DOI: 10.11858/gywlxb.20240776

硝酸铷高压相变和物理性质的第一性原理研究

王晓雪, 丁雨晴, 王 晖

（哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150025）

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 并结合 CALYPSO 晶体结构预测软件, 系统地探索了零温下 $RbNO_3$ 的高压结构与物理性质。基于 $RbNO_3$-Ⅳ相的实验数据, 比较了 4 种不同泛函的准确性, 发现 PBEsol 泛函的准确性最高。基于该泛函预测到 $RbNO_3$ 在零温下的相变序列为 $R3m \rightarrow Pnma \rightarrow Pmmn$（实验Ⅴ相）, 相变压强依次为 1.7 和 8.2 GPa, 2 次相变均为一级相变, 体积坍塌率分别为 3.73% 和 2.54%。研究结果表明, 低压下 $RbNO_3$ 可能存在有别于实验（常温常压下）给出的 $P3_1$ 结构的低温新相。3 个相在各自能量稳定的压强范围内均满足“伯恩-黄昆”弹性稳定性判据, 且在整个布里渊区中均不存在声子虚频现象, 表明它们均具有动力学稳定性。电子性质分析表明, 3 个相均为半导体, 相变引起的带隙变化普遍较小, 加压普遍地抑制了铷离子的电荷向硝酸根离子转移。所预测的高压相变序列及各个相的弹性、晶格动力学、电子结构性质可为后续实验与理论研究提供参考。

关键词: 高压; 相变; 第一性原理; $RbNO_3$

中图分类号: O521.2; O469 **文献标志码:** A

盐类矿物是指以矿石或岩石形式存在于自然界的碱金属/碱土金属的卤化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐等, 被广泛应用于工业和农业领域[1]。该类矿物在高温高压下的结构相变在物理与地球科学领域备受关注, 例如: 2013 年理论与实验研究发现, 典型离子晶体 NaCl 在高压下转变为 Na_3Cl 和 $NaCl_3$[2]; Santos 等[3] 发现, 作为地球深部碳循环重要载体的碳酸盐在高温高压下具有 10 余种结构。硝酸根离子（NO_3^-）和碳酸根离子（CO_3^{2-}）具有等电子结构, 形成的盐类矿物均为离子晶体。离子晶体中的离子键易受外部温度和压强调控而发生结构相变, 鉴于 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 在结构和电子性质上具有相似之处, 高温高压下碱金属硝酸盐是否具有丰富的结构相变是值得深入探讨的问题。

碱金属硝酸盐被广泛用于多个领域, 如作为传热、储热介质等运用于工业炸药、冶金淬火硬化、太阳能和核能领域[4–6]。碱金属硝酸盐在较低压强下已经展现出丰富的相变行为[7], 引起了许多关注。研究发现, 在常压下硝酸铷（$RbNO_3$）从熔融态退火至常温的过程中历经了 4 个不同的结构, 即Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ相。Ⅰ相在熔点至 564 K 的区间内稳定, 为 NaCl 型的立方无序结构（空间群 $Fm\bar{3}m$）[8]; Ⅱ相在 564～492 K 区间稳定, 具有菱方结构（空间群 $R\bar{3}m$）[7]; Ⅲ相在 492～437 K 区间稳定, 一般认为是 CsCl 型立方结构（空间群 $Pm\bar{3}m$）[8]; Ⅳ相在常温下稳定, 为菱方结构（空间群 $P3_1$）[7]。2001 年, Liu 等[9] 利用分子动力学模拟方法从理论上发现了 $RbNO_3$ 在Ⅳ→Ⅲ相变过程中 NO_3^- 基团从定向有序变为无序。在高压实验研究方面, 1984 年 Dean 等[10] 通过原位 X 射线衍射研究发现了 $RbNO_3$ 的Ⅳ→Ⅴ结构相变, 其相变压强约为 1.2 GPa, 高压Ⅴ相为正交结构（空间群 $Pmmn$）。

* **收稿日期:** 2024-04-01; **修回日期:** 2024-04-09

基金项目: 国家自然科学基金（11974135）

作者简介: 王晓雪（1998—）, 女, 硕士研究生, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究. E-mail: wx@fysik.cn

通信作者: 王 晖（1981—）, 男, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与物性的理论研究. E-mail: wh@fysik.cn

与 $RbNO_3$ 的高温研究相比，$RbNO_3$ 的高压研究并不丰富。本研究将基于第一性原理计算，结合 CALYPSO 晶体结构预测软件，系统地探索零温下 $RbNO_3$ 在 0～100 GPa 区间的结构与物理性质。

1　计算方法

在 0 K 和 0、20、40、60、80 和 100 GPa 的压强条件下，使用 CALYPSO 软件[11−12] 进行 $RbNO_3$ 的结构搜索。结构预测过程中演化代数为 20，模拟采用 2 倍胞和 4 倍胞，每个分子式的体积在 32～70 Å^3 区间，体积随压强的升高而减小。基于第一性原理计算，交换关联泛函采用广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）[13] 的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函[13]、Original vdW-DF 泛函[14]、Revised PBE for solids（PBEsol）泛函[15] 以及 Revised PBE Hammer et al.（RPBE）泛函[16]，数值模拟在 VASP[17] 软件包中实现，采用投影缀加波（projected augmented wave, PAW）[18] 方法，Rb、N、O 的价电子分别选为 $4s^24p^65s^1$、$2s^22p^3$ 和 $2s^22p^4$，平面波截断能取 520 eV，对于 *R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相，布里渊区采样的网格尺寸分别为 10×10×10、6×8×6 和 10×8×10，总能量收敛至小于 1×10^{-5} eV/atom。采用有限位移法结合 PHONOPY 软件[19] 计算声子谱，扩胞数分别为 3×3×2、2×3×2 和 3×3×3。弹性模量计算采用 Voigt-Reuss-Hill（VRH）平均法[20−21]，晶体结构和声子模式的原子位移可视化通过 VESTA 软件[22] 和 V_Sim 软件[23] 实现。

2　结果与讨论

$RbNO_3$ 的常温常压结构为 $RbNO_3$-Ⅳ相，空间群为 $P3_1$。采用 4 种不同交换关联泛函优化 0 GPa 下 $RbNO_3$-Ⅳ相的平衡体积与晶胞参数，结果列于表 1。对比实验结果可以发现，4 种交换关联泛函的准确性从低到高依次为 RPBE、vdW-DF、PBE、PBEsol。因此，后续研究将主要基于 PBE 和 PBEsol 泛函展开。

表 1　$RbNO_3$-Ⅳ相的晶格常数的理论值与实验值的比较

Table 1　Comparison between experimental and calculated lattice parameters of $RbNO_3$-Ⅳ phase

Method	Condition	*a*/Å	*c*/Å	Volume/Å^3
Simulation	PBE	10.68(+1.62%)	7.60(+1.88%)	867.56(+5.29%)
	vdW-DF	10.72(+2.00%)	7.62(+2.14%)	876.29(+6.35%)
	PBEsol	10.39(−1.14%)	7.39(−0.94%)	797.69(−3.19%)
	RPBE	11.14(+5.99%)	7.91(+6.03%)	982.63(+19.26%)
Experiment	*T*=296 K[24]	10.47	7.44	815.58
	T=298 K[25]	10.55	7.47	831.43
	Average	10.51	7.46	823.96

采用 PBE 和 PBEsol 泛函在 0～100 GPa 压强范围内对能量较低的备选结构进行精细优化后发现，*R*3*m*、*Pnma*、$P3_1$、*Pmmn* 相在不同的压强区间内具有热力学稳定性，其焓差随压强变化曲线如图 1 所示。在 0 GPa 下，2 种泛函的预测结果均表明 *R*3*m* 相的能量最稳定；随压强的升高，*R*3*m* 相均转变为 *Pnma* 相。继续加压，PBE 泛函与 PBEsol 泛函预测的相变序列不同：PBE 泛函预测结果表明，*Pnma* 相先相变至Ⅳ相（即 $P3_1$ 结构），再相变至Ⅴ相（即 *Pmmn* 结构）；PBEsol 泛函预测结果表明，*Pnma* 相直接转变为Ⅴ相。压强-体积关系如图 2 所示，其中，$\Delta V/V$ 为体积坍塌率。除 PBE 泛函预测的 *Pnma*→Ⅳ相变中不能看到明显的体积坍缩以外，PBE 泛函所预测的其余 2 个相变和 PBEsol 预测的 2 个相变均存在明显的体积坍塌，这种体积不连续表明它们均为一级相变。

考虑到 PBEsol 泛函对实验Ⅳ相的平衡体积与晶胞参数的描述更为准确，后续研究将主要采用 PBEsol 泛函预测零温下 $RbNO_3$ 的相变序列（*R*3*m*→*Pnma*→*Pmmn*）。该序列所对应的 2 个相变点的压强分别为 1.7 和 8.2 GPa，相应的体积坍塌率分别为 3.73% 和 2.54%。由于碳酸钙的结构与碱金属硝酸盐的结构相似，两者具有等电子结构，因此，对比了它们的高压相变序列。碳酸钙的相变序列为：

$R\bar{3}c$→*Pnma*→*Pmmn*→$P2_1/c$, 相变压强分别为 1、40 和 67 GPa[26]。可以发现, $RbNO_3$ 的 *Pnma*→*Pmmn* 的相变压强远低于 $CaCO_3$ 发生相同相变时的压强, 其可能的原因如下: 一方面, Rb^+与NO_3^-之间的离子相互作用比 Ca^{2+}与CO_3^{2-}之间的离子作用更弱; 另一方面, Rb^+的半径大于 Ca^{2+}的半径, Rb^+产生的"化学预压缩"更强。上述零温理论预测出了能量比常温常压下的Ⅳ相更小的 2 个低压新相(*R*3*m* 相和 *Pnma* 相), 表明低压下 $RbNO_3$ 可能存在不同于实验给出的常温常压下Ⅳ相的低温新相。

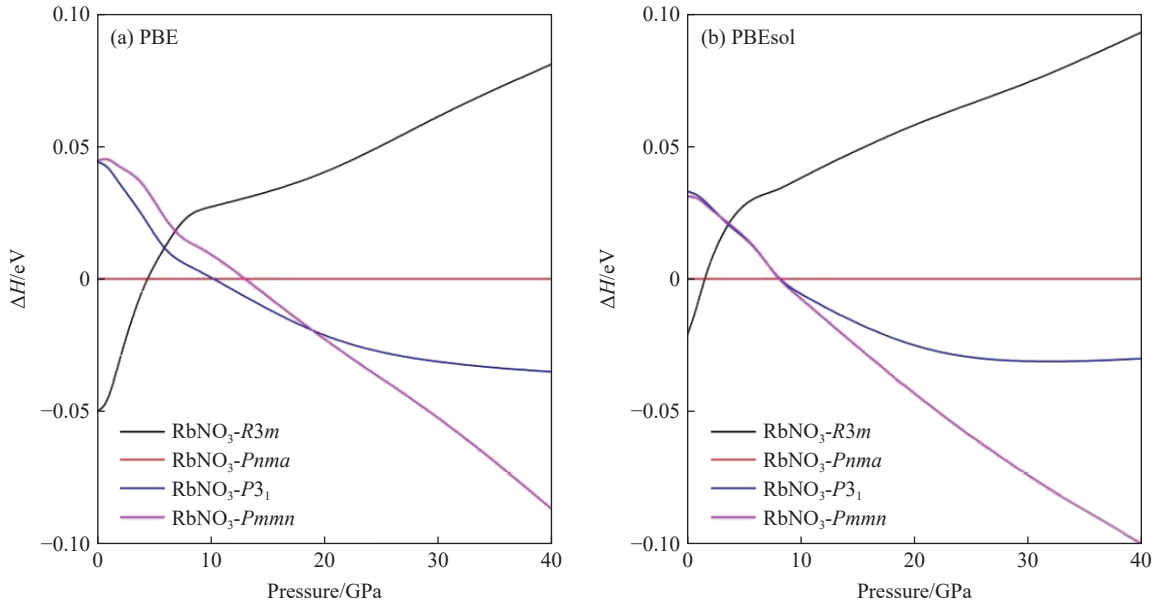


图 1　*R*3*m*、$P3_1$ 和 *Pmmn* 相相对于 *Pnma* 相的热力学焓差曲线

Fig. 1　Calculated enthalpy difference of *R*3*m*, $P3_1$ and *Pmmn* phases relative to *Pnma* as a function of pressure

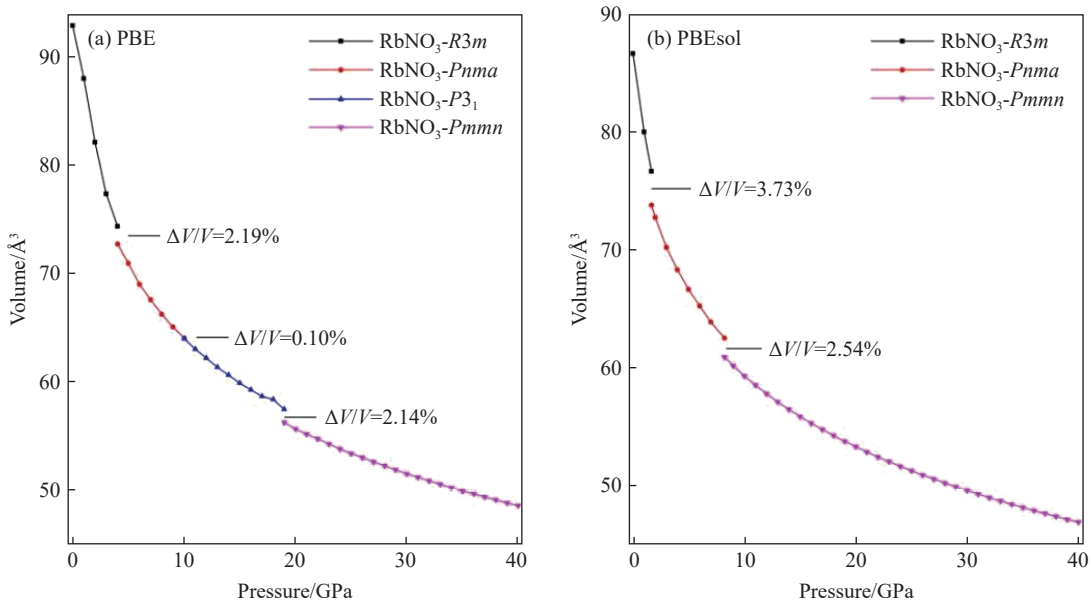


图 2　*R*3*m*、*Pnma*、$P3_1$ 和 *Pmmn* 相的体积随压强的变化

Fig. 2　Calculated volume of *R*3*m*, *Pnma*, $P3_1$ and *Pmmn* phases as a function of pressure

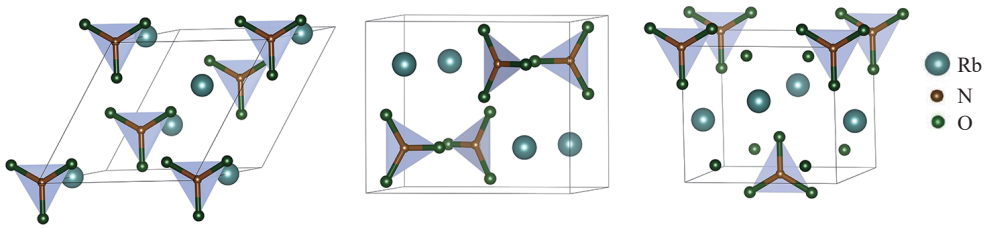
预测获得的 0 GPa 下的 *R*3*m* 相、4 GPa 下的 *Pnma* 相和 12 GPa 下的 *Pmmn* 相的平衡态晶格常数、原子位置列于表 2, 相应的晶体结构见图 3。3 个结构存在明显差异, 三方相的单胞包含 3 个 $RbNO_3$ 分子式, 而正交相的单胞则分别包含 4 和 2 个 $RbNO_3$ 分子式。3 个相在 0、4、12 GPa 压强下的弹性常数列于表 3, 可以发现, 三方相和正交相分别有 7 和 9 个独立的弹性常数。在 *R*3*m* 相中, C_{44} 随压强的升高

先减小后增大，其余的弹性常数均与压强呈正相关。3 个相的弹性模量，即体积模量 B、剪切模量 G 以及杨氏模量 E 也列于表 3 中，分别表示抵抗脆性变形、抵抗塑性变形和抵抗张力的能力。同一压强下 *Pmmn* 相的弹性模量最大，表明 *Pmmn* 相的抗变形能力比另 2 个相更强。此外，根据“伯恩-黄昆”弹性稳定性判据[27−28] 分析 3 个相的机械稳定性，判别条件见式 (1) 和式 (2)。力稳定性分析显示：12 GPa 时，*Pnma* 相的 $C_{55} < 0$，不满足弹性稳定性判据，因而 *Pnma* 相不是弹性稳定结构；除此之外，各相在相应压强下的弹性常数均满足弹性稳定判据。

表 2　高压下 *R3m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的晶格参数和原子位置

Table 2　Lattice parameters and atomic coordinates of *R3m*, *Pnma* and *Pmmn* phases at different pressures

Phase	Pressure/GPa	Lattice parameters	Wyckoff positions
R3m	0	$a=b$=5.64 Å, c=9.48 Å, $\alpha=\beta$=90°, γ=120°	Rb1: 3a(0.333 3, 0.666 7, 0.169 9) N1: 3a(0.333 3, 0.666 7, 0.727 5) O1: 9b(0.537 3, 0.074 6, 0.395 3)
Pnma	4	a=7.18 Å, b=5.61 Å, c=6.77 Å, $\alpha=\beta=\gamma$=90°	Rb1: 4c(0.483, 0.250, 0.686) N1: 4c(0.350, 0.250, 0.122) O1: 4c(0.448, 0.250, 0.275) O5: 8d(0.302, 0.444, 0.043)
Pmmn	12	a=4.67 Å, b=5.34 Å, c=4.63 Å, $\alpha=\beta=\gamma$=90°	Rb1: 2b(0.500, 0, 0.400) N1: 2a(0, 0, 0.992) O1: 2a(0, 0, 0.721) O3: 4e(0, 0.204, 0.128)



(a) *R3m*　(b) *Pnma*　(c) *Pmmn*

图 3　*R3m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的晶体结构

Fig. 3　Crystal structures of *R3m*, *Pnma*, and *Pmmn* phase

表 3　高压下 *R3m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的弹性常数和弹性模量

Table 3　Elastic constant and elastic moduli of *R3m*, *Pnma* and *Pmmn* phase at high pressure

GPa

Phase	Pressure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	E
R3m	0	37	14	11	−4			13	7		12	15	7	19
	4	75	28	21	−8			39	6		23	35	11	29
	12	124	46	42	−15			94	12		39	66	19	52
Pnma	0	22	7	9		41	9	32	7	10	9	16	10	24
	4	50	19	30		73	19	69	12	17	19	36	17	44
	12	96	43	59		129	35	119	19	−5	34	69	−57	−236
Pmmn	0	26	9	9		50	16	54	15	5	5	21	10	26
	4	60	16	25		84	32	83	33	20	9	40	21	53
	12	113	25	53		143	59	129	60	37	16	72	35	91

$$\begin{aligned} &C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{44} > 0, \\ &C_{13}^2 < \frac{1}{2}C_{33}(C_{11}+C_{12}), \\ &C_{14}^2 < \frac{1}{2}C_{44}(C_{11}-C_{12}) \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} &C_{11} > 0, \quad C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \\ &C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ &C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0 \end{aligned} \tag{2}$$

为了确定 $RbNO_3$ 的 3 个相的动力学稳定性，采用有限位移法计算了它们的声子谱。若声子谱具有负频率，则意味着动力学不稳定[29]。在简谐近似下，分别计算了 *R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相在不同压强下的声子色散曲线以及声子分波态密度（phonon density of states, PHDOS），结果如图 4 所示。可以看出，声子谱均未出现负频率，表明 3 个相在相应压强下均具有动力学稳定性。

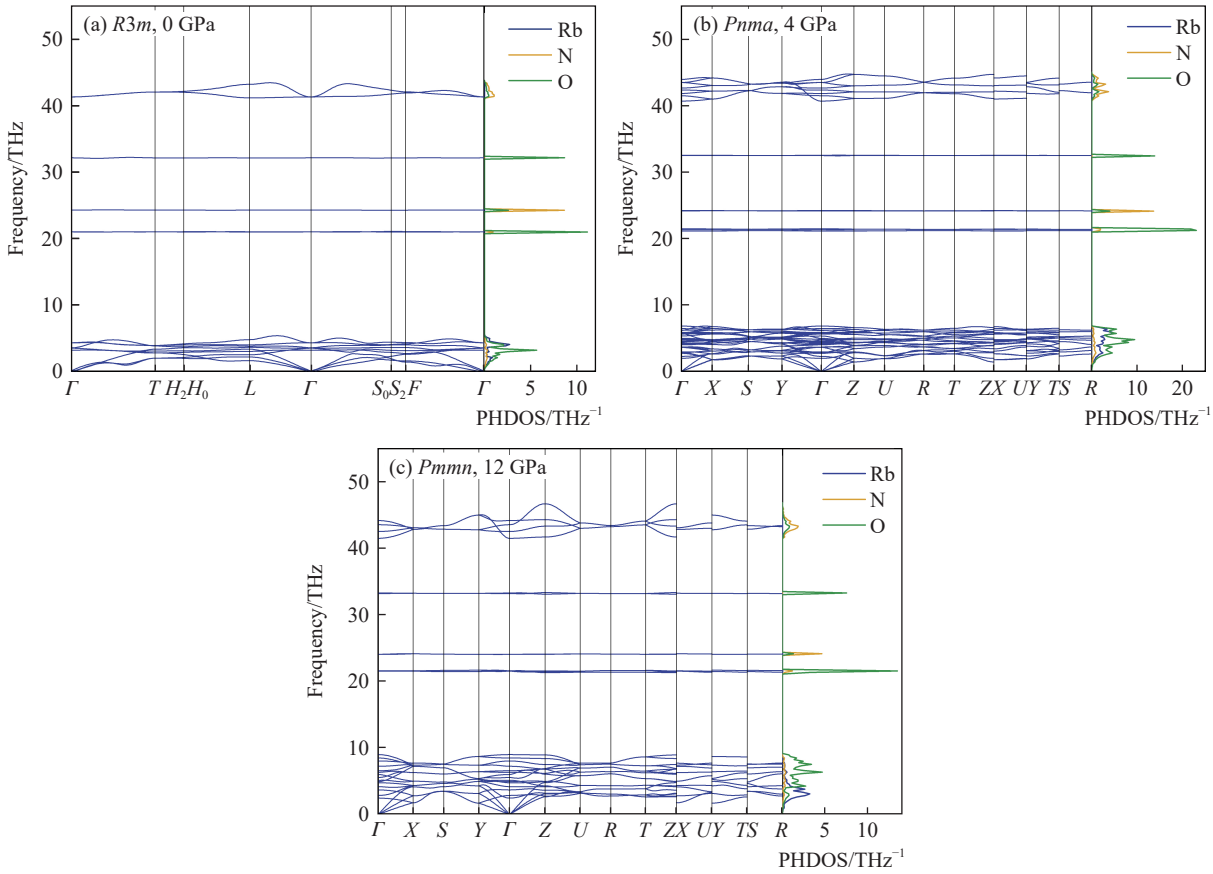


图 4　*R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的声子色散曲线以及声子态密度

Fig. 4　Phonon-dispersion curves and the PHDOS of *R*3*m*, *Pnma* and *Pmmn* phase

声子态密度分析研究表明，$RbNO_3$ 的 3 个相的声子态密度分布趋势皆与常压下的 $CaCO_3$[30] 十分相似，例如：当 $RbNO_3$（$CaCO_3$）的振动频率低于 10 THz（12 THz）时，声子态密度的贡献主要来自于 O 原子与金属阳离子 Rb^+（Ca^{2+}）；在振动频率 32 THz 附近，声子态密度的贡献主要来自于 O 原子；在振动频率大于 40 THz 的高频区，声子态密度的贡献来自于 N－O 键或者 C－O 键。采用 V_Sim 软件对 *Γ* 点处声子的振动模式进行可视化分析，结果表明：当频率小于 10 THz 时，N 原子与 O 原子之间的距离不变，Rb 和 NO_3^- 协同振动；在 32 THz 附近，*R*3*m* 和 *Pnma* 相的 N－O 振动和 C－O 振动均为对称伸缩振动，与方解石和文石的特性类似；在 21 THz 附近，N－O 振动和 C－O 振动均为平面内弯曲振动；在 $RbNO_3$（$CaCO_3$）的振动频率约为 24 THz（25 THz）时，N－O 振动（C－O 振动）均为平面外弯曲振动；在大

于 40 THz 的范围内，N－O 振动和 C－O 振动均为反对称弯曲振动。相对于 0 GPa 的 *R*3*m* 相和 4 GPa 的 *Pnma* 相而言，12 GPa 的 *Pmmn* 相的声子振动频率整体升高，但不同模式的频率分布范围大致相同。

为了研究 *R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相中原子间的成键行为，计算了 0 GPa 的 *R*3*m* 相、4 GPa 的 *Pnma* 相和 12 GPa 的 *Pmmn* 相的电子局域函数（electron localization functionm, ELF），计算结果如图 5 所示。三维 ELF 图中等值面的取值为 0.8，二维 ELF 图的晶格切面分别为 (1.000 14.005 31.363)、(20.145 2.048 −1.000) 和 (4.542 1.000 −1.516)。可以看出，N 原子与 O 原子间的 ELE 值趋近于 1，表明 N－O 之间存在强共价键。

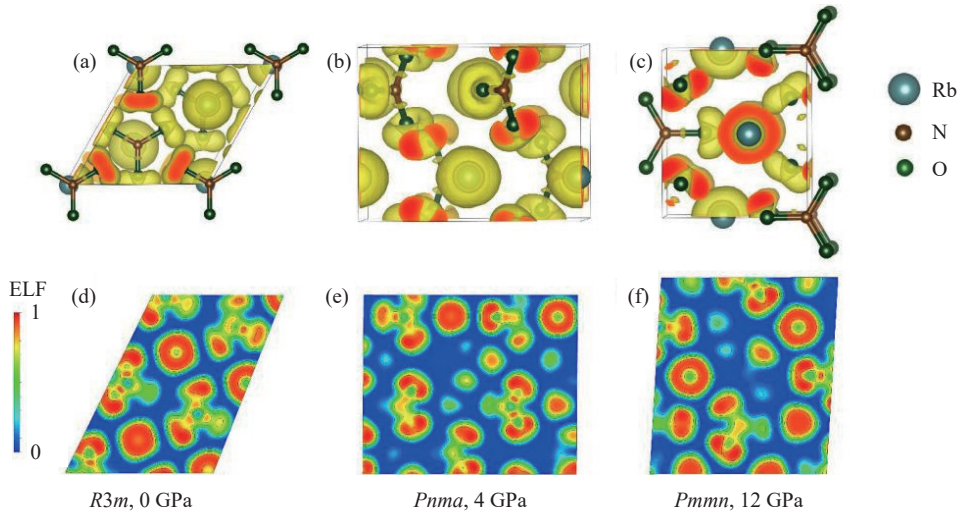


图 5　*R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的电子局域函数

Fig. 5　Electron localization function of *R*3*m*, *Pnma* and *Pmmn* phase

此外，计算了 0 GPa 的 *R*3*m* 相、4 GPa 的 *Pnma* 相和 12 GPa 的 *Pmmn* 相的晶体轨道哈密顿布居 (crystal orbital Hamiton population, COHP)，计算结果如图 6 所示。COHP 为负表示成键态。相对于 O－O 键和 N－O 键而言，Rb－O 键对 COHP 的贡献非常小，几乎可以忽略不计，符合 Rb^+与NO_3^-之间为离子相互作用的事实。在−1.5～0 eV范围内，O－O 键的 COHP 为正值，表明其主要来源为反键轨道，包含NO_3^-从 Rb^+处获取的 1 个价电子的贡献。在 0 eV 以下，N－O 键的 COHP 几乎全部为负值，表明

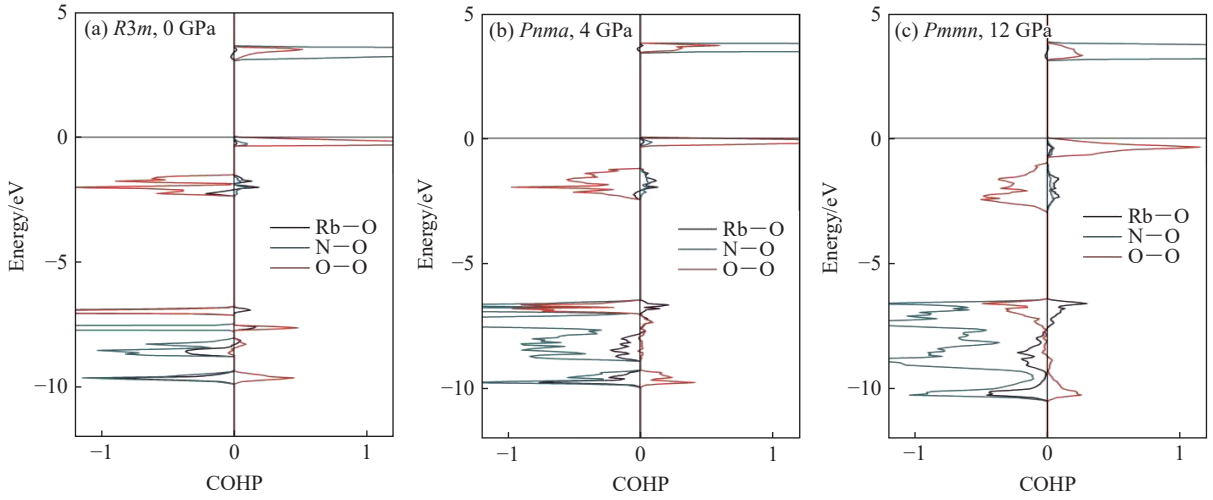


图 6　*R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的 COHP

Fig. 6　Crystal orbital Hamilton populations of *R*3*m*, *Pnma* and *Pmmn* phase

NO_3^-中的 N－O 键是极为稳定的强共价键，与 ELF 的分析结果一致。在 0 GPa 的 *R*3*m* 相、4 GPa 的 *Pnma* 相和 12 GPa 的 *Pmmn* 相中，N 原子与 O 原子的键长分别为 1.26、1.25 和 1.26 Å。计算 Bader 电荷转移以确定 Rb 原子、N 原子和 O 原子之间的电子转移情况，计算结果如表 4 所示。这 3 个结构中，硝酸根离子分别从 Rb^+获得了 0.90*e*、0.87*e* 和 0.86*e* 的电荷，表明压强抑制 Rb^+的电荷向NO_3^-离子转移。

表 4　高压下 *R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的元胞内的 Bader 电荷转移

Table 4　Calculated Bader charges within *R*3*m*, *Pnma* and *Pmmn* phases primitive cells at different pressures

Phase	Pressure/GPa	Atoms	Number	Charge/*e*	Charge transfer/*e*
*R*3*m*	0	Rb	1	8.10	0.90
		N	1	4.16	0.84
		O	3	6.58	−0.58
Pnma	4	Rb	4	8.13	0.87
		N	4	4.13	0.87
		O1	4	6.57	−0.57
		O2	4	6.58	−0.58
		O3	4	6.59	−0.59
Pmmn	12	Rb	2	8.14	0.86
		N	2	4.07	0.93
		O1	2	6.58	−0.58
		O2	2	6.59	−0.59
		O3	2	6.62	−0.62

图 7 给出了 0 GPa 的 *R*3*m* 相、4 GPa 的 *Pnma* 相和 12 GPa 的 *Pmmn* 相的电子能带结构和电子态密度 (density of states, DOS)。电子态密度结果表明，价带主要来自 O 的 p 轨道，导带主要来自 N-p 与 O-p

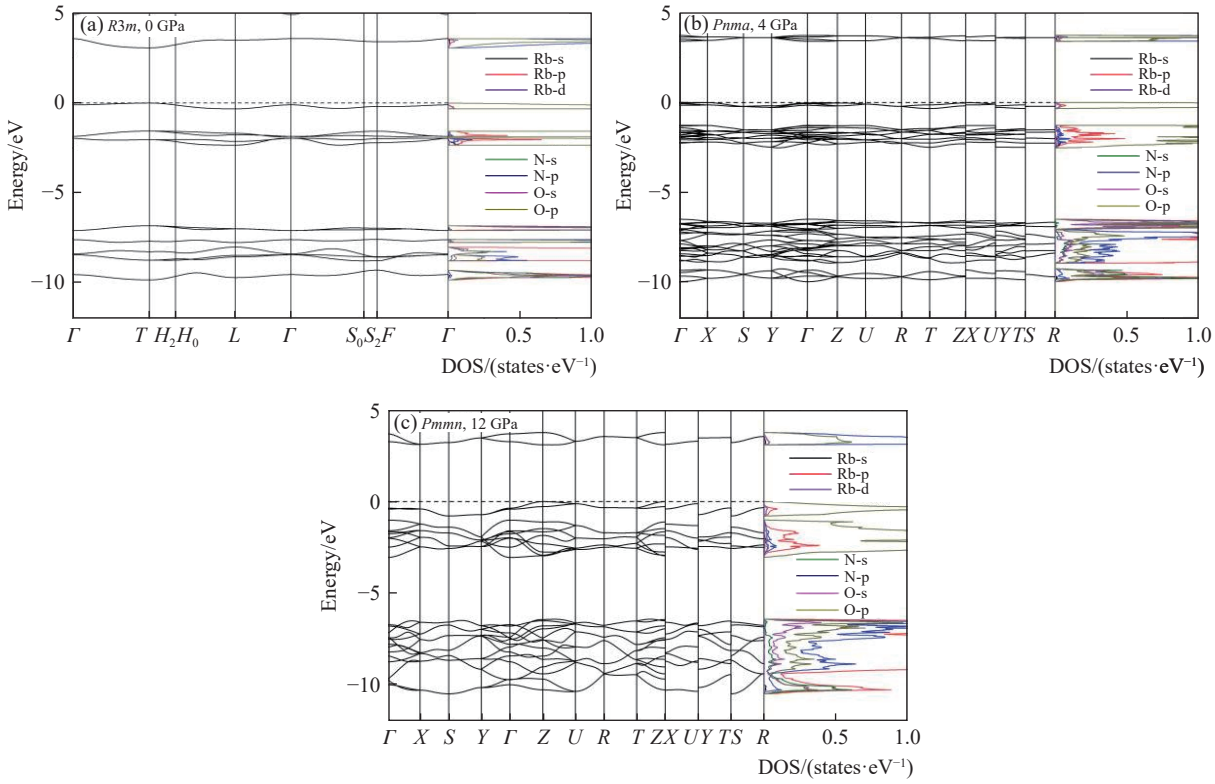


图 7　*R*3*m*、*Pnma* 和 *Pmmn* 相的能带结构和电子态密度

Fig. 7　Band structures and partial densities of states of *R*3*m*, *Pnma* and *Pmmn* phases

的杂化。3 个结构在相应压强下的带隙分别为 3.06、3.40 和 3.10 eV。带隙的存在说明它们均为半导体材料，然而 3 个结构的带隙类型不同，其中，*R*3*m* 结构具有直接带隙，*Pnma* 和 *Pmmn* 结构具有间接带隙。此外，还可以发现，在结构相变过程中，带隙随压强的增加呈现非单调变化的规律，即第 1 次相变带隙增大，而第 2 次相变带隙减小。

3 结　论

采用第一性原理计算与 CALYPSO 结构预测相结合的方法系统地研究了 $RbNO_3$ 在 0～100 GPa 压强范围内的高压结构与物理性质。以 $RbNO_3$ 常温常压结构的实验数据为参照，测试了 PBE、vdW-DF、RPBE、PBEsol 泛函对结构描述的准确性，发现 PBEsol 泛函给出的结果最准确。基于 PBEsol 泛函预测出零温下 $RbNO_3$ 的高压相变序列为 *R*3*m*→*Pnma*→*Pmmn*，相变压强分别约为 1.7 和 8.2 GPa；2 次相变均为一级结构相变，相应的体积坍塌率分别为 3.73% 和 2.54%。预测零温下 $RbNO_3$ 存在 2 个低压新相，即 *R*3*m* 相和 *Pnma* 相，它们在能量上均优于早期实验在常温常压下给出的 $P3_1$ 结构，表明降温可能会诱导 $RbNO_3$ 发生结构相变。0 GPa 的 *R*3*m* 相、4 GPa 的 *Pnma* 相和 12 GPa 的 *Pmmn* 相均具有力学稳定性和动力学稳定性，其带隙分别为 3.06、3.40 和 3.10 eV，对比分析发现，压强会抑制 Rb^+的电荷向NO_3^-转移。本研究获得的硝酸铷结构与电子性质随压强的变化规律可以为其他碱金属硝酸盐的理论与实验研究提供参考。

参考文献：

[1] LAUE W, THIEMANN M, SCHEIBLER E, et al. Nitrates and nitrites [J]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, 24: 153–157.

[2] MIAO M S, SUN Y H, ZUREK E, et al. Chemistry under high pressure [J]. Nature Reviews Chemistry, 2020, 4(10): 508–527.

[3] SANTOS S S M, MARCONDES M L, JUSTO J F, et al. Calcium carbonate at high pressures and high temperatures: a first-principles investigation [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2020, 299: 106327.

[4] LEE W E, GILBERT M, MURPHY S T, et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(7): 2005–2030.

[5] SOLEIMANPOUR S, SADRAMELI S M, MOUSAVI S A H S, et al. Preparation and characterization of high temperature shape stable $NaNO_3$/diatomite phase change materials with nanoparticles for solar energy storage applications [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 45: 103735.

[6] DIÉGUEZ O, VANDERBILT D. Theoretical study of ferroelectric potassium nitrate [J]. Physical Review B, 2007, 76(13): 134101.

[7] RAO C N R, PRAKASH B, NATARAJAN M. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates: NSRDS-NBS 53 [R]. Washington, USA: National Bureau of Standards, 1975.

[8] AHTEE M, HEWAT A W. Structures of the high temperature phases of rubidium nitrate [J]. Physica Status Solidi (A), 1980, 58(2): 525–531.

[9] LIU J J, DUAN C G, OSSOWSKI M M, et al. Molecular dynamics simulation of structural phase transitions in $RbNO_3$ and $CsNO_3$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 160(1): 222–229.

[10] DEAN C, HAMBLEY T W, SNOW M R. Structures of phase Ⅳ rubidium nitrate, $RbNO_3$, and phase Ⅱ caesium nitrate, $CsNO_3$ [J]. Acta Crystallographica Section C, 1984, 40(9): 1512–1515.

[11] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9): 094116.

[12] WANG H, TSE J S, TANAKA K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(17): 6463–6466.

[13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

［14］DION M, RYDBERG H, SCHRÖDER E, et al. Van der Waals density functional for general geometries [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 246401.
［15］PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(13): 136406.
［16］HAMMER B, HANSEN L B, NØRSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [J]. Physical Review B, 1999, 59(11): 7413–7421.
［17］KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.
［18］BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.
［19］TOGO A, TANAKA I. First principles phonon calculations in materials science [J]. Scripta Materialia, 2015, 108: 1–5.
［20］HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1952, 65(5): 349–354.
［21］OUADHA I, RACHED H, AZZOUZ-RACHED A, et al. Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds $(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ [J]. Computational Condensed Matter, 2020, 23: e00468.
［22］MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data [J]. Journal of Applied Crystallography, 2011, 44(6): 1272–1276.
［23］MISHRA K K, CHANDRA S, SALKE N P, et al. Soft modes and anharmonicity in $H_3[Co(CN)_6]$: Raman spectroscopy and first-principles calculations [J]. Physical Review B, 2015, 92(13): 134112.
［24］POHL J, POHL D, ADIWIDJAJA G. Phase transition in rubidium nitrate at 346 K and structure at 296, 372, 413 and 437 K [J]. Acta Crystallographica Section B, 1992, 48(2): 160–166.
［25］SHAMSUZZOHA M, LUCAS B W. Structure (neutron) of phase Ⅳ rubidium nitrate at 298 and 403 K [J]. Acta Crystallographica Section B, 1982, 38(9): 2353–2357.
［26］SMITH D, LAWLER K V, MARTINEZ-CANALES M, et al. Postaragonite phases of $CaCO_3$ at lower mantle pressures [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(1): 013605.
［27］WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles [J]. Physical Review B, 2007, 76(5): 054115.
［28］MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems [J]. Physical Review B, 2014, 90(22): 224104.
［29］BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. American Journal of Physics, 1955, 23(7): 474.
［30］UKITA M, TOYOURA K, NAKAMURA A, et al. Pressure-induced phase transition of calcite and aragonite: a first principles study [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(14): 142118.

First-Principles Study of the High-Pressure Phase Transition and Physical Properties of Rubidium Nitrate

WANG Xiaoxue, DING Yuqing, WANG Hui

（*School of Physics and Electronic Engineering*, *Harbin Normal University*, *Harbin* 150025, *Heilongjiang*, *China*）

Abstract: The high-pressure structure and physical properties of $RbNO_3$ at zero temperature was systematically explored using first-principles calculations based on density generalized theory combined with CALYPSO crystal structure predictions. The accuracy of four different functionals was compared based on experimental data of the $RbNO_3$-Ⅳ phase, and the revised PBE for solids (PBEsol) functional was found to be the most reliable. The zero-temperature phase transition sequence of $RbNO_3$ predicted is $R3m \rightarrow Pnma \rightarrow Pmmn$ (experimental phase Ⅴ) based on the PBEsol functional, and the two phase transition pressures are 1.7 and 8.2 GPa. The two phase transitions are first-order phase transitions, and the volume

collapse rates reach 3.73% and 2.54%, respectively. This suggests that $RbNO_3$ at low pressure may have new low-temperature phases those are different from $P3_1$ structure given by experiment in the room temperature and ambient pressure. In the energy-stabilized pressure interval, all three phases satisfy the “Born-Huangkun” elastic stability criteria, and there is no phonon virtual frequency phenomenon in the whole Brillouin zone, which indicates that they are dynamically stable structures. The electronic property analysis showed that the three phases are semiconductors, and the band gap changes caused by the phase transition are generally small, but the pressure generally inhibits the charge transfer from alkali metal ions to nitrate ions. The high-pressure phase transition sequence predicted in this paper and the elasticity, lattice dynamics, and electronic structure properties of the individual phases can provide a reference for subsequent experimental and theoretical studies.

Keywords: high pressure; phase transition; first principles; $RbNO_3$