

文章编号: 1007-4627(2009)01-0059-05

高压下钒的结构相变研究*

刘海平, 曾祥华[#], 胡永金, 张 莹

(扬州大学物理科学与技术学院, 江苏 扬州 225002)

摘要: 运用密度泛函理论研究了钒(Vanadium)在高压下的结构相变。通过对体心立方(bcc)结构的钒在不同压强下剪切弹性系数 C_{44} 的计算, 发现当压强约95 GPa时 $C_{44} < 0$, 说明体心立方结构的钒在此条件下是不稳定的。进一步计算分析得到钒在高压下发生了从体心立方到菱面体(Rhombohedral)的结构相变, 相变压强约70 GPa, 这一结果与最近的实验结果符合。还首次发现当压强约380 GPa时, 将会发生菱面体到体心立方的结构相变, 这有待实验的验证。

关键词: 密度泛函理论; 高压; 剪切弹性系数; 结构相变

中图分类号: O521.23

文献标识码: A

1 引言

相变的研究受到广泛重视, 通过相变研究可以认识物质的内部结构, 可以了解原子核的内部性质。尤其是极端条件下——高温、高密(或高压)下相变的研究一直是人们关注的热点, 对能量很高的重离子反应能形成高温、高密区域, 在这种条件下会出现许多奇异现象^[1]。原子在高压下也会出现许多新的特征, 如发生结构相变。过渡金属钒(Vanadium)由于有较高的超导转变温度 T_c , 最近成为实验和理论研究的主题^[2-8]。Ishizuka等^[2]对钒的实验研究发现: 常压下钒的转变温度 T_c 为5.3 K, 并随压强成线性增长的关系, 当压强为120 GPa时 $T_c = 17.2$ K (迄今是金属中最大的 T_c), 但压强大于120 GPa, T_c 出现了反常, 即不再随压强成线性增长而保持不变。Takemura等^[8]对高压下的钒进行了X射线衍射实验, 结果显示状态方程并没有奇异性, 体心立方结构的钒在压强达到154 GPa时仍是稳定的。Suzuki和Ostani利用第一性原理对钒进行了计算, 发现横向声子模在加压下有明显的软化, 当压强约130 GPa时变成虚的, 能说明可能发生了结构相变, 但并未给出相变细节^[3]。Nirmal等^[4]理论计算表明, 压强约140 GPa时会发生体心立方到简立方(sc)的结构相变。Landa等^[5, 6]

计算了体心立方结构的钒在加压下剪切弹性系数 C_{44} 的大小, 发现压强约200 GPa时会出现力学不稳定, 并用费米面嵌套解释了不稳定的原因, 但并没有给出相变后的结构。最近Ding等^[7]在常温下首次从实验上得到当准静压约63 GPa时钒会发生从体心立方到菱面体的结构相变, 并分析了产生结构相变的原因。他们认为, 排除传统的s-d电子跃迁的驱动, 相变可能与来自于费米面嵌套、带的Jahn-Teller扭曲以及电子拓扑跃迁等因素有关。

基于如上原因, 本文运用密度泛函理论研究钒在高压下的结构相变, 即通过计算体心立方结构的钒在不同压强下的剪切弹性系数 C_{44} 得到结构相变的信息。研究得到钒在高压下发生从体心立方到菱面体的结构相变, 相变压强为70 GPa; 当压强约380 GPa时, 又会发生菱面体到体心立方的结构相变, 这需要实验的论证。

2 计算方法和模型

在密度泛函理论中, 单电子运动的Schrödinger方程按原子单位可表示为

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r-R_q|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(\rho) \right] \times \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (1)$$

* 收稿日期: 2008-03-31; 修改日期: 2008-05-29

* 基金项目: 江苏省科技厅资助项目(BG2007026)

作者简介: 刘海平(1983-), 男(汉族), 江苏省高邮人, 研究生, 从事相变的理论研究。

通讯联系人: 曾祥华, E-mail: xhzheng@yzu.edu.cn

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\phi_i(r)|^2, \quad (2)$$

其中, ∇^2 为Laplace算符, Z_q 为核电荷, r 为绕核运动的电子的位置矢量, R_q 代表两核之间的距离, $\rho(r)$ 表示电子密度, $\phi_i(r)$ 和 ϵ_i 分别表示单电子的波函数和能量, n_i 表示本征态的电子占有数。(1)式中第1项为体系中有效电子动能;第2项为体系中原子核对电子的吸引库仑势, 本文采用超软赝势(USP)^[9]来描述离子实与价电子之间的相互作用;第3项为电子库仑势;第4项为交换相关势, 本文采用广义梯度近似GGA^[10, 11]。

在晶体势场中, 采用周期性边界条件后, 电子轨道波函数满足Bloch定理, 用平面波展开为

$$\phi_i(r) = e^{ik \cdot r} = \sum_g C_i^k(g) e^{ig \cdot r}, \quad (3)$$

式中, g 是原胞的倒格矢, k 是第一布里渊区内的波矢, C_i^k 是单电子轨道波函数的Fourier系数。

本文基于平面波赝势(PWP)方法对钒单胞进行计算, 参与计算的钒价态电子为 $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 。平面波截止能量(cutoff energy)取500 eV, 采用 $10 \times 10 \times 10$ 的Monkorst-part特殊 K 点对全布里渊区进行采样, 自洽计算结束时, 能量收敛于 2.0×10^{-5} eV/atom, 原子间的相互作用力的收敛低于0.05 eV/Å。

3 结果与讨论

计算前对几何结构进行优化, 常压下钒为体心立方(bcc)结构, 空间群为 $\overline{\text{Im}}3\text{m}(229)$, 优化得到的体心立方结构钒的平衡晶格常数 a_0 , 体模量 B_0 列在表1中。从表中可看出, 计算得到的 a_0 和 B_0 与实验理论符合得较好。

表1 常压下体心立方结构的钒的晶格常数 a_0 和体模量 B_0

基态性质	$a_0/\text{\AA}$	B_0/GPa
本文计算值	2.992	169 ^{GGA}
实验结果	3.031	188 ^[1] , 158 ^[7]
理论结果	3.034	200 ^[4]

图1给出了体心立方结构钒约化体积 V/V_0 随着压强 P 变化的关系图, $V_0 = 13.92 \text{\AA}^3$ 为常压下实验测得的单胞的体积。从图中可以看出, 随着压强的

增大, 约化体积是逐渐减小的, 减小的程度随压强的增大而变小。

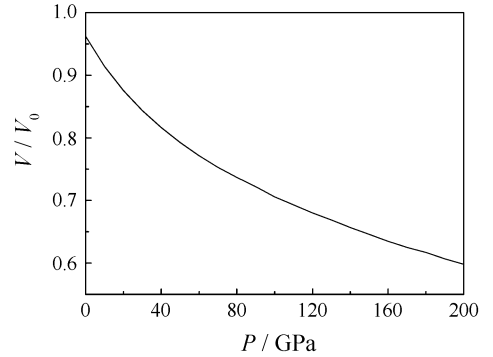


图1 约化体积 V/V_0 随压强 P 的变化

对钒进行几何结构进行优化后, 我们将讨论加压下体心立方结构钒的结构相变。首先计算剪切弹性系数 $C_{44} = \omega^2 \rho / K^2$, 其中 ω , ρ , K 分别为声子频率、密度和声子波矢。在长波极限下, 与体心立方结构的三角形扭曲相联系。由压强导致钒的结构相变可通过声子软化引起 C_{44} 的不稳定性来分析^[7]。常压下 $C_{44} = 18$, 随着压强的增大而增大, 压强约为60 GPa时, C_{44} 达到最大值, 之后随着压强的增大而减小; 压强约为95 GPa时, $C_{44} = 0$; 压强再增大时, $C_{44} < 0$ (如图2所示)。图2给出了体心立方结

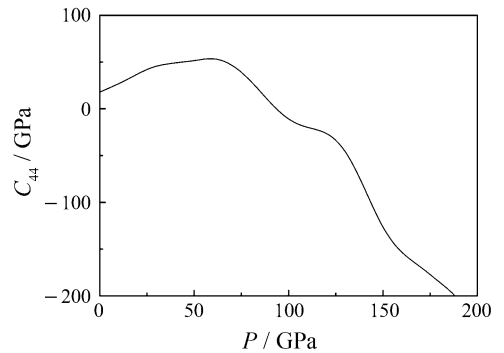


图2 体心立方结构的钒的剪切弹性系数 C_{44} 随压强 P 的变化

构的钒在不同压强下的剪切弹性系数 C_{44} , 所得结果与Landa的 C_{44} 结果定性的一致, 定量的差别可能是选的交流势不同, 本文选的交流势为GGA而Landa选的为局域密度近似LDA^[12]。一个晶体的力学稳定性要求它的弹性能必须是正的, 对于一个立方晶体要求 $C_{44} > 0$ ^[13]。因此, 可以得出95 GPa是 C_{44} 不稳定的上限, 超过这一压强, 体心立方

结构的钒中一个有限的剪切会导致无限大的张力而造成结构的崩塌, 在到达这一极限以前将发生结构相变^[7]。

为了验证体心立方结构的钒在高压下的结构相变, 我们通过计算来讨论是否存在体心立方到简立方的结构相变。体心立方结构和简立方结构的钒的总能量 E_{tot} 随体积的变化如图3所示。体积相同时, 钒的体心立方结构的总能量始终小于简立方结构的总能量, 即体心立方结构始终比简立方结构稳定, 说明钒在高压下不会发生从体心立方到简立方的结构相变。简立方结构计算得到的 $C_{44} = -121$ GPa(压强 $P=0$), $C_{44} = -276$ GPa(压强 $P=100$ GPa), 这也说明简立方结构的钒在常压和加压下都是不稳定的。

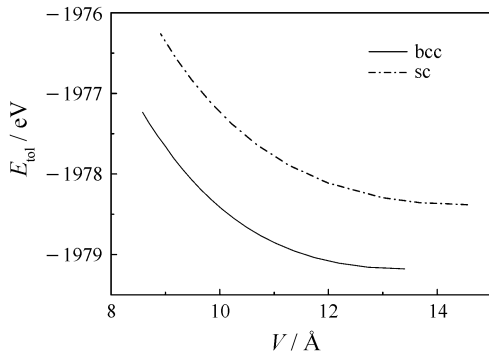


图3 bcc和sc结构的钒在不同体积下的总能量

钒菱面体(Rhombohedral)结构空间群为 $R\bar{3}m$, 是一个三角Bravais晶格, 用三角晶格单胞的棱长和两个三角轴的夹角 α_r 表征。当 $\alpha_r = 109.47^\circ$ 时, 菱面体结构变为特殊的体心立方结构; $\alpha_r = 90^\circ$ 时, 为简立方结构; $\alpha_r = 60^\circ$ 时, 为面心立方结构(fcc)。吉布斯自由能为 $G = E_{\text{tot}} + PV + TS$ 。因为理论计算中 $T = 0$ K, 所以吉布斯自由能等 G 于焓 $H = E_{\text{tot}} + PV$ ^[14]。为了验证钒是否发生体心立方(bcc)到菱面体(Rhombohedral)的结构相变, 我们计算了菱面体结构($\alpha_r = 109.65^\circ$)和体心立方结构的焓差 $\Delta H = H_R - H_{\text{bcc}}$, 如图4所示。 $\Delta H = 0$ 时, 压强 $P \approx 90$ GPa; 当 $P < 90$ GPa时, $\Delta H > 0$; 而 $P > 90$ GPa时, $\Delta H < 0$ 。所以, 体心立方到菱面体($\alpha_r = 109.65^\circ$)的结构相变的相变压强约为90 GPa, 与实验测得的80 GPa时钒从体心立方结构转变为 $\alpha_r = 109.65^\circ$ 的菱面体结构较符合^[7]。

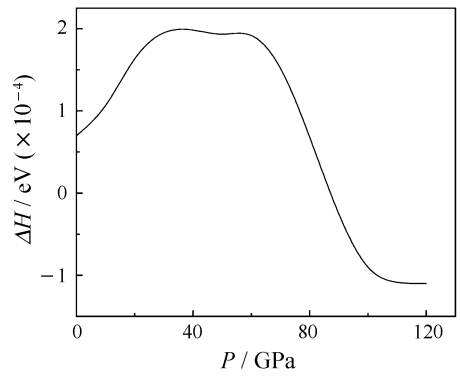


图4 不同压强下菱面体($\alpha_r = 109.65^\circ$)结构和体心立方结构的 ΔH 焓差 ΔH

另外, 还详细计算了不同约化体积(或压强)下, 钒的总能量最低时对应的 α_r 的变化, 来研究结构相变, 如图5所示。图5中右纵坐标为钒在不同约化体积 V/V_0 下, 所有的 α_r 中对应的最低总能量 E_{tot} , 其中 $V_0 = 13.92 \text{ \AA}^3$ 为常压下实验测得的单胞的体积, V 是计算所取的体积。左纵坐标为不同约化体积 V/V_0 下最低的总能量 E_{tot} 对应的 α_r 。总能量随着

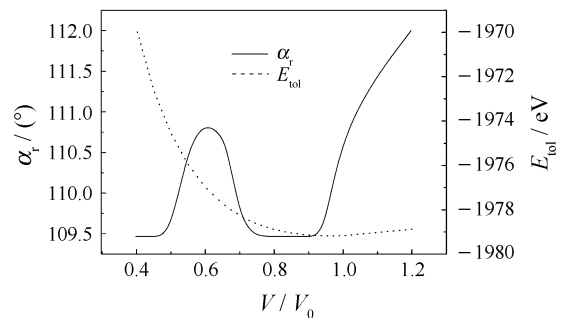


图5 钒在不同约化体积 V/V_0 下最低的总能量 E_{tot} 和对应的 α_r

约化体积的减少先减少后增大, 即有一极小值对应着基态, 此时约化体积 $V/V_0 = 0.95$, $\alpha_r = 109.47^\circ$, 与实验测得的基态较符合。 α_r 随着约化体积的变化分为4个部分: (1) V/V_0 (1.2 \rightarrow 0.95), α_r 从 112° 减少到 109.47° , 这一部分并不对应常压或加压下的情形, 因为计算的基态约化体积 V/V_0 为0.95; (2) V/V_0 (0.95 \rightarrow 0.75)对应压强约(0 \rightarrow 70 GPa), α_r 保持 109.47° 不变, 即为体心立方结构; (3) V/V_0 (0.75 \rightarrow 0.5)对应压强约(70 \rightarrow 380 GPa), 这一范围的 α_r 都偏离 109.47° , 即不再是体心立方结构而是菱面体结构; (4) V/V_0 (0.5 \rightarrow 0.4)对应压强约(380 \rightarrow 940 GPa), α_r 保持 109.47° 不变, 即为体心

立方结构。钒在加压下发生两次结构相变：在 $V/V_0=0.75$ 对应压强约为70 GPa时，发生体心立方到菱面体的结构相变，与实验结果较符合^[7]；当 $V/V_0=0.5$ 对应压强约为380 GPa时，发生了菱面体到体心立方的结构相变，与 T_c 发生菱面体到体心立方的结构相变相似^[14, 15]，该结果尚没有实验对比，有待实验的进一步检验。

晶格参数随压强的变化是连续的，但它的斜率在相变压强处是不连续的，表示钒从体心立方到菱面体的结构相变为二级相变^[7]。根据Landa理论，序参量定义为 $(\alpha_r/\alpha_0)-1$ ，这里 α_0 为 109.47° ，我们计算了菱面体结构的 α_r 随压强的变化，优化开始时的 $\alpha_r=110.5^\circ$ ，计算的序参量随压强的变化关系与实验定性一致，如图6所示。序参量是从0逐渐变大的，所以该相变为二级相变，相变压强约为70 GPa，与实验测得的相变压强为63 GPa基本符合。

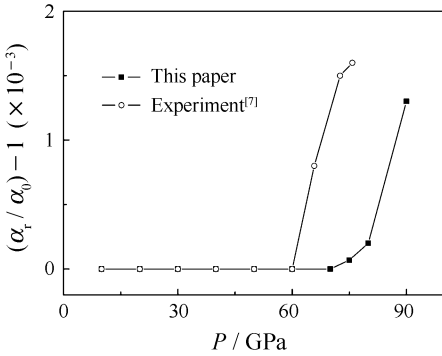


图6 不同压强下的序参量 $(\alpha_r/\alpha_0)-1$

4 结论

本文运用密度泛函理论研究了钒在高压下的结构相变，体心立方结构的钒在不同压强下计算得到的剪切弹性系数 C_{44} 表明，外界压强约为95GPa时

$C_{44} < 0$ ，即体心立方结构的钒是不稳定的。通过计算发现，钒在高压下不会发生体心立方到简立方的结构相变，而是发生体心立方到菱面体的结构相变，相变压强约为70 GPa，与实验得到的结果符合较好。这将对钒在高压下的超导转变温度 T_c 的研究提供重要信息。当压强约为380 GPa时，将会发生菱面体到体心立方结构的相变，这有待实验的进一步检验。

参考文献 (References):

[1] Yong G C, Li B A, Chen L W. Phys Lett, 2008, B661: 82.
 [2] Ishizuka M, Iketani M, Endo S. Phys Rev, 2000, B61: R3 823.
 [3] Suzuki N, Otani M. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 10 869.
 [4] Nirmala Louis C, Iyakutti K. Phys Rev, 2003, B67: 094 509.
 [5] Landa A, Klepeis J, Söderlind P, *et al.* J Phys Condens Matter, 2006, 18: 5 079.
 [6] Landa A, Klepeis J, Söderlind P, *et al.* J Phys Condens Matter, 2006, 67: 2 056.
 [7] Ding Y, Rajeev Ahuja, Shu J F. Phys Rev Lett, 2007, 98: 085 502.
 [8] Takemura K. Sci Technol High Pressure, 2000, 443.
 [9] Vanderbilt D. Phys Rev, 1990, B41: 7 892.
 [10] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, *et al.* Phys Rev, 1992, B46: 6 671.
 [11] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K. Phys Rev, 1999, B59: 7 413.
 [12] Ceperley D M, Alder B. Phys Rev Lett, 1980, 45: 566.
 [13] Fan C Z, Sun L L, Wang Y X, *et al.* Physica, 2006, B381: 174.
 [14] El Haj Hassan F, Hijazi A, Zoaeter M, *et al.* Physica, 2005, B363: 82.
 [15] Kirchoff F, Binggeli N, Galli G. Phys Rev, 1994, B50: 9 063.

Study on Structure Phase Transition of Vanadium under High Pressure^{*}

LIU Hai-ping, ZENG Xiang-hua[#], HU Yong-jin, ZHANG Xuan

(College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: We have studied the structure phase transition of Vanadium under high pressures by density function theory. A mechanical instability in the shear elastic constant (C_{44}) has been found for body-centred cubic(bcc) Vanadium at about 95 GPa, which indicates the existence of the structural transition. By calculation and analysis, we found that there was a bcc-rhombohedral structure transition at the 70 GPa, which is consistent with the experiment data. Our calculations also firstly gave that there was a rhombohedral-bcc structure transition at about 380 GPa, which needs to be verified by the experiment.

Key words: density function theory; high pressure; shear elastic constant; structure phase transition

* **Received date:** 31 Mar. 2008; **Revised date:** 29 May 2008

* **Foundation item:** Department of Science and Technology of Jiangsu Province(BG2007026)

Corresponding author: Zeng Xiang-hua, E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn.