

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<sup>#</sup>, 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2-8]</sup>。Ishizuka等<sup>[2]</sup>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<sup>[8]</sup>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<sup>[3]</sup>。Nirmal等<sup>[4]</sup>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<sup>[5, 6]</sup>

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<sup>[7]</sup>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

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

\* 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: xzheng@yzu.edu.cn

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

其中,  $\nabla^2$ 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 $\epsilon_i$ 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)<sup>[9]</sup>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<sup>[10, 11]</sup>。

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 $2.0 \times 10^{-5}$  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	$a_0/\text{Å}$	$B_0/\text{GPa}$
本文计算值	2.992	169 <sup>GGA</sup>
实验结果	3.031	188 <sup>[1]</sup> , 158 <sup>[7]</sup>
理论结果	3.034	200 <sup>[4]</sup>

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,  $V_0 = 13.92 \text{Å}^3$ 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。

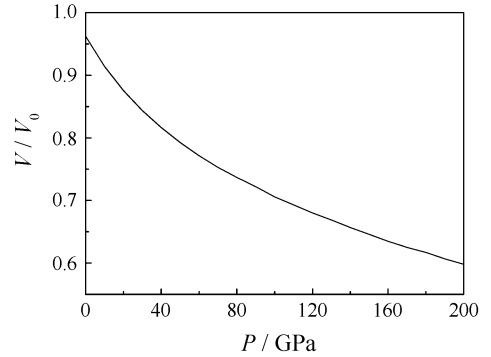


图1 约化体积 $V/V_0$ 随压强 $P$ 的变化

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 $\omega$ ,  $\rho$ ,  $K$ 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<sup>[7]</sup>。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

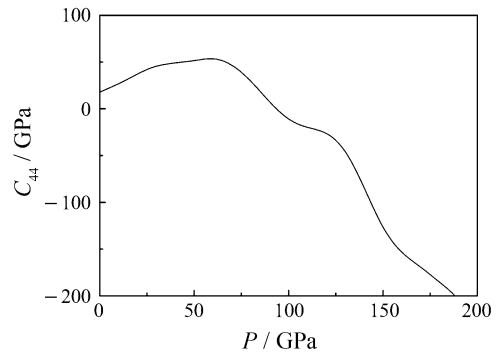


图2 体心立方结构的钒的剪切弹性系数 $C_{44}$ 随压强 $P$ 的变化

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<sup>[12]</sup>。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 $C_{44} > 0$ <sup>[13]</sup>。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<sup>[7]</sup>。

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 $E_{\text{tot}}$ 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。

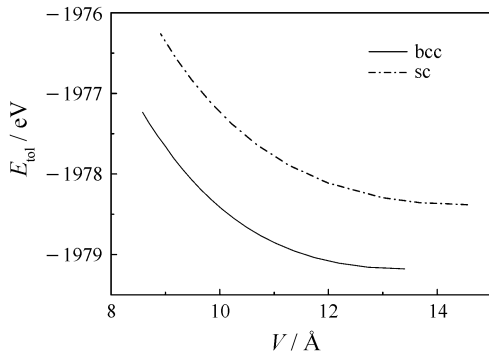


图3 bcc和sc结构的钒在不同体积下的总能量

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 $\alpha_r$ 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 $H = E_{\text{tot}} + PV$ <sup>[14]</sup>。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<sup>[7]</sup>。

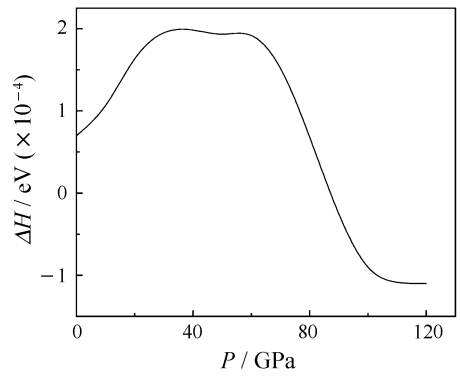


图4 不同压强下菱面体( $\alpha_r = 109.65^\circ$ )结构和体心立方结构的 $\Delta H$ 焓差 $\Delta H$

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 $\alpha_r$ 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 $\alpha_r$ 中对应的最低总能量 $E_{\text{tot}}$ , 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 $E_{\text{tot}}$ 对应的 $\alpha_r$ 。总能量随着

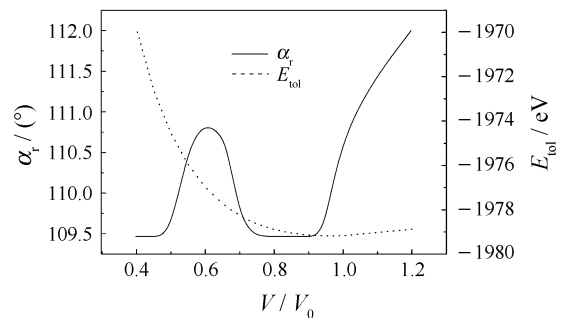


图5 钒在不同约化体积 $V/V_0$ 下最低的总能量 $E_{\text{tot}}$ 和对应的 $\alpha_r$

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。 $\alpha_r$ 随着约化体积的变化分为4个部分: (1)  $V/V_0$  (1.2 $\rightarrow$ 0.95),  $\alpha_r$ 从 $112^\circ$ 减少到 $109.47^\circ$ , 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),  $\alpha_r$ 保持 $109.47^\circ$ 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 $\alpha_r$ 都偏离 $109.47^\circ$ , 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),  $\alpha_r$ 保持 $109.47^\circ$ 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<sup>[7]</sup>；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<sup>[14, 15]</sup>，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<sup>[7]</sup>。根据Landa理论，序参量定义为 $(\alpha_r/\alpha_0)-1$ ，这里 $\alpha_0$ 为 $109.47^\circ$ ，我们计算了菱面体结构的 $\alpha_r$ 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。

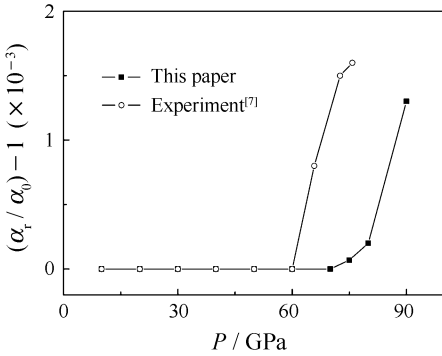


图6 不同压强下的序参量 $(\alpha_r/\alpha_0)-1$

## 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<sup>\*</sup>

LIU Hai-ping, ZENG Xiang-hua<sup>#</sup>, 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.