

透明致密单质钠^{*}马琰铭^{1,†} 李印威¹ Eremets Mikhail² Oganov Artem R.³

(1 吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

(2 美因茨大学, 德国)

(3 石溪大学, 美国)

摘要 传统高压理论认为, 高压可以有效地缩短金属内部的原子间距, 导致价带和导带展宽, 进而使其金属性增强。然而, 目前实验可达到的压力条件已能够将物质压缩到原子的芯电子发生重叠的状态。这一高压效应会使金属发生复杂的结构相变, 使之具有独特的晶体结构和无法用传统理论来描述的电子性质。传统理论曾预言, 简单金属锂和钠在高压下会出现原子配对而导致的非金属相, 但这一预言没有得到后续理论和实验的支持。本研究将理论模拟和高压实验相结合, 发现金属钠在 200 万大气压下转变为一种新型物质状态——光学透明的宽带隙绝缘态。绝缘态钠具有简单而独特的晶体结构——*c* 轴高度压缩的双六角密堆结构。高压钠的绝缘态不是早期理论预言的原子配对的结果, 而是 *p* 和 *d* 轨道电子杂化, 以及芯电子云之间高度交叠的结果。钠原子的价电子受芯电子排斥而高度局域在晶格间隙中, 这些在间隙中被“冻结”的价电子完全失去了自由电子的特性, 表现出绝缘特性。当压力促使原子的芯电子发生强烈重叠时, 这种新型绝缘状态可以在其他元素和化合物中存在。

关键词 钠, 高压, 晶体结构, 金属—绝缘体转变

Transparent dense sodium

MA Yan-Ming^{1,†} LI Yin-Wei¹ Eremets Mikhail² Oganov Artem R.³

(1 State Key Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(2 Mainz University, Germany)

(3 Stony Brook University, USA)

Abstract Under pressure, metals exhibit increasingly shorter interatomic distances. Intuitively, this response is expected to be accompanied by an increase in the widths of the valence and conduction bands and hence a more pronounced free-electron-like behaviour. But at the densities that can now be achieved experimentally, compression can be so substantial that core electrons overlap. This effect dramatically alters electronic properties from those typically associated with simple free-electron metals, leading in turn to structurally complex phases and electronic properties. But the most intriguing prediction—that the seemingly simple metals Li and Na will transform under pressure into insulating states, owing to pairing of alkali atoms—has yet to be experimentally confirmed. Here, combining theory with experiment, we find that the metal Na transforms into an optically transparent insulating phase at 200 GPa with a wide band gap. The insulating phase of Na possesses a six-coordinated, highly distorted double-hexagonal close-packed structure. We attribute the emergence of this dense insulating state not to atom pairing, but to *p*-*d* hybridizations of valence electrons and their repulsion by core electrons into the lattice interstices. We expect that such insulating states may also form in other elements and compounds when compression is sufficiently strong that atomic cores start to overlap strongly.

Keywords sodium, high pressure, crystal structure, metal-insulator transition

* 国家自然科学基金(批准号:10874054;91022029;11025418)资助项目

2010-10-18 收到

† 通讯联系人. Email: mym@jlu.edu.cn

压力是独立于温度和化学组分的物理学参量,可以有效地改变物质内部的原子间相互作用,进而改变物质的晶体结构,形成具有新颖物理和化学性质的高压新相,产生压力诱导的新现象和新效应.为此,高压实验技术在深入认识物质结构、性质及其变化规律,在新概念、新理论的发展中已起到其他手段难以替代的重要作用,正在成为物理学、化学、生命科学、地学及行星科学等基础研究的创新源头.

碱金属元素位于元素周期表的第一列,最外层只有一个s价电子,在常温、常压下,离子核和价电子之间的相互作用非常弱,可以用近自由电子模型来描述,因此,碱金属被认为是自然界中最简单的金属.在常温、常压条件下,碱金属单质钠具有简单的体心立方(bcc)结构^[1].理论物理学家Ashcroft等人^[2]将单质镓的常压相结构(α -Ga结构)代入到金属钠中,发现具有 α -Ga结构的钠在高压下有可能稳定存在. α -Ga结构非常奇特,是由两两配对的“原子对”为基本构成单元,其形成可类比于著名的Peierls转变,并导致钠的金属性明显减弱^[2,3].众所周知,晶体结构是决定材料电子性质的关键.Ashcroft等人提出的高压 α -Ga结构是猜测结构,还需进一步的理论和实验证实.需要指出的是,美国、英国、日本和德国等国在碱金属单质的高压相变方面开展了很多研究,而我国此类工作开展较少,前期只有我们研究组在碱金属单质的高压相变产生的物理机制方面开展了研究^[4-6].

实验证实,单质钠在高压下发生了一系列复杂的结构相变,先后相变为面心立方fcc结构(Na-II)^[7],立方cI16结构(Na-III)^[8-10],正交结构oP8(Na-IV)^[8]和非公度主客tI19结构(Na-V).而在tI19结构之后的更高压力下(>200万大气压),钠会以什么形态存在,有待深入研究.我们采用第一性原理方法对钠的高压相结构进行了理论模拟.在260万大气压(GPa)下,我们理论预言了一个新的高压相,该相具有简单而独特的晶体结构——c轴高度压缩的双六角密堆结构(hP4),首次在元素单质中被发现.令人惊奇的是,电子性质计算发现该相是一个绝缘体,其带隙在200GPa以上时可以达到3eV,为此我们预言钠在高压下可能会变的透明.随后,我们开展了高压光学测量,从实验上证实了钠在200GPa压力以上变为透明.随后我们又利用高压X射线衍射实验和高压拉曼实验确定了这一透明相的确具有双六角密堆hP4结构,证实了我们的理论预言,这一

理论和实验研究结果共同发表在英国《自然》(Nature,2009,458:182)杂志上,入选2009年中国基础研究十大新闻.

最近发展的基于从头算的晶体结构预测技术^[11-14]可以在只给定材料的化学组分和外界条件下就能合理可靠地预测材料的晶体结构,这种方法已经得到了广泛的应用^[15-23].我们利用该方法对高压下钠的晶体结构进行了系统研究,在0—260GPa压力范围内,获得了实验上已经确认的bcc,fcc,cI16,和oP8结构,证实了理论方法的可靠性,在320GPa和1000GPa压力下,预言了一个简单却不同寻常的高压相结构,这个结构可以看作是沿c轴高度压缩的双六角密排结构,命名为hP4结构,如图1(a)所示.hP4结构具有 $P6_3/mmc$ 对称性,在320GPa压力下,晶格参数为 $a=b=2.784\text{ \AA}$, $c=3.873\text{ \AA}$,每个元胞中有两个不等价的钠原子,分别占据 $2a(0,0,0,0,0,0)$ 和 $2d(2/3,1/3,1/4)$ 位置.在320GPa压力下,hP4结构的 c/a 值仅为1.391,比正常双六角密排结构 c/a 值(3.266)的一半还要小.

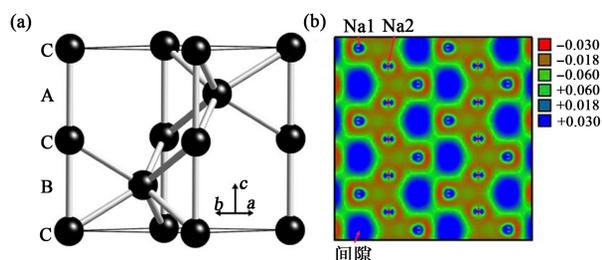


图1 钠的hP4结构和电子性质示意图(a)钠的hP4结构示意图(图中A,B,C分别代表不同的Na原子层);(b)钠的hP4结构在320GPa的电荷密度差值图

判断一个结构是否热力学稳定,最重要的是看它的吉布斯自由能(在绝对零度下即为焓)是不是最低.因此,在图2中,我们给出了钠的各种高压相结构相对于fcc结构的焓差随压力的变化关系.从图2中可以看到,hP4结构在260GPa压力以上能量最稳定.图3给出了hP4结构在300GPa和600GPa压力下的声子色散关系以及分类态密度图.结果表明,在整个布里渊区间,hP4结构的声子频率都是正值,证明了hP4结构的动力学稳定性.

图4(a)给出了hP4结构在300GPa压力下的电子能带以及电子分类态密度.令人惊奇的是,我们发现hP4结构具有很大的能隙,是一个宽带隙绝缘体.图4(b)给出了利用密度泛函理论(DFT)和准粒子近似(GW)计算得到的hP4结构的带隙随体积变化关系.众所周知,DFT计算严重低估带隙,而用GW计

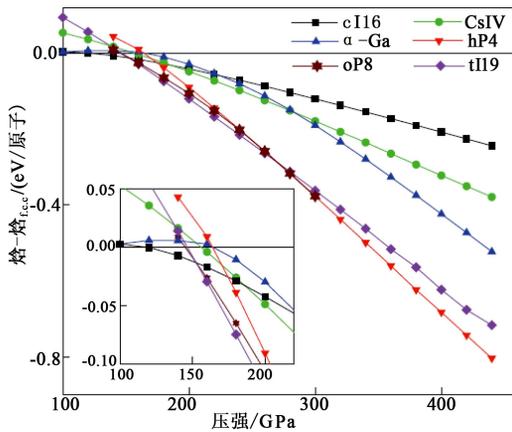


图2 钠的 cI16, CsIV, α -Ga, oP8, tI19 和 hP4 结构相对于 fcc 结构的焓差随压力变化关系(插图给出了钠的相变序列 fcc \rightarrow cI16 \rightarrow tI19(oP8) \rightarrow hP4)

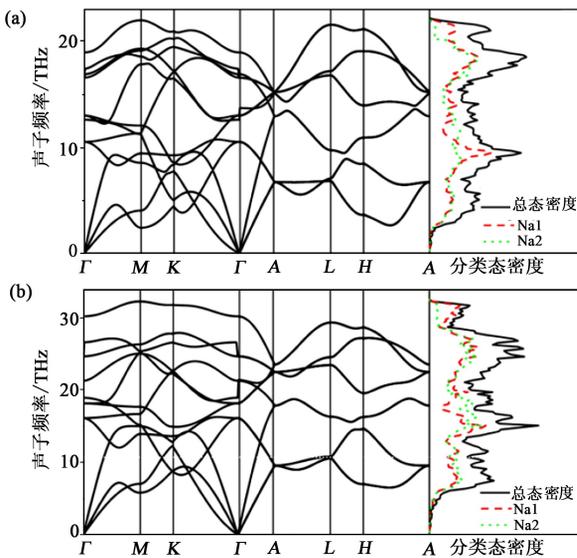


图3 hP4 钠在 300GPa (a) 和 600GPa (b) 时的声子色散关系以及声子分类态密度

算时带隙却能与实验符合. 我们的计算结果表明, hP4 结构的 GW 带隙随着压力的增大而增大, 在 200GPa 压力下, 带隙为 1.3eV, 在 600GPa 时, 增大为 6.5eV. 这说明, 钠从常压下的好的金属材料转变为超高压下的宽带隙绝缘体, 其带隙甚至可以大于金刚石, 这明显违背了高压下金属的金属性增强这一传统高压理论. 根据带隙随压力增大的结果, 我们预言在 200 万大气压以上金属钠会光学透明.

为了验证上述理论预言, 我们随后开展了高压下钠的光学实验测量. 图 5 给出了钠在不同压力下的光学照片. 可以看到, 当压力升高到 130GPa 时, 钠从具有金属光泽的灰色(此时对应的压力为 110GPa)转变为黑色, 其金属性明显减弱, 而当压力增大到 200GPa 时, 钠突然变为光学透明. 为此, 我

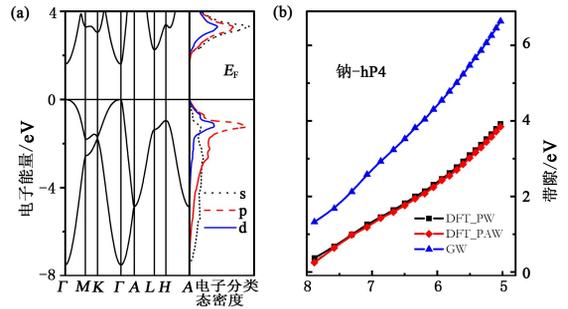


图4 (a) hP4 钠在 300GPa 时的能带和分类态密度图; (b) 分别用 DFT 和 GW 方法计算得到的 hP4 钠的带隙随体积变化关系(其中 DFT_PW 和 DFT_PAW 分别代表基于平面波的 DFT 和基于缀加平面波的 DFT)

们的光学实验直接证实了钠中发生的金属-绝缘体相变.

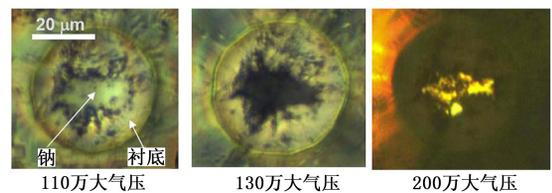


图5 钠在不同压力下的光学照片(在 200 万大气压时, 钠变成透明相, 说明钠相变到绝缘相)

实验上观测到的光学透明相是不是我们前期理论预言的 hP4 结构, 还需要其他实验手段的证实. 为此, 我们还开展了高压下钠的 X 射线衍射和拉曼实验测量. 图 6 给出了钠的光学透明相在 190GPa 压力下的 X 射线衍射谱. 结果表明, 实验谱线与 hP4 结构的 X 射线衍射谱完全吻合, 这直接证实了实验探测到的光学透明相正是我们预言的 hP4 结构. 图 7 给出了不同压力下的拉曼谱. 在 130GPa 以下, 由于钠具有好的金属性, 因此实验上没有探测到拉曼谱信号, 但当压力增大到 130GPa 时, 实验探测到了强的拉曼信号, 其拉曼谱和理论上模拟的 oP8 结构的拉曼谱相符合. 在 150GPa 压力点, 钠的拉曼谱发生了明显变化, 表明钠在此时发生了结构相变, 结合 X 射线衍射实验, 可以确定这个高压相具有 tI19 结构. 当钠在超高压下转变为透明相时(稳定压力达到大约 194GPa), 拉曼谱发生了明显的变化, 此时只在 $\sim 340\text{cm}^{-1}$ 处出现了一个非常强的峰. 我们的理论计算表明, hP4 结构只具有一个拉曼振动模式 E_{2g} , 理论模拟得到的 E_{2g} 随压力变化的数据, 与我们实验测量得到的透明钠的拉曼模式随压力变化关系一致. 因此, 拉曼实验测量再次证实了实验上所观察到的透明相就是我们理论预言的 hP4 相.

值得注意的是, 理论得到的 tI19 相到透明 hP4

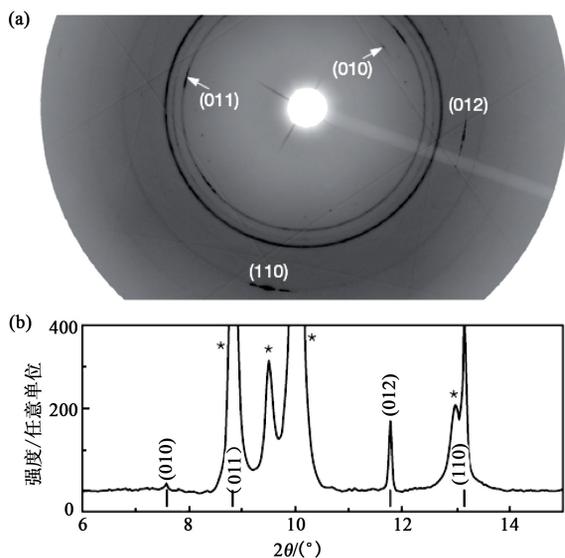


图6 (a)钠的光学透明相在190GPa时的X射线CCD成像图;(b)对衍射谱的积分图(b)图中的竖线表示基于hP4结构理论模拟的X射线衍射峰的位置,标星号的衍射峰来源于垫片铼(Re)

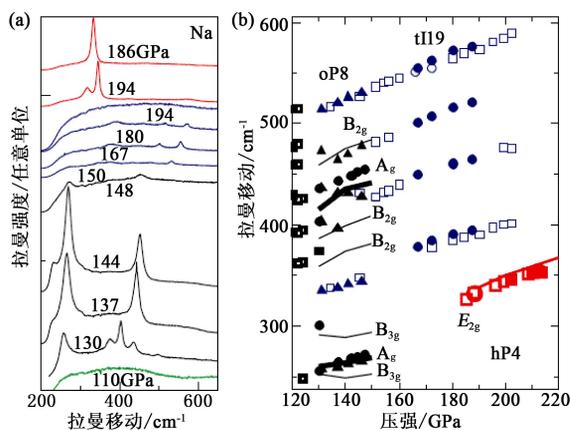


图7 钠在高压下的拉曼谱变化行为(a)钠的拉曼谱随压力的变化;(b)钠的各个相的拉曼频率随压力变化行为(其中实心图和空心图标分别代表加压和降压过程中的测量值,实心黑线代表理论模拟的op8结构的拉曼模式,而红色实线代表理论模拟钠的hP4结构的E_{2g}模式,见《物理》网刊彩图)

相的转变压力为260GPa,明显大于实验所观测到的压力(~200GPa),导致此差异的原因或许是由于理论计算是在0K下进行,而实验是在室温下开展的,温度可能会对相变压力产生很大影响.另外,密度泛函理论往往会高估金属态,见文献[24].

为了深入理解钠中金属到绝缘体转变的物理机制,我们分析了hP4结构的电子性质,如电子分类态密度(见图4(a))和电荷密度差值(见图1(b)).我们发现,金属钠在高压下发生了电荷转移:钠的s电子转移到了p和d轨道,而p电子和d电子的杂化导致了双六角密堆hP4结构的形成.通过对hP4结构的电荷密度差值图的分析发现,钠的所有价电子都被排斥

到了晶格间隙中.研究其原因,我们发现,绝缘态钠的芯电子云之间发生了高度交叠(例如在300GPa,最近邻钠原子间距为1.89Å,而钠原子的离子半径为1.02Å),钠原子的价电子受芯电子的排斥而高度局域在晶格间隙之中,这些在间隙中被“冻结”的价电子完全失去了自由电子的特性,使金属钠变成了绝缘态钠.绝缘态钠的电子特性与最近发现的新型电子化合物“Electride”非常相似,阳离子钠处于晶格的格点上,晶格间隙中高度局域的价电子扮演着阴离子的角色.我们发现的钠的压致金属-绝缘体相变与Ashcroft等人[2]提出的原子二聚化相变机制不同.钠的高压绝缘相的发现改变了以往学术界公认的压力会增强金属导电能力的论断,为高压理论的进一步发展带来了契机,同时也为寻找其他碱金属(锂、钾、铷和铯)的高压绝缘相提供了知识储备.地球及宇宙的其他行星和天体内部都处于不同的压力状态(压力从零到上万甚至几十万个GPa),而钠的绝缘体相是在200万大气压下形成的.为此,我们的这项研究对理解宇宙行星和天体的内部构造具有重要指导意义.可以预见,与绝缘态钠具有类似结构性质的新材料可能会在宇宙中广泛存在.在我们前期研究的驱动下,近期Marques等人[25]在钾中也发现了和透明钠完全一致的hP4结构.

我们的研究进一步揭示,当原子的芯电子对化学成键产生重要影响时,会导致很多令人惊奇的新现象和新效应,这些现象和效应很难用基于价电子成键的传统化学成键理论来理解.当静高压实验技术发展(如600—1000GPa压力以上)可以使物质内部原子的芯电子发生高度重叠时,这些新现象、新效应就会出现,高压物理的研究也将进入一个激动人心的时刻.

参考文献

[1] Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 71:184114
 [2] Neaton J B, Ashcroft N W. Nature, 1999, 400:141
 [3] Neaton J B, Ashcroft N W. Phys. Rev. Lett., 2001, 86:2830
 [4] Ma Y M, Ganov A R O, Xie Y. Phys. Rev. B, 2008, 78:014102
 [5] Xie Y, Ma Y M, Cui T *et al.* New J. Phys., 2008, 10:063022
 [6] Xie Y, Tse J S, Cui T *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 75:064102
 [7] Hanfland M, Loa I, Syassen K. Phys. Rev. B, 2002, 65:184109
 [8] Gregoryanz E, Lundegaard L F, McMahon M I *et al.* Science, 2008, 320:1054
 [9] McMahon M I, Gregoryanz E, Lundegaard L F *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104:17297
 [10] Hanfland M, Syassen K, Loa L *et al.* Poster at 2002 High

- Pressure Gordon Conference, 2002
- [11] CALYPSO code on crystal structure prediction; <http://nlshmlab.jlu.edu.cn/~calypso.html>
- [12] Oganov A R, Glass C W. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124:244704
- [13] Li P, Gao G, Wang Y *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114:21745
- [14] Wang Y, Lv J, Zhu L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82:094116
- [15] Wang H, Li Q, Li Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 79:132109
- [16] Oganov A R, Chen J, Gatti C *et al.* *Nature*, 2009, 457:863
- [17] Ma Y, Oganov A R, Li Z *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:065501
- [18] Ma Y, Eremets M, Oganov A R *et al.* *Nature*, 2009, 458:182
- [19] Lv J, Wang Y, Zhu L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106:015503
- [20] Ma Y, Oganov A R, Xie Y. *Phys. Rev. B*, 2008, 78:14102
- [21] Gao G, Oganov A R, Bergara A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101:107002
- [22] Zhu L, Wang H, Wang Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106:145501
- [23] Li Q, Ma Y, Oganov A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:175506
- [24] Ma Y, Oganov A R, Glass C W. *Phys. Rev. B*, 2007, 76:064101
- [25] Marqués M, Ackland G J, Lundegaard L F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103:115501