

西南大学材料与能源学院

本科课程实验报告



课程名称: 计算材料学

授课专业: 材料物理

班级年级: 2023 级材料物理 3 班

学生姓名: 黄德勇

课程成绩:

教师姓名: 刘华可

20 25 - 20 26 学年第 二 学期



实验报告

姓名:黄德勇 学号:222023319210132 专业班级:材料物理3班 成绩:

实验课程	计算材料学		
实验名称	基于 DFT 的计算晶体弹性模量与等静压计算		
实验时间	2026 年 4 月 22 日	实验地点	25-0006-02

一、实验预习

1. 实验目的

- 以 Al_2O_3 晶胞为计算对象,学习在 Materials Studio 中利用弹性常数任务直接计算 Al_2O_3 的完整弹性刚度 C_{ij} ,比较不同超胞类型以及不同应变步数对计算结果的影响,评估参数的收敛性与稳定性。
- 由弹性常数张量出发,通过 Voigt-Reuss-Hill 平均方案推导 Al_2O_3 的多晶弹性参数,包括弹性模量 B_0 杨氏模量 E 、泊松比 ν 、剪切模量 G ,并与实验值对比分析误差来源。
- 对弛豫后的 Al_2O_3 平衡结构施加一系列等静压,在 Materials Studio 中进行几何优化,提取压力 P 与晶胞体积 V 的关系,通过 P - V 曲线得到弹性模量 B_0 ,与常数法和 B1 方程法比较,理解三种方法的适用条件与精度差异。
- 结合等静压概念,理解高压实验的物理背景,以及 DFT 计算在指导材料高压合成中的理论意义。

2. 实验原理

弹性常数的 DFT 计算,应变能法

对平衡结构施加小应变 ϵ ,体系总能变化为:

$$\Delta E = E(\epsilon) - E_0 = \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + O(\epsilon^3)$$

CASTEP 弹性常数任务通过自动施加一组线性无关的应变模式,对每种模式取若干步幅(4步、5步或6步),拟合 $\Delta E(\delta)$ 抛物线,提取对应的 C_{ij} 分量。

对于 Al_2O_3 的三方对称性 ($Fm\bar{3}m$),独立弹性常数只有三个:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

最大应变幅度设置为 0.003,在线性响应范围内有足够精确。

Voigt-Reuss-Hill 平均方案

由弹性常数推导多晶弹性常数(参数), 分别采用等应变和等应力假设, 取算术平均。
对于等应变:

$$B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$$

对于等应力(由柔度矩阵 $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ 推导):

$$B_R = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}}, \quad G_R = \frac{5}{4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}}$$

• 对于柔度矩阵, 有:

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

最后对两者取算术平均后, 可得 B_{Hill} 和 G_{Hill} , 进一步推导 E 和 ν 。

$$B_{Hill} = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_{Hill} = \frac{G_V + G_R}{2} \Rightarrow E = \frac{9B_{Hill}G_{Hill}}{3B_{Hill} + G_{Hill}}, \quad \nu = \frac{3B_{Hill} - 2G_{Hill}}{2(3B_{Hill} + G_{Hill})}$$

等静压与 P - V 关系

等静压是指在各个方向施加相同大小的静水压力 P , 体系各向同性压缩。热力学定义为:

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = - \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma)$$

在 DFT 计算中, 对弛豫后的平衡结构施加外部压力 P_{ext} , 令 CASTEP 在该压力下进行完全晶胞优化, 得到高压平衡体积 $V(P)$, 构建 P - V 数据集。

在小的压力范围内, P - V 关系满足线性近似:

$$P \approx B_0 \frac{\Delta V}{V_0} = B_0 \cdot \frac{V_0 - V}{V_0}$$

即 P - $\Delta V/V_0$ 图的斜率即为体弹模量 B_0 , 更精确地, 要用前序实验中的 B_0 状态方程的压缩形式:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \cdot \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left[1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

此式由 B_0 EOS 对体积求导数得到, 是高压实验中最常用的状态方程压缩形式。

且由 B_0 EOS 的直接三次函数拟合 $E(a)$ 也可间接导出 B_0 :

$$B_0 = V_0 \left. \frac{d^2 E}{dV^2} \right|_{V=V_0} = \frac{1}{9V_0} \left. \frac{d^2 E}{da^2} \right|_{a=a_0} \cdot a_0^2$$

三种 B_0 计算方法比较

方法	原理	适用范围
弹性常数法	$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$	小应变线性响应, 精度高
B_0 方程拟合 (E - V 扫描)	拟合 B_0 EOS 或 E 扫描的三次函数	在宽体积范围内, B_0 EOS 的直接拟合效果不佳
等静压 (P - V 扫描)	直接拟合压力-体积	可延伸到高压区, 物理直观

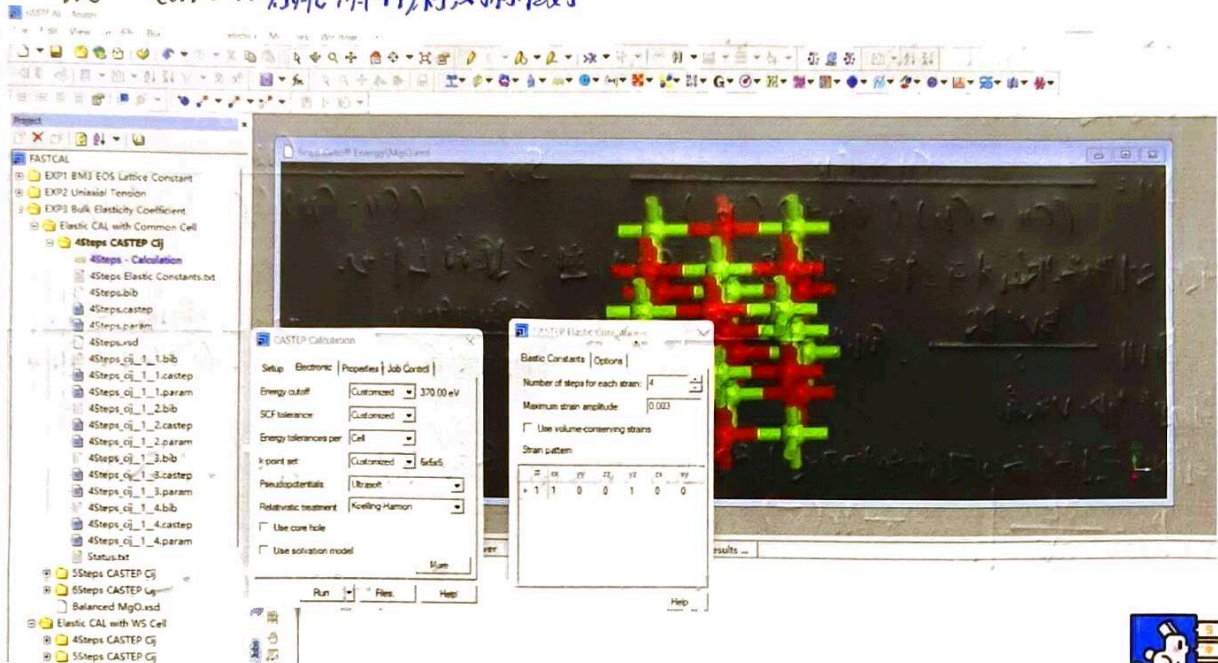
二、实验过程

1. 实验过程记录

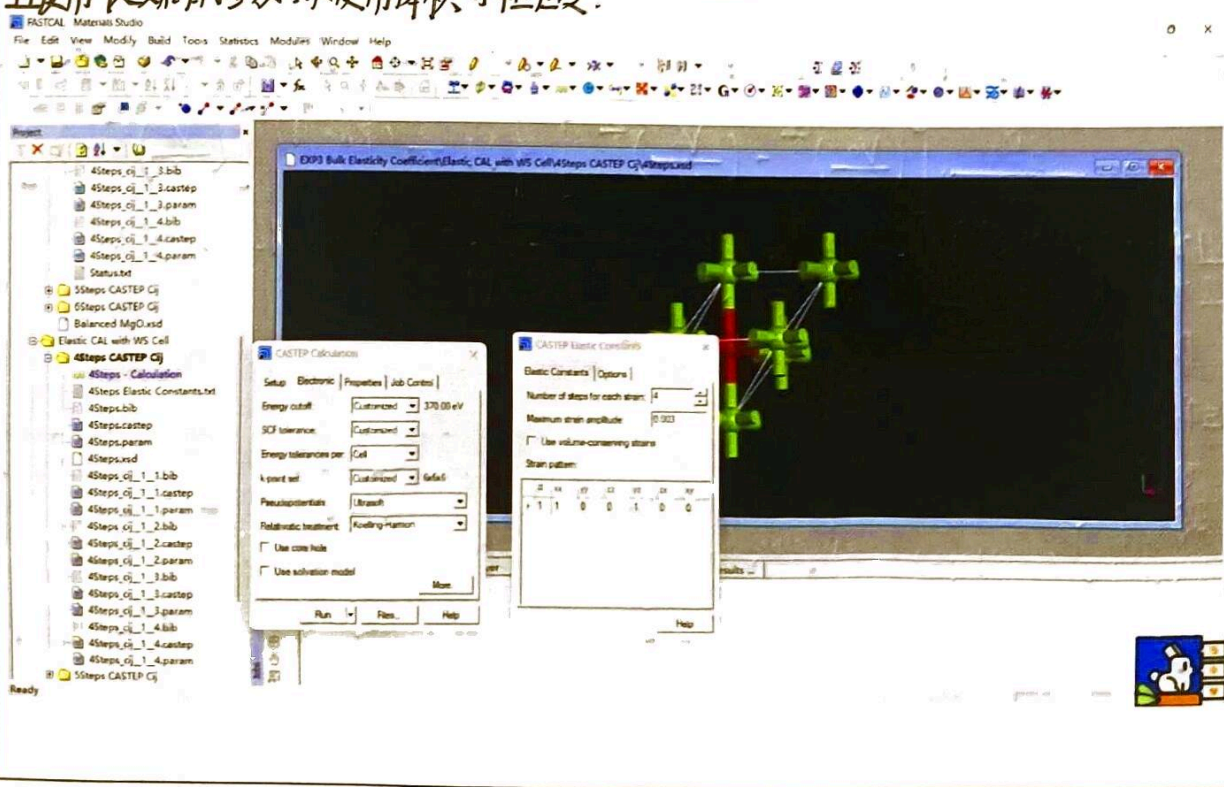
(1) 弹性常数计算 (卷胞设置)

以实验二和实三中魔方盒子完成的MgO平衡子结构($a_0 = 4.285 \text{ \AA}$)为初始结构,在CASTEP中
选择Elastic Constants任务,分别使用两种超胞构型:

- Common Cell: 以原始的立方晶胞,直接施加应变,其中有2个完整原子,axaxa坐标系。
- WS Cell: WS原胞,有4个原子,对称性好

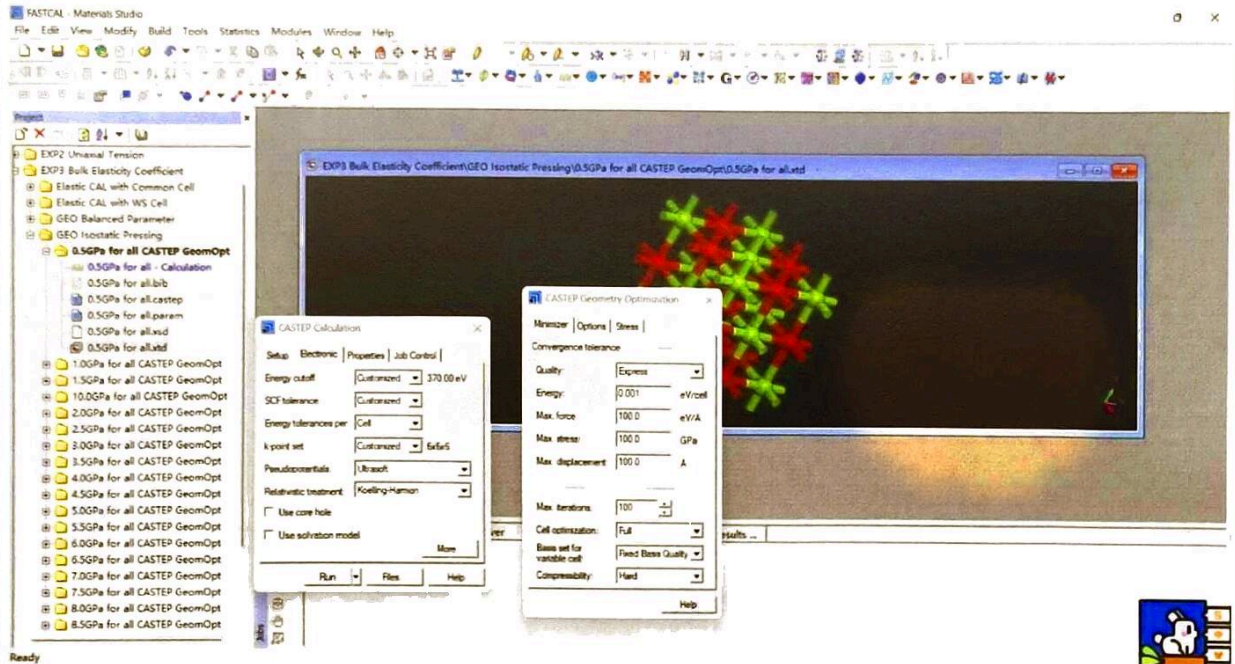


对每种超胞类型,分别测试应变步数 $N = 4, 5, 6$, 并锁定最大的应变幅度 0.003,共计6组
且使用收敛后的参数,不使用体积守恒应变。



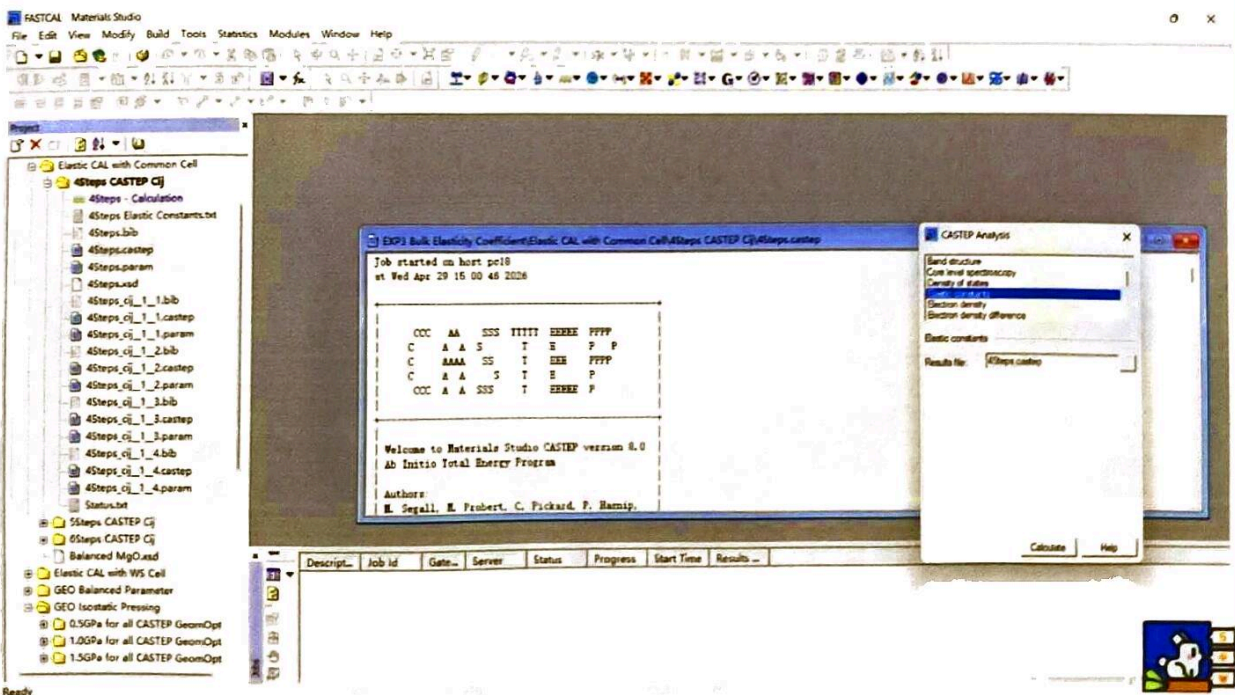
(2) 等静压计算(施加外力变引)

以弛豫后结构为起点, 在CASTEP几何优化中的Stress设置等静压, 且步长为0.5, 直到10.0GPa. 计算参数如图所示.



(3) 弹性计算分析

打开弹性计算结果, 用内置分析工具, 批取目标参数, 并计算结果.

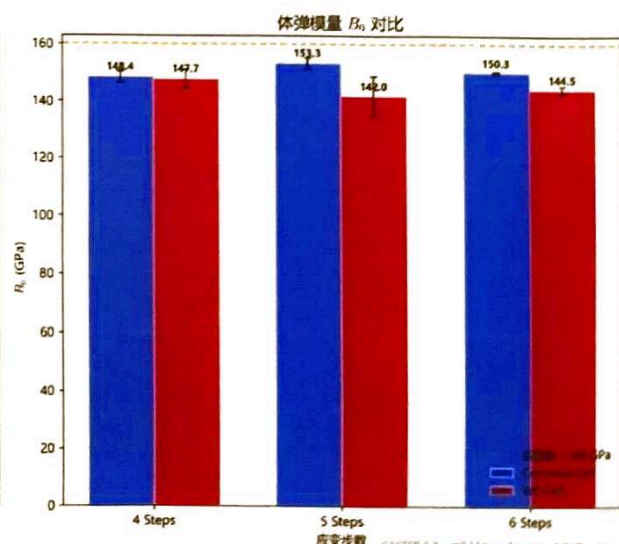
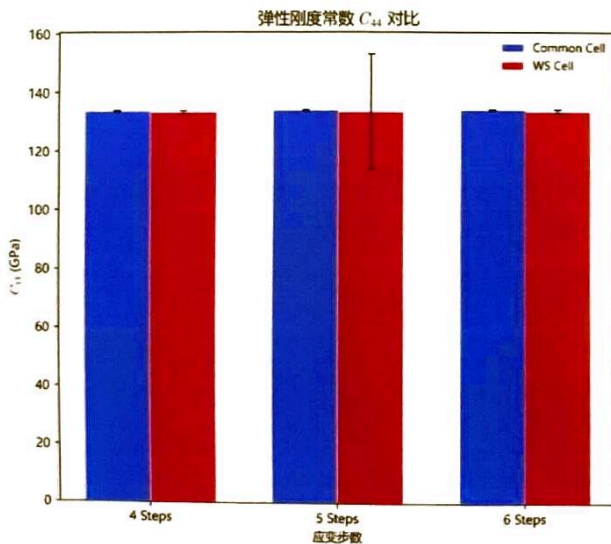
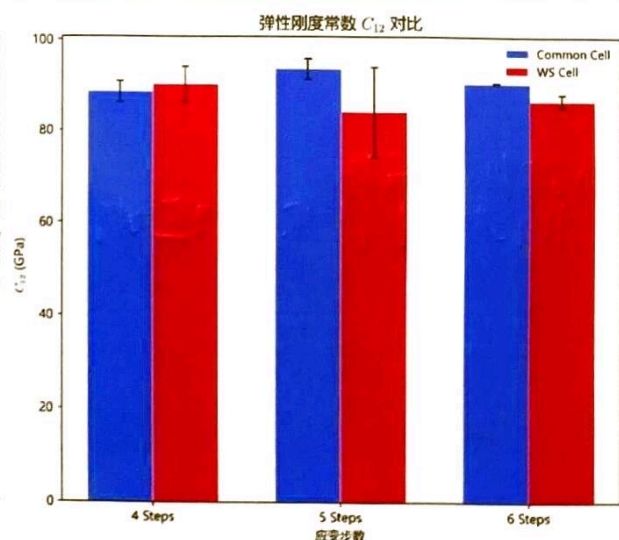
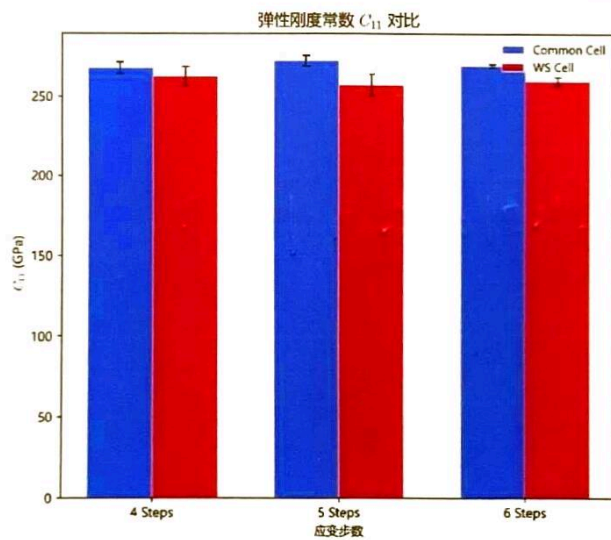


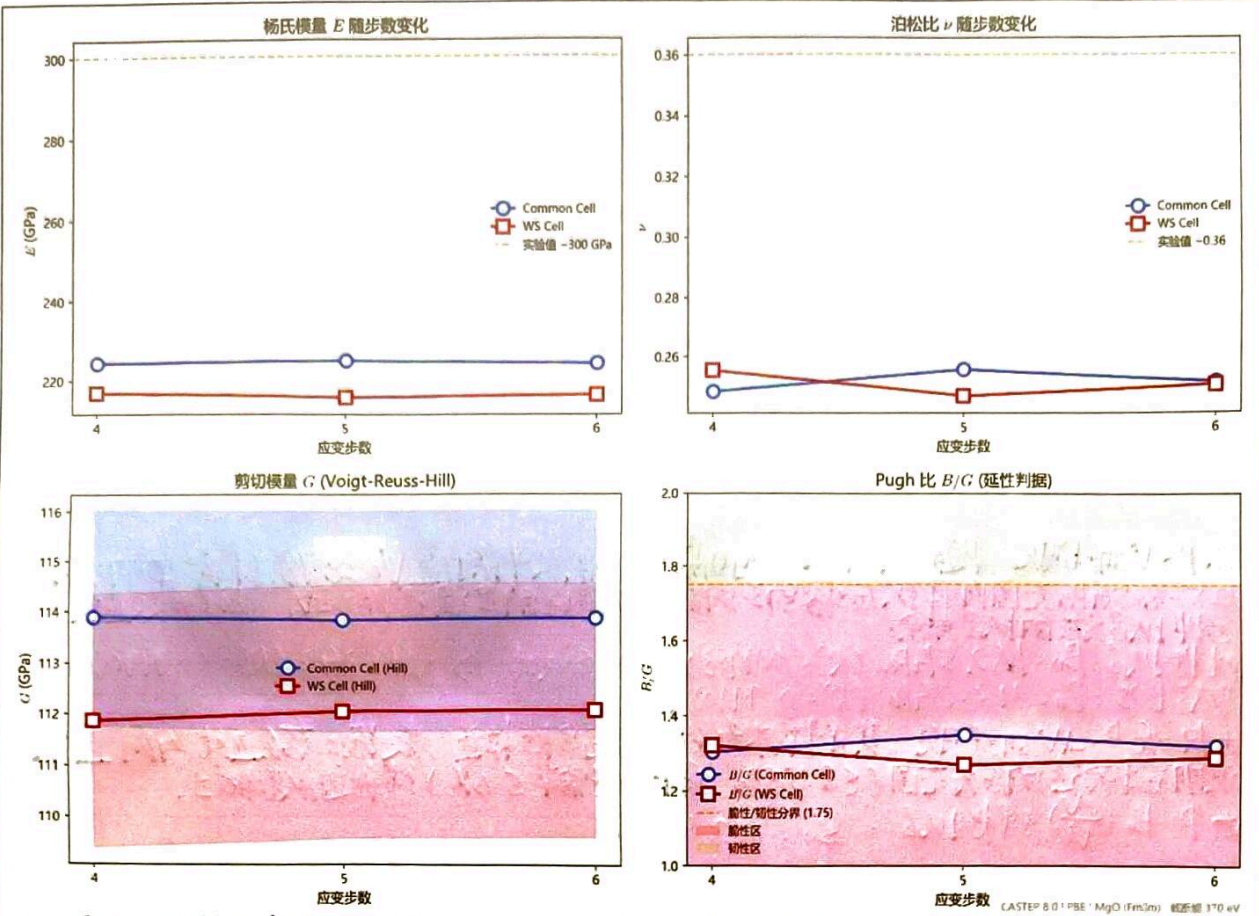
三、分析讨论

1. 实验结果与分析

(1) 弹性常数计算结果

Cell Type	N	C11 (GPa)	C12 (GPa)	C44 (GPa)	Bulk_Modulus (GPa)	Youngs_Modulus (GPa)	Poisson_Ratio	Shear_Voigt (GPa)	Shear_Reuss (GPa)	Shear_Hill (GPa)
Common	4	268.1611	88.4805	133.4586	148.3741	224.2582	0.2481	116.0112	111.7553	113.8833
Common	5	272.7397	93.5749	133.596	153.2965	224.9324	0.2554	115.9906	111.6531	113.8218
Common	6	269.8531	90.4667	133.5506	150.2622	224.4256	0.2511	116.0077	111.7028	113.8552
WS	4	262.9248	90.1447	132.9877	147.7381	216.8939	0.2553	114.3487	109.3870	111.8678
WS	5	257.3747	84.2448	133.161	141.9548	215.8245	0.2466	114.5226	109.5695	112.0460
WS	6	259.9517	86.7392	133.1852	144.4767	216.5488	0.2502	114.5536	109.6057	112.0797





(C44 在六组计算中高度一致 (132.99~133.6 GPa), 标准差没有超过 0.3 GPa, 说明剪切弹性常数对计算参数不敏感, 收敛性最好。C11 和 C12 随步数和超胞类型有一定波动 (约 5-15 GPa), 是 B0 的分散性的主要来源。Common Cell 系统性高于 WS Cell 约 5-10 GPa, 可能与两种超胞的应变施加方式和边界条件处理差异有关。

取六组计算的均值作为最佳估计:

$$\bar{C}_{11} \approx 265 \text{ GPa}, \quad \bar{C}_{12} \approx 89 \text{ GPa}, \quad \bar{C}_{44} \approx 133 \text{ GPa} \Rightarrow \bar{B}_0 = \frac{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}}{3} \approx 148 \text{ GPa}$$

韧性脆性判断比 (Pugh 比):

$$\frac{B}{G} \Big|_{\text{Common}} \approx \frac{150}{114} = 1.32 < 1.75 \Rightarrow \text{脆性材料}$$

$$\frac{B}{G} \Big|_{\text{WS}} \approx \frac{145}{112} = 1.29 < 1.75 \Rightarrow \text{脆性材料}$$

两种超胞均判断 MgO 为脆性材料, 与 MgO 在室温下为典型离子键陶瓷、解理断裂的实验事实一致

Born 力学稳定性验证:

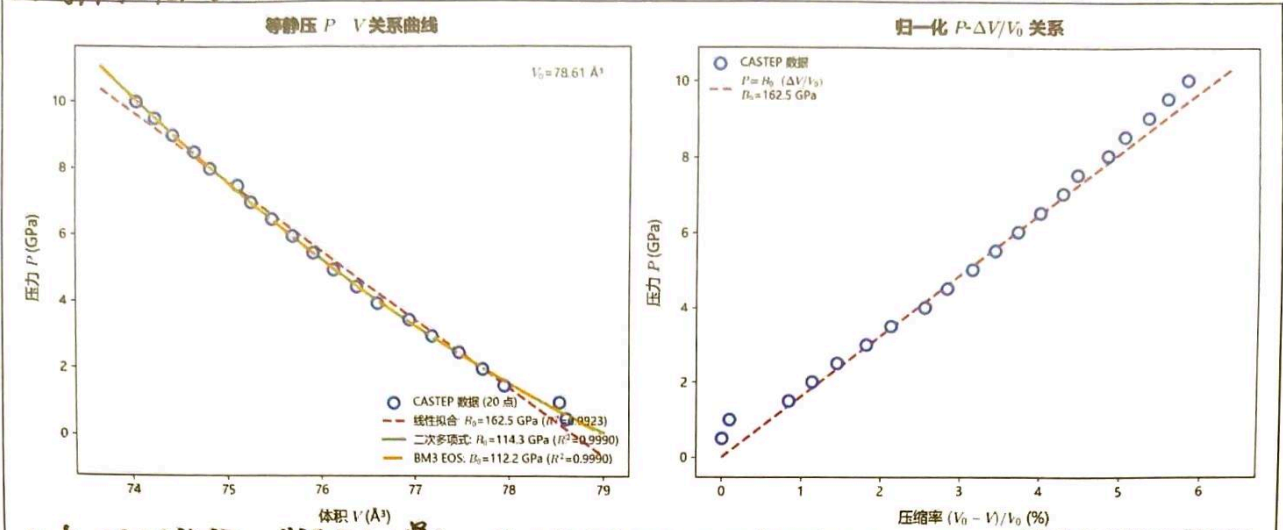
$$C_{11} - C_{12} \approx 179 \text{ GPa} > 0,$$

$$C_{11} + 2C_{12} \approx 443 \text{ GPa} > 0,$$

$$C_{44} \approx 133 \text{ GPa}$$

三个 Born 稳定性条件均满足, MgO 岩盐结构在空压下稳定。

(2) 等静压曲线分析



从 $P-V$ 曲线可见, 随压力增大, MgO 晶胞体积从平衡值 $V_0 \approx 78.61 \text{ \AA}^3$ 单调减小, 在压力 $0.5 - 8.5 \text{ GPa}$ 范围内体积压缩约 3-5 倍, 呈现良好的单调线性趋势, 非线性效应较小 (压力范围有限)。
 三种拟合方法的拟合结果:

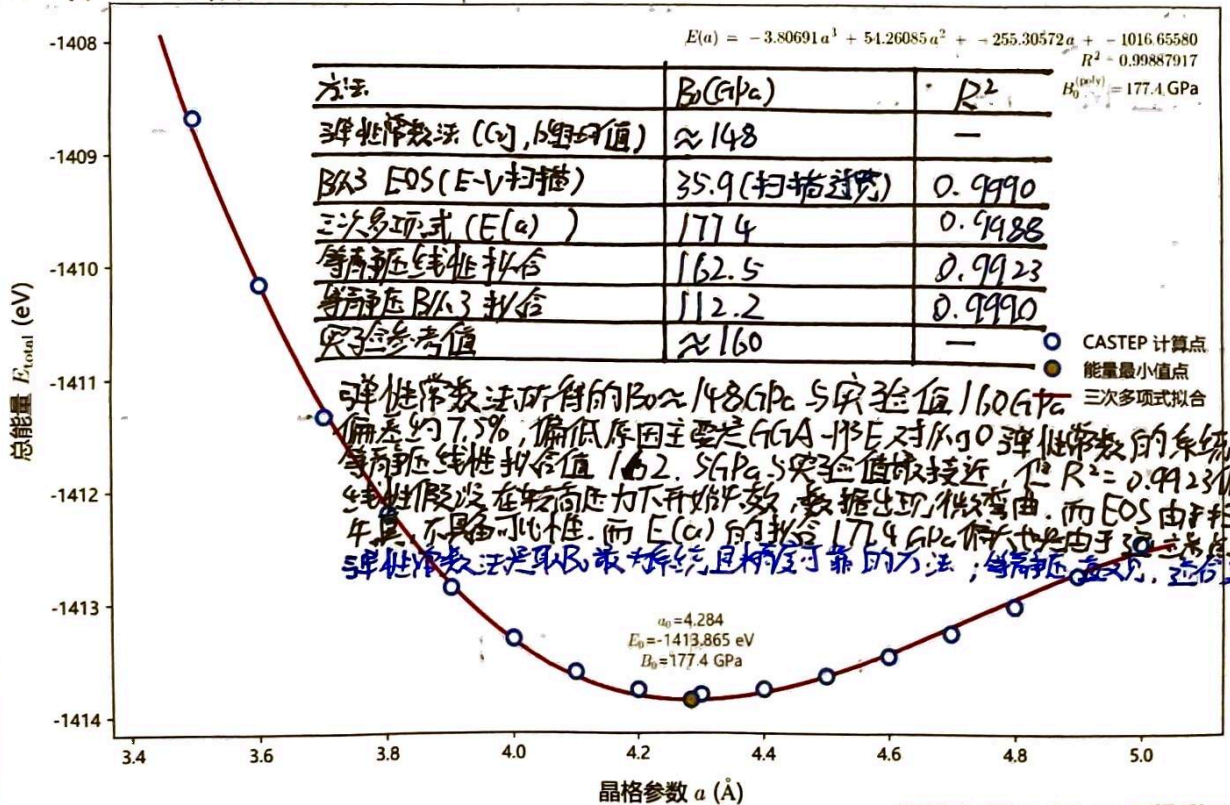
线性拟合: $B_0 = 162.5 \text{ GPa}$ ($R^2 = 0.9923$), 二次多项式: $B_0 = 114.3 \text{ GPa}$ ($R^2 = 0.9990$)
 BM3 EOS: $B_0 = 112.2 \text{ GPa}$ ($R^2 = 0.9990$)

由归一化 $P-\Delta V$ 曲线可见, 其斜率即为线性弹性模量, 数据点落在直线两侧且散布率较小, 即说明在本实验的压力范围 ($\leq 8.5 \text{ GPa}$, 体积压缩率 $\leq 6\%$) 线性近似基本成立。

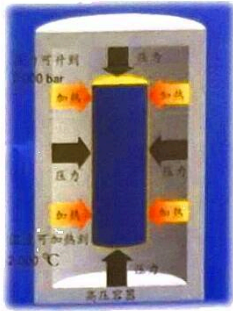
由 $P = B_0 (\frac{\Delta V}{V_0})$ 线性拟合: $B_0 = 162.5 \text{ GPa}$

(3) 三种方法结果汇总对比

$E(a)$ 曲线与多项式拟合



2. 问题提出与讨论



等静压实验与热等静压 (HIP) 工艺有何联系? DFT 计算对高压材料合成的指导如何体现?

附图展示了热等静压的设备示意图, 材料在高压容器中同时承受各向均匀压力 ($\leq 2000 \text{ bar} \approx 200 \text{ kPa}$) 和高温 ($\leq 2000^\circ\text{C}$), 实现致密化与晶界扩散连接. 其核心物理过程正是本实验室研究的等静压响应, 即材料在各向同性压力下的体积压缩参考与结构响应参考.

DFT 计算的等静压 P-V 曲线直接给出:

$V(P) \Rightarrow$ 各压力下的平衡晶格常数 \Rightarrow 预测 X 射线衍射峰的压力依赖. 这对高压合成具有重要的指导意义, 体现在:

相稳定性预测, 通过计算同压力下各候选相的吉布斯自由能 $\Delta G(P, T) =$

$E + PV - TS$, 判断相变临界压力:

$$G_{\alpha}(P^*) = G_{\beta}(P^*) \Rightarrow \text{相变点}$$

体弹性模量与可压缩性, B_0 直接决定了材料在工业等静压条件下的体积收缩量, 指导 HIP 的参数设计. 与本实验相比, 本实验中的计算压力范围 ($0.5 \sim 8.5 \text{ GPa}$, $8.5 \sim 10.0 \text{ GPa}$) 已远超过工业的一般低于 0.2 GPa 的 HIP 参数. 更超高压合成条件, DFT 的优势可在无扰地在任意压力下计算, 尤其是对极端条件难以开展实验的体系.

需要指出的是, 本实验 DFT 计算温度为零温 ($T=0\text{K}$) 结果, 未包括声子热压修正. 实际 HIP 在高温下进行, 热膨胀和热压效应不可省去. 若要定量测量, 需在准简谐近似框架下引入温度修正

$$P(V, T) = P_{\text{DFT}}(V) + P_{\text{Thermal}}(V, T)$$

其中 $P_{\text{thermal}} = \frac{\gamma C_V T}{V}$, γ 为 Grüneisen 参数. 需进一步声子计算取得.

四、其它

备注：

1. 第四部分（其它）由教师自行规定填写内容，可为课程大纲设置但本实验报告前三部分未包含在内的学习任务。
2. 若本课程不涉及其它内容，教师不需要在第四部分后的“指导教师签名”处签名。

A large, empty rectangular box with a thin black border, occupying most of the page. It is intended for the student to write their report or answer questions.

指导教师签名:

日期: