



评述

碱金属单质的奇异高压行为

李印威, 马琰铭*

吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: mym@jlu.edu.cn

收稿日期: 2009-10-15; 接受日期: 2010-01-13

摘要 碱金属元素单质(锂、钠、钾、铷和铯)的原子最外层只有一个近自由的 s 电子, 在常温和常压下碱金属单质具有简单的体心立方结构. 在压力的作用下, 碱金属原子间距减小, 电子轨道重叠程度增加, 导致电荷发生重新分布(如, $s \rightarrow p$ 或 $s \rightarrow d$ 电荷的转移), 引起一系列复杂的结构相变发生(如长程无序非公度结构的形成). 伴随结构相变的发生, 碱金属单质的电子性质也发生了很大的变化, 比如锂和铯出现了超导电性, 更令人惊奇的是锂和钠在高压下还发生了有违传统高压理论的金属到绝缘体的转变. 文中总结了 5 种碱金属元素单质锂、钠、钾、铷和铯在高压下的丰富结构相变行为, 介绍了各种新型高压相结构, 分析了相变产生的物理机制, 阐述了锂和铯的高压超导电性, 并重点介绍了锂和钠的金属-绝缘体相变. 最后我们还展望了碱金属元素单质的未来高压研究的重点.

关键词高压
碱金属单质
结构相变
超导
金属-绝缘体相变

1 引言

近年来, 由于一系列高压实验技术的突破, 高压科学为物理学、化学、材料学、地学与天体物理学、信息科学、生命科学和环境科学提供了新的原始创新机会. 前人的高压研究发现, 在 100 万个大气压下, 每种物质平均出现 5 个相变(或新结构). 换言之, 高压可以提供 5 倍于现有材料的新物质. 众所周知, 具有不同结构的物质会具有完全不同的物理性质, 例如石墨和金刚石, 它们都是碳的同素异形体, 但是由于它们的晶体结构不同, 它们所具有的物理性质也完全不同(比如, 石墨非常软, 而金刚石则是目前已知最硬的物质). 因此, 高压新相的研究可以极大丰富我们的物质世界.

碱金属元素位于元素周期表的第一列, 其最外层只具有一个球形 s 价电子, 在常压下其离子核和价

电子之间的相互作用非常弱, 用近自由电子模型可以有效地描述其电子性质, 因此碱金属被认为是自然界中最简单的金属. 然而, 在压力的作用下, 随着碱金属原子间距的减小, 原子间的电子轨道重叠程度增加, 电荷发生重新分布, 导致原子间的成键行为发生明显改变, 进而引起晶体结构的变化. 特别是在超高压条件下, 原子间的距离非常小, 原子的芯电子发生很大重叠, 并影响原子间的成键行为, 因此用简单的价电子的近自由模型已经无法正确描述碱金属元素在高压下的物理行为, 换句话说, 简单的碱金属已经不再简单. 在高压下, 由于结构相变的发生, 出现了一些奇特的结构(如, 非公度结构)和奇异的性质^[1-4](如, 超导). 因此碱金属的高压研究是科学领域中最基本和最重要的课题^[5].

本文以碱金属元素单质锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)和铯(Cs)为例, 总结其高压结构和相变行为,

分析相变产生机制并讨论高压下两个奇特的现象: 超导电性和金属→绝缘体相变.

2 结构相变

2.1 高压结构相变序列

在常温常压下, 碱金属单质具有简单的体心立方(bcc)结构(相-I)^[6]. 加压后, 碱金属单质都相变为面心立方(fcc)结构(相-II)^[7~10]. 在更高压力下, 碱金属单质从 fcc 结构相变到不同的复杂结构. 图 1 总结了目前实验上确定的碱金属单质的高压相变序列.

锂在 39 万大气压(39 GPa)下相变为 hR1 结构(Li-III), 在 42 GPa 压力下相变为立方 cI16 结构(Li-IV)^[11]. 近期实验发现, 锂在 60, 69 和 86 GPa 压力下分别相变到了 Li-V, Li-VI 和 Li-VII 结构, 但这 3 个新相的晶体结构还没有确定^[6,12~14].

钠在 103 GPa 压力下相变为 cI16 结构(Na-III)^[15~17], 在 117 GPa 时相变到正交 oP8 结构(Na-IV)^[15], 在 125 GPa 压力下相变为一个非公度主客 tI19 结构(Na-V)^[15]. 我们近期的实验发现, 钠在 200 GPa 相变为双六角密堆 hP4 结构(Na-VI), 这是目前钠中已知的最高压力相^[18].

钾在 19 GPa 相变为复杂的非公度主客结构(IHG, K-III)^[19~21], 在 54 GPa 压力下相变为正交 oP8 结构(K-IV), 在 90 GPa 压力下相变为四方 tI4 结构(K-V), 在 96 GPa 相变为正交 oC16 结构(K-VI)^[22].

铷在 14 GPa 压力下相变为调制 C222₁ 结构

(Rb-III)^[23~25], 之后在 17 GPa 相变为复杂的非公度主客结构(Rb-IV)^[25,26], 随后在 19.6 GPa 相变为 tI4 结构(Rb-V)^[24,26], 在 46 GPa 相变为 oC16 结构(Rb-VI)^[23,27].

铯的高压研究受到了较多的关注, 其高压相变序列确定得最为完整. 铯在 fcc 结构之后完整的高压相变序列为 fcc→C222₁(Cs-III, 4.22 GPa)^[10,28,29]→tI4 (Cs-IV, 4.4 GPa)^[30]→oC16(Cs-V, 10 GPa)^[28,31~33]→dhcp(Cs-VI, 72 GPa)^[34,35].

2.2 高压相结构

如上所述, 碱金属单质经历了一系列复杂的高压相变, 出现了许多低对称性结构. 为了更深入地了解这些复杂高压结构, 本章节对新型高压结构进行了详细的描述, 简单的 bcc 和 fcc 结构就不再做具体介绍. 其中部分高压结构在文献[36]中有过介绍.

(1) cI16 结构(图 2): cI16 结构是锂的第四相(Li-IV)^[37]和钠的第三相(Na-III)^[15~17], 具有体心立方对称性, 空间群为 *I*-43*d*, 每个单胞中有 16 个原子, 占据 16*c*(*x*,*x*,*x*)位置. 在 39.8 GPa 压力下, Li-IV 相的晶格常数 *a*=5.2716 Å, 原子占据 *x*=0.045; 在 108 GPa, Na-III 相的晶格常数和原子占位分别为 *a*=5.461 Å 和 *x*=0.044. 如图 2 所示, cI16 结构可以看作是由 8 个变形的 bcc 结构堆积而成.

(2) hR1 结构(图 3): hR1 结构是锂的第三相(Li-III), 在 39.8~42.5 GPa 压力范围内与 cI16 结构共存^[37]. hR1 结构具有六角对称性, 空间群为 *R*-3*m*, 原子占据 3*a*(0, 0, 0)位置. 在 39.8 GPa, Li-III 相的晶格



图 1 碱金属元素单质锂、钠、钾、铷和铯的高压相变序列

图中的数字代表相变压强

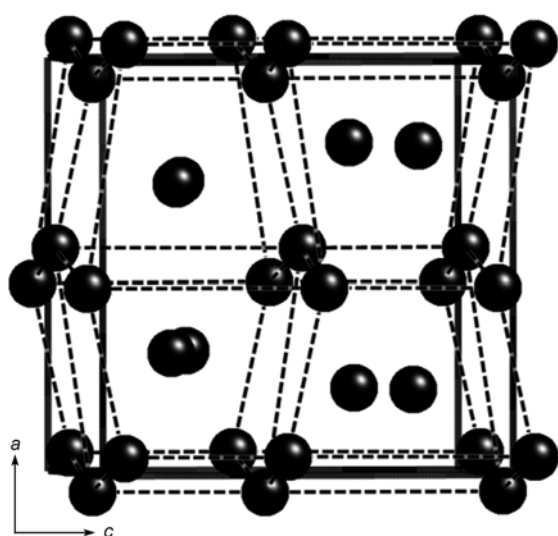


图2 cI16 结构图

其中虚线表示 8 个变形的 bcc 结构

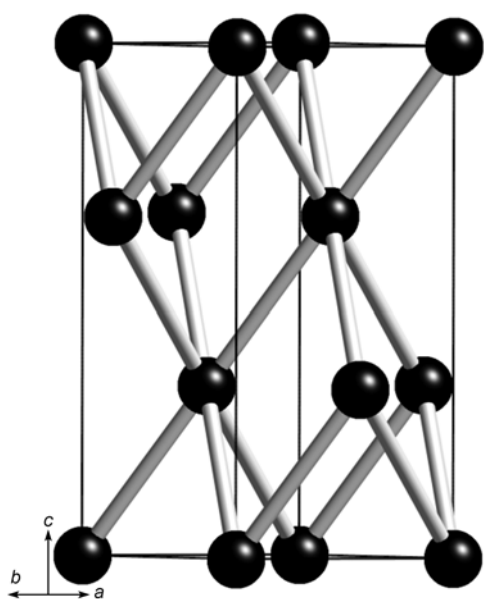


图3 hR1 结构图

常数为 $a=2.4023 \text{ \AA}$, $c/a=2.296$, 每个锂原子有 6 个最近邻。

(3) oP8 结构(图 4): oP8 结构是钠的第四相(Na-IV)和钾的第四相(K-IV)。oP8 结构具有正交对称性, 空间群为 $Pnma$, 每个原胞中含有 8 个原子, 占据 $4c(x, 0.25, z)$ 位置。在 117 GPa, Na-IV 的晶格常数 a, b, c 分别为 4.765, 3.02, 5.251 $\text{\AA}$, 两个不等价原子位置分别为 (0.015, 0.25, 0.18) 和 (0.164, 0.25, 0.586); 在 58 GPa,

K-IV 的晶格常数和原子位置分别为: $a=5.602 \text{ \AA}$, $b=3.311 \text{ \AA}$, $c=6.38 \text{ \AA}$, (0.034, 0.25, 0.156), (0.144, 0.25, 0.567)^[22]。oP8 结构由两层原子组成, 分别分布在 $y=0.25$ 和 0.75 的两个 ac 平面内, 但 oP8 结构不是 1 个层状结构, 层与层之间有原子存在。oP8 结构可以看作是由 6 个原子组成的六圆环相互连接而成, 在每个圆环中间有原子形成的链穿过。

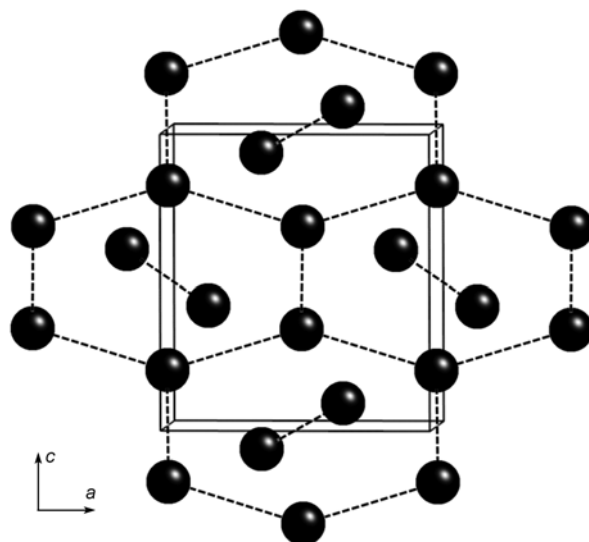


图4 oP8 结构示意图

虚线是为了便于说明结构的特征, 不代表原子的成键

(4) hP4 结构(图 5): hP4 结构是钠的高压绝缘相(Na-VI)^[18]。hP4 结构为 c 轴极度压缩的双六角密排结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 每个原胞中含有 4 个原子。在 320 GPa 压力下, Na-VI 的晶格常数为 $a=b=2.784 \text{ \AA}$, $c=3.873 \text{ \AA}$, 两个不等价的钠原子分别占据 $2a(0, 0, 0)$ 和 $2d(2/3, 1/3, 1/4)$ 位置。与理想的单六角密排结构具有的 ABAB... 的排列方式不同, hP4 结构具有 CACBCACB... 的排列方式。在 hP4 结构中, 价电子被芯电子挤压到了间隙, 因此 hP4 结构可以用 Ni_2In 结构来类比, 其中钠原子占据 Ni 的位置, 而间隙中局域的价电子占据 In 的位置。

(5) C222₁ 结构(图 6): Rb-III^[25] 和 Cs-III^[29] 都具有 C222₁ 结构, 不同的是 Rb-III 结构中每个单胞含有 52 个原子, 而 Cs-III 则含有 84 个原子^[25]。在 14.3 GPa, Rb-III 的晶格常数为 $a=7.886 \text{ \AA}$, $b=11.240 \text{ \AA}$, $c=18.431 \text{ \AA}$, 其中 4 个原子占据 $4b$ 位置, 其余的占据 $8c$ 位置, 原子坐标可参考文献^[25]。在 4.3 GPa, Cs-III 的晶格常数为 $a=9.2718 \text{ \AA}$, $b=13.3013 \text{ \AA}$, $c=34.2025 \text{ \AA}$, 原子

坐标可参考文献[29]. Rb-III 和 Cs-III 结构都可以看作是沿 c 轴方向原子层堆垛而成的调制结构, 但 Rb-III 结构的单胞中包含有 6 层铷原子, 而 Cs-III 结构中单胞有 10 层铯原子.

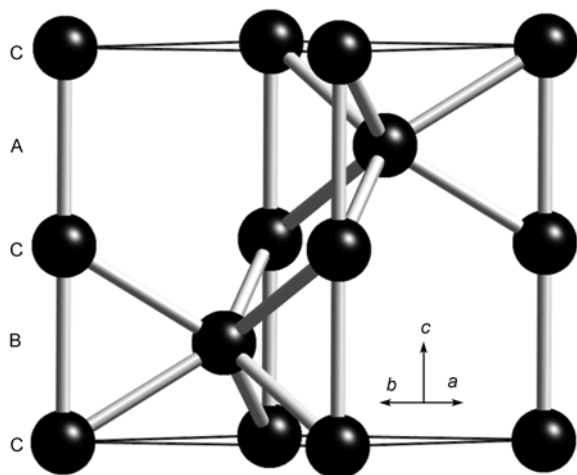


图 5 hP4 结构示意图

图中 A、B 和 C 分别代表不同的原子层

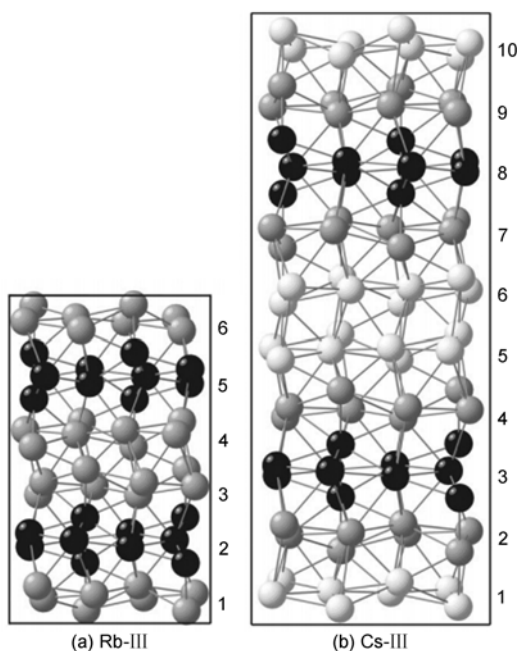


图 6 $C222_1$ 结构示意图

(a) Rb-III 结构; (b) Cs-III 结构. 图中数字代表不同的原子层, 不同的原子层可以通过颜色来区分

(6) tI4 结构(图 7): Rb-V^[24,26]和 Cs-IV^[30]具有 tI4 结构, 我们预言钾中也存在此结构^[2], 随后得到了实

验的证实(K-V)^[22]. tI4 具有体心四方对称性, 空间群为 $I4_1/amd$, 每个单胞中含有 4 个原子, 占据 $4a(0, 0, 0)$ 位置. 在 28 GPa, Rb-V 的结构常数为 $a=2.883 \text{ \AA}$, $c=10.76 \text{ \AA}$ ^[24]; Cs-IV 结构在 8 GPa 压力下的晶格常数为 $a=3.349 \text{ \AA}$, $c=12.487 \text{ \AA}$ ^[30]; K 的 tI4 结构在 112 GPa 压力下的晶格常数为 $a=2.322 \text{ \AA}$ 和 $c=8.669 \text{ \AA}$ ^[22].

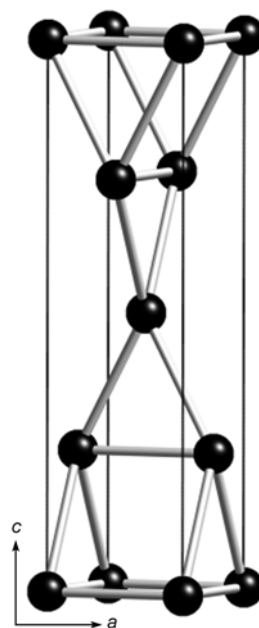


图 7 tI4 的结构示意图

(7) oC16 结构(图 8): oC16 是高压相 Rb-VI^[27], Cs-V^[28]和 K-VI^[2,22]的结构, 具有底心正交对称性, 空间群为 $Cmca$, 每个单胞中含有 16 个原子, 原子占据 $8f(0, y, z)$ 和 $8d(x, 0, 0)$ 位置^[38]. 在 48.1 GPa, Rb-VI 的晶格常数为 $a=9.3718 \text{ \AA}$, $b=5.5501 \text{ \AA}$, $c=5.5278 \text{ \AA}$, 原子占据 $8f(0, 0.1704, 0.3177)$ 和 $8d(0.2107, 0, 0)$ 位置^[27]; Cs-V 在 19.6 GPa 压力下的晶格参数是: $a=10.879 \text{ \AA}$, $b=6.443 \text{ \AA}$, $c=6.389 \text{ \AA}$, 原子占据 $8f(0, 0.1781, 0.328)$ 和 $8d(0.2118, 0, 0)$ 位置^[28]; K-VI 在 100 GPa 压力下的晶格参数和原子位置分别为: 8.139, 4.836, 4.803, $8f(0, 0.1751, 0.3271)$ 和 $8d(0.2149, 0, 0)$ ^[2]. oC16 结构可以看做是按 $b-c$ 平面排布的八面体沿 a 轴叠加而成.

(8) dhcp 结构(图 9): 高压 Cs-VI 相具有 dhcp 结构^[34,35], 我们最近理论预言了钾和铷中也存在此结构^[2]. dhcp 结构的空

置, 在 88 GPa, Cs-VI 的晶格参数为 $a=3.015 \text{ \AA}$, $c=9.790 \text{ \AA}$ ^[35]; 钾和铷的 dhcp 结构的晶格常数可参考文献[2]. 铯的 dhcp 结构和钠的 hP4 具有完全相同的对称性, 但铯的 dhcp 结构的 c/a (~3.26)远大于钠的 hP4 结构的 c/a (~1.39).

(9) 非公度主客结构(图 10): 非公度主客结构是由两个子晶格组成, 分别称为“主胞”和“客胞”, 主胞和客胞单独都是周期性晶格, 但当它们嵌套在一起

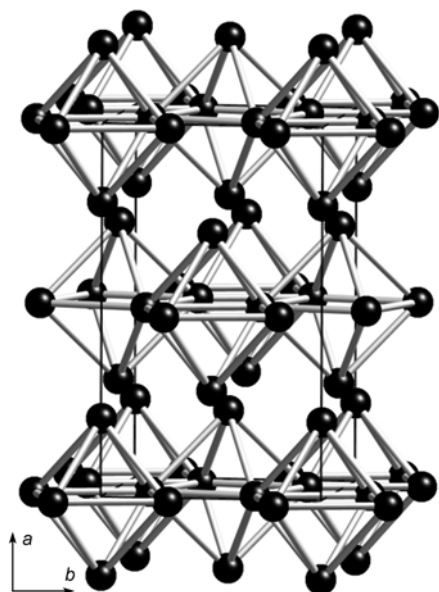


图 8 oC16 的结构示意图

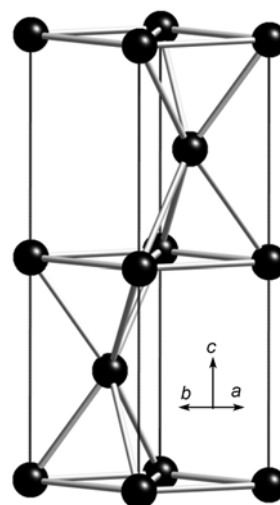


图 9 dhcp 的结构示意图

后沿某一个或某几个轴方向上, 主胞和客胞的晶格参数的比值是无理数, 即长程没有周期性. 在碱金属单质的高压相中, Rb-IV^[26,39], K-III^[21]和 Na-V(tI19)^[15]都具有非公度主客结构. Rb-IV, K-III 和 Na-V 的主胞都具有体心四方对称性, 空间群为 $I4/mcm$, 含有 16 个原子, 原子占据 $16k(x, y, 1/2)$ 位置; Rb-IV 和 Na-V 的客胞也具有体心四方对称性, 空间群为 $I4/mmm$; 但 K-III 的客胞却具有底心四方对称性, 空间群为 $C4/mmm$. 客胞的晶格参数 a_G 和 b_G 与主胞的 a_H 和 b_H 相同, 但是 c_G 和 c_H 不同, 比值是无理数. Rb-IV, K-III

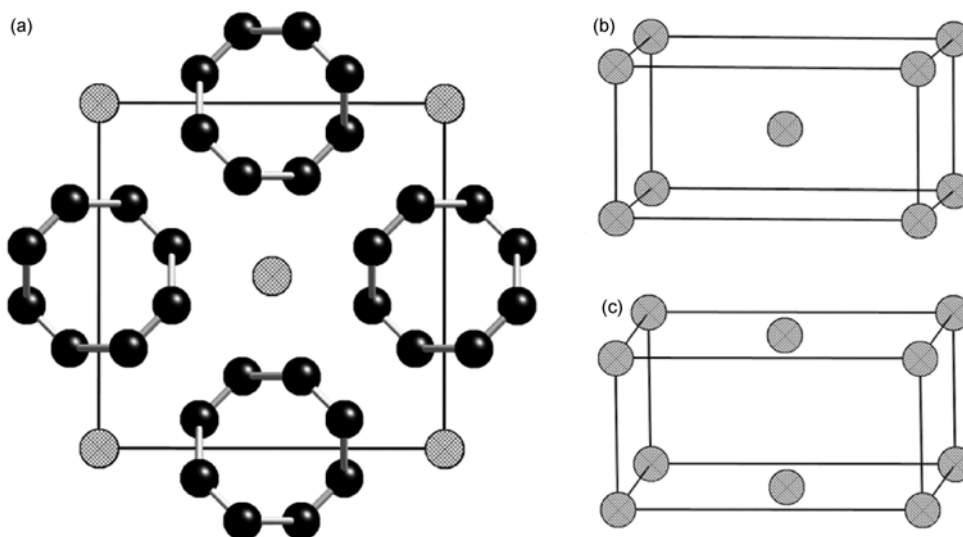


图 10

(a) 非公度主客结构示意图; 其中实心黑色球代表主胞结构, 浅颜色球代表客胞结构; (b)和(c)分别代表 Rb-IV(Na-V)和 K-III 的客胞结构

和 Na-V 的具体结构参数可参考文献[21,26]和[15].

3 高压相变产生的物理机制

高压相变产生的物理机制(即相变如何发生和为何发生)是高压研究的关键科学问题之一. 而寻找碱金属元素单质的高压相变机制是高压研究的前沿焦点, 其中 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 的高压相变机制得到了广泛的关注. 理论上最初认为压力导致的 $s \rightarrow p$ 和 $s \rightarrow d$ 的电荷转移分别是锂^[40-42]和钾、铷、铯^[41,43]中 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变的物理原因, 但此相变机制却无法解释钠的 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变. 最近, 理论科学家试图利用 Home-Rothery 相变机制来解释锂的 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变, 他们认为费米面和布里渊区边界的相互作用可以产生一个电子隙, 这可以减小 fcc 结构的电子总能^[44,45]. 然而, 人们发现钠的电子结构在压力下几乎没有变化^[4,46], 费米面和布里渊区边界不存在相互作用, 因此 Home-Rothery 机制依然无法解释钠的 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变. 因此, 仅仅从电子结构的变化出发是无法理解碱金属单质的 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变机制.

晶格动力学的稳定性是判断结构稳定性的一个重要因素. 早期的理论研究指出, 锂^[47]和铯^[48]的 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变是由于布里渊区 $[0 \ \xi \ \xi]$ 方向的横声学支声子软化导致的. 但遗憾的是, 当时的工作并没有给出具体的对应软化声子的相变路径, 因此很难提供 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变的全景. 最近, 我们系统的研究了碱金属单质的电子结构、晶格动力学和弹性参数随压力的变化关系. 通过分析我们发现, 高压下 bcc 结构的四方剪切模量 C' 的软化是碱金属 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 结构相变产生的根源, 而 C' 的软化是布里渊区附近 $[0 \ \xi \ \xi]$ 方向的横声学支声子软化导致的^[49]. 我们还首次给出了 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 结构相变的具体路径. 如图 11 所示, 在压力的驱动下, bcc 结构的四方剪切模量 C' 发生了软化, 导致 bcc 结构中的 c/a 从 1 增加到 $\sqrt{2}$, 相变到了 fcc 结构, 此结构相变满足四方 Bain 相变路径^[50,51].

在更高压力下, fcc 结构相变为极其复杂的结构(详见第 2 章节). 早期的研究工作发现布里渊区中心附近的横声学支声子模式的软化是铯的 $\text{fcc} \rightarrow \text{C222}_1$ 相变的物理根源^[48]. 最近, 我们系统研究了所有碱金属单质 fcc 结构的费米面和晶格振动性质随压力的变化行为, 发现所有碱金属单质在布里渊区 Γ -K 方向都出现了横声学支声子的软化行为, 同时我们还发现在高压下, 锂、钾、铷和铯中出现了费米面的嵌套行为. 我们最终推论, 碱金属单质中声子软化和费米面嵌套行为是导致 fcc 结构发生相变的物理根源^[46].

碱金属单质在常压和低压下具有简单的 bcc 和 fcc 结构, 而在高压下相变为一系列复杂的结构. 为了给出定性的解释, 我们计算了碱金属单质在费米面上 s , p , d 轨道电子的相对占据数随体积变化关系, 如图 12 所示. 我们发现, 随着压力的增加(体积的减小), 锂中出现 $s \rightarrow p$ 的电荷转移, 钠中出现了 $s \rightarrow p$ 和 $s \rightarrow d$ 的电荷转移, 钾、铷和铯中出现了 $s \rightarrow d$ 的电荷转移. 也就是说, 在低压条件下, 碱金属单质的成键行为是由 s 电子所主导, 由于 s 电子的轨道形状为简单的球形(图 13), 所以碱金属单质在低压下只会具有简单的晶体结构. 而在高压条件下, 碱金属单质的成键行为是由 p 或 d 电子所主导, 由于 p 轨道为三个交叉的哑铃形状, d 轨道的形状则更为复杂(图 13), 所以碱金属单质在高压下的成键行为可以非常复杂, 这也是碱金属单质在高压下具有复杂晶体结构的最根本的物理原因.

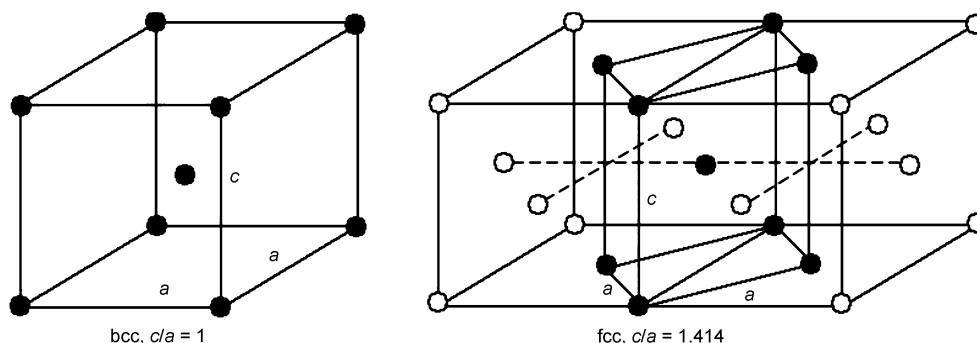
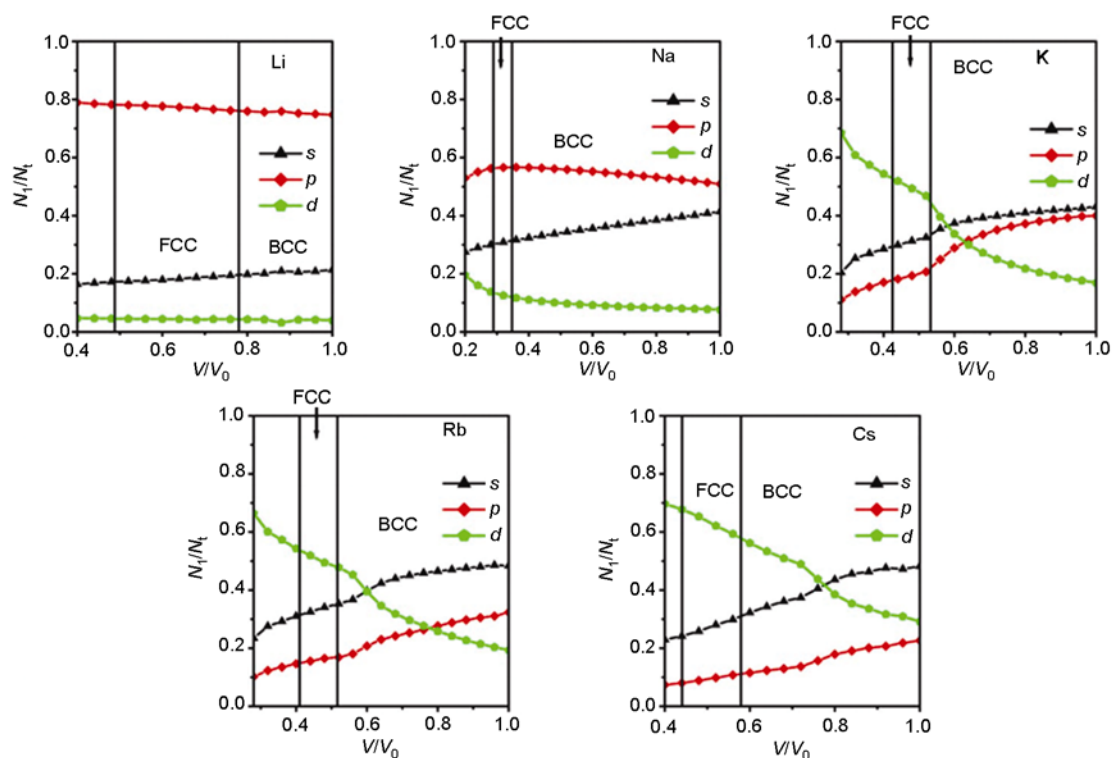
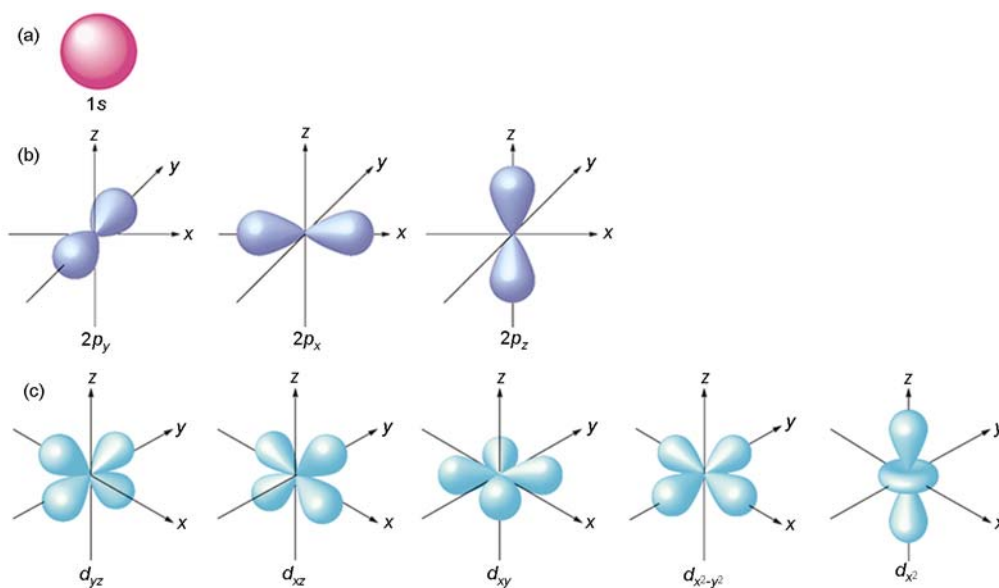


图 11 $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ 相变路径示意图^[49]

图 12 锂、钠、钾、铷和铯的费米面上 s, p, d 轨道电子的相对占据数随体积变化关系^[46]图 13 s (a), p (b) 和 d (c) 电子轨道形状图

4 高压超导电性

锂是最轻的金属, 具有很高的德拜温度. 由于德拜温度一般和超导温度成正比, 人们一直期望锂是

好的超导体. 因此相对于其它碱金属单质, 锂的超导电性的研究受到了更多的关注. 最近的实验证实^[52] 锂在常压下确实具有超导电性, 但超导温度很低, 不超过 0.4 mK ^[52]. 锂在高压下经历了复杂的结构相变,

其超导电性也发生了很大的变化. 早在 1986 年实验上就发现, 伴随着结构相变, 锂的电阻有着显著的下降^[53]. 后来理论预言, 高压下 fcc 和 cI16 结构的锂的超导温度可以达到 50 K^[54]. 随后的实验证实了锂在 20 GPa 压力以上具有较高的超导电性^[12,55-57], 超导温度随压力的升高而升高, 最高可以达到 20 K. 进一步的实验测量证实, 锂的超导温度随压力的突变对应着锂的晶体结构的变化.

探寻锂在高压下超导电性产生的物理根源是高压研究的重要课题之一. 我们通过对 fcc 锂的晶格动力学、声子线宽以及电子性质随压力变化关系的研究发现(图 14), 随着压力的增加, fcc 锂的横声学支声子在布里渊区 X - K 方向上发生了软化, 并伴随着横声学支声子线宽的增加. 电子和声子耦合参数与声子线宽成正比而与声子振动频率成反比, 因此, X - K 方向上的声子软化和声子线宽的增加会导致电子和声子耦合参数的增加. 声子的软化往往会影响体系的电子结构, 我们根据 X 点声子对应的原子振动方式(即 X 点的本征矢, 参考文献[62])移动 fcc 结构的锂原子并计算了形变晶格的能带结构(图 15). 我们发现, 随着锂原子的移动, 在 S - R 方向上, 费米能级以下原本

很平的一条能带劈裂为两条能带, 产生了一个很大的带隙, 其中一条能带穿过了费米面. 这一劈裂行为类似于 Jahn-Teller 效应^[58], 因此我们认为, fcc 锂在 X 点以及 X - K 方向上的横声学支声子的软化导致了强的电子和声子耦合^[59], 这是锂在高压下具有很高超导温度的主要原因.

铯是碱金属元素单质中最早确定在高压下具有超导电性的单质. 早在 1970 年, 实验上就发现在 12.5 GPa 压力下铯开始出现超导电性, 超导温度为 1.5 K. 当压力升高到 15 GPa 时, 铯的超导电性消失^[32]. 随后的实验研究证实, 钠、钾和铷在低于 65, 43.5 和 21 GPa 压力范围内都不具有超导电性^[60]. 最近, 理论预言钠、钾和铷在高压下可能会具有超导电性^[61-64], 其中钾和铷的超导温度可以达到 ~10 K^[61-63], 而钠的超导温度在接近 fcc $\rightarrow$ cI16 相变时可以达到 ~1 K^[64]. 但这些理论预言还需要进一步的实验来证实.

5 超高压下锂和钠的金属 $\rightarrow$ 绝缘体相变

传统高压理论认为, 由于高压可以缩短材料的原子间距, 导致材料的价带和导带展宽. 因此, 足够

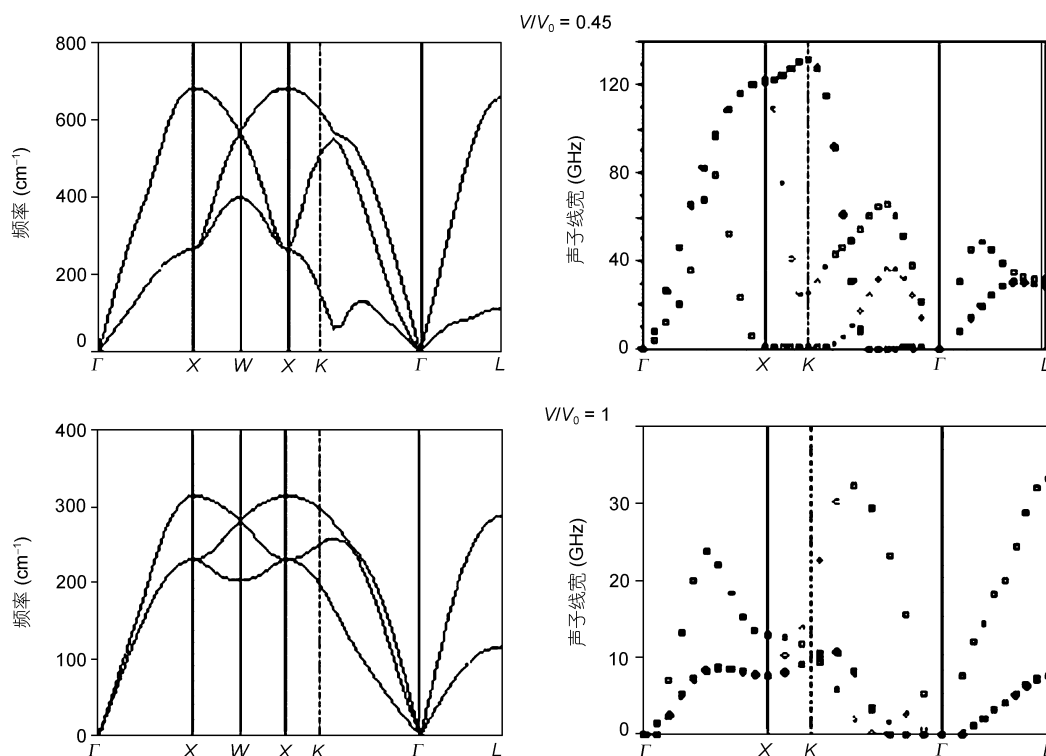


图 14 fcc 锂在 $V/V_0=1.0$ (下)和 $V/V_0=0.45$ (上)时的声子谱以及声子线宽^[59]

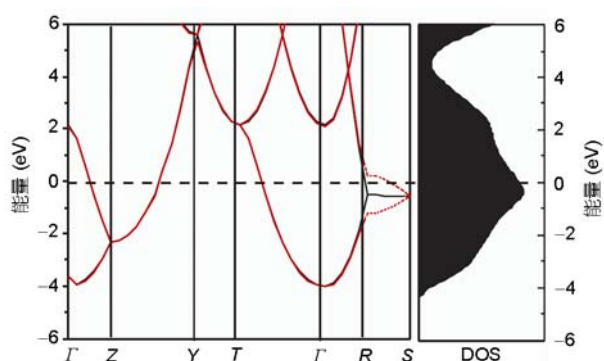


图 15 fcc 结构锂的电子结构图

左图: fcc 锂的原子沿布里渊区 X 点的本征矢移动后的能带结构 (黑色实线代表没有移动, 红色虚线代表原子移动 $0.0656 \text{ \AA}$)。右图是 fcc 锂在原子移动后的态密度。原子移动前后的态密度的差别无法区分^[59]

高的压力可以使绝缘体(或半导体)的价带和导带发生重叠, 转变为金属(Wilson 相变), 也可以使金属的价带和导带重叠程度进一步增大, 使金属的金属性增强。理论物理学家 Ashcroft 等人将镓(Ga)的常压相结构(α -Ga 结构)应用到金属锂和钠中, 发现锂和钠的 α -Ga 结构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。如果 α -Ga 结构确实存在, 那么锂和钠中 α -Ga 结构的形成, 可以类比于著名的 Peierls 转变, 这导致了 α -Ga 结构的锂和钠具有非常弱的金属性。若给具有 α -Ga 结构的金属锂一个微小的形变, 金属锂就会呈现出半导体的特性^[1,4]。

随后, 许多理论和实验工作者都试图证实高压

下碱金属单质是否存在非金属相。而弄清这一问题的关键是确定碱金属单质的高压相结构。Ashcroft 等人提出的 α -Ga 结构是人为猜想的结构, 并没有得到实验的证实。我们最近利用最新发展的从头算结构演化算法^[2,16,18,65-72]预言了金属钠在 260 GPa 压力以上具有一个简单而独特的晶体结构—— c 轴高度压缩的双六角密堆 hP4 结构^[18], 如图 5 所示, 这是第一次在元素单质中发现这种结构。通过电子性质的计算, 我们发现 hP4 钠的带隙在 300 GPa 为 3.2 eV (图 16(b)), 是一个宽带隙的绝缘体。我们随后的高压 X 射线衍射和高压拉曼实验证实了我们预言的 hP4 结构^[18]稳定存在于 200 GPa 压力以上。我们的光学实验发现, 钠在加压到 208 GPa 时变为光学透明, 直接证实了 hP4 钠的绝缘性。碱金属在高压下会发生电荷转移: 锂的 s 电子转移到了 p 轨道, 钾, 铷和铯的 s 电子转移到了 d 轨道, 而钠的电荷转移非常特殊, 其 s 电子转移到了 p 和 d 轨道, 而 p 和 d 电子的杂化导致了双六角密堆结构的形成。更为有趣的是: 绝缘体钠的芯电子云之间发生了高度交叠, 此时芯电子对化学键产生了重要影响, 钠原子的所有价电子受芯电子排斥而高度局域在晶格间隙之中, 如图 16(a)所示, 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体钠。绝缘体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。我们发现的压致金属-绝缘体相变与 Ashcroft 等人提出的原子二

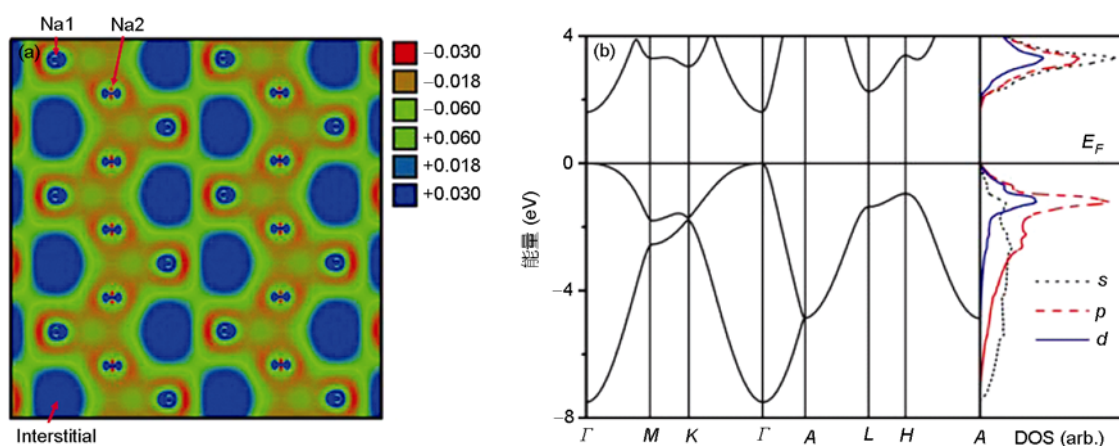


图 16 hP4 结构钠的电荷密度差值图以及电子结构图

(a) 钠的 hP4 结构在 320 GPa 时的电荷密度差值图, 价电子被完全局域在间隙里; (b) Na 的 hP4 结构在 300 GPa 时的能带和分类态密度图

聚化相变机制不同^[1]. 钠的高压绝缘相的发现改变了以往学术界普遍认为的压力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^[18].

几乎在同时, 日本研究小组也报道了锂的高压金属-绝缘体相变^[13]. 他们的高压 X 射线衍射实验发现锂在 69 和 86 GPa 压力点分别相变到 Li-VI 和 Li-VII 相^[14], 随后的高压电阻测量实验证实, 这两个新相是非金属相^[13]. 但遗憾的是, 由于实验获得的 X 射线衍射谱线不是很完整, 还无法确定 Li-VI 和 Li-VII 相的结构, 这阻碍了人们从根本上理解锂的高压绝缘体相产生的原因. 但无疑会激发未来更多的理论和实验研究工作的开展.

6 展望

在碱金属元素单质的高压结构研究领域, 科学家们已经开展了卓有成效的研究工作, 确定了很多

新型高压相结构. 但是碱金属单质在超高压下的结构确定依然存在许多亟待解决的问题, 如锂的第 V, VI 和 VII 相的晶体结构还没有得到解决. 这些结构的确定会极大推进人们对锂的绝缘相的认识.

虽然 bcc→fcc 高压相变的产生机制在理论上已经给出了合理的解释. 但对更高压力下的复杂结构相变, 虽然可以定性地用我们前面提出的电荷转移来理解, 但定量解释这些相变还存在着巨大的挑战.

碱金属元素单质的高压超导电性只在锂和铯中得到了实验的证实. 然而, 理论上预测钠、钾和铷在高压下也应该具有超导电性. 未来需要更多精确的电阻实验测量来澄清这些争论.

金属→绝缘体相变是伴随结构相变而出现的. 实验上已经发现锂和钠的高压绝缘相. 然而到目前为止, 还没有钾、铷和铯的高压绝缘相的报道. 我们前期的理论研究认为钾、铷和铯中可能不会出现金属→绝缘体相变. 但还需要更多的实验来证实.

参考文献

- 1 Neaton J B, Ashcroft N W. Pairing in dense lithium. *Nature*, 1999, 400: 141—144[DOI]
- 2 Ma Y M, Oganov A R, Xie Y. High-pressure structures of lithium, potassium, and rubidium predicted by an *ab initio* evolutionary algorithm. *Phys Rev B*, 2008, 78: 014102-1—5
- 3 Raty J Y, Schwegler E, Bonev S A. Electronic and structural transitions in dense liquid sodium. *Nature*, 2007, 449: 448—451[DOI]
- 4 Neaton J B, Ashcroft N W. On the constitution of sodium at higher densities. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 2830—2833[DOI]
- 5 Wigner E, Seitz F. On the constitution of metallic sodium. *Phys Rev*, 1933, 43: 509—524
- 6 Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Spectroscopic evidence for broken-symmetry transitions in dense lithium up to megabar pressures. *Phys Rev B*, 2005, 71: 184114-1—6
- 7 Hanfland M, Loa I, Syassen K. Sodium under pressure: bcc to fcc structural transition and pressure-volume relation to 100 GPa. *Phys Rev B*, 2002, 65: 184109-1—8
- 8 Olinger B, Shaner W. Lithium, compression and high-pressure structure. *Science*, 1983, 219: 1071—1072[DOI]
- 9 Olijnyk H, Holzapfel W B. Phase transitions in K and Rb under pressure. *Phys Lett A*, 1982, 99: 381—383[DOI]
- 10 Hall H T, Merrill L, Barnett J D. High pressure polymorphism in cesium. *Science*, 1964, 146: 1297—1299[DOI]
- 11 Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New high-pressure phases of lithium. *Nature*, 2000, 408: 174—178[DOI]
- 12 Struzhkin V V, Eremets M I, Gan W, et al. Superconductivity in dense lithium. *Science*, 2002, 298: 1213—1215[DOI]
- 13 Matsuoka T, Shimizu K. Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium. *Nature*, 2009, 458: 186—189[DOI]
- 14 Matsuoka T, Onoda S, Kaneshige M, et al. Superconductivity and crystal structure of lithium under high pressure. *J Phys Conf Ser*, 2008, 121: 052003-1—4
- 15 Gregoryanz E, Lundegaard L F, McMahon M I, et al. Structural diversity of sodium. *Science*, 2008, 320: 1054—1057[DOI]
- 16 McMahon M I, Gregoryanz E, Lundegaard L F, et al. Structure of sodium above 100 GPa by single-crystal X-ray diffraction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 17297—17299[DOI]
- 17 Hanfland M, Syassen K, Loa L, et al. Na at megabar pressures. Poster at 2002 High Pressure Gordon Conference, 2002
- 18 Ma Y, Eremets M, Oganov A R, et al. Transparent dense sodium. *Nature*, 2009, 458: 182—185[DOI]
- 19 Liu L. Compression and polymorphism of potassium to 400 kbar. *J Phys Chem Solids*, 1986, 47: 1067—1072[DOI]
- 20 Takemura K, Syassen K. High-pressure phase transitions in potassium and phase relations among heavy alkali metals. *Phys Rev B*, 1983, 28:

- 1193—1196[\[DOI\]](#)
- 21 McMahon M I, Nelves R J, Schwarz U, et al. Composite incommensurate K-III and a commensurate form: Study of a high-pressure phase of potassium. *Phys Rev B*, 2006, 74: 140102-1—4
- 22 Lundegaard L F, Marqués M, Stinton G, et al. Observation of the oP8 crystal structure in potassium at high pressure. *Phys Rev B*, 2009, 80: 20101-1—4
- 23 Winzenick M, Vijayakumar V, Holzapfel W B. High-pressure X-ray diffraction on potassium and rubidium up to 50 GPa. *Phys Rev B*, 1994, 50: 12381—12385[\[DOI\]](#)
- 24 Olijnik H, Holzapfel W B. Phase transitions in K and Rb under pressure. *Phys Lett A*, 1983, 99: 381—383[\[DOI\]](#)
- 25 Nelves R J, McMahon M I, Loveday J S, et al. Structure of Rb-III: Novel modulated stacking structures in alkali metals. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 155503-1—4
- 26 McMahon M I, Rekhi S, Nelves R J. Pressure dependent incommensuration in Rb-IV. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 055501-1—4
- 27 Schwarz U. The crystal structure of rubidium-VI near 50 GPa. *Solid State Commun*, 1999, 112: 319—322[\[DOI\]](#)
- 28 Schwarz U, Takemura K, Hanfland M, et al. Crystal structure of cesium-V. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2711—2714[\[DOI\]](#)
- 29 McMahon M I, Nelves R J, Rekhi S. Complex crystal structure of cesium-III. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 255502-1—4[\[DOI\]](#)
- 30 Takemura K, Minomura S, Shimomura O. X-ray diffraction study of electronic transitions in cesium under high pressure. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 1772—1775[\[DOI\]](#)
- 31 Stager R A, Drickamer H G. Effect of pressure on the resistance of cesium. *Phys Rev Lett*, 1964, 12: A830—A835
- 32 Wittig J. Pressure-induced superconductivity in cesium and yttrium. *Phys Rev Lett*, 1970, 24: 812—815[\[DOI\]](#)
- 33 Takemura K, Syassen K. High-pressure structural investigation of cesium above 10 GPa. *Phys Rev B*, 1985, 32: 2213—2217[\[DOI\]](#)
- 34 Takemura K, Shimomura O, Fujihisa H. Cs(VI): A new high-pressure polymorph of cesium above 72 GPa. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 2014—2017[\[DOI\]](#)
- 35 Takemura K, Christensen N E, Novikov D L, et al. Phase stability of highly compressed cesium. *Phys Rev B*, 2000, 61: 14399—14404[\[DOI\]](#)
- 36 McMahon M I, Nelves R J. High-pressure structures and phase transformations in elemental metals. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 943—963[\[DOI\]](#)
- 37 Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New high-pressure phases of lithium. *Nature*, 2000, 408: 174—178[\[DOI\]](#)
- 38 Hanfland M, Schwarz U, Syassen K, et al. Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1197—1200[\[DOI\]](#)
- 39 Schwarz U, Grzechnik A, Syassen K, et al. Rubidium-IV: A high pressure phase with complex crystal structure. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4085—4088[\[DOI\]](#)
- 40 Boettger J C, Albers R C. Structural phase stability in lithium to ultrahigh pressures. *Phys Rev B*, 1989, 39: 3010—3014[\[DOI\]](#)
- 41 Skriver H L. Crystal structure from one-electron theory. *Phys Rev B*, 1985, 31: 1909—1923[\[DOI\]](#)
- 42 Boettger J C, Trickey S B. Equation of state and properties of lithium. *Phys Rev B*, 1985, 32: 3391—3398[\[DOI\]](#)
- 43 McMahan A K. Alkali-metal structures above the s-d transition. *Phys Rev B*, 1984, 29: 5982—5985[\[DOI\]](#)
- 44 Degtyareva V F. Simple metals at high pressures: The Fermi sphere-Brillouin zone interaction model. *Phys Usp*, 2006, 49: 369—388[\[DOI\]](#)
- 45 Degtyareva V F. Brillouin zone concept and crystal structures of sp metals under high pressure. *High Pressure Res*, 2003, 23: 253—257[\[DOI\]](#)
- 46 Xie Y, Tse J S, Cui T, et al. Electronic and phonon instabilities in face-centered-cubic alkali metals under pressure studied using *ab initio* calculations. *Phys Rev B*, 2007, 75: 064102-1—7
- 47 Rodriguez-Prieto A, Bergara A, Silkin V M, et al. Complexity and Fermi surface deformation in compressed lithium. *Phys Rev B*, 2006, 74: 172104-1—4[\[DOI\]](#)
- 48 Xie J, Chen S P, Tse J S, et al. Phonon instabilities in high-pressure bcc-fcc and the isostructural fcc-fcc phase transitions of Cs. *Phys Rev B*, 2000, 62: 3624—3629[\[DOI\]](#)
- 49 Xie Y, Ma Y M, Cui T, et al. Origin of bcc to fcc phase transition under pressure in alkali metals. *New J Phys*, 2008, 10: 063022-1—16
- 50 Einarsdóttir K, Sadigh B, Grimvall G, et al. Phonon Instabilities in fcc and bcc Tungsten. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 2073—2076[\[DOI\]](#)
- 51 Sliwko V L, Mohn P, Schwarz K, et al. The fcc-bcc structural transition: I. A band theoretical study for Li, K, Rb, Ca, Sr, and the transition metals Ti and V. *J Phys Condens Matter*, 1996, 8: 799—815[\[DOI\]](#)
- 52 Tuoriniemi J, Juntunen-Nurmilaukas K, Uusvuori J, et al. Superconductivity in lithium below 0.4 millikelvin at ambient pressure. *Nature*, 2007, 447: 187—189[\[DOI\]](#)
- 53 Lin T H, Dunn K J. High-pressure and low-temperature study of electrical resistance of lithium. *Phys Rev B*, 1986, 33: 807—811[\[DOI\]](#)
- 54 Christensen N E, Novikov D L. Predicted superconductive properties of lithium under pressure. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 1861—1864[\[DOI\]](#)

- 55 Shimizu K, Ishikawa H, Takao D, et al. Superconductivity in compressed lithium at 20 K. *Nature*, 2002, 419: 597—599[DOI]
- 56 Deemyad S, Schilling J S. Superconducting phase diagram of Li metal in nearly hydrostatic pressures up to 67 GPa. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 167001-1—4
- 57 Shimizu K. New superconductors under very high pressure. *J Phys Condens Matter*, 2007, 19: 125207-1—11
- 58 McMillan W L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys Rev*, 1968, 167: 331—344[DOI]
- 59 Tse J S, Ma Y, Tutuncu H M. Superconductivity in simple elemental solid a computational study of boron-doped diamond and high pressure phases of Li and Si. *J Phys Condens Matter*, 2005, 17: S911—S920[DOI]
- 60 Tomita T, Deemyad S, Hamlin J J, et al. Enhanced superconducting properties of bicrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and alkali metals under pressure. *J Phys Condens Matter*, 2005, 17: S921—S928[DOI]
- 61 Shi L, Papaconstantopoulos D A, Mehl M J. Superconductivity in compressed potassium and rubidium. *Solid State Commun*, 2003, 127: 13—15[DOI]
- 62 Profeta G, Franchini C, Lathiotakis N N, et al. Superconductivity in lithium, potassium, and aluminum under extreme pressure: A first-principles study. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 047003-1—4
- 63 Sanna A, Franchini C, Floris A, et al. *Ab initio* prediction of pressure-induced superconductivity in potassium. *Phys Rev B*, 2006, 73: 144512-1—7
- 64 Christensen N E, Novikov D L. Calculated superconductive properties of Li and Na under pressure. *Phys Rev B*, 2006, 73: 224508-1—8
- 65 Wang H, Li Q, Li Y, et al. Ultra-incompressible phases of tungsten dinitride predicted from first principles. *Phys Rev B*, 2009, 79: 132109-1—4
- 66 Oganov A R, Chen J, Gatti C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 2009, 457: 863—867[DOI]
- 67 Ma Y, Oganov A R, Li Z, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 065501-1—4
- 68 Li Q, Ma Y, Oganov A R, et al. Superhard monoclinic polymorph of carbon. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 175506-1—4
- 69 Gao G, Oganov A R, Bergara A, et al. Superconducting high pressure phase of germane. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107002-1—4
- 70 Oganov A R, Glass C W, Ono S. High-pressure phases of CaCO_3 : Crystal structure prediction and experiment. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 241: 95—103[DOI]
- 71 Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244704-1—15
- 72 Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX: Evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 713—720[DOI]

The novel behaviors of alkalis metals under high pressure

LI YinWei & MA YanMing

State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

At ambient pressure, alkali metals (Li, Na, K, Rb and Cs) all crystallize in the simple close-packed body-centered cubic structure with only one nearly free electron. Under high pressure, along with the decreased interatomic distance and increased electronic orbitals overlap, the electrons are redistributed (i.e. the $s \rightarrow p$ and $s \rightarrow d$ charge transfers), inducing a series of complex phase transformations (i.e. the formation of the long range disordered incommensurate composite structures). Such phase transformations have dramatically changed the electronic properties of the alkali metals, such as the appearance of superconductivity in Li and Cs and the surprised metal-insulator transition observed in Li and Na. The present review summarizes the abundant pressure-induced phase transitions of five alkali metals Li, Na, K, Rb and Cs, describing the new high pressure phases, the transition mechanism, analyzing the high pressure superconductivity of Li and Cs, and introducing the metal-insulator transitions in Li and Na. At last, we prospect the key points of the future high pressure researches on alkali metals.

high pressure, alkali metal, phase transition, superconductivity, metal-insulator transition