

## Разработка материалов нового поколения. Физико-химические аспекты

УДК 539.89

### Электронные фазы твердых тел

Б. А. Надыкто

*БОРИС АНДРЕЕВИЧ НАДЫКТО — доктор физико-математических наук, начальник отдела Российского Федерального Ядерного Центра—ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ). Лауреат Государственной премии СССР. Область научных интересов: физика высоких плотностей энергии, физика конденсированного состояния веществ, теоретические вопросы атомной спектроскопии.*

607190 Саров, Нижегородская область, просп. Мира, д. 37, РФЯЦ-ВНИИЭФ, тел. (83130)459-74, факс (83130)457-72, E-mail nadykto@vniief.ru

Сжатие твердых тел за счет приложенного внешнего давления приводит к появлению большого числа новых фазовых состояний. Обычно фазы твердых тел различаются кристаллической структурой. Вместе с тем известно большое число так называемых электронных фаз, в которых тип решетки сохраняется, но свойства веществ, в частности равновесная плотность, сжимаемость, изменяются значительно.

Понятие электронных фаз твердых тел возникло в конце 1940-х годов, когда в ходе измерений дифракции рентгеновских лучей в образцах церия под давлением [1] было установлено, что различные фазы церия имеют один и тот же тип кристаллической решетки. Полученный результат казался труднообъяснимым, поскольку считалось, что различные фазы твердого тела обязательно различаются кристаллической структурой. Выход из положения нашел Э. Ферми, который предположил, что различия в свойствах фаз возникают вследствие различной электронной структуры атомов твердого тела в этих фазах при сохранении кристаллической структуры. На основе идеи Э. Ферми были рассчитаны характеристики двух изоструктурных фаз церия [2].

Позднее топологический электронный фазовый переход теоретически рассматривался И. Лифшицем [3]. Согласно этой теории изменение свойств твердого тела при сжатии связано с изменением топологии ферми-поверхности электронов в твердом теле. Квантовомеханический расчет электронной структуры твердого тела был проведен на примере железа [4, 5].

В работах автора данной статьи [6, 7] предложен метод расчета энергии сжатого атома. Для случая ограниченного объема, приходящегося на атом (т.е. для атома в составе твердого тела), получена система энергетических уровней, отличная от уровней энергии свободного атома. В модели явным образом учитывается квантовый характер движения электронов в атомах твердого тела. Применение этой модели к элементарной ячейке атомной решетки твердого тела приводит к полу-

эмпирическому уравнению состояния, которое выражает связь сжимаемости вещества со сжатием внешней электронной оболочки атома в составе твердого тела. Большое изменение энергии внешней электронной оболочки атомов вещества означает изменение его свойств. Фактически электронные фазы можно рассматривать как индивидуальные вещества, обладающими своими, присущими им физическими и химическими свойствами.

В рамках проекта МНТЦ путем расчетного анализа экспериментальных данных по сжимаемости веществ получены значения энергии внешних электронов элементарной ячейки для многих простых и сложных веществ. Данные относятся как к простым веществам и соединениям в равновесном состоянии при нормальном давлении и температуре, так и к различным фазам этих веществ, возникающим под действием высокого давления в статических или ударно-волновых экспериментах. Определены параметры и рассчитаны уравнения состояния более 200 различных фаз простых веществ и соединений.

#### Состояния атомов фиксированного объема

В работе [8] показано, что если для описания одно-электронных состояний ионов (с зарядом ядра  $Z$ ) использовать пробные радиальные волновые функции вида

$$R_{nl} = - \left[ \frac{(n-l-1)!}{((n+1)!)^3 2n} \right]^{1/2} \left( \frac{2n}{x} \right)^{3/2} e^{-\frac{nr}{x}} \left( \frac{2nr}{x} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} (2nr/x) \quad (1)$$

(где  $n, l$  — главное и орбитальное квантовое число, соответственно;  $r$  — расстояние от ядра до электрона;  $x$  — параметр волновой функции,  $L_{n+l}^{2l+1}$  — полином Лагерра), то при решении уравнения Шредингера вари-

ционным методом энергия квантовой системы как функция параметра  $x$  выражается в том же виде, что и в модели атома Бора:

$$E = \frac{n^2}{2x^2} - \frac{Z}{x} \quad (2)$$

В модели Бора роль параметра  $x$  играет радиус орбиты электрона, а функция (1) получается из условия квантования по Бору. Значения энергии состояний свободных атомов (занимающих неограниченный объем в пространстве) есть результат взаимодействия электронов с ядром и между собой при квантованных (целочисленных в единицах  $\hbar$ ) значениях момента количества движения каждого электрона. Отметим, что такие состояния реализуются в разреженном газе, когда взаимодействием атомов можно пренебречь.

Если для свободного атома возможен перевод в возбужденное состояние или ионизация, в результате чего электрон оказывается на большом расстоянии от ядра или вообще удаляется на бесконечность (при ионизации), то в твердом теле, где каждый атом окружен большим числом соседей и на каждый атом приходится ограниченный объем пространства, атом может перейти в возбужденное состояние в составе одной электронной ячейки или в состоянии положительного иона в данной ячейке или отрицательного иона в какой-либо соседней ячейке. В любом случае электрон находится на расстоянии от ядра, не превышающем радиус элементарной ячейки твердого тела.

Выражение (2) позволяет рассчитать значения энергий состояний атома фиксированного объема — электронной атомной ячейки, состоящей из внешней электронной оболочки в поле своего атомного остова, или ячейки, включающей общую электронную оболочку в электрическом поле нескольких атомных остовов. Если для свободного атома значения параметра  $x$  определяются из условия минимума энергии  $dE/dx = 0$ , то в случае атома ограниченного размера значение  $x_n$  определяется из граничного условия. Для сферической атомной ячейки и граничного условия смешанного типа  $d(r\Psi)/dr = 0$  имеем  $x_n = r/a_0$ , где  $r$  — радиус атомной ячейки,  $a_0$  — радиус Бора. Физически это условие означает равенство нулю радиальной составляющей импульса электрона на границе ячейки. В теории атома Бора значение  $x$  также определяется радиусом атомной ячейки. В этой модели электрон не выходит за пределы ячейки и орбита электрона (при сохранении его момента импульса) сжимается по мере сжатия вещества.

При значении  $r/a_0$ , большем равновесной величины  $x_n$ , реализуется состояние свободного атома, при  $r/a_0 < x_n$  — состояние атома фиксированного объема. При фиксированном значении  $x$  в выражении (1) кинетическая энергия  $E_{кин} = n^2/2x^2$  растет с увеличением  $n$ . Это является причиной резкого изменения положения уровней энергии по сравнению со свободным атомом.

### Уравнение состояния твердых тел

Прежде чем перейти к описанию уравнения состояния твердого тела отметим, что давление и энергия в твердом теле обычно выражаются суммой так называемых холодной (относящейся к  $T = 0$ ) и тепловой составляющих (последняя связана с тепловым движением атомов твердого тела):

$$E = E_x + E_T, \quad p = p_x + p_T$$

Фазовое состояние твердого тела, достигаемое под действием давления, может быть охарактеризовано энергией внешних электронов элементарной атомной ячейки, рассчитываемой с учетом их взаимодействия с внутренними электронами и атомным ядром. Такой подход позволил получить уравнения состояния твердых тел, выражаемые через характеристики сжимаемости — для холодной (упругой) энергии  $E(\sigma)$  и давления в твердой фазе при сжатии  $p(\sigma)$ , достаточно хорошо описывающие эксперимент [12, 13]:

$$E(\sigma) = \frac{2E_n N_A}{A} \left( \frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3} \right)$$

$$p(\sigma) = \frac{2E_n N_A \rho_n}{3A} (\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}) \quad (3)$$

где  $E_n$  — эффективная энергия элементарной атомной ячейки;  $\sigma = \rho/\rho_n$  — степень сжатия,  $\rho_n$  — равновесная плотность вещества при  $p = 0$ ,  $T = 0$ ;  $N_A$  — число Авогадро;  $A$  — атомная масса.

Таким образом, параметрами уравнения состояния твердого тела являются его равновесная плотность  $\rho_n$  и равновесное значение энергии внешних электронов атомной ячейки  $E_n$ . Упругое давление определяется через значение энергии по выражению  $p = -dE/dV$ .

Рассматриваемый подход позволяет найти численные параметры уравнения состояния фаз вещества, исходя из данных по их сжимаемости.

Модуль объемного сжатия определяется выражением

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = \sigma \frac{\partial p}{\partial \sigma} = \frac{2E_n N_A \rho_n}{9A} (5\sigma^{5/3} - 4\sigma^{4/3}) \quad (4)$$

При  $\sigma = 1$  значение модуля объемного сжатия составляет:

$$B_0 = 2E_n N_A \rho_n / 9A \quad (5)$$

Отдельные участки экспериментальной кривой  $p(\rho)$  отвечают разным фазам вещества, при этом параметры каждой фазы можно определить по двум экспериментальным точкам  $p_1(\rho_1)$ ,  $p_2(\rho_2)$  на соответствующем участке:

$$\rho_n^{1/3} = \frac{p_2 \rho_1^{5/3} - p_1 \rho_2^{5/3}}{p_2 \rho_1^{4/3} - p_1 \rho_2^{4/3}}$$

$$3B_0 = \frac{p_2}{(\rho_2 / \rho_n)^{5/3} - (\rho_2 / \rho_n)^{4/3}}$$

Из выражения (5) следует, что макроскопическая величина  $B_0$  (модуль объемного сжатия) определяется через микроскопическую величину  $E_n$  (эффективную энергию элементарной ячейки).

Таблица 1

Модуль объемного сжатия и эффективная энергия атомной ячейки для фаз простых веществ и соединений

Вещество	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$B_0$ , ГПа	$E_n$ , эВ	Вещество	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$B_0$ , ГПа	$E_n$ , эВ
C <sub>граф</sub>	2,28	73	18,1	Si	2,42	101	54,2
C <sub>алм</sub>	3,51	493	79,1	Si	3,58	147	54,0
AgBr	6,533	41,8	56,1	LiF	2,63	69,8	32,1
AgCl	5,625	48	57,1	LiF	2,86	126,7	54
AgI	6,865	32,3	51,5	LiCl	2,07	31,53	30,1
AgI	6,95	45	70,9	LiI	4,06	18,83	29,0
TlBr	7,56	22,5	39,5	NaF	3,66	45,6	32,0
TlI	7,07	45	98,4	NaF	4,07	227,7	110
TlI	7,85	32,3	65	NaCl	2,17	24,6	30,9
TlI	11,0	140	196,7	NaCl	2,21	34,3	44
RbF	3,56	27,3	37,4	NaCl	3,24	150	127
RbBr	3,36	13,8	31,7	NaCl	3,66	15	28,7
RbBr	4,008	56,3	108,4	KCl	1,99	18,3	32
RbBr	4,151	80,5	149,6	KCl	2,39	35,7	52
RbI	3,615	11,6	31,0	KBr	2,76	15,5	31,1
RbI	4,195	15	35,4	KI	3,12	12,38	30,7
RbI	4,30	20,4	47	RbCl	2,76	16,2	33,1
CaS	2,18	56,7	87,6	Cs(I)	2,10	2,38	7,15
Sr	2,64	12	19,2	Cs(II)	1,99	1,63	5,09
Sr	2,50	9,1	14,9	Cs(IV)	1,60	0,66	2,55
BeTe	5,12	66,8	83,2	Cs(V1)	6,1	48,1	49,0
BeS	2,37	105	84,9	Cs(V2)	7,0	86,3	76,5
BeSe	4,31	92,2	87,8	Cs(VI)	9,5	314	205,2
MgTe	4,96	60,6	85,6	ZnS	4,09	73,3	82
SnO <sub>2</sub>	6,95	212,3	215	ZnS	4,09	73,3	82
MnO	5,44	272	165,5	FeS <sub>2</sub>	4,89	122	140
NiO	7,45	450	210,5	FeS <sub>2</sub>	5,02	143,3	160
PbSe	8,10	54,1	89,2	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4,70	66,7	226
PbS	7,59	62	91,2	ZnO	5,61	128,3	87
MgF <sub>2</sub>	3,19	106,7	97,2	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6,81	30	106
NiF <sub>2</sub>	4,63	119	116	Ag <sub>2</sub> S	7,33	33,3	53
CoF <sub>2</sub>	4,46	108,7	106,8	SiO <sub>2</sub>	2,65	37	39,3
ZnF <sub>2</sub>	4,90	103,8	102,2	SiO <sub>2</sub>	2,53	56,3	62,7
MnF <sub>2</sub>	3,98	88,1	96,2	SiO <sub>2</sub>	2,91	96,7	93,9
$\beta$ -TbF <sub>2</sub>	7,68	62	92,4	SiO <sub>2</sub>	4,29	343,3	225
BaF <sub>2</sub>	4,83	56,8	96,2	TiO <sub>2</sub>	4,25	213,3	188
CaF <sub>2</sub>	3,18	86	99	TiO <sub>2</sub>	5,40	303,3	210
SrF <sub>2</sub>	4,24	70	92	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	3,25	93,3	218
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,58	243	450	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	3,67	176,7	365
CuO <sub>2</sub>	6,1	112	122,6	BeO	3,00	246,7	98

Это позволяет при известном экспериментальном значении  $B_0$  определить эффективную энергию состояния атомной ячейки в твердом теле:

$$E_n = \frac{9AB_0}{2N_A \rho_n} \quad (6)$$

Если  $E_n$  выражается в эВ,  $B_0$  — в ГПа,  $\rho_n$  — в г/см<sup>3</sup>, то имеем:

$$E_n = \frac{3AB_0}{64,3\rho_n} \quad (7)$$

В табл. 1 приводятся значения энергии внешних электронов элементарной атомной ячейки ряда твердых тел, полученные путем расчетного анализа экспериментальных данных по сжимаемости.

#### Фазы твердых тел как отражение электронных состояний атомов фиксированного объема

Во многих случаях электронные фазовые переходы (изменение электронной структуры) происходят одновременно с изменением кристаллической структуры материала. Высокая энергия элементарной ячейки углерода в составе алмаза,  $E_n = 79,1$  эВ (см. табл. 1), свидетельствует в пользу трехэлектронной внешней оболочки. Энергия состояния  $1s^2 2s 2p^3$  свободного атома углерода находится в интервале 79,3—70,4 эВ в зависимости от типа терма. Энергия атома углерода в составе графита,  $E_n = 18,1$  эВ, может отвечать одноэлектронной внешней конфигурации. Пример графита и алмаза наглядно показывает, что разные модификации вещества могут отличаться не только расположением атомов в кристаллической решетке, но и различным электронным состоянием атомов. Однако такая корреляция реализуется не всегда. Так, фаза высокого давления германия [9] может быть описана параметрами  $\rho_n = 6,6$  г/см<sup>3</sup>,  $B_0 = 107$  ГПа, отвечающими энергии атомного состояния  $E_n = 54,9$  эВ, близкой к энергии фазы низкого давления  $E_n = 52,2$  эВ, т.е. полиморфные модификации Ge, по-видимому, различаются только расположением атомов в кристалле. Такое же положение и с фазой высокого давления кремния [10]: параметры  $\rho_n = 3,58$  г/см<sup>3</sup>,  $B_0 = 147$  ГПа, описывающие давление в этой фазе, дают энергию атомного состояния  $E_n = 54,0$  эВ, совпадающую с энергией для фазы низкого давления, т.е. и в данном случае полиморфные модификации кремния имеют одинаковую электронную структуру.

Некоторые материалы обнаруживают фазовый переход при очень низких давлениях. Для RbI известен фазовый переход при давлении 0,36 ГПа со значительным скачком объема (13%) [11]. Этот переход отвечает изменению кубической кристаллической решетки типа NaCl в кубическую структуру типа CsCl. Электронная структура при этом, по-видимому, не изменяется. Помимо этого, при давлении ~2 ГПа на основании обработки данных [11] выявляется электронный фазовый переход с изменением энергии атомной ячейки с 35 до 47 эВ. Аналогичное поведение при действии давления показывает AgI. Переход из исходной фазы происходит при  $p = 0,3$  ГПа, последующий электронный фазовый переход сопровождается изменением энергии атомной

ячейки с 50 до 70 эВ. При давлении 1—3,5 ГПа наблюдался фазовый переход в MgTe из структуры вюрцита в структуру NiAs [12]. Предполагается, что в результате фазового перехода MgTe приобретает металлическую проводимость. При ударном сжатии модификации алумосиликата — андалузита ( $Al_2SiO_5$ ) часть кривой  $p(\sigma)$ , относящаяся к величинам сжатия  $\sigma > 1,3$ , хорошо описывается параметрами, отвечающими кианиту (другая разновидность этого силиката) с пористостью  $m = 1,2$ .

В последние годы, в основном благодаря работам Такемурэ [13, 14], большое внимание уделяется электронным фазовым переходам в Zn и Cd. Эти переходы классифицируются как топологические фазовые переходы Лифшица [3]. По нашей интерпретации при этих переходах происходит изменение внешней электронной оболочки атомов, аналогичное переходам, исследуемым в атомной спектроскопии. Кроме обсуждаемых в литературе переходов в Zn и Cd при давлении  $p$  меньше 10 ГПа, наш анализ экспериментальных данных позволяет выявить переходы в Zn при  $p = 55$  ГПа и в Cd при  $p = 45$  ГПа. Такого же типа переходы обнаруживаются при анализе экспериментальных данных для очень многих простых веществ и соединений.

#### Однотипность электронных состояний оксидных и фторных соединений

Элементарная ячейка соединений элементов может содержать несколько атомов. Наиболее простой расчет электронных состояний фаз возможен в случае, когда размер внешней электронной оболочки одного из атомов или ионов значительно превосходит размеры электронных оболочек других атомов. Внешние электроны находятся при этом в электрическом поле ионных остатков других атомов ячейки и испытывают определенное влияние соседних ячеек. В этом случае «холодное» давление определяется в основном сжатием электронной оболочки, имеющей наибольший размер.

В оксидах щелочноземельных элементов происходит перенос к атому кислорода двух электронов от щелочноземельного атома с образованием электронной конфигурации благородных газов. В галогенах щелочноземельных элементов осуществляется перенос электронов от одного атома щелочноземельного элемента к двум атомам галогена, возможны также более сложные случаи образования внешней электронной оболочки, определяющей сжимаемость вещества.

Большое число кристаллических модификаций (полиморфные фазы) имеет диоксид кремния, из которых наиболее известны кварц ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), коэсит и стишовит. Можно предположить, что в результате переноса четырех электронов от атома кремния к кислороду (по два электрона к каждому атому кислорода) формируются неоноподобные состояния двух ионов кислорода, находящихся в электрическом поле иона  $Si^{4+}$ . Сильное различие энергии элементарной ячейки в кварце, коэсите и стишовите можно рассматривать как следствие формирования в ячейке внешней электронной конфигурации неоноподобного иона, содержащей разное количество электронов в каждой фазе. Энергия, приходящаяся на один неоноподобный атом, составляет около 20, 50, 110 эВ соответственно в  $\alpha$ -кварце, коэсите и стишовите и отвечает одному, двум и трем эквивалентным электронам во внешней электронной оболочке.

Обращает на себя внимание тот факт, что оксиды многих элементов (BeO, MgO, CaO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>, ZnO и др.) имеют энергию  $E_n$ , отвечающую атомному состоянию около 100 эВ в расчете на один атом кислорода, что характерно для стишовита. Для всех этих соединений можно ожидать наличие неоноподобных состояний ионов кислорода в ячейке твердого тела. Такое же значение энергии имеют атомные ячейки в фазах высокого давления CaF<sub>2</sub>, NaF и близкое значение в MgF<sub>2</sub>. Для этих соединений можно ожидать неоноподобные состояния ионов фтора.

Энергия атомного состояния 50 эВ (на один неоноподобный ион), помимо коэсита, характерна для фторидов щелочноземельных элементов (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>), куприта (CuO), фазы высокого давления фторида лития (LiF), силикатов (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Энергия атомной ячейки сульфатов и карбонатов соответствует 30—35 эВ на один ион кислорода, что близко к значению для β-кварца.

При нормальных условиях практически все галогениды щелочных металлов имеют энергию элементарной ячейки, близкую к 30 эВ. Зная значения равновесной плотности, можно определить модуль объемного сжатия этих соединений с точностью ~10%. Под действием давления меняются электронная структура (энергия атомной ячейки) и равновесная плотность твердого тела. Модуль объемного сжатия может при этом измениться в несколько раз. При давлении до 35—40 ГПа параметры уравнения состояния NaCl отвечают энергии атомной ячейки 42 эВ, для  $p > 40$  ГПа имеется фаза высокого давления с  $\rho_n = 3,24$  г/см<sup>3</sup>,  $E_n = 126$  эВ. Эта фаза описывает поведение NaCl в ударно-волновых экспериментах при  $p = 40—90$  ГПа.

### Сжимаемость и структура гидридов щелочных металлов

Гидриды щелочных металлов обнаруживают довольно сложное поведение под действием давления. Для большинства из них в исследованной области давления выявлены фазовые переходы [15—17]. Опубликованные экспериментальные данные были использованы нами [18] для определения характеристик электронной структуры различных фаз гидридов (эффективной энергии атомной ячейки) в соответствии с моделью [6] (табл. 2).

Значения эффективной энергии атомной ячейки гидридов щелочных металлов при нормальных условиях близки к значениям для щелочноземельного металла, принадлежащего к тому же периоду, что и щелочной металл. Плотность гидридов тяжелых щелочных элементов CsH, RbH, KH при нормальных условиях близка к плотности Ba, Sr, Ca, соответственно. Поэтому сжимаемость их вблизи равновесного состояния близка к сжимаемости Ba, Sr, Ca.

Обычно считается, что в гидридах щелочных металлов происходит перенос заряда от атома металла к водороду, и таким образом реализуется ионная связь. Данные по сжимаемости гидридов дают основание предположить другую электронную конфигурацию, когда электрон атома водорода достраивает оболочку атома Cs до электронной конфигурации Ba. При этом оба внешних электрона находятся в электрическом поле как Cs<sup>+</sup>, так и H<sup>+</sup>.

Энергия сродства атома цезия к протону составляет 7,6 эВ, потенциал ионизации изолированной молекулы CsH, по-видимому, близок к потенциалу ионизации атома Ba, равному 5,2 эВ. Их сумма 12,8 эВ несколько меньше энергии электрона в основном состоянии атома водорода. Перенос электрона от атома водорода к атому цезия в твердом CsH и создание электронной конфигурации двух внешних электронов в электрическом поле атомного остова Cs<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>, аналогичной электронной конфигурации атома бария, возможно происходит за счет взаимодействия с соседними атомными ячейками. Такое взаимодействие заметно увеличивает энергию электронов в состоянии равновесия в атомной ячейке твердого тела. Например, для щелочных металлов энергия увеличивается в 1,4—2 раза. При таком значительном увеличении энергии за счет междоузельного взаимодействия не кажется невозможным формирование бариеподобной конфигурации внешних электронов молекулы CsH. Таким образом, может возникнуть ситуация, когда электронная конфигурация (и тип химической связи) в изолированной молекуле CsH и в молекулярной ячейке твердого тела будет различной.

Для гидрида и дейтерида лития имеющиеся экспериментальные данные [19] по сжатию ударными волнами при давлении до  $p \approx 50$  ГПа хорошо описываются параметрами уравнения состояния, приведенными в табл. 2. Фазовые переходы при сжатии гидрида лития не зарегистрированы.

Что касается гидрида натрия, то, как показали эксперименты по дифракции рентгеновских лучей при высоких давлениях [16], в NaN при  $p = 29,3$  ГПа происходит фазовый переход кристаллической решетки из типа

Таблица 2

### Модуль объемного сжатия и эффективная энергия атомной ячейки для гидридов щелочных металлов.

Для сопоставления приведены соответствующие данные для щелочноземельного металла того же периода

Вещество	$\rho_n$ г/см <sup>3</sup>	$B_0$ , ГПа	$E_n$ , эВ
LiH	0,78	40,3	19,1
Be	1,86	127	28,6
NaN	1,45	28,3	21,8
NaH	2,0	81,7	45,7
Mg	1,78	43	27,4
KH	1,478	15,7	19,8
KH	1,75	21,0	22,5
Ca	1,56	19	23,1
Ca	1,28	9,2	13,5
RbH	2,60	11	17,1
Sr	2,64	12,3	19,2
Sr	2,50	9,1	14,9
CsH	3,40	8,0	14,7
CsH	4,4	27,3	38,8
CsH	4,9	31,7	40,4
CsH	6,7	133	124
Ba	3,72	8,9	15,3
Ba	2,77	2,7	6,2
Ba	8,85	143	104

$B_1$  (NaCl) в тип  $B_2$  (CsCl). Новая фаза была исследована до давления 54 ГПа.

При исследовании сжимаемости КН (с использованием алмазных наковален, обеспечивающих давления на образец до 20 ГПа [15]) был обнаружен фазовый переход  $B_1$ — $B_2$  при 4 ГПа. Обработка экспериментальных данных для обеих фаз КН дает очень близкие значения энергии атомной ячейки. Поэтому с большой вероятностью можно считать, что в КН изменение кристаллической структуры происходит без изменения электронного строения внешней оболочки атомов. В этом отличие фазового перехода в КН от фазового перехода в NaH. Изменение энергии ячейки при фазовом переходе в гидриде натрия в два раза дает основание считать, что в данном случае происходят как изменение кристаллической структуры, так и электронная перестройка в атомной оболочке.

В CsH фазовый переход из структуры  $B_1$  в структуру  $B_2$  осуществляется при давлении 0,9 ГПа [17]. Для этого гидрида, как и для Ва, обнаружено сложное поведение сжимаемости, сопровождаемое несколькими фазовыми переходами [17]. В области высоких давлений сжатие CsH отвечает сжатию элементарной ячейки с 4—5 внешними электронами аналогично тому, как это наблюдается в Ва. Отличие в том, что равновесная плотность этой фазы в CsH ( $\rho_n = 6,7 \text{ г/см}^3$ ) меньше, чем в Ва ( $\rho_n = 8,85 \text{ г/см}^3$ ). Сходное поведение при сжатии CsH и Ва показывают данные статических экспериментов [17, 20] и расчетные величины для различных электронных фаз CsH и Ва.

В силу того, что гидриды щелочных металлов имеют электронную конфигурацию следующего щелочноземельного элемента, можно предположить, что комплексы гидридов щелочных металлов со структурой щелочноземельных элементов участвуют в химических реакциях как целое. Для всех щелочных металлов характерно соединение типа CsOH·H<sub>2</sub>O [20], которое можно рассматривать как CsH(OH)<sub>2</sub> — гидроксид бариоподобного комплекса CsH.

### Электронная структура актиноидов по данным о сжимаемости

Актиноиды при нормальном давлении имеют несколько различных кристаллических фаз в различных температурных областях вплоть до плавления [21, 22]. Свойства и электронная структура актиноидов изменяются также под действием давления. Ввиду сложного поведения актиноидов до сих пор нет общепризнанной точки зрения на электронную структуру их внешней электронной оболочки. В нашей работе [23], не претендуя на полное разрешение проблемы, мы попытались получить дополнительную информацию об электронной структуре актиноидов, исходя из экспериментальных данных по их сжимаемости. С использованием модели [6, 7] были рассчитаны параметры состояния различных фаз тория, урана, нептуния, плутония (табл. 3).

В основу расчета уравнения состояния фаз урана были положены данные по сжимаемости этого вещества, взятые из работ [24—26], а именно, модуль объемного сжатия урана  $B_0 = 115 \text{ ГПа}$ , найденный с помощью ультразвуковых измерений [24], и результаты измерений сжимаемости урана под действием статического давле-

ния, полученные в опытах П. Бриджмена до давления 10 ГПа [25] и методом с использованием алмазных наковален в области давлений до 50 ГПа [26].

Наши расчеты дали следующую информацию. Параметры уравнения состояния исходной фазы урана  $\rho_n=19,08 \text{ г/см}^3$ ,  $B_0=115 \text{ ГПа}$  достаточно хорошо описывают данные статических измерений до давления 5 ГПа. Результаты измерений в области давлений 5—20 ГПа [26] ложатся на расчетную кривую  $p(\sigma)$ , которой соответствуют параметры уравнения состояния (3)  $\rho_n=19,25 \text{ г/см}^3$ ,  $B_0=153 \text{ ГПа}$ . С использованием экспериментальных значений физических величин за фронтом ударной волны, приведенных в [19], были подобраны параметры уравнения состояния (3), наилучшим образом описывающие эксперимент. Первый участок аналитической кривой  $p(\sigma)$  до  $p = 80 \text{ ГПа}$  описывается параметрами  $B_0=187 \text{ ГПа}$ ,  $\rho_n=19,6 \text{ г/см}^3$ . Данные статических измерений [26] при  $p>20 \text{ ГПа}$  также ложатся на эту расчетную кривую. Фаза в интервале давлений 80—150 ГПа описывается уравнением состояния (3) с параметрами  $B_0=400 \text{ ГПа}$ ,  $\rho_n=22,6 \text{ г/см}^3$ . Кривая зависимости  $p(\rho)$  имеет явный излом при  $\rho \approx 25,4 \text{ г/см}^3$ ,  $p \approx 80 \text{ ГПа}$ , что свидетельствует о следующем изменении электронной структуры.

Таким образом, проведенный анализ указывает на существование в исследованной области давлений четырех фаз урана: исходной фазы и трех фаз высокого давления. Они значительно различаются по энергии внешних электронов атомной ячейки (67, 88, 106 и 196 эВ, соответственно) и, значит, являются разными электронными фазами.

Следующий в периодической системе за ураном нептуний при комнатной температуре и нормальном давлении ( $\alpha$ -фаза) имеет наибольшую среди актиноидов плотность ( $20,4 \text{ г/см}^3$ ) и наибольшее значение модуля объемного сжатия (119 ГПа при температуре 298 К и 132 ГПа при 77 К) [27]. Энергия внешних электронов атомной ячейки нептуния ( $E_n=73 \text{ эВ}$ ) также больше, чем для  $\alpha$ -фазы урана.

Плутоний при нормальных условиях существует в

Таблица 3

Параметры состояния атомной ячейки актиноидов

Вещество	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$B_0$ , ГПа	$E_n$ , эВ	$N^*$
Th	11,72	55	50,7	3
Th	12,2	78,3	69,5	4
U	19,1	115	66,9	4
U	19,25	163	88	4
U	19,6	187	106	5
U	22,3	400	196	6
Np	20,4	134	72,3	4
$\alpha$ -Pu	19,98	58	32,4	3
$\alpha$ -Pu	20,1	83	46	3
$\beta$ -Pu	18,18	47	32,4	3
$\epsilon$ -Pu	16,2	6,2	4,3	1
Pu (жидкость)	16,6	24	16	2

\* Число внешних электронов.

виде  $\alpha$ -фазы. По мере повышения температуры происходит последовательно переход в  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  фазы и в жидкое состояние. Модуль объемного сжатия  $\alpha$ -плутония при нормальных условиях равен 53,5 ГПа [28]. Объемный модуль для  $\delta$ -плутония, содержащего примесь Ga (1% масс.), равен при комнатной температуре 28,9 ГПа [29, 30]. Для  $\epsilon$ -фазы известны следующие параметры  $B_0 = 6,2$  ГПа,  $\rho_n = 16,2$  г/см<sup>3</sup>, коэффициент Пуассона  $\mu = 0,20 \pm 0,02$  [31]. Модуль объемного сжатия  $\epsilon$ -фазы примерно в 4 раза меньше, чем для  $\delta$ -фазы и в 8 раз меньше, чем для  $\alpha$ -фазы плутония. Этому значению модуля объемного сжатия соответствует энергия внешних электронов атомной ячейки плутония, равная 4,3 эВ, что отвечает одноэлектронной конфигурации внешних электронов.

Расчет модуля объемного сжатия жидкого плутония по результатам измерения скорости звука в его среде (1200—1220 м/с при 650—950 °С [32]) дал значение  $B_0 = 24$  ГПа, существенно превышающее модуль объемного сжатия  $\epsilon$ -фазы плутония. Соответственно, энергия атомной ячейки жидкого плутония составила 16 эВ, что отвечает двухэлектронной конфигурации. Различная электронная структура  $\epsilon$ -фазы и жидкости, по-видимому, является причиной аномального поведения плутония при плавлении (увеличение плотности при плавлении). Можно предположить, что плавление плутония сопровождается электронным фазовым переходом с увеличением числа внешних электронов атомной ячейки. Исчезновение дальнего порядка, которое обычно приводит к уменьшению плотности жидкой фазы, в данном случае сопровождается переходом в более плотное состояние в ближнем порядке.

Сжимаемость  $\alpha$ -плутония при комнатной температуре до давления 10 ГПа была измерена П. Бриджменом в 1945 г. [33]. Сжимаемость плутония была также определена до  $p \approx 5$  ГПа по измеренным значениям скорости звука в [34]. Параметры исходной  $\alpha$ -фазы плутония описывают данные статических измерений только до давления  $\sim 1,7$  ГПа. При больших давлениях наклон  $p(\rho)$  скачком увеличивается в  $\sim 1,4$  раза.

Данные П. Бриджмена [33] указывают на заметное изменение наклона кривой  $p(\rho)$  еще и при 7,5 ГПа. Очевидно, это тоже электронный фазовый переход без изменения кристаллической структуры, поскольку давление, при котором осуществляется переход, находится внутри экспериментально исследованной фазовой диаграммы плутония [35].

Согласно расчетам по данным о сжимаемости плутония число внешних электронов атомной ячейки в  $\alpha$ -фазе равно 3,  $\epsilon$ -фазе — 1 и в жидком Pu — 2. В то же время из данных по атомным радиусам следует, что валентность плутония в  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фазах равна 5 [22]. Это противоречие можно устранить, предположив, что валентные электроны в плутонии не являются эквивалентными. Они как бы располагаются на двух валентных подоболочках, причем внешняя подоболочка ответственна за сжимаемость материала. Обе подоболочки формируют равновесное состояние твердого тела, т.е. определяют его плотность. Перераспределением электронов между подоболочками можно объяснить как изменение сжимаемости под давлением, так и сложное поведение плотности плутония при нагревании.

В работе [36] делается предположение, что в однородном материале, таком как чистый  $\alpha$ -плутоний, могут существовать два сорта атомов с различным количеством локализованных, расположенных на внутренних оболочках  $f$ -электронов, при этом для одних узлов кристаллической решетки число локализованных  $f$ -электронов фиксировано ( $f^5$ ), а для других узлов оно флуктуирует (между  $f^4$  и  $f^5$ ). На основе такого предположения делается попытка объяснить особенности поведения плутония, в том числе влияние элементов группы IIIВ на стабилизацию  $\delta$ -фазы при низких температурах.

В рамках другой модели электронной структуры металла, а именно, состоящего из двух сортов атомов с разным количеством внутренних  $d$ - и  $f$ -электронов, может оказаться энергетически предпочтительным образование из нейтральных атомов с пятью локализованными  $5f$ -электронами положительно и отрицательно заряженных пар ионов, различающихся числом внутренних  $f$ -электронов при сохранении электронной конфигурации внешних электронов. Например, вместо локализованных  $f^5$ -электронов в нейтральном атоме возможно образование положительного иона с локализованными  $f^4$ -электронами и отрицательного иона с локализованными  $f^6$ -электронами. Можно сказать, что это явление аналогично химическому процессу диспропорционирования, когда из соединения, содержащего элемент в данной степени окисления, образуется два других вещества, в одном из которых элемент находится в более высокой степени окисления, а в другой — в более низкой.

Изменение свойств плутония при переходе от  $\alpha$  к  $\delta$ -фазе может отвечать перестройке во внутренней электронной оболочке ( $5f$  или  $6d$ ) при сохранении электронной конфигурации внешних электронов. В то же время электронная структура внешней электронной оболочки  $\epsilon$ -фазы резко отличается от электронной структуры  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз. Эти изменения происходят в плутонии при нормальном давлении при изменении температуры. В опытах Бриджмена [33] показано, что трансформация внешней электронной оболочки атомов металлического плутония происходит под действием сравнительно умеренных давлений.

Согласно экспериментальным данным по нейтронному [36] рассеянию при повышении температуры от 320 до 440 °С модуль объемного сжатия  $\delta$ -фазы уменьшается на 25%. Снижение модуля  $B_0$  можно объяснить в рамках физической модели изменения упругих характеристик  $\delta$ -фазы плутония при повышении температуры за счет изменения электронной структуры части атомов плутония при сохранении кристаллической структуры  $\delta$ -фазы. Предположим, что в процессе повышения температуры в твердом плутонии изменяется количество атомов с различной электронной структурой. В  $\delta$ -фазе это могут быть атомы с электронной структурой  $\delta$ -фазы и электронной структурой  $\epsilon$ -фазы. Атомы  $\epsilon$ -фазы имеют меньший объем на 3,7% по сравнению с атомами  $\delta$ -фазы и модуль объемного сжатия  $B_0$  равен 6,2 ГПа (для  $\delta$ -фазы  $B_0 = 30$  ГПа). Пусть  $\alpha$  — доля атомов новой фазы, тогда для модуля объемного сжатия смеси фаз можно записать выражение:

$$B_0 = B_{01} \frac{1 - \alpha + \alpha \rho_{n1} / \rho_{n2}}{1 - \alpha + \alpha \rho_{n1} B_{01} / \alpha \rho_{n2} B_{02}}$$

где величины с индексами 1 и 2 относятся к соответствующим фазам.

Например, при увеличении содержания атомов  $\epsilon$ -фазы на 7% при повышении температуры от 320 °С до 440 °С модуль объемного сжатия уменьшается в 1,25 раза, как и в эксперименте [36].

В одноэлектронных возбужденных состояниях  $f$ -электроны практически всегда можно рассматривать как ридберговские с энергией  $E = -1/2n^2$  (где  $n$  — главное квантовое число). В соединениях актиноидов  $5f$ -электроны едва ли можно рассматривать как валентные из-за очень низкой энергии связи (0,54 эВ на один внешний  $5f$ -электрон).

### Особенности статического и ударно-волнового сжатия некоторых керамических материалов

Как известно, керамические материалы отличаются высокой стабильностью при действии больших импульсных нагрузок. Поэтому вызывает интерес исследование действия на такие материалы высоких статических и ударно-волновых давлений. Изменение фазового состояния (кристаллического или электронного) под действием давления может сильно сказываться на сохранности (или разрушении) материала при ударном нагружении.

Экспериментальные данные по изучению зависимости  $\rho(\rho)$  при нормальной температуре для монооксида иттербия YbO приведены в работе [38]. Расчет по аналитическому выражению (3) для двух фаз YbO дал следующие результаты: для YbO(I)  $\rho_n = 10,87$  г/см<sup>3</sup>,  $B_0 = 130$  ГПа, для YbO(II)  $\rho_n = 10,63$  г/см<sup>3</sup>,  $B_0 = 87$  ГПа. При давлении выше 8 ГПа происходит переход YbO в состояние с меньшей равновесной плотностью по сравнению с исходной фазой и с меньшим значением модуля объемного сжатия.

В случае, когда в процессе фазового перехода при давлении на фронте ударной волны образуется фаза с равновесной плотностью, меньшей, чем плотность исходной фазы, расчетная зависимость скорости ударной волны  $D$  от массовой скорости за фронтом ударной волны  $u$  (зависимость  $D(u)$ ) имеет вид вогнутой кривой, в отличие от ударных адиабат пористых материалов, имеющих выпуклость, направленную вверх. Среди экспериментальных данных [19] встречаются зависимости  $D(u)$ , имеющие такую форму, например для В, BeO, SiC. Наиболее ярко такая необычная  $D$ - $u$ -диаграмма с уменьшением  $D$  при малых значениях  $u$  экспериментально продемонстрирована для нитрида алюминия AlN [39].

Ход ударной адиабаты  $D(u)$  в зависимости от начальной плотности образцов в такого сорта переходах можно проследить на примере BeO (экспериментальные данные [40]). По мере увеличения начальной пористости образцов происходит изменение формы кривой  $D(u)$  от вогнутой к выпуклой.

Укажем, что аналогичное поведение при сжатии демонстрирует ряд металлов, например, Ba, Sr, Ca, Nd.

Наиболее характерен в этом отношении барий. Для фазы с низкой равновесной плотностью ударная адиабата  $\rho(\rho)$  практически совпадает с нормальной изотермой. Это видно из сравнения экспериментальных данных для ударно-волнового нагружения бария [19] и данных по статическому сжатию Ba [41].

Фазовые переходы при давлении за фронтом ударной волны приводят к нескольким фазам с равновесной плотностью как меньшей, так и большей плотности исходной фазы. При этом наблюдается двузначная (или даже многозначная) зависимость  $\rho(\rho)$ , когда одному и тому же значению плотности может отвечать несколько значений давления, соответствующих разным фазам вещества.

При воздействии ударной волны на материал, переходящий в состояние с меньшей равновесной плотностью, происходит преобразование структуры вещества, сопровождающееся существенным изменением дефектности исходной фазы — закрытие микропор и уменьшение количества дислокаций и точечных дефектов. Такие структурные изменения могут приводить к повышению прочностных характеристик материала при давлениях за фронтом ударной волны.

### Закключение

Проведенный анализ показывает, что многие вещества при сжатии проявляют особые свойства, что связано с различными состояниями электронов в атомной ячейке твердого тела. Разнообразие электронных фаз твердых тел есть отражение того многообразия энергии электронных возбужденных состояний, которое наблюдается в спектроскопии. Отличие лишь в том, что в спектроскопии наблюдаются уровни энергии свободных атомов и молекул, а в твердом теле — уровни энергии атома в фиксированном объеме. Существование электронных и кристаллических фаз твердых тел создает то неповторимое многообразие свойств веществ, которое делает природу загадочной и привлекательной.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 289-95).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lawson A.W., Tang T.Y. Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 301.
2. Steinheimer R. Ibid., 1950, v. 78, № 3, p. 235.
3. Лифшиц И.М. Ж. эксперим. и теор. физики, 1960, т. 38, № 5, с. 1569.
4. Гандельман Г.М. Там же, 1962, т. 43, № 1, с. 131.
5. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. Успехи физ. наук, 1970, т. 100, № 2, с. 193.
6. Надькто Б.А. Там же, 1993, т. 163, № 9, с. 37.
7. Надькто Б.А. Вopr. атомной науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика, 1996, вып. 3, с. 58.
8. Надькто Б.А. Там же, 1994, вып. 1, с. 32.
9. Menoni C.S., Hu J.Z., Spain I.L. Phys. Rev. B, 1986, v. 34, № 1, p. 362.
10. Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. Ibid., 1990, v. 41, № 17, p. 12021.

11. Vaidya S.N., Kennedy G.C. J. Phys. Chem. Solids., 1971, v. 32, p. 951.
12. Li T., Luo H., Greene R.G. e. a. Phys. Rev. Lett., 1995, V. 74, № 26, p.5232.
13. Takemura K. Ibid., 1995, v. 75, № 9, p. 1807.
14. Takemura K. Phys. Rev., 1997, v. 56, № 9, p. 5170.
15. Hochheimer H.D., Strossner K., Honle W. e. a. Z. Phys. Chem., 1985, Bd. 143, S. 139.
16. Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. Phys. Rev. B, 1987, v. 36, № 14, p. 7664.
17. Ghandehari K., Luo H., Ruoff A.L. e. a. Phys. Rev. Lett., 1995, v. 74, № 12, p. 2264.
18. Надыкто Б.А., Надыкто О.Б. Хим. физика, 1999, т. 18, № 11, с. 84—86.
19. LASL Shock Hugoniot Data. Ed. S.P. Marsh, University of California Press, 1980.
20. Takemura K. Phys. Rev. B, 1994, v. 50, № 22, p. 16238.
21. Сибора Г.Т., Кац Д.Д. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1960.
22. Плутоний. Справочник. Под ред. О. Вика. Пер. с англ. М.: Атомиздат. 1973.
23. Надыкто Б.А., Надыкто О.Б. Вopr. атомной науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика, 1999, вып. 1, с. 39—44.
24. Simmons G., Wang H. Single Crystall Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties. MIT press, Cambridge, M. A. 1979, p. 307.
25. Bridgman P. Proc. Am. Acad., 1948, v. 76, p. 55, p. 71.
26. Akella J., Smith G., Weed H. J. Phys. Chem. Solids., 1985, v. 46, № 3, p. 399—440.
27. Merz M.D., Kjarmo H.E. In: Plutonium and Other Actinides. Eds. H. Blank, R. Lindner. Amsterdam: North Holland Publishing company. 1976, p. 679—684.
28. Gschneidner K.A. In: Solid State Physics. Eds. F. Seitz, D. Turnbull. N-Y, London: Academic Press. 1964, v. 16, p. 275—426.
29. Taylor J.C., Lindford P.F.T., Dean D.J. J. Inst. Metals, 1968, v. 96, p. 178.
30. Ledbetter H.M., Moment R.L. Acta Metallurgica, 1976, v. 24, p. 891—899.
31. Cornet J.A., Bouchet J.M. J. Nucl. Mater., 1968, v. 28, № 3, p. 303—310.
32. Merz M.D., Hammer J.H., Kjarmo H.E. Ibid., 1974, v. 51, p. 357—358.
33. Bridgman P.W. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 214-217.
34. Merz M.D., Hammer J.H., Kjarmo H.E. In: Plutonium and Other Actinides. Eds. H. Blank, R. Lindner. Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1976, p. 567-571.
35. Stephens D.R. J. Phys. Chem. Solids., 1963, v. 24, p. 1197.
36. Cooper B.R. Los Alamos Science, 2000, № 26, p. 154—167.
37. Lawson A.C., Martinez B, Roberts J.A. e. a. Los Alamos Science, 2000, v. 6, p. 142-153.
38. Jayaraman A. Rev. Mod. Phys., 1983, v. 55, № 1, p. 65.
39. Kondo K., Sawaoka A., Sato K., Ando M. In: Physics of Solids under High Pressure. Ed. W. J. Nellis. AIP Conf. Proc. N 78 (AIP, New York, 1981). p. 325.
40. Marsh S.P. High Temp.—High Pressur., 1973, v. 5, № 5, p. 503.
41. Takemura K. Phys. Rev. B, 1994, v. 50, № 22, p. 16238—16246.