

## 面心立方 Ce 同构相变的分子动力学模拟

第伍旻杰<sup>1)</sup> 胡晓棉<sup>2)†</sup>

1) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100088)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理国家重点实验室, 北京 100088)

(2019年6月6日收到; 2019年8月9日收到修改稿)

基于嵌入原子法, 本文给出了一个金属 Ce 原子间的相互作用势. 利用该势分别计算了  $\gamma$ -Ce 和  $\alpha$ -Ce 的晶格常数、结合能、弹性常数, 计算结果与实验或第一性原理研究中得出的数值符合得较好. 给出了两相 Ce 中如点缺陷形成能、表面能、层错能以及孪晶能等晶体缺陷形成能. 通过分析两相 Ce 的声子谱, 得出了不同温度下两相的晶格振动熵差, 其中在室温条件下约为  $0.67k_B/\text{atom}$ . 还利用分子动力学模拟得出了该相变的等温线, 并且利用径向分布函数分析了相变前后两相的晶体结构, 确认了该相变为面心立方同构相变, 即 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变. 由此表明, 本文的嵌入原子法势, 不仅可以分别合理地描述  $\gamma$ -Ce 和  $\alpha$ -Ce, 还可以反映  $\gamma$ -Ce 和  $\alpha$ -Ce 两相之间的相变.

**关键词:** 原子间相互作用势, 嵌入原子法, 同构相变, 铈

**PACS:** 34.20.Cf, 61.50.Ks, 71.20.Eh

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190884

## 1 引言

铈 (cerium, Ce) 是一种稀土金属元素, 其 f 电子处于局域与非局域的转变点上, 具有低熔点、非对称晶体结构、多种同素异形体共存、发生相变伴随体积变化等物理、化学性质<sup>[1,2]</sup>. Ce 及其稀土合金已广泛应用于钢铁、有色金属及其合金、发火合金、稀土永磁合金、储氢材料等诸多领域<sup>[3]</sup>.

在较低的温度和压强条件下, 金属 Ce 有两种面心立方 (FCC) 相 ( $\alpha$  相和  $\gamma$  相) 以及一种双密排六方相 ( $\beta$  相)<sup>[4]</sup>. 在室温和 0.7 GPa 压缩条件下 Ce 会发生  $\gamma \rightarrow \alpha$  同构相变<sup>[4-6]</sup>, 晶格常数从 5.16 Å 突变到 4.84 Å, 同时体积减小 14%—17%.  $\alpha$ - $\gamma$  相变的临界点 (C.P.) 压强  $P_C = 1.44$ — $1.96$  GPa<sup>[4,7,8]</sup>, 温度  $T_C = 460$ — $600$  K<sup>[4,7,8]</sup>.

作为 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变的机制, 从电子结构来看, Mott 相变和 Kondo 体积坍塌 (KVC) 两种理论模

型长期争论不下<sup>[4,9,10]</sup>. 也有研究认为, 这两种模型分别反映了 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变的不同侧面<sup>[11]</sup>. 除此之外, Amadon 等<sup>[12]</sup> 认为在室温条件下熵的效应不可忽略, Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变是由熵驱动的. 而熵的贡献可分为电子的和晶格振动的两个自由度. 利用高压高分辨率同步 X 射线粉末衍射实验, Jeong 等<sup>[13]</sup> 测得 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变过程中, 晶格振动的熵变 ( $\Delta S_{\text{vib}}^{\alpha-\gamma} \approx (0.75 \pm 0.15)k_B/\text{atom}$ ) 约占总熵变 (约  $1.54k_B/\text{atom}$ ) 的一半. Wang 等<sup>[6]</sup> 利用第一性原理计算得出的总熵变约为  $2.86k_B/\text{atom}$ , 其中晶格振动的熵变约为  $0.94k_B/\text{atom}$ . 这些都表明晶格振动的熵变在总熵变中占据相当可观的一部分.

对于 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变, 以往的模拟计算工作中主要分宏观数值模拟和第一性原理电子结构计算两方面. 基于多相物态方程的宏观数值模拟<sup>[14-16]</sup> 无法给出相变过程中微尺度结构的细节; 而相关的第一性原理计算<sup>[6,11,17-19]</sup> 受制于其时间和空间尺度, 只能对此相变进行均匀、平衡态的分析. 而非

† 通信作者. E-mail: hu\_xiaomian@iapcm.ac.cn

平衡态分子动力学模拟因其特点,可以在微、纳米尺度提供更多的信息,如相变过程中微结构的演化,从而可以将离散原子尺度与宏观尺度沟通起来.

在分子动力学模拟中,分子间相互作用势必不可少.已有工作中针对 FCC 结构 Ce 的经验势不多:例如 Singh 和 Singh<sup>[20]</sup>将两体作用的杂化近自由电子紧束缚成键模型用在一些 FCC 结构的稀土金属(包括 Ce),得出的结果在声子谱和弹性常数等方面与实验符合较好;Hachiya 和 Ito<sup>[21]</sup>在此基础上利用近自由电子键角相关紧束缚成键模型(最早用于过渡金属及其合金)进行了改进;Sheng 等<sup>[22]</sup>利用势能面拟合法,得出了包括 Ce 的 14 中 FCC 结构金属的嵌入原子法(EAM)势;Fu 和 Zhao<sup>[23]</sup>拟合了 FCC 镧(La)和 Ce 的 Gupta 势.虽然这些经验作用势都与 Ce 的实验和第一性原理的数据符合得很好,但只涉及了  $\gamma$ -Ce,而与  $\alpha$ -Ce 无关,因此无法用于 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变的分子动力学模拟. Voter 和 Chen<sup>[24]</sup>通过对 Voter-Chen EAM 进行修正,提高两相之间的势垒(0.142 eV/atom)来维持各相的稳定性,提出过一种能够描述 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变的经验势<sup>[25,26]</sup>,不过该势的具体描述至今未见发表.为了能够对 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变进行大规模分子动力学模拟,本文展示了一种新的 FCC 结构 Ce 的 EAM 势,该势可对  $\gamma$ -Ce,  $\alpha$ -Ce 以及 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变进行合理描述.

## 2 EAM 模型势的构建

$\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 的冷能曲线可以分别用 Rose 物态方程来表示<sup>[25,27]</sup>,也就是说 FCC 结构 Ce 的冷能曲线应当是一个分段函数:晶格常数较大的部分为  $\gamma$ -Ce 的 Rose 曲线,晶格常数较小的部分则为  $\alpha$ -Ce 的 Rose 曲线.两段各有一个极小值点对应于各相平衡位置的晶格常数,两段曲线交叉于两极小值点中间形成一个势垒.

在嵌入原子法中,单类型原子系统的总势能  $E_{\text{tot}}$  可以表示为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i),$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}), \quad (1)$$

其中  $\Phi(r_{ij})$  为原子  $i$  与  $j$  之间的对势,  $F$  为原子  $i$  处于电子云密度  $\rho_i$  的嵌入能,  $f(r_{ij})$  为原子  $j$  在原子  $i$  处的电子密度分布函数.

在文献<sup>[28]</sup>中,嵌入能  $F$  和电子密度  $\rho$  的关系表示为

$$F(\rho) = a\rho^{1/2} + b\rho^2 + c\rho^3, \quad (2)$$

式中  $a, b, c$  为待定参数.  $\Phi(r_{ij})$  和  $f(r_{ij})$  的解析形式为立方项求和:

$$\Phi(r) = \sum_n a_n (r_n - r)^3 \Theta(r_n - r),$$

$$f(r) = \sum_n b_n (s_n - r)^3 \Theta(s_n - r).$$

可以根据精度要求选取  $n$  的上限,  $a_n, r_n, b_n, s_n$  为待定参数;  $\Theta(x)$  为 Heaviside 函数,若  $x \leq 0$ ,  $\Theta(x) = 0$ ; 若  $x > 0$ ,  $\Theta(x) = 1$ . 已经有研究将其用于拟合面心立方金属的原子间相互作用势. 在本文工作中先对  $\Phi(r_{ij})$  和  $f(r_{ij})$  分别只取一项,即

$$\Phi(r) = a^\gamma (r^\gamma - r)^3 \Theta(r^\gamma - r), \quad (3)$$

$$f(r) = b^\gamma (s^\gamma - r)^3 \Theta(s^\gamma - r), \quad (4)$$

且令  $b^\gamma = 1 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $s^\gamma = 6.6 \text{ \AA}$  (此即相互作用势的截断距离). 利用最小二乘法,以  $\gamma$ -Ce 的 Rose 物态方程曲线和弹性常数为目标对 (2) 式—(4) 式中的参数  $a, b, c, a^\gamma, r^\gamma$  进行拟合. 由此得出的  $\gamma$ -Ce 的冷能曲线与  $\alpha$ -Ce 的 Rose 物态方程曲线相交于  $r = 3.498 \text{ \AA}$ , 于是对  $\Phi(r), f(r)$  和  $F(\rho)$  函数应当采用分段函数的形式(分段点为  $r = 3.498 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 389.094$ ). 由于势函数的长程部分 ( $r > 3.498 \text{ \AA}$ ) 已经确定,接下来只能调整短程的部分 ( $r < 3.498 \text{ \AA}$ ). 在  $r < 3.498 \text{ \AA}$  的范围内仍采用相似的形式,同时为了保证势函数的连续性,则有

$$\Phi(r) = a^\alpha (r^\alpha - r)^3 \Theta(r^\alpha - r) + \Phi_0, \quad (5)$$

$$f(r) = b^\alpha (s^\alpha - r)^3 \Theta(s^\alpha - r) + f_0. \quad (6)$$

嵌入函数  $F(\rho)$  则通过嵌入能  $F$  (即总势能与对势能部分之差) 与电子云密度  $\rho$  的对应关系利用立方样条插值得出. (5) 式和 (6) 式中的参数  $a^\alpha, r^\alpha, \Phi_0, b^\alpha, s^\alpha, f_0$  参照  $\alpha$ -Ce 的 Rose 物态方程曲线和弹性常数,并考虑  $\alpha$ - $\gamma$  相变的温度和压强条件来确定. 最终的对势函数  $\Phi(r)$ 、电子密度函数  $f(r)$ 、嵌入能函数  $F(\rho)$  如图 1(a) 和图 1(b) 所示.

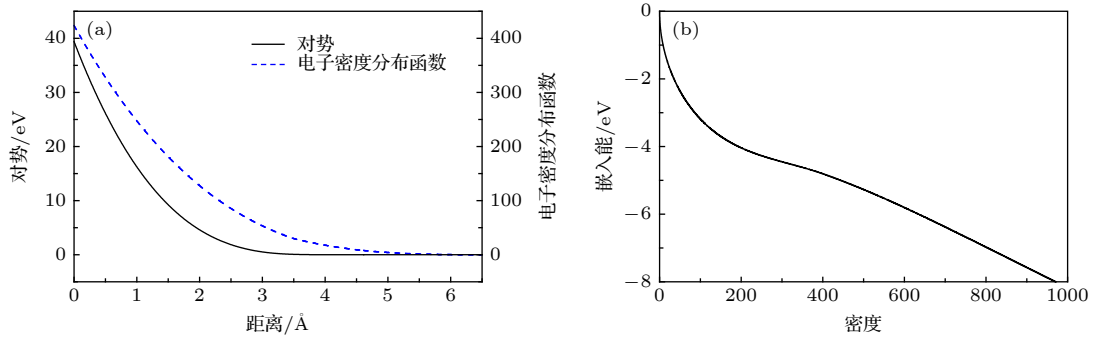


图 1 Ce 的 EAM 势 (a) 对势函数和电子密度分布函数; (b) 嵌入能函数

Fig. 1. EAM potential for Ce: (a) The pair function  $\Phi(r_{ij})$  and the density function  $f(r_{ij})$ ; (b) the embedded function  $F(\rho)$ .

### 3 结果与讨论

为了验证第 2 节中所得的 EAM 势, 本文采用了 LAMMPS<sup>[29]</sup> 对面心立方 Ce 晶体的一些性质以及  $\alpha$ - $\gamma$  相变过程进行了分子动力学模拟计算.

#### 3.1 基本性质

图 2 展示了由 EAM 势计算得到的 Ce 的冷能

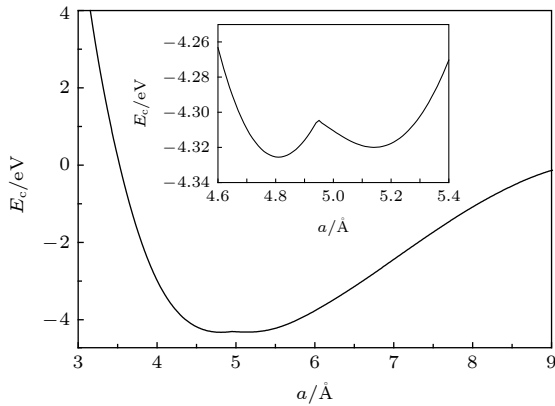


图 2 由本文 EAM 势得出的面心立方 Ce 的冷能曲线

Fig. 2. The cold energy of fcc Ce calculated with the newly developed EAM potential.

曲线. 该曲线分为两段, 每段各有一个极小点, 分别对应于  $\alpha$ -Ce ( $a = 4.81$  Å) 和  $\gamma$ -Ce ( $a = 5.14$  Å). 可以看出, 在两个极小值点中间存在一个高度为 15.3—20.8 meV/atom 的势垒, 远小于 Chen 等<sup>[25]</sup> 的经验势中的对应值 (0.142 eV/atom). 表 1 中展示了由 EAM 计算得出的  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 的一些基本性质, 包括晶格常数、结合能、弹性常数等, 与实验或第一性原理计算的结果符合得很好.

#### 3.2 晶体缺陷

##### 3.2.1 点缺陷

为了定量地研究在 Ce 中的点缺陷, 采用本文的 EAM 势在  $10 \times 10 \times 10$  的 FCC 超胞中计算了  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 中的空位和填隙原子的形成能. 晶体点缺陷的形成能 ( $E_f$ ) 的定义为

$$E_f = E_{\text{def}} - (N \pm 1) E_{\text{coh}},$$

其中  $E_{\text{def}}$  为包含单个点缺陷超胞的最小化总能量,  $N$  为无缺陷超胞的原子数 (在此  $N = 4000$ ). 于是正号对应于填隙原子, 负号对应于空位.  $E_{\text{coh}}$  为无缺陷晶体中单个原子的结合能.

表 1 面心立方 Ce 的基本性质的 EAM 计算值与实验和第一性原理结果的比较

Table 1. EAM predicted properties of Ce lattice in comparison with experimental and *ab initio* data.

	$\gamma$ -Ce			$\alpha$ -Ce		
	实验	第一性原理	本文EAM	实验	第一性原理	本文EAM
$a_0/\text{Å}$	5.16 <sup>[4]</sup>	5.22 <sup>[11]</sup>	5.14	4.84 <sup>[4]</sup> 4.90 <sup>[30]</sup>	4.63 <sup>[11]</sup>	4.81
$E_{\text{coh}}/\text{eV}$	4.32 <sup>[4]</sup>	4.35 <sup>[11]</sup>	4.32	4.3 <sup>[11]</sup>	3.76 <sup>[11]</sup>	4.3255
体弹模量/GPa	18.18 <sup>[31]</sup>	28.3 <sup>[11]</sup>	16.78	35.0 <sup>[32]</sup> , 16.94 <sup>[33]</sup>	37.0 <sup>[34]</sup>	37.00
$c_{11}$ /GPa	26.01 <sup>[31]</sup>		23.06		52.9 <sup>[34]</sup>	59.77
$c_{12}$ /GPa	14.26 <sup>[31]</sup>		13.64		29.1 <sup>[34]</sup>	25.62
$c_{44}$ /GPa	17.30 <sup>[31]</sup>		17.64		44.6 <sup>[34]</sup>	49.98
剪切模量/GPa	12.73 <sup>[31]</sup>		12.47	17.26 <sup>[33]</sup>		36.82

对于  $\gamma$ -Ce, 填隙原子和空位的形成能分别为 1.93 和 0.85 eV, 分别对应于无缺陷单晶中单个原子结合能的 44.7% 和 19.7%;  $\alpha$ -Ce 中的填隙原子和空位的形成能分别为 2.97 和 1.15 eV, 分别对应于无缺陷单晶中单个原子结合能的 68.7% 和 26.6%. 以往的研究中所得的 FCC 过渡金属的空位能约为 1—3 eV<sup>[35]</sup>, 这里所得的填隙原子和空位的形成能处在与之可比的范围内, 可以认为是合理的.

### 3.2.2 表面能

采用本文的 EAM 势同时通过 Polak-Ribiere 共轭梯度法<sup>[36]</sup>对表面构型进行充分弛豫, 以此计算了  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 的三种低密勒指数 (即 (100), (110) 和 (111)) 晶面的表面形成能, 计算结果列在了表 2 中. 对于  $\gamma$ -Ce 本文中计算所得的表面能明显低于以往经验势的计算结果<sup>[22,23]</sup>. 不过两相 Ce 中的表面能的大小顺序都符合  $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$ , 表明其中 (111) 表面最稳定, 这方面与 Sheng 等<sup>[22]</sup>以及 Fu 和 Zhao<sup>[23]</sup>对  $\gamma$ -Ce 的计算结果相一致. 比较  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 相同晶向的表面

能, 则有  $\gamma^\alpha < \gamma^\gamma$ , 如对于 (100) 晶面  $\gamma^\alpha_{(100)} < \gamma^\gamma_{(100)}$ , 另外对于  $\gamma_{(110)}$  和  $\gamma_{(111)}$  亦同. 到目前尚未见关于金属 Ce 表面能实验测量结果的报道, 本文的表面能数值可作为未来相关测量实验的参考.

### 3.2.3 面缺陷

材料的稳定和非稳定层错能被认为是决定其力学行为 (如金属的塑性变形) 的重要物理量. 利用本文的 EAM 势计算得出了  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 中堆垛层错和 (111) 孪晶缺陷的广义面缺陷能曲线. 广义层错能曲线可通过对无缺陷单晶沿 (111) 晶面进行刚性剪切得到, 而广义孪晶缺陷能曲线则通过对预置层错的无缺陷单晶进行刚性剪切得出. 最终  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 中的广义层错能曲线和广义孪晶能曲线分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示.

由此可得  $\gamma$ -Ce 的非稳定层错能  $\gamma_{\text{usf}} = 0.543 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 稳定层错能  $\gamma_{\text{ssf}} = 0.457 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  (与 Sheng 等<sup>[22]</sup>利用 EAM 计算的结果相近); 而在  $\alpha$ -Ce 中  $\gamma_{\text{usf}} = 0.821 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $\gamma_{\text{ssf}} = 0.734 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . 虽然此处的结果与 Östlin 等<sup>[37]</sup>的第一性原理计算结果

表 2  $\gamma$ -Ce and  $\alpha$ -Ce 中晶体缺陷的形成能  
Table 2. Calculated formation energy of lattice defects in  $\gamma$ -Ce and  $\alpha$ -Ce.

	$\gamma$ -Ce		$\alpha$ -Ce	
	之前的结果	本文EAM	之前的结果	本文EAM
$E_t^i/\text{eV}$	3.3 <sup>[22]</sup>	1.93		2.97
$E_v^i/\text{eV}$	0.75 <sup>[22]</sup> , 2.02 <sup>[23]</sup>	0.85		1.15
$\gamma_{(100)}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	697 <sup>[22]</sup> , 2140 <sup>[23]</sup>	391		308
$\gamma_{(110)}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	797 <sup>[22]</sup> , 2220 <sup>[23]</sup>	442		390
$\gamma_{(111)}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	586 <sup>[22]</sup> , 2190 <sup>[23]</sup>	297		195
$\gamma_{\text{ssf}}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	486 <sup>[22]</sup> , 58 <sup>[37]</sup> , 16 <sup>[37]</sup> , -0.2 <sup>[37]</sup>	457	301 <sup>[37]</sup> , 311 <sup>[37]</sup> , 369 <sup>[37]</sup>	734
$\gamma_{\text{usf}}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	501 <sup>[22]</sup>	543		822
$\gamma_{\text{utf}}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	12 <sup>[22]</sup>	768		1167

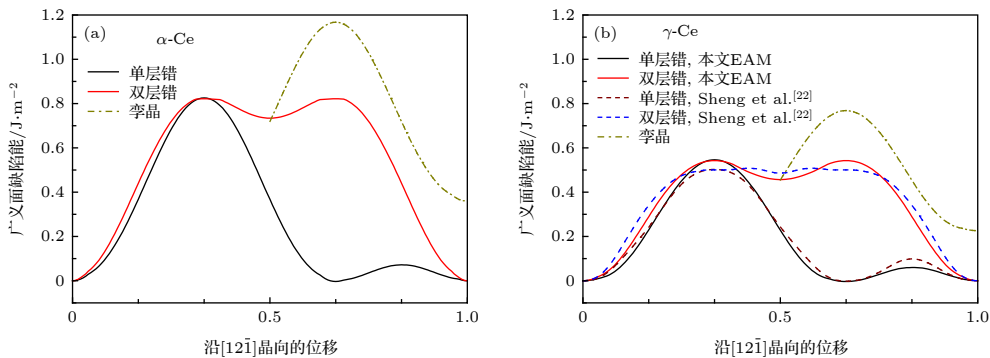


图 3 面心立方 Ce 中的广义层错能和广义孪晶能 (a)  $\alpha$ -Ce; (b)  $\gamma$ -Ce

Fig. 3. Generalized stacking fault energy and generalized twinning fault energy curve for (a)  $\alpha$ -Ce and (b)  $\gamma$ -Ce.



相差较大,但是对比  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 两相的稳定层错能和非稳定层错能均满足  $\gamma_{sf}^{\alpha} < \gamma_{sf}^{\gamma}$ . Swygenhoven 等 [38] 认为要了解 FCC 晶体变形的机制仅有非稳定层错能或者稳定层错能都是不全面的,还应当比较稳定层错能与非稳定层错能的比值  $\gamma_{ssf}/\gamma_{usf}$ . 该比值接近于 1 的时候倾向于越过整个势垒产生全位错;反之若该比值较小则倾向于产生偏位错(作为参考,在 Al 中该比值为 0.97,在 Ni 中为 0.55,在 Cu 中为 0.13). 在  $\gamma$ -Ce 中  $\gamma_{ssf}/\gamma_{usf} = 0.842$ ,  $\alpha$ -Ce 中  $\gamma_{ssf}/\gamma_{usf} = 0.875$ ,数值较高,与 Al 中的比值比较接近. 因此可以推测本文的 EAM 势在 MD 模拟的 FCC 结构 Ce 塑性变形中有可能观察到全位错产生.

除位错激活与滑移之外,形变孪晶是 FCC 结构晶体的另一种形变机制. 由本文 EAM 势计算得出的非稳定孪晶能  $\gamma_{utf}$ , 在  $\gamma$ -Ce 中  $\gamma_{utf} = 0.768 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 在  $\alpha$ -Ce 中  $\gamma_{utf} = 1.167 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ . Tadmor 和 Hai [39,40] 发现形成形变孪晶的趋势与比值  $\gamma_{utf}/\gamma_{usf}$  相关,该比值越高越不容易产生形变孪晶. 对于  $\gamma$ -Ce,  $\gamma_{utf}/\gamma_{usf} = 1.414$ ; 对于  $\alpha$ -Ce,  $\gamma_{utf}/\gamma_{usf} = 1.420$ ,均接近且高于其在 Al 中的比值(约 1.3). 由此可推测利用本文 EAM 势进行 MD 模拟很难出现形变孪晶.

### 3.3 晶格动力学

#### 3.3.1 声子态密度和晶格振动熵

图 4 所示为温度  $T = 300 \text{ K}$  条件下晶格常数分别等于  $4.89 \text{ \AA}$  ( $\alpha$ -Ce, 压强约  $0.7 \text{ GPa}$ ) 和  $5.16 \text{ \AA}$  ( $\gamma$ -Ce, 零压) 状态的声子态密度. 两相的态密度有显著差异: 1) “肩部”由  $1.21 \text{ THz}$  ( $\gamma$ -Ce) 移动到了  $1.43 \text{ THz}$  ( $\alpha$ -Ce); 2) 后续增长的尖峰由  $1.81 \text{ THz}$  ( $\gamma$ -Ce) 移动到了  $2.31 \text{ THz}$  ( $\alpha$ -Ce); 3) 再之后的峰由  $2.58 \text{ THz}$  ( $\gamma$ -Ce) 移动到了  $3.36 \text{ THz}$  ( $\alpha$ -Ce).

Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变被认为是由熵驱动的,也就是说熵在其中扮演重要位置. 利用图 4 中的态密度,可以分别计算出两种状态的晶格振动的熵(如图 5). 图 5 中右下角虚线图为两种状态的晶格振动熵的差值,温度  $T = 300 \text{ K}$  时的熵差为  $\Delta S_{\text{vib}} = 0.67 k_{\text{B}}/\text{atom}$ , 此与 Jeong 等 [13] 的结果 ( $0.75 \pm 0.15$ )  $k_{\text{B}}/\text{atom}$  相近. 然而由于经典分子动力学模拟的特性,无法给出电子结构自由度对熵的贡献,在此对 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变过程的经典分子动力学模拟中

只能将固体系统的熵全部归于晶格振动自由度. 于是本文工作中分子动力学模拟的 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变过程的总熵变等于晶格振动熵变,即  $\Delta S = \Delta S_{\text{vib}} = 0.67 k_{\text{B}}/\text{atom}$  (此值较实验值  $1.54 k_{\text{B}}/\text{atom}$  少约  $0.87 k_{\text{B}}/\text{atom}$ ).

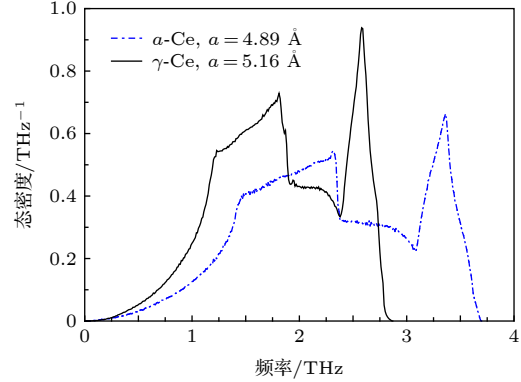


图 4 面心立方 Ce 的声子态密度  
Fig. 4. Phonon density of states for FCC Ce.

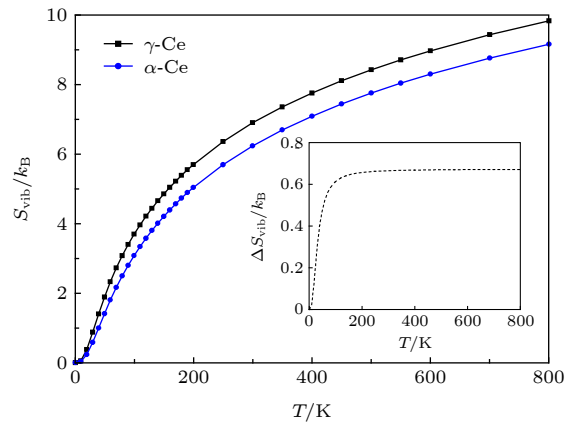


图 5  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 两相的晶格振动熵  $S_{\text{vib}}$  以及熵差  $\Delta S_{\text{vib}}$  (右下插图) 随温度  $T$  的变化  
Fig. 5. The vibrational entropy  $S_{\text{vib}}$  and its change  $\Delta S_{\text{vib}}$  between two phases (the inset) plotted as functions of temperature.

#### 3.3.2 声子色散谱

利用声子色散曲线可以更严格地检验经验作用势. 图 6 所示为  $300 \text{ K}$  温度条件下计算利用本文 EAM 计算所得  $\alpha$ -Ce ( $a = 4.89 \text{ \AA}$ , 黑实线) 和  $\gamma$ -Ce ( $a = 5.16 \text{ \AA}$ , 蓝色点虚线) 的声子色散关系谱. 两相均有三支声学波, 其中一支为纵波, 另两支为横波. 之前的实验和理论研究中发现对于  $\gamma$ -Ce 在  $[\zeta\zeta\zeta]$  方向横波的  $L$  点处存在反常下沉(软模) [6,19,41]. 而本文计算中无论  $\alpha$ -Ce 还是  $\gamma$ -Ce 均未找到此反常下沉.

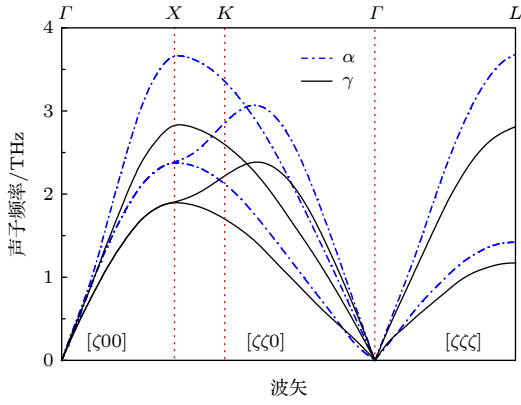


图 6 面心立方 Ce 的声子色散谱  
Fig. 6. Phonon dispersion relations for FCC Ce.

### 3.4 $\alpha$ - $\gamma$ 相变

利用本文中的 EAM 势并通过分子动力学模拟研究了 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  相变. 对初始为 FCC 结构的 Ce 进行静水压 (各向同性) 加载, 计算所得的压强-体积等温线如图 7(a)—图 7(c) 所示, 其中图 7(a) 和图 7(b) 的等温线由 NPT 系综分别增、减压强得出, 图 7(c) 的等温线由 NVT 系综弛豫得出. 如在温度为  $T = 300$  K 的条件下, 增大压强到 0.80 GPa 时发生相变, 体积突变减小  $2.68 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ ; 反之, 减小压强到 0.59 GPa 时发生逆相变, 体积突变增大  $2.83 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ . 由此看出 300 K 温度条件下存

在明显的 (0.21 GPa) 迟滞. 当温度升高至约 550 K 时, 图 7(a) 和图 7(b) 中的等温线变为光滑曲线, 体积随压强连续变化. 对应图 7(c) 中的极小值点与极大值点重合于拐点处, 此时拐点的斜率为零. 当达到更高的温度, 如 600, 700 和 800 K 时, 拐点的斜率变为负值. 由此得出临界点温度  $T_c \approx 550$  K, 压强  $P_c \approx 1.21$  GPa. 根据图 7(a) 和图 7(b) 绘出的静水压加载下该相变的温度-压强相变路径如图 8 所示, 此可视为该相变的  $P$ - $T$  相图.

为了确认该相变否是为 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变, 利用径向分布函数对相变前后的晶格结构进行了分析. 图 9 中比较了温度为 300 K 时不同压强加载下的径向分布函数: 零压加载下的前三个峰值对应的间距值分别为 3.62, 5.16 和 6.30  $\text{\AA}$ ; 增压加载当压强增大至 0.7 GPa (图 7 中 A 点所指状态) 时对应的这三个间距值分别为 3.56, 5.06 和 6.18  $\text{\AA}$ ; 减压加载当压强降至 0.7 GPa 时 (图 7 中 B 点所指状态) 对应的这三个间距值分别为 3.42, 4.89 和 5.98  $\text{\AA}$ . 这三种不同加载情况下的径向分布函数均符合 FCC 结构的最近三阶近邻间距之间的关系. 于是可以认为相变前后的两相均为 FCC 结构, 以上模拟的相变正是 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变, 其中晶格常数较大的一相对应于  $\gamma$ -Ce, 而晶格常数较小

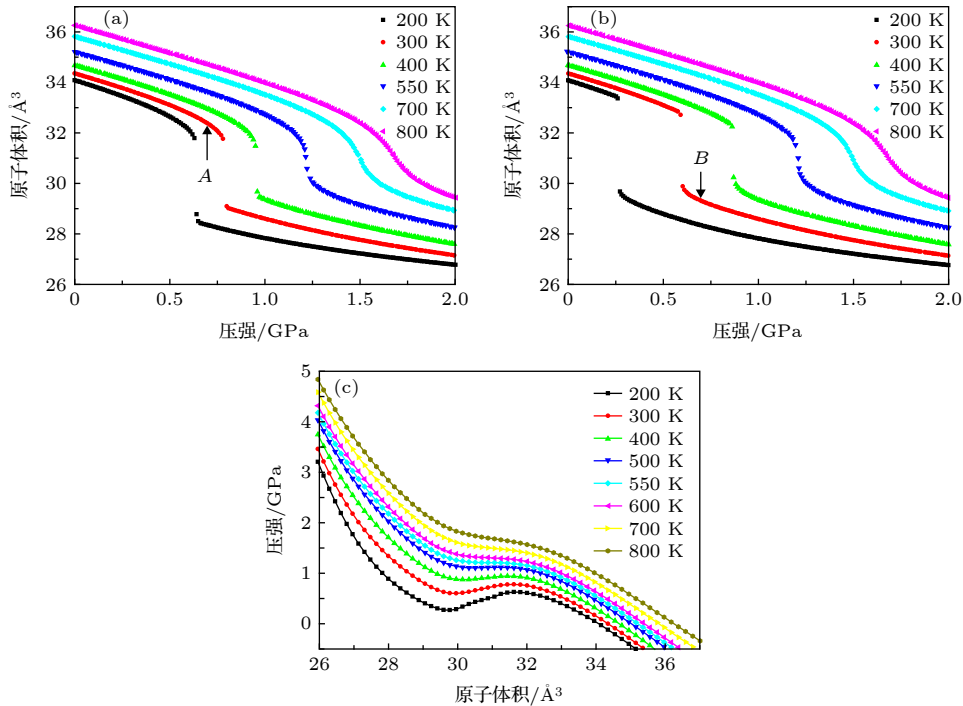


图 7 面心立方 Ce 的等温线 (a) NPT 增压; (b) NPT 减压; (c) NVT

Fig. 7. Isotherms of FCC Ce: (a) NPT, pressure increased; (b) NPT, pressure decreased; (c) NVT.

的一相对应于  $\alpha$ -Ce. 也就是说, 本文的 EAM 势可以用于 FCC 结构 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变的分子动力学模拟, 对  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变进行多尺度的研究.

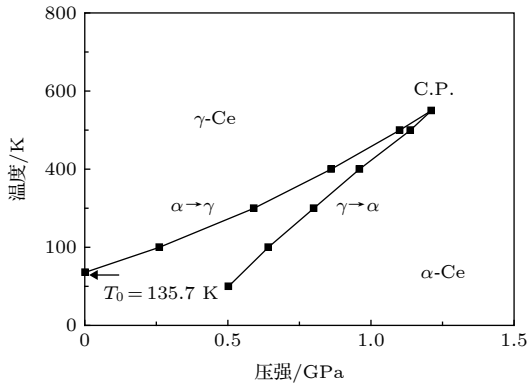


图 8 Ce 的  $\gamma \rightarrow \alpha$  和  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变路径

Fig. 8. The path of Ce  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition.

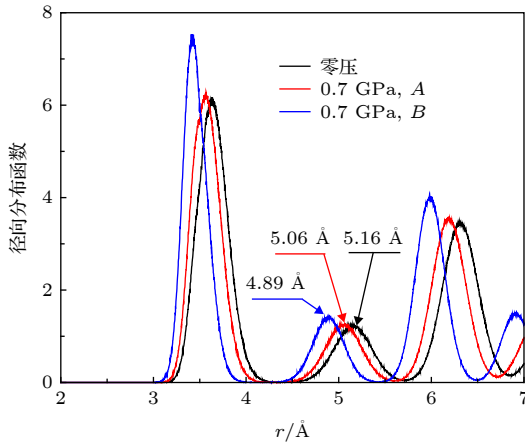


图 9 零压以及图 7 中 A, B 两点状态的径向分布函数

Fig. 9. Radial distribution function for zero pressure (black), the A state (red), and the B state (blue) pointed in Fig. 7.

## 4 结 论

根据 Rose 物态方程还有弹性常数等实验以及第一性原理计算数据, 本文给出了 FCC 结构 Ce 的 EAM 势. 利用该 EAM 势对两种 FCC 结构 Ce 进行了定量的讨论. 计算得出的两相 Ce 的结合能、弹性常数等一些基本性质, 以及晶体缺陷和声子谱, 与实验和第一性原理计算的结果符合较好. 此外该 EAM 势可以用于 FCC 结构 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变的分子动力学模拟, 并且通过 MD 模拟得出的  $P$ - $T$  相图也与实验相符合.

需要注意的是, 以往的研究中表明 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$

相变是熵驱动的 (特别是当处在室温条件下), 其中包括了电子自由度和晶格振动自由度两个方面. 但由于分子动力学模拟的局限性, 无法体现电子自由度在其中的贡献, 只能给出晶格振动方面的影响. 本文中计算得出的常温下两相的晶格振动熵差约为  $0.67k_B/\text{atom}$ .

本文的 EAM 势主要针对的是 FCC 结构的  $\alpha$ -Ce 和  $\gamma$ -Ce 以及 Ce 的  $\alpha$ - $\gamma$  同构相变, 未考虑到其他的因素. 如同样处于较低的温度和压强条件下的  $\beta$  相, 以及温度较高时的  $\delta$  相 (体心立方结构) 和液态相. 对此需要在后续的工作中考虑并改进.

## 参考文献

- [1] Zheng H B 2017 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technoloty) (in Chinese) [郑海冰 2017 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [2] Jin M 2018 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technoloty) (in Chinese) [金铭 2018 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [3] Lin H C 2005 *China Nonferrous Metallurgy* **3** 31 (in Chinese) [林河成 2005 中国有色冶金 **3** 31]
- [4] Koskenmaki D C, Gschneidner K A 1978 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 1) (Amsterdam: Elsevier North-Holland) pp337-377
- [5] Pan H, Hu X M, Wu Z H, Dai C D, Wu Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 206401 (in Chinese) [潘昊, 胡晓棉, 吴子辉, 戴诚达, 吴强 2012 物理学报 **61** 206401]
- [6] Wang Y, Jr Hector L G, Zhang H, Shang S L, Chen L Q, Liu Z K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104113
- [7] Decremps F, Belhadi L, Farber D L, Moore K T, Ocelli F, Gauthier M, Polian A, Antonangeli D, Aracne-Ruddle C M, Amadon B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 065701
- [8] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, Aracne C, Evans W J, McMahan A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 165703
- [9] Johansson B 1974 *Philos. Mag.* **30** 469
- [10] Allen J W, Martin R M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1106
- [11] Casadei M, Ren X, Rinke P, Rubio A, Scheffler M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 075153
- [12] Amadon B, Biermann S, Georges A, Aryasetiawan F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 066402
- [13] Jeong I K, Darling T W, Graf M J, Proffen T, Heffner R H, Lee Y, Vogt T, Jorgensen J D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105702
- [14] El'kin V M, Kozlov E A, Kakshina E V, Moreva Y S 2006 *Phys. Met. Metall.* **101** 208
- [15] El'kin V M, Mikhaylov V N, Petrovtsev A V, Cherne F J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094120
- [16] Yelkin V M, Kozlov E A, Kakshina E V, Moreva Y S 2006 *Shock Compression of Condensed Matter-2005* Baltimore, Maryland 31 July-5 August, 2005 pp77-80
- [17] Casadei M, Ren X, Rinke P, Rubio A, Scheffler M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 146402
- [18] Huang L, Chen CA 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 476206
- [19] Krisch M, Farber D L, Xu R, Antonangeli D, Aracne C M, Beraud A, Chiang T-C, Zarestky J, Kim D Y, Isaev E I, Ahuja R, Johansson B 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**

9342

- [20] Singh N, Singh S P 1990 *Phys. Rev. B* **42** 1652
- [21] Hachiya K, Ito Y 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 6543
- [22] Sheng H W, Kramer M J, Cadien A, Fujita T, Chen M W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134118
- [23] Fu J, Zhao J 2013 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 065003
- [24] Voter A F, Chen S P 1986 *MRS Proceedings* **82** 175
- [25] Dupont V, Chen S P, Germann T C 2010 *EPJ Web of Conferences* Paris, France, May 24–28, 2010 p00009
- [26] Dupont V, Germann T C 2010 *APS March Meeting* Portland, Oregon, March 15–19, 2010 W30.00007
- [27] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [28] Duff A I, Finnis M W, Maugis P, Thijsse B J, Sluiter M H F 2015 *Comput. Phys. Commun.* **196** 439
- [29] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [30] Eriksson O, Brooks M S S, Johansson B 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7311
- [31] Greiner J D, McMasters O D, Smith J F 1980 *Scr. Metall.* **14** 989
- [32] Staun Olsen J, Gerward L, Dancausse J P, Gering E 1993 *Physica B* **190** 92
- [33] Voronov F F, Goncharova V A, Stalgorova O V 1979 *Soviet Phys. JETP* **49** 687
- [34] Söderlind P, Eriksson O, Wills J M, Boring A M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 9306
- [35] Korzhavyi P A, Abrikosov I A, Johansson B, Ruban A V, Skriver H L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11693
- [36] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 2007 *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (3rd Ed.) (New York: Cambridge University Press) pp487–562
- [37] Östlin A, Di Marco I, Locht I L M, Lashley J C, Vitos L 2016 *Phys. Rev. B* **93** 094103
- [38] van Swygenhoven H, Derlet P M, Frøseth A G 2004 *Nat. Mater.* **3** 399
- [39] Hai S, Tadmor E B 2003 *Acta Mater.* **51** 117
- [40] Tadmor E, Hai S 2003 *J. Mech. Phys. Solids* **51** 765
- [41] Stassis C, Gould T, McMasters O D, Gschneidner K A, Nicklow R M 1979 *Phys. Rev. B* **19** 5746



# Isostructural phase transition of fcc Ce: Molecular dynamics simulations

Diwu Min-Jie <sup>1)</sup> Hu Xiao-Mian <sup>2)†</sup><sup>1)</sup> (*Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China*)<sup>2)</sup> (*National Laboratory of Computational Physics, Beijing Institute of Applied Physics and  
Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

(Received 6 June 2019; revised manuscript received 9 August 2019)

## Abstract

Ce is a rare earth element in the periodic table. In the range of low temperature and low pressure, there are two face-centered-cubic (FCC) phases ( $\alpha$ -Ce and  $\gamma$ -Ce) and a double-hexagonal-close-packed phase ( $\beta$ -Ce) for metallic Ce. At ambient temperature and about 0.7 GPa pressure, Ce undergoes  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transition with a volume shrink of 14%–17% discontinuously. In this paper, an embedded-atom method (EAM) potential compatible for  $\alpha$ -Ce and  $\gamma$ -Ce was developed. This EAM potential has been employed to study several basic properties of cerium in these two FCC phases, such as equilibrium lattice constants, cohesive energies, and elastic constants. These results showed good accordance with experiments and first principle calculations. The lattice defects have been studied with the formation energy calculations of vacancies, interstitials, surfaces, stacking faults, and twinning defects in  $\alpha$ -Ce and  $\gamma$ -Ce lattice. The lattice dynamics of  $\alpha$ -Ce and  $\gamma$ -Ce have been analyzed using our EAM potential. The lattice vibrational entropy was calculated and plotted as functions of temperature for each phases. The vibrational entropy change across the  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition showed to be  $-0.67 k_B$  per atom at ambient temperature. Using molecular dynamics simulation with our EAM potential, several isotherms and radial distribution functions were calculated. These isotherms and radial distribution functions demonstrate a first order phase transition between two FCC structures, corresponding to  $\alpha$ -Ce and  $\gamma$ -Ce, with a critical point sets at  $T_c \approx 550$  K and  $P_c \approx 1.21$  GPa. Thus the newly developed EAM potential could provide a reasonable description of FCC Ce and its  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition within the scale of classical molecular dynamics simulation.

**Keywords:** interatomic potential, embedded-atom method, isomorphic phase transition, cerium

**PACS:** 34.20.Cf, 61.50.Ks, 71.20.Eh

**DOI:** [10.7498/aps.68.20190884](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190884)

---

† Corresponding author. E-mail: [hu\\_xiaomian@iapcm.ac.cn](mailto:hu_xiaomian@iapcm.ac.cn)