, 说明  $B_2$  相 NaH 在压力的影响下, 晶体内部原子振动较剧烈, 结构较  $B_1$  相不稳定.

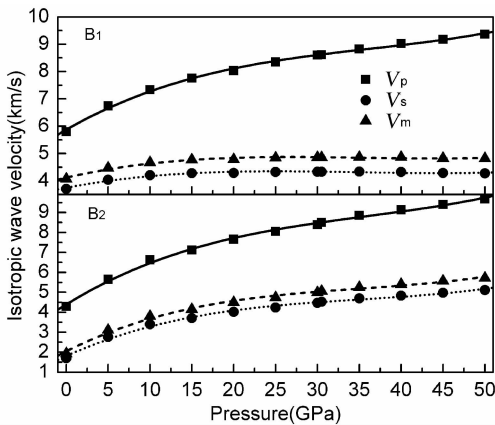


图 5  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 平均波速  $V_m$ 、纵向波速  $V_p$  和切向波速  $V_s$  随压力的变化关系  
Fig. 5 Average, compressional and shear wave velocities of  $B_1$  and  $B_2$  NaH.

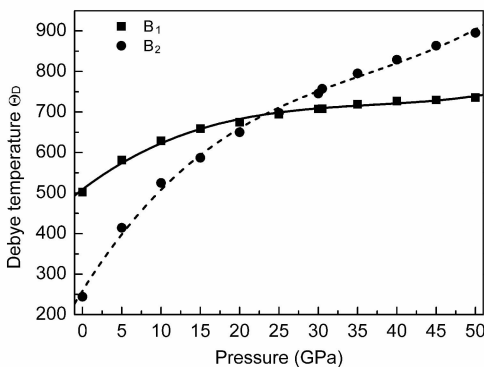


图 6  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 德拜温度  $\Theta_D$  随压力的变化关系  
Fig. 6 Pressure dependences of the Debye temperature  $\Theta_D$  for  $B_1$  and  $B_2$  NaH.

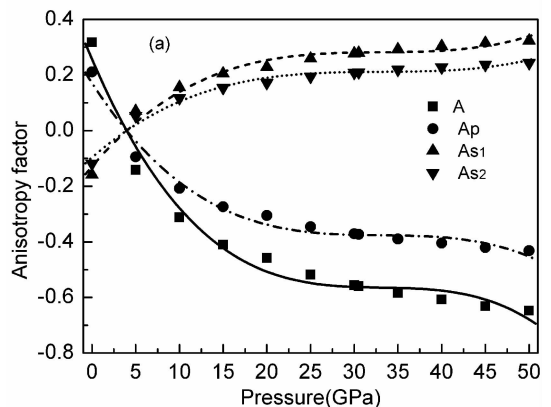
众所周知, 立方晶体具有高度的弹性各向同性, 但其内部也同时存在弹性各向异性性质, 且这些弹性各向异性性质由弹性四阶张量  $c_{ijkl}$  来决定. 根据 Christoffel 方程可以计算得到描述立方晶体弹性各向异性性质的弹性各向异性因子<sup>[33,34]</sup>:

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} - 1 \quad (11)$$

其中, 纵向弹性波 P 弹性各向异性因子  $A_P$  和两个切向弹性波 S1 和 S2 弹性各向异性因子  $A_{S1}$  和  $A_{S2}$  分别表示如下:

$$A_P = \frac{2A}{3}, A_{S1} = -\frac{A}{2} \text{ 和 } A_{S2} = -\frac{3A}{8} \quad (12)$$

图 7 为 NaH  $B_1$  和  $B_2$  相弹性各向异性因子随压力的变化情况. 对于  $B_1$  相 NaH(a 图), 弹性各向异性因子  $A$  和纵向弹性各向异性因子  $A_P$  在最初的低压力范围内快速随压力的增大而减小, 5 GPa 附近改变符号, 之后随着压力的增大, 减小的趋势变缓, 而两个切向波弹性各向异性因子  $A_{S1}$  和  $A_{S2}$  却随压力的增大而增大, 在 5 GPa 附近也改变了符号. 说明  $B_1$  相 NaH 晶体显示出高度的弹性各向异性. 对于  $B_2$  相 NaH(b 图), 显示出了与  $B_1$  相相反的结果. 弹性各向异性因子  $A$  和纵向弹性各向异性因子  $A_P$  随着压力的增大而增大, 高压情况下, 增大的趋势变缓, 而两个切向波弹性各向异性因子  $A_{S1}$  和  $A_{S2}$  却随压力的增大而缓慢变小, 之间没有发生符号的变化. 说明  $B_2$  相 NaH 晶体也显示出弹性各向异性. 高压情况下弹性各向异性因子增大或变小的趋势变缓, 说明高压情况下立方 NaH 晶体也许慢慢趋向于弹性各向同性. 零压零温时, NaH 晶体弹性各向异性因子  $A$ 、 $A_P$ 、 $A_{S1}$  和  $A_{S2}$  分别为:  $B_1$  相: 0.32、0.21、-0.16 和 -0.12,  $B_2$  相: -1.27、-0.85、0.64 和 0.48.



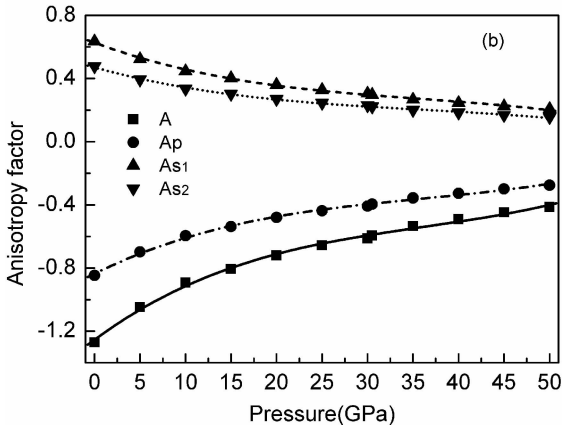


图 7 弹性各向异性因子  $A$ 、 $A_p$ 、 $A_{S1}$  和  $A_{S2}$  随压力的变化关系, (a)  $B_1$  NaH 和 (b)  $B_2$  NaH.

Fig. 7 Elastic anisotropic factors  $A$ ,  $A_p$ ,  $A_{S1}$  and  $A_{S2}$  versus pressure for  $B_1$  (a) and  $B_2$  NaH (b).

### 3.3 NaH 热力学性质

为了研究 NaH 的热力学性质, 本文基于准谐德拜模型, 采用 Gibbs 编码程序<sup>[20]</sup> 来计算了  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 等体热容和热膨胀系数随不同压力和温度的变化情况. 非平衡吉布斯自由能  $G^*(V; P, T)$  可以写成以下形式:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (13)$$

其中:  $E(V)$  为每个晶胞的体系总能量,  $T$  为温度,  $A_{\text{vib}}$  为振动 Helmholtz 自由能. 考虑准谐近似和德拜模型中声子态密度可以得到振动 Helmholtz 自由能  $A_{\text{vib}}$ <sup>[20, 35-37]</sup>:

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nKT \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (14)$$

其中,  $\Theta$  为德拜温度,  $D(\Theta/T)$  为德拜积分,  $n$  表示原胞中原子个数.  $\Theta$  可以写为

$$\Theta = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (15)$$

其中,  $M$  为分子质量,  $B_s$  是绝热体积弹性模量,  $f(\sigma)$  与泊松比  $\sigma$  相关的函数,  $B_s$  和  $f(\sigma)$  具体表达式由文献<sup>[38, 39]</sup> 给出. 本文泊松比  $\sigma$  取为 0.25<sup>[40]</sup>,  $f(\sigma) = 0.85995$ . 定容热容  $C_V$  和热膨胀系数  $\alpha$  可以通过德拜温度和德拜积分计算得到<sup>[41]</sup>:

$$C_V = 3nk \left[ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (17)$$

其中,  $\gamma$  为 Grüneisen 参数.

材料的热容一直是凝聚态物理长期研究的重

点<sup>[42, 43]</sup>. 固体热容主要来自于晶格振动和电子热运动, 标准连续弹性介质理论正确的预测了两个极限: (1) 高温条件下, 材料热容  $C_V$  趋近杜隆-珀替极限<sup>[43]</sup>; (2) 极低温条件下, 材料热容正比于温度的三次方, 即德拜  $T^3$  定律. 介于低温和高温部分, 热容的变化主要取决于晶体内部原子的振动情况并且可以通过实验来确定. 图 8 为压力分别在 0 GPa、10 GPa、20 GPa、30 GPa、40 GPa 和 50 GPa 情况时, NaH 定容热容随温度的变化情况. 给定压力情况下, 温度小于 300 K 时,  $C_V$  近似按德拜  $T^3$  定律随温度迅速增加, 低压情况更为显著. 随着温度逐渐增加, 德拜  $T^3$  定律不再适用,  $C_V$  增长趋势变缓. 当温度大于 600 K 时, NaH 的  $C_V$  逐渐趋近杜隆-珀替极限 ( $C_V = 49.67 \text{ J/mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 这和绝大多数固体在高温区的性质一致. 0 GPa, 300 K 时, NaH 的热容分别为:  $C_V(B_1) = 43.04 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  和  $C_V(B_2) = 46.44 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ; 德拜温度分别为:  $\Theta(B_1) = 523.9 \text{ K}$  和  $\Theta(B_2) = 361.6 \text{ K}$ . 据我们所知, 目前还没有关于 NaH 热容和德拜温度的实验或理论报道, 本文首次对其进行了理论预测.

图 9 描述了不同压力条件下 NaH 热膨胀系数  $\alpha$  随温度的变化情况. 在给定压力情况下,  $\alpha$  随温度的升高而增大, 在温度小于 600 K 范围内这种增大的趋势很明显, 0 GPa 条件下尤为突出; 随着温度继续升高,  $\alpha$  增加的趋势逐渐变缓. 在给定温度情况下, 对于同一结构,  $\alpha$  随着压力的增加,  $\alpha$  呈减小的趋势且在低压部分减小得更明显. 在 0 GPa, 300 K 时, NaH 的热膨胀系数分别为:  $\alpha(B_1) = 5.05 \times 10^{-5} / \text{K}$ ,  $\alpha(B_2) = 5.63 \times 10^{-5} / \text{K}$ .

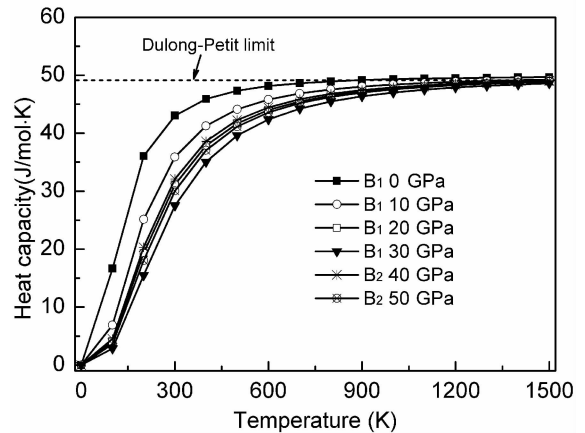


图 8 不同压力条件下,  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 热容随温度的变化关系

Fig. 8 Temperature dependences of the heat capacity for  $B_1$  and  $B_2$  NaH at different pressures.

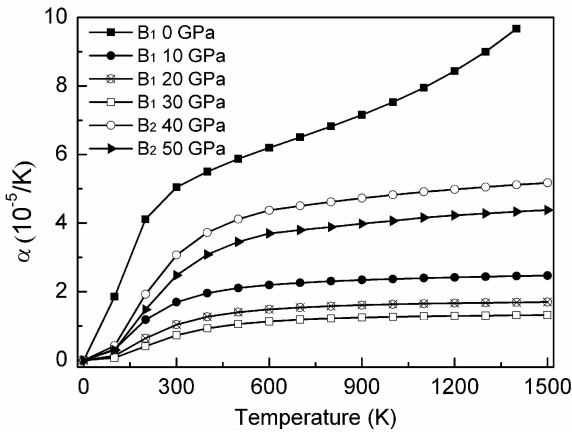


图 9 不同压力条件下,  $B_1$  和  $B_2$  相 NaH 热容随温度的变化关系

Fig. 9 Temperature dependences of the thermal expansion coefficient for  $B_1$  and  $B_2$  NaH at different pressures.

## 4 小 结

本文采用平面波赝势方法和准谐德拜模型计算研究了 NaH 的高压结构相变、弹性和热力学性质。基态下, NaH 平衡晶格常数  $a_0$ , 弹性常数  $C_{ij}$ , 体积弹性模量  $B_0$  及其一阶导数  $B_0'$  计算值与实验值和其他理论值一致。NaH 从  $B_1$  结构向  $B_2$  结构发生相变时的相变压为 30.5 GPa, 体积塌缩率为 4.5%, 与实验值  $(29.3 \pm 0.9)$  GPa 接近, 但小于其他理论计算值 (37.0 GPa)。采用静水有限应变技术计算研究了弹性常数  $C_{ij}$ 、弹性波速、德拜温度  $\Theta_D$ 、弹性各向异性因子随压力的变化关系。利用准谐德拜模型, 计算研究了 NaH 的定容热容  $C_V$  和热吸收系数  $\alpha$  等热力学性质。

### 参考文献:

[1] Steven J D, Yogesh K V, Arthur L R. High-pressure studies of NaH to 54 GPa [J]. Phys Rev B, 1987, 36: 7664

[2] Hochheimer H D, Strössner K, Hönle W, *et al.* High pressure X-ray investigation of the alkali hydrides NaH, KH, RbH and CsH [J]. J Phys Chem, 1985, 143: 139

[3] Ghandehari K, Luo H, Ruoff A L, *et al.* New high pressure crystal structure and equation of state of cesium hydride to 253 GPa [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 2264

[4] Baroni S, de Gironcoli S, Corso A, *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. Rev Mod Phys, 2001,

73: 515.

[5] Einarsdotter K, Sadigh B, Grimvall G, *et al.* Phonon instabilities in fcc and bcc Tungsten [J]. Phys Rev Lett, 1997, 79: 2073.

[6] Baettig P, Zurek E. Pressure-stabilized sodium polyhydrides:  $\text{NaH}_n$  ( $n > 1$ ) [J]. Phys Rev Lett, 2011, 106: 237002.

[7] Ke X, Tanaka I. Decomposition reactions for  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  and NaH: first-principles study [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 024117.

[8] Singh S, Eijt S W H. Hydrogen vacancies facilitate hydrogen transport kinetics in sodium hydride nanocrystallites [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 224110.

[9] Mao H K, Hemley R J. Hydrogen at high pressure [J]. Am Sci, 1992, 80: 234.

[10] Hama J, Kawakami N. Pressure induced insulator-metal transition of solid LiH [J]. Phys Lett A, 1988, 126: 348.

[11] Ahuja R, Eriksson O, Johansson B. Theoretical search for the CrB-type high-pressure phase in LiH, NaH, KH and RbH [J]. Physica B 1999, 265: 87.

[12] Zhang J Y, Zhang L J, Cui T, *et al.* Phonon and elastic instabilities in rocksalt alkali hydrides under pressure: first-principles study [J]. Phys Rev B, 2007, 75: 104115.

[13] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Phys Rev, 1964, 136: B864.

[14] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Phys Rev, 1965, 140: A1133.

[15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865.

[16] Milman V, Winkler B, White J A, *et al.* Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study [J]. Int J Quantum Chem, 2000, 77: 895.

[17] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys Rev B, 1976, 13: 5188.

[18] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, *et al.* Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. J Comput Phys, 1997, 131: 233.

[19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717.

[20] Blanco M A, Francisco E, Luana V. GIBBS: iso-

- thermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. *Comput Phys Commun*, 2004, 158: 57.
- [21] Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures [J]. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944, 30: 244.
- [22] Liu L, Wei J J, An X Y, *et al.* Investigations of phase transition, elastic and thermodynamic properties of GaP by using the density functional theory [J]. *Chin Phys B* 2011, 20: 106201.
- [23] Rodriguez C O, Methfessel M. Pressure-induced phase transformations in alkali-metal hydrides calculated using an improved linear muffin tin orbital atomic sphere approximation energy scheme [J]. *Phys Rev B*, 1992, 45: 90.
- [24] Shull C G, Wollan E O, Morton G A, *et al.* Neutron diffraction studies of NaH and NaD [J]. *Phys Rev*, 1948, 73: 842.
- [25] Karki B B, Stixrude L, Clark S J, *et al.* Structure and elasticity of MgO at high pressure [J]. *Am Mineral*, 1997, 82: 51.
- [26] Ren D H, Cheng X L. First-principles calculations on the elastic and thermodynamic properties of NbN [J]. *Chin Phys B*, 2012, 21: 127103.
- [27] Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik* [M]. Leipzig: Teubner, 1928.
- [28] Reuss A, *Angew Z*. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. *Appl Math Mech*, 1929, 9: 49.
- [29] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proc Phys Soc London* 1952, 65: 350.
- [30] Sin'ko G V, Smirnow N A. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 6989.
- [31] Anderson O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. *J Phys Chem Solids*, 1963, 24: 909.
- [32] Schreiber E, Anderson O L, Soga N. *Elastic constants and their measurements* [M]. New York: McGraw-Hill, 1973.
- [33] Guo Y D, Yang Z J, Gao Q H, *et al.* Structural and elastic properties of MgS via first-principle calculations [J]. *Physica B*, 2008, 403: 2367.
- [34] Auld M A. *Acoustic fields and waves in solids: Vol. I* [M]. York New: Wiley, 1973.
- [35] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H, *et al.* *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* [M]. New York: Academic, 1971.
- [36] Blanco M A, Martín Pendás A, Francisco E, *et al.* Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J Mol Struct*, 1996, 368: 245.
- [37] Flórez M, Recio J M, Francisco E, *et al.* First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides [J]. *Phys Rev B*, 2002, 66: 144112.
- [38] Francisco E, Recio J M, Blanco M A, *et al.* Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF<sub>2</sub> [J]. *J Phys Chem*, 1998, 102: 1595.
- [39] Francisco E, Blanco M A, Sanjurjo G. Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 094107.
- [40] Poirier J P. *Introduction to the physics of the earth's interior* [M]. Oxford: Cambridge University Press, 2000.
- [41] Wentzcovitch R M, Chang K J, Cohen M L. Electronic and structural properties of BN and BP [J]. *Phys Rev B*, 1986, 34: 1071.
- [42] Nernst W, Lindemann A F, *Elektrochem Z*. Specific heat and quantum [J]. *Phys Chem*, 1977, 17: 817.
- [43] Petit A T, Dulong P L. *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur* [J]. *Ann Chim Phys*, 1819, 10: 395.