

高压下金属 Ba 的结构稳定性以及热动力学的 第一原理研究*

周大伟^{1)†} 卢成¹⁾ 李根全¹⁾ 宋金璠¹⁾ 宋玉玲¹⁾ 包刚²⁾

1) (南阳师范学院物理与电子工程学院, 南阳 473061)

2) (内蒙古民族大学物理与电子信息学院, 通辽 028043)

(2011 年 11 月 19 日收到; 2011 年 12 月 26 日收到修改稿)

采用第一原理方法计算了高压下金属 Ba 的三个高压相 Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 的稳定性及热动力学性质. 结果表明, Ba 的三个高压相在 0 K 时在其压力范围内都是动力学和力学稳定的; 但随压力增加, Ba-I 和 Ba-II 的声子谱频率出现异常“软化”, 而 Ba-V 则出现“硬化”. 虽然 Ba-II 和 Ba-V 同为六方密堆 (hcp) 结构, 计算表明它们在高压下表现出了不同的弹性各向异性. 计算同时发现 Ba-II 在更高的压力下仍满足力学稳定条件, 但声子谱有虚频存在, 表明动力学失稳是 Ba-II 在压力下向 Ba-IV 相转变的原因. 计算和比较了同为六方密堆 (hcp) 结构的 Ba-II 和 Ba-V 在高压下的声速、德拜温度、体模量、剪切模量等力学和热学性质, 展现了金属 Ba 在压力下的稳定机制和热动力学性质.

关键词: Ba, 高压, 声子谱, 弹性常数

PACS: 63.20.D-, 62.20.D-, 71.15.Mb, 05.70.-a

1 引言

重碱土金属 Ca, Sr 和 Ba 在高压下的结构相变及其驱动机制历来是众多科学家感兴趣的课题. 此前的理论和实验工作表明: 重碱土金属在压力作用下的电子转移是结构相变的驱动力^[1-4]. 在常压下, 重碱金属是简单的 s-p 成键, 能带结构在费米能级以下呈现出自由电子特点, 波函数在费米能级以上是非局域的、展宽并且未被占据的 d 轨道, 而在费米面附近则在一定程度上被 d 轨道影响形成 sp-d 混杂. 随着压力增加, d 壳层不同程度地被电子占据, 成键特性因此发生改变, 导致一系列复杂的结构相变出现. 在这种由电子转移主导的相变驱动力下, 重碱金属在高压下呈现出多而

复杂的特性. 首先, 它们在压力下呈现出类似的结构相变顺序^[5,6]. 其中 Ca 和 Sr 在常压下是面心立方 (fcc) 结构, 在几个 GPa 的压力范围内会转变成体心立方 (bcc) 结构, 此前的工作表明该相变是由于压力下 d 壳层电子被电子部分占据所致^[1-4]. 而金属 Ba 在压力下相变顺序略有不同, 由于其 d 壳层电子的占据数比 Ca 和 Sr 要高很多, 所以在常压下 Ba 即为体心立方 (bcc) 结构, 随着压力进一步增加, 大约在 4.5 GPa, Ba 转变成六角密堆 (hcp) 结构. 在更高的压力下, 重碱金属的电子特性发生更为巨大的变化, 因此会呈现出多而复杂的结构. 其次这种电子转移会导致重碱金属超导现象的出现. 现有理论和实验表明, 压力下物质的超导性质会发生巨大变化^[7-13], 虽然在常压下 Ca, Sr 和 Ba 均为非超导元素, 但是在压力下, 由于 d 壳层被电子占

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164020)、博士后科学基金 (批准号: 20110491317)、河南省科技厅自然科学基金 (批准号: 102300410209, 112300410112, 112300410121, 112300410187)、河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 2011B140015, 2010B140012)、河南省高等教育教学改革研究项目 (批准号: 2012SJGLX233) 和南阳师范学院科研基金 (批准号: ZX2010011, ZX2012018) 资助的课题.

† E-mail: zhoudawei@nynu.edu.cn

据, 三种元素都变成了超导元素, 是典型的“压致超导”, 而且重碱土金属元素的临界超导温度随压力也出现不同变化^[14-17]. 最近日本研究人员发现 Ca 在 216 GPa 条件下的超导温度达到 29 K, 刷新了单质元素超导临界温度的最高纪录^[18]. 虽然人们对重碱土金属的状态方程、电子结构和超导性质等进行了广泛的研究^[1-4,19-22], 然而对压力下这种在 s-p 电子转移主导下的结构稳定机制和热力学性质还缺乏系统研究. 本文采用基于量子计算的第一原理方法, 以金属 Ba 为例深入研究了压力下其结构的稳定机制和热力学性质, 展现了重碱金属在压力作用下由 s-p 电子转移主导的结构相变的另一个侧面.

2 计算方法

利用基于密度泛函理论的计算软件 PWSCF^[23], Troullier-Martins^[24] 方法产生保模赝势, 交换关联函数采用 GGA 近似^[25]. Ba 原子的赝势采用 $5s^25p^66s^2$ 共 10 个电子作为价电子, 它的芯态切断半径选为 2.5 原子单位. 利用收敛测试确定平面波的动能切断可以取为 680 eV. 对于焓曲线、晶格常数和声子谱的计算, 利用 Monkhorst-Pack^[26] K 网格选取方法, 对于 Ba-I 取 K 网格为 $14 \times 14 \times 14$, 对于 Ba-I 和 Ba-V 相取 K 网格为 $14 \times 14 \times 8$ 完成在第一布里渊区中的积分. 在计算声子时 q 网格取为 $7 \times 7 \times 4$, 共 24 个 K 点, 并利用差分法求出第一布里渊区中任一 q 点的声子频率. 当系统总能量变化稳定在 1.0×10^{-4} eV 内时, 电子结构的自洽场计算停止, 并认为达到收敛. 进行原子结构弛豫时, 当作用在每个原子上的力小于 0.01 eV 时认为达到收敛. 对弹性常数, 采用应力-应变的方法进行计算^[27,28], 并且在弹性常数计算过程中采取更高精度的 K 点设置, 对不同压力下的晶格常数取相同的 K 点密度 $2\pi \times 0.015 \text{ \AA}^{-1}$, 使计算结果更为精确, 并且对得到的弹性常数在高压下进行了修正^[29]. 对于立方体系有三个弹性常数: c_{11} , c_{12} 和 c_{44} , 修正后的弹性常数分别为 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 修正公式如下: $C_{11} = c_{11} - P$, $C_{12} = c_{12} + P$, $C_{44} = c_{44} - P$, P 为压强. 对于六角相, 一共有 5 个弹性常数: c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} 和 c_{44} , 修正后的弹性常数分别为 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 和 C_{44} . 修正公式如下: $C_{11} = c_{11} - P$,

$$C_{33} = c_{33} - P, C_{44} = c_{44} - P, C_{12} = c_{12} + P, C_{13} = c_{13} + P.$$

3 计算结果与讨论

如前所述, 金属 Ba 在常压下是体心立方 (bcc) 结构 Ba-I, 在 4.5 GPa 转变为六角密堆 (hcp) 结构 Ba-II, 大约在 12.5 GPa 进一步发生相变, 转变为具有复杂结构的非公度相 Ba-IV^[30], 在更高压力下 45 GPa, Ba 转变成和 Ba-II 同样的密堆结构的 Ba-V, 即 Ba-II 和 Ba-V 具有同样的六角密堆结构^[6]. 虽然在压力下金属 Ba 中两次出现了相同的密堆结构, 但是两个六角密堆结构却具有不同性质. 一个显著的特点就是两个密堆结构 c/a 随着压力呈现出不同变化. 实验上发现 Ba-II 的 c/a 值随着压力的增加迅速下降, 并且 Ba-V 的 c/a 值几乎不随压力变化, 大约等于 1.575^[6]. 为了保证计算结果的可靠性, 我们首先采用第一原理对这个奇特的现象进行了计算, 如图 1 所示. 在低压下 c/a 的计算结果与实验结果非常一致; 在高压下, 各个理论结果都存在一定误差, 但是我们计算的 c/a 值基本不变, 保持在 1.6 左右, 反映出了 Ba-V 的 c/a 实验值的变化趋势; 并且与实验值 1.57 相比, 计算误差在 1.8% 左右, 在第一原理计算晶格常数的精度之内. 这说明我们的计算能够反映出 Ba 在高压下的特性, 计算结果是合理的.

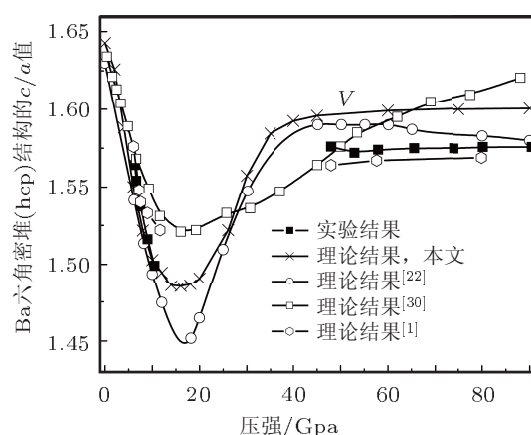


图 1 六角密堆相 Ba-II 和 Ba-V 的 c/a 比值随压力的变化. 实方框曲线为实验结果^[6]; 叉曲线为本文结果; 空心圆和空方框以及空六角曲线为其他理论计算结果^[1,22,31]

虽然实验上已经确定出金属 Ba 在常温高压下的相图, 但对于在 0 K 下金属 Ba 是否能够稳定存在还没有定论, 而晶格动力学稳定是晶体结构存

在的首要条件,是研究晶体结构稳定性的重要标准 [32-35]. 因此我们首先从晶格动力学角度考察了金属 Ba 的稳定性,分别计算了 Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 相的声子谱线,如图 2. 从声子谱线上看, Ba-I 的声子谱曲线没有虚频,表明其在 0 K 是动力学稳定的. 但随着压力的增加,在高对称点 $P-G$ 之间,声子谱的频率发生异常“软化”,即声子曲线中某一支的频率随压力增加而下降,如图 2(a). 与此类似,随压力的增加, Ba-II 的声子谱线也没有虚频,因此也是动力学稳定的,但是在高对称点 M 上以及 $H-L$ 高对称点之间同样发生声子频率的异常“软化”,如图 2(b). 实验表明 Ba-II 会在 12.5 GPa 转变为非公度相 Ba-IV [30],但相变原因还不甚清楚. 我们的计算表明 Ba-II 在 30 GPa 的声子谱曲线有虚频,如图 2(c),表明 Ba-II 在更高的压力下动力学是不稳定的. 但 Ba-IV 在 45 GPa 会再次转变成同样是密度结构的 Ba-V,并且随着压力不断升高,其声子谱频率表现出常见的不断升高,即出现声子频率的“硬化”,如图 2(c) 所示. 虽然从晶格动力学角度看,实验发现金属 Ba 的三个高压相的压力区间都是稳定的,但是随压力的增加, Ba-I 和 Ba-II 相出现了声子频率“软化”现象,而 Ba-V 相的声子频率则出现“硬化”,这可能会给金属 Ba 在高压下的很多性质造成影响. 比如实验上观察到 Ba-I 和 Ba-II 相的

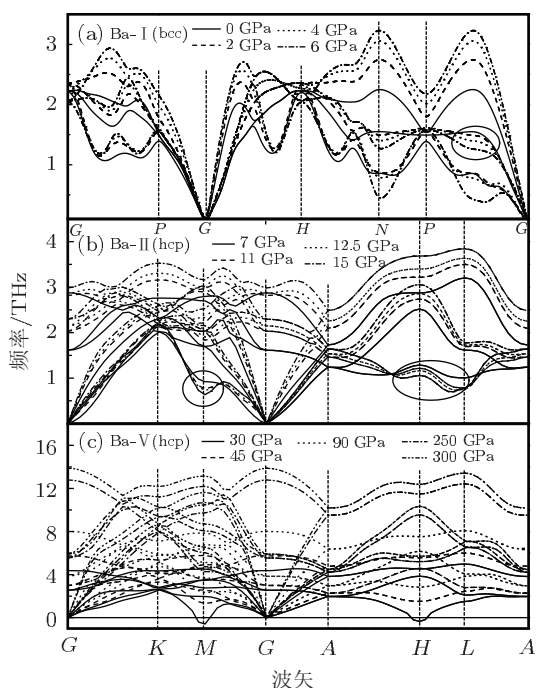


图 2 Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 相的声子谱曲线随压力变化 (a) 和 (b) 图中画圈处为声子频率“软化”位置

超导温度随着压力升高,而 Ba-V 的超导温度随压力下降 [15],可能与 Ba-I 和 Ba-II, Ba-V 相的声子谱频率随压力的变化有关.

我们进一步对高压下金属 Ba 的力学稳定性进行了研究,即对金属 Ba 的三个高压相 Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 的弹性常数分别做了计算. 图 3 中的插图 (a) 是 Ba-I 相的弹性常数随压力变化,可以看出其弹性常数随着压力增加单调增加,并且都满足立方晶格力学稳定条件 [36]: $C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$. 我们同时计算了两个同为密堆结构的 Ba 的高压相 Ba-II (图 3 中插图 (b)) 和 Ba-V (图 3) 相的弹性常数,发现 Ba-II 和 Ba-V 在 5—12.5 GPa 和 50—300 GPa 都满足六角晶体的力学稳定条件 [36],即 $C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$. 通过进一步计算 Ba 的密堆结构在 30 GPa 的力学稳定性,得到的五个弹性常数如下: $C_{11} = 130.0$ GPa, $C_{12} = 100.0$ GPa, $C_{13} = 102.2$ GPa, $C_{33} = 145.1$ GPa, $C_{44} = 6.7$ GPa. 发现 Ba-II 相虽然在 12.5 GPa 转变为非公度相 Ba-IV,但其六角密堆结构仍然满足力学稳定条件,而此前声子谱计算表明六角密堆结构在 30 GPa 动力学是不稳定的. 因此综合动力学和力学稳定性判断: Ba-II 转变成 Ba-IV 的重要原因就在于其丧失了动力学稳定性.

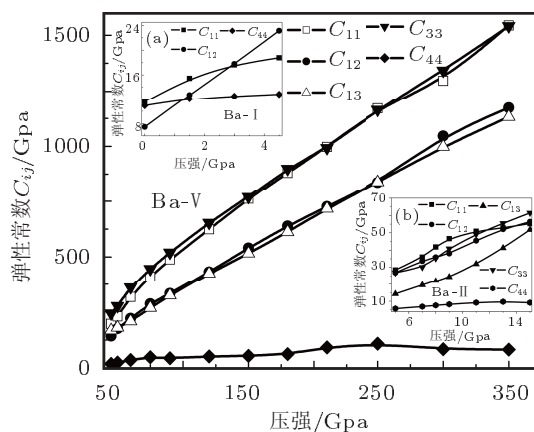


图 3 Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 的弹性常数随压力变化 插图 (a) 和 (b) 分别为 Ba-I 和 Ba-II 的弹性常数随压力的变化

鉴于金属 Ba-II 和 Ba-V 同为六角密堆 (hcp) 结构,并且随压力增加表现出不同的 c/a 值,我们进一步从弹性常数出发研究了金属 Ba-II 和 Ba-V 弹性各向异性. 六角密堆结构共有 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 五个弹性常数,从这五个量出发可以得到更为丰富的物理量 [37-40],比如体模量 B 、剪切模量 G .

表 1 纵向声速 V_s 、横向声速 V_p 及其平均声速 V_m (单位 m/s), 体模量 B 、剪切模量 G (单位 GPa), 德拜温度 Θ (单位 K), 线性体模量 B_a , B_c (单位 GPa) 及其比值随压力 P (单位 GPa) 的变化

P	V_s	V_p	V_m	B	G	Θ	B_a	B_c	B_c/B_a
5	7.54	21.78	8.57	21.22	3.03	72.93	85.71	40.38	0.47
7	7.89	23.2	8.97	26.58	3.64	78.76	125.41	43.61	0.35
8	9.51	24.83	10.79	30.2	5.51	95.99	133.73	52.54	0.39
9	10.37	26.05	11.75	33.64	6.76	105.62	138.22	63.26	0.46
11	9.38	26.97	10.66	40.71	5.87	97.8	157.08	82.86	0.53
13	6.87	27.25	7.85	47.66	3.31	73.17	169.87	107.85	0.63
14	4.46	27.12	5.1	50.93	1.43	47.99	166.96	130.44	0.78
15	4.36	27.78	4.98	54.64	1.39	47.15	155.11	184.85	1.19
50	16.37	47.52	18.62	199.66	28.16	198.65	490.25	1041.66	2.12
60	20.53	53.34	23.28	251.78	46.48	252.51	705.16	877.86	1.24
75	22.65	58.81	25.69	323.82	59.9	283.96	939.26	1042.24	1.11
90	22.87	61.99	25.96	384.55	63.91	291.39	1109.76	1251.68	1.13
120	24.19	67.46	27.48	496.33	77.06	316.22	1441.41	1593.45	1.11
150	24.77	71.68	28.16	603.69	85.77	330.58	1851.35	1735.21	0.94
180	25.57	75.5	29.09	709.31	96.1	347.14	2145.41	2093.78	0.98
210	27.59	79.41	31.37	811.71	116.83	379.82	2475.14	2358.68	0.95
250	29.41	83.86	33.43	948.23	139.52	411.56	2858.84	2816.82	0.99
300	25.89	86.25	29.51	1113.34	114.04	369.76	3345.83	3328.44	0.99

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2, \quad (1)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}), \quad (2)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}, \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}), \quad (4)$$

$$G_R = \frac{5}{4} \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)^2 (C_{44} + C_{66})}, \quad (5)$$

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (6)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (7)$$

然后由体模量 B 与剪切模量 G 求出压缩纵波速 v_p , 横波速 v_s 分别为

$$v_s = \sqrt{G/\rho}, \quad (8)$$

$$v_p = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}. \quad (9)$$

进一步得到平均声速 v_m ^[37]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (10)$$

最后由平均声速及德拜近似可求得德拜温度^[37]

$$\Theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} v_m, \quad (11)$$

其中 h 是普朗克常数, k 是玻耳兹曼常数, n 是原胞中所含原子个数, V 是一个原胞的体积. 通过 (11) 式即可以得到不同压强下的金属 Ba 六角密堆结构的德拜温度, 还可以根据 (12) 和 (13) 式求出沿着不同轴向的线性体模量^[41] 即沿着 a 轴的线性体模量 B_a 和沿着 c 轴的线性体模量 B_c :

$$\beta = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}}, \quad (12)$$

$$\Lambda = 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\beta + C_{33}\beta^2, \quad (13)$$

$$B_a = a \frac{dP}{da} = \frac{\Lambda}{2 + \beta}, \quad (14)$$

$$B_c = a \frac{dP}{dc} = \frac{B_a}{\beta}, \quad (15)$$

$$\frac{B_c}{B_a} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} - 2C_{33}} = \frac{1}{\beta}. \quad (16)$$

以上各个物理量均列在表 1 中. 从中可以看出, Ba-II 相的剪切模量 G 随着压力增加先上升后下降, 大约在 9 GPa 左右出现最大值, 即剪切模量 G 随着压力增加存在软化, 这最终导致相应的德拜温度也呈现出类似的变化. 而根据 Lindemann 熔化定律^[42], 熔点正比于德拜温度, 因此剪切模量 G 软化可能是实验上^[6] 观察 Ba-II 相具有一条随着压力先上升后下降的熔化曲线的原因. 而对于 Ba-V, 其剪切模量和德拜温度都随着压力升高, 预计其会有一条正斜率的熔化曲线. 同时注意到金属 Ba 中两个六角密堆结构特性的不同, 通过考察 B_c/B_a , 即 $1/\beta$ 来研究考察两个六角密堆结构的各向异性情况. 表中 B_c/B_a 反映了沿着 c 轴和 a 轴抗压缩能力的比值, 如果等于 1, 代表 c 轴和 a 轴具有各向同性. 从表中 B_c/B_a 随压力的变化可以看出, 在 Ba-II 存在的压力区间内 (5—12.5 GPa), B_c/B_a 小于 1, 表示 a 轴抗压缩能力较强; 而同样是六角密堆结构的 Ba-V 在 50—60 GPa 范围内, B_c/B_a 大于 1, 表示在此压力区间 c 轴抗压缩能力较强; 而大于 75 GPa, B_c/B_a 约等于 1, 说明 a 轴和 c 轴抗压缩能力相当,

表现出各向同性.

4 结论

采用基于密度泛函理论的第一原理方法对金属 Ba 的三个高压相在高压下的稳定性和热动力学性质进行了计算. Ba-I, Ba-II 和 Ba-V 在实验已发现的其压力范围内都是动力学和力学稳定的, 但 Ba-I 和 Ba-II 随着压力增加声子谱频率存在异常“软化”, 而对于与 Ba-II 同是六角密堆结构的 Ba-V, 则随着压力增加其声子谱频率则表现出正常的“硬化”. 声子谱计算同时揭示了 Ba-II 在 12.5 GPa 转化为非公度相 Ba-V 的原因是由于动力学失稳. 对两个同为 hcp 结构的 Ba-II 和 Ba-V, 发现其 a 轴和 c 轴抗压缩能力不同, 表现出不同的弹性各向异性: 在 Ba-II 存在的压力范围内, 六角密堆结构的 a 轴比 c 轴具有更高的抗压缩能力, 而对于 Ba-V 相, 在 50—75 GPa 范围内, c 轴比 a 轴具有更强的抗压缩能力, 而大于 75 GPa 时, a 轴和 c 轴的抗压缩能力大致相当, 表现出各向同性. 重碱土元素的其他元素例如 Ca, Sr 都存在体心立方 (bcc) 和六角密堆 (hcp) 相, 我们发现的动力学和力学稳定机制也可能在 Ca, Sr 存在, 这需要未来理论和实验工作的进一步研究.

- [1] Zeng W X, Heine V, Jepsen O 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 3489
- [2] Skriver H L 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 1768
- [3] Skriver H L 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1909
- [4] Moriarty J A 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6738
- [5] Olijnyk H, Holzappel W B 1984 *Phys. Lett. A* **100** 191
- [6] Kenichi T 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16238
- [7] Buzea C, Robbie K 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** R1
- [8] Tian F B, Wang J H, He Z, Ma Y M, Wang L C, Cui T, Chen C B, Liu B B, Zou G T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235431
- [9] Jin X L, Meng X, He Z, Ma Y M, Liu B B, Cui T, Zou G T, Mao H K 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 9969
- [10] Xu Y, Tse J S, Oganov A R, Cui T, Wang H, Ma Y M, Zou G T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144110
- [11] Gao G Y, Oganov A R, Bergara A, Martinez-Canales M, Cui T, Iitaka T, Ma Y M, Zou G T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107002
- [12] Gao G Y, Oganov A R, Li P F, Li Z W, Wang H, Cui T, Ma Y M, Bergara A, Lyakhov A O, Iitaka T, Zou G T 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 1317
- [13] Li Y W, Gao G Y, Xie Y, Ma Y M, Cui T, Zou G T 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 15708
- [14] Moodenbaugh A R, Wittig J 1973 *J. Low Temperat. Phys.* **10** 203
- [15] Dunn K J, Bundy F P 1982 *Phys. Rev. B* **25** 194
- [16] Witting J, Matthias B T 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 634
- [17] Dunn K J, Bundy F P 1981 *Phys. Rev. B* **24** 1643
- [18] Sakata M, Nakamoto Y, Shimizu K, Matsuoka T, Ohishi Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220512(R)
- [19] Zheng H F 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 5129
- [20] Jona F, Marcus P M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 4623
- [21] Belger D, Hüsches Z, Voloshina E, Paulus B 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 275504
- [22] Jona F, Marcus P M 2008 *Europhys. Lett.* **74** 83
- [23] Baroni S, Dal Corso A, de Gironcoli S, Giannozzi P, Cavazzoni C, Ballabio G, Scandolo S, Chiarotti G, Focher P, Pasquarello A, Laasonen K, Trave A, Car R, Marzari N, Kokalj A 2011 <http://www.pwscf.org/> [2011. 11. 19]

- [24] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [25] Perdew P J, Chevary A J, Vosko H S, Jackson A K, Pedersen R M, Singh J D, Fiolhais 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [26] Monnkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Nielsen O H, Martin R M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3792
- [28] Milman V, Warren M C 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 241
- [29] Sinpko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989
- [30] Nelmes R J, Allan D R, McMahon M I, Belmonte S A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4081
- [31] Reed S K, Ackland G 2000 *J. Phys. Rev. Lett.* **84** 5580
- [32] Liu Z M, Cui T, Ma Y M, Liu B B, Zou G T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4877 (in Chinese) [刘志明, 崔田, 马琰铭, 刘冰冰, 邹广田 2005 物理学报 **56** 4877]
- [33] Yuan P F, Zhu W J, Xu J A, Liu S J, Jing F Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8755 (in Chinese) [原鹏飞, 祝文军, 徐济安, 刘绍军, 经福谦 2010 物理学报 **59** 8755]
- [34] Miao R D, Tian M, Huang G Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3709 (in Chinese) [苗仁德, 田苗, 黄桂芹 2008 物理学报 **57** 3709]
- [35] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2008 物理学报 **60** 028201]
- [36] Sinko G V, Smirnow N A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989
- [37] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [38] Schreiber E, Anderson O L, Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill)
- [39] Hill R 1952 *Phys. Soc. London* **65** 350
- [40] Deng X H, Lu W, Hu Y M, Gu H S 2009 *Physica B* **404** 1218
- [41] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J, Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [42] Lindemann F R 1910 *Z. Phys.* **11** 609

First principles investigations of the structural stability and thermal dynamical properties of metal Ba under high pressure*

Zhou Da-Wei^{1)†} Lu Cheng¹⁾ Li Gen-Quan¹⁾ Song Jin-Fan¹⁾
Song Yu-Ling¹⁾ Bao Gang²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China*)

(Received 19 November 2011; revised manuscript received 26 December 2011)

Abstract

The stabilities and the thermal dynamical properties of the three high-pressure phases of Ba (Ba-I, Ba-II and Ba-V) are investigated systematically by first principles method. Our results show that all the three phase meet the criteria of mechanical and dynamical stabilities at 0 K. With pressure increasing, the phonon frequencies in Ba-I and Ba-II phases become softened, whereas the Ba-V phase exhibits the hardening of phonon frequencies. Although both Ba-II and Ba-V phase are the same hcp structures, they show different elastic anisotropies under high pressure. We also find that Ba-II phase at higher pressure still meets the mechanical stability criterion, but does not meet the dynamical stability criterion. The absence of dynamical stability may be the reason for the transition from Ba-II phase to Ba-IV phase. We also calculate and make comparisons of sound velocity, Debye temperature, bulk modulus and shear modulus etc between Ba-II and Ba-V phases, showing that Ba possesses the thermal dynamical properties under high pressure.

Keywords: Ba, high pressure, phonon curve, elastic constant

PACS: 63.20.D-, 62.20.D-, 71.15.Mb, 05.70.-a

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11164020), China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 20110491317), Natural Science Foundation of Science and Technology Department of Henan Province, China (Grant Nos. 102300410209, 112300410112, 112300410121, 112300410187), Natural Science Foundation of Education Department of Henan Province, China (Grant Nos. 2011B140015, 2010B140012), the Higher Education Reform of Henan Province, China (Grant No. 2012SJGLX233), and the Nanyang Normal University Science Foundation, China (Grant Nos. ZX20100011, ZX2012018).

† E-mail: zhouawe@nynu.edu.cn