

[补充信息]

镱-镧系元素(La,Ce,Pr和Nd)金属间化合物磁学和热力学性质的第一性原理计算

徐允, 张兆春[✉], 郭海波, 谢耀平

上海大学材料科学与工程学院,上海 200444

[Supplementary Information]

Magnetic and Thermodynamic Properties of Indium-Lanthanides (La, Ce, Pr and Nd) Intermetallic Compounds: First-principles Calculation

XU Yun, ZHANG Zhaochun[✉], GUO Haibo, XIE Yaoping

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

热力学函数与温度和压力的关系

化学势(μ)是决定物质传递方向和限度的强度性质。在准谐波 Debye 模型中, 化学势: $\mu(p, T) = G^*(V_{opt}(p, T); p, T)$ 。 G^* 表示体系的非平衡吉布斯自由能, $V_{opt}(p, T)$ 表示体系具有最低非平衡吉布斯自由能时所对应的超平面的体积^[1]。根据经典热力学关系式, G^* 可以表示为:

$$G^*(V_{opt}(p,T);p,T) = E_{sta}(V_{opt}(p,T)) + pV_{opt}(p,T) + F_{vib}^*(V_{opt}(p,T),T) \quad (S1)$$

式中: E_{sta} 表示体系的基态能量, F_{vib}^* 表示体系的非平衡振动亥姆霍兹自由能。其中 F_{vib}^* 则由下列方程式表示^[1-2]:

$$F_{vib}^*(\Theta,T) = nkT \left[\frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (S2)$$

式中: Θ 表示 Debye 温度, $D(\Theta/T)$ 表示 Debye 积分, n 代表每个原胞中的原子数。对于泊松比为 ν 的各向同性固体, Θ 可由下式计算:

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 V_0^{-1/3} n \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (S3)$$

其中, M 表示每个原胞的分子质量, \hbar 为约化普朗克常量, k 为玻尔兹曼常数, B_s 表示绝热体弹性模量, $f(\nu)$ 可以表示为:

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1(1+\nu)}{3(1-\nu)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (S4)$$

B_s 可以通过静态压缩性近似求出。 B_s 与 V 满足以下近似关系:

$$B_s \approx V \left(\frac{d^2(E(V))}{dV^2} \right) \quad (S5)$$

对应于热力学平衡状态的体积可以通过求解下述关系式得出:

$$\left(\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V}\right)_{p, T} = 0 \quad (\text{S6})$$

一旦获得体系平衡体积，基于上述诸多热力学关系式能够求解其它热力学性质。体系的熵(S)和等容热容(C_V)由下列方程式表示：

$$S = -3nk \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) + 4nkD\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (\text{S7})$$

$$C_V = 12nkD\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{9nk\frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \quad (\text{S8})$$

Grüneisen 参数(γ)定义为：

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{S9})$$

体系的热膨胀系数(α)和等压热容(C_p)可表示为：

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{VB_T} \quad (\text{S10})$$

$$C_p = C_V(1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{S11})$$

参考文献

- 1 Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. *Computer Physics Communications*, 2011, 182 (10), 2232.
- 2 Blanco M A, Francisco E, Luaña V. *Computer Physics Communications*, 2004, 158(1), 57.