

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТЯЖЕЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И.И.Мазин, Е.Г.Максимов, С.Н.Рашкеев, Ю.А.Успенский

Впервые проведены микроскопические расчеты оптических характеристик Rb и Cs при высоких давлениях. Показано, что наблюдаемые на эксперименте изменения коэффициента отражения $R(\omega)$ вызваны возрастанием гибридизации s- и d-зон, происходящим при гидростатическом сжатии.

Щелочные металлы – излюбленный объект в физике высоких давлений. Интерес к ним вызван целой серией фазовых переходов, наблюдаемых в области умеренных давлений. Среди них выделяется изоструктурный ГЦК – ГЦК переход в Cs, происходящий с уменьшением удельного объема при 42 кбараах¹. Согласно идеи Ферми предполагалось, что при этом давлении электронная структура Cs резко перестраивается – 6 s-зона становится пустой, а 5 d-зона заполняется. Поскольку 5 d-электроны более локализованы, то это ведет к уменьшению удельного объема кристалла². Исходя из этой идеи были предсказаны аналогичные переходы в Rb и K^{3,4}, но экспериментально они обнаружены не были.

С появлением самосогласованных расчетов электронной структуры стало ясно, что описанная выше картина s-d-перехода через чур упрощена. Под давлением число d-электронов растет постепенно – вначале за счет гибридизации s- и d-зон, усиливающейся по мере приближения пустой d-зоны к уровню Ферми, а затем за счет появления на поверхности Ферми d-электронных карманов. Полностью переход электронов из s- в d-зону заканчивается в Cs приблизительно при 150 кбараах, а в Rb и K – при 500 и 600 кбараах^{5,6}. Этот процесс является, в сущности, причиной серии фазовых переходов, наблюдаемых в тяжелых щелочных металлах. Например, изоструктурный переход в Cs имеет место, когда начинает заполняться ветвь d-зоны с симметрией X_3 ⁶.

Сведения о том, как в действительности изменяется электронная структура щелочных металлов при сжатии, могут быть получены из оптических измерений, выполненных на алмазных наковальнях. В работе⁷ в широкой области давлений была исследована частотная зависимость коэффициента отражения $R(\omega)$ в Rb и Cs. Авторы трактовали свои результаты как свидетельство наличия в Rb и Cs непрерывного s-d-перехода. Надо заметить, однако, что зависимость $R(\omega)$ – это сложная интегральная характеристика, не дающая прямой информации об электронной структуре. Чтобы иметь однозначную интерпретацию результатов измерений и, тем самым, информацию о перестройке электронной структуры, мы выполнили вычисления из "первых принципов" оптических свойств Rb и Cs при тех же сжатиях, что и в⁷. Электронная структура рассчитывалась самосогласованно при различных значениях параметра решетки в рамках метода функционала плотности. Возникающий в результате этого расчета одночастичный спектр электронов $\epsilon_{k\lambda}$ и волновые функции $\psi_{k\lambda}$ (здесь k – квазимпульс, а λ – номер зоны), вообще говоря, описывают лишь основное состояние системы. Однако, в металлах с делокализованными электронами спектры возбуждений квазичастиц при малых энергиях $\hbar\omega$ достаточно мало отличаются от спектра, даваемого методом функционала плотности. Подробное обсуждение этого вопроса имеется в наших предыдущих работах^{8,9}. Знание величин $\epsilon_{k\lambda}$ и $\psi_{k\lambda}$ позволяет далее легко посчитать (см.^{8,9}) в рамках обычного одночастичного приближения диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$ и функцию $R(\omega)$. Из-за недостатка места мы здесь ограничимся результатами, полученными для Rb при $p = 0$ и 69 кбар, отражающими основные особенности изменения электронного спектра в тяжелых щелочных металлах под давлением.

На рис. 1 и 2 изображены частотные зависимости $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ и $R(\omega)$ при давлениях 0 и 69 кбар, соответственно. Пунктиром показаны экспериментальные кривые $R(\omega)$ ⁷.

Учитывая отсутствие в наших расчетах каких-либо подгоночных параметров, согласие между расчетом и экспериментом можно считать вполне удовлетворительным. На обоих рисунках хорошо различим спад $R(\omega)$ при $\hbar\omega \approx 4$ эВ, соответствующий плазменному краю отражения ($\hbar\omega_p = 4$ эВ). Резкий провал в $R(\omega)$, появляющийся при $\hbar\omega \approx 1,8$ эВ при давлении 69 кбар, связан с другим коллективным возбуждением электронов — с так называемой коллективной зонной модой. Как хорошо видно по графикам $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, появление лишнего нуля $\epsilon_1(\omega)$ при $\hbar\omega \approx 1,8$ эВ вызвано резким усилением межзонного перехода (максимума $\epsilon_2(\omega)$) при $\hbar\omega \approx 2$ эВ. По аналогии с обычной терминологией эта особенность $R(\omega)$ может быть названа квазиплазменным или зонным краем отражения.

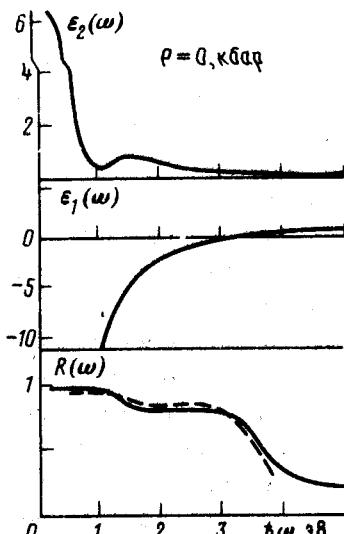


Рис. 1

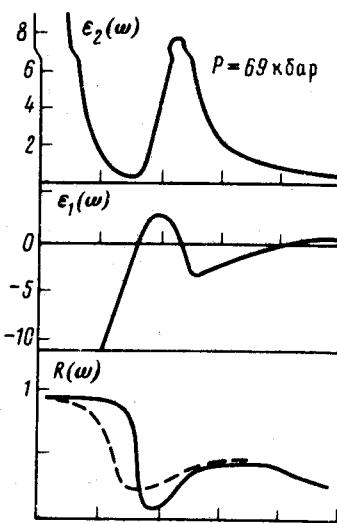


Рис. 2

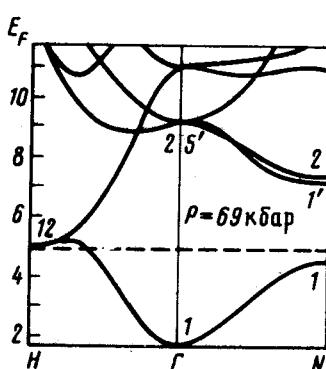
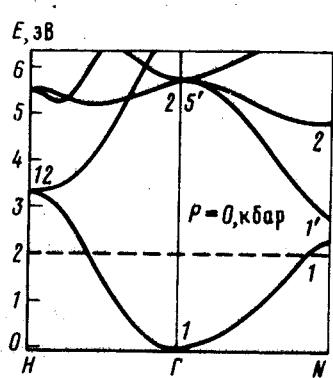


Рис. 3

С какими изменениями электронной структуры связано это увеличение интенсивности межзонного перехода? Проведенный нами анализ показал, что основной вклад в межзонный переход с $\hbar\omega \approx 2$ эВ дают электронные состояния вблизи точки N зоны Бриллюэна. На рис. 3 изображен электронный спектр вдоль направлений GN и GH при $P = 0$ и 69 кбар. В окрестности точки N изменения зонной структуры связаны с приближением к уровню Ферми уровня N_2 (d -симметрия), что усиливает s - d -гибридизацию, увеличивает энергетическую щель на границе зоны Бриллюэна и делает более плоским спектр вблизи уровня N_1 . Все это и вызывает усиление интенсивности межзонного перехода при $\hbar\omega \approx 2$ эВ под давлением. Заметим, что в отличие от сферической модели Вигнера — Зейтца опускание d -зоны происходит очень неравномерно. Так при $P = 69$ кбар d -зона подходит вплотную к уровню Ферми только в точке H (представление H_{12}), тогда как в остальной части зоны Бриллюэна она лежит выше E_F почти на 2 эВ. При переходе в ГЦК-структуре, происходящем при $P = 70$ кбар, оптические свойства Rb меняются мало. В ГЦК-структуре, также как и в ОЦК, имеется интенсивный межзон-

ный переход, приводящий к характерному провалу $R(\omega)$. Здесь он имеет энергию 2,5 эВ и обусловлен возбуждениями электронов вблизи точки L . Результаты для Cs весьма сходны со случаем Rb, но из-за большой сжимаемости Cs все явления сдвинуты в область меньших давлений.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность С.М.Стишову за обсуждение ряда проблем физики щелочных металлов в области высоких давлений.

Литература

1. Bridgman P.W. Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 1948, **76**, 55.
2. Steruneimer R. Phys. Rev., 1950, **78**, 235.
3. Алексеев Е.С., Архипов Р.Г. ФТТ, 1962, **4**, 1077.
4. Архипов Р.Г., Алексеев Е.С., Кочкин А.П. ФТТ, 1968, **10**, 2202.
5. Mc Mahan A.K. Phys. Rev., 1978, **B17**, 1521.
6. Glötzel D., McMahan A.K. Phys. Rev., 1979, **B20**, 3210.
7. Tups H., Takemura K., Syassen K. Phys. Rev. Lett., 1982, **49**, 1776.
8. Uspenskii Yu.A., Maksimov E.G., Rashkeev S.N., Mazin I.I. Z. Phys. B, 1983, **53**, 263.
9. Мазин И.И., Максимов Е.Г., Ращекеев С.Н., Успенский Ю.А. ЖЭТФ, 1986, **90**, 1092.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 ноября 1986 г.