

УДК 539.63;541.68

## ПРЕДЕЛЬНОЕ УДАРНОЕ СЖАТИЕ МЕТАЛЛОВ УЛЬТРАПЛОТНОЙ УПАКОВКИ

С. С. Бацанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений, 141570 Менделеево, batsanov@mail.ru

На основе законов сохранения и уравнения Гюгонио выведено простое соотношение для предельного сжатия металлов, объем которых отвечает ультраплотной упаковке катионов. Предсказано, что металлы, предельно сжатые ударными волнами, будут обладать пониженной электронной проводимостью вплоть до уровня полупроводников. В случае поливалентных металлов их дальнейшее сжатие приведет к электронным переходам с повышением зарядов катионов.

Ключевые слова: ударные волны, сжатие, структура, превращения, катионы.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работах [1, 2] рассмотрена задача о предельном статическом сжатии твердых тел на основе предположения, что при давлении  $p \rightarrow \infty$  объем тела  $V \rightarrow 0$ . Предполагая, что в ходе сжатия структура тел не меняется (фазовые переходы отсутствуют), авторы использовали экстраполяцию для вычисления механических характеристик тел при бесконечно больших давлениях, исходя из свойств материалов при  $p = 0$ . Однако электронная структура веществ неоднородна, и, например, в случае металлов максимальная электронная плотность вокруг ядра атома резко падает до минимального значения на расстоянии  $0.32d$  (длины связи), что можно считать эффективным радиусом атома металла в кристаллической структуре ( $R_{eff}$ ) [3, 4]. Таким образом, профиль электронной плотности в структуре металлов вдоль линии межатомной связи можно представить в виде двух максимумов радиусом  $0.32d$  и электронного мостика между ними протяженностью  $0.36d$ .

Поскольку сжимаемость ( $\beta$ ) атомов резко отличается от таковой для атомных остовов, функция  $V = f(p)$  не может быть монотонной во всем интервале давлений. Так, согласно [5]

$$\beta_{atom} = C \frac{R^4}{Z^*}, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус атома,  $Z^*$  — эффективный заряд ядра. Так как отношение радиусов атомов в исходном и сжатом состоянии равно  $(R_0/R_{eff})^4 = 6$ , а значение  $Z^*$  для атома в 2–3 раза меньше, чем для его остова,  $\beta_{core}$  меньше

$\beta_{atom}$  на порядок или больше. Отсюда можно заключить, что сжатие металлов при высоких давлениях будет проходить в два этапа: сначала сокращается электронный мостик между атомами вплоть до  $R_{eff}$ , т. е. до контакта атомов, а затем сжимаются атомные остовы. Учитывая уравнение (1) и тот факт, что все механические характеристики металлов (модули упругости  $B$  и их производные  $B'$ ) определены при давлениях меньших, чем необходимо для сжатия атомных остовов, можно ожидать, что предельное сжатие металлов, рассчитанное по эмпирическим уравнениям состояния, приведет не к  $V = 0$ , а к некоему  $V = V_{min}$ . Целью настоящей работы является проверка этого предположения, что проще всего сделать в рамках формализма ударно-волнового сжатия.

### ОБЪЕМЫ ПРЕДЕЛЬНО СЖАТЫХ МЕТАЛЛОВ

Из законов сохранения массы и импульса на ударном фронте следует, что

$$V/V_0 = 1 - u_p/u_s, \quad (2)$$

где  $V_0$  и  $V$  — исходный и конечный объемы,  $u_s$  и  $u_p$  — волновая и массовая скорости соответственно. Комбинируя соотношение (2) и уравнение Гюгонио

$$u_s = c + su_p, \quad (3)$$

где  $c$  — скорость звука,  $s$  — характеристика материала, получаем

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{u_s - c}{su_s} = 1 - \frac{1}{s} + \frac{c}{su_s}. \quad (4)$$

Значения степени сжатия  $\beta = V_0/V$ , вычисленные по формуле (4) и данным [6–8], отличаются в среднем на 4 % от измеренных значений  $\beta$ , т. е. в пределах погрешности линейной зависимости (3).

При  $u_s \rightarrow \infty$  уравнение (4) переходит в форму

$$\frac{V_{\min}}{V_0} = 1 - \frac{1}{s}, \quad (5)$$

откуда следует, что  $V_{\min} = 0$  только при  $s = 1$ , но в металлах с плотной упаковкой  $s > 1$  и при  $u_s \rightarrow \infty$  получаем  $V_{\min} > 0$ . Выбор для рассмотрения нашей задачи таких металлов и обусловлен тем, что их структуры имеют максимальное координационное число, а именно 12, и не испытывают при сжатии полиморфных превращений. Следовательно, зная постоянные  $s$ , можно найти минимальные объемы тел, сжатых сильнейшими ударными волнами ( $V_{\min}$ ), и вычислить минимальные радиусы металлов  $R_{\min} = R_0/\beta_{\max}^{1/3}$ . В табл. 1 приведены значения  $\beta_{\max}$ , рассчитанные по уравнению (5) и значениям  $s$  для фаз металлов высокого и низкого давления из [6–8], а также соответствующие им минимальные атомные радиусы  $R_{\min}$ , которые сопоставлены с  $R_{\text{eff}}$  и кристаллохимическими радиусами катионов  $R_{\text{cat}}$  из [9, 10].

Таким образом, в структуре металла, предельно сжатого ударными волнами, размер атома лежит, как правило, между значениями эффективного и катионного радиусов, т. е. минимальный объем сжатого металла действительно соответствует контакту атомных остовов (катионов).

### СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Выясним, каковы механические свойства кристалла с плотной упаковкой катионов. Используя концепцию атомной сжимаемости [5], можно вычислить модуль объемного сжатия такого катионного кристалла по формуле

$$B_{\text{cat}} = B_0 \frac{Z_{\text{cat}}^*}{Z_0^*} \left( \frac{R_0}{R_{\text{cat}}} \right)^4, \quad (6)$$

где  $B_0$  — экспериментальный модуль сжатия,  $Z_0^*$ ,  $Z_{\text{cat}}^*$  — эффективные заряды ядер атомов и катионов соответственно, вычисленные по модифицированным правилам Слэйтера [12]. Если структуры исходного образца и катионного

Таблица 1

Пределы изученных давлений, максимальное сжатие и атомные радиусы фаз металлов высокого и низкого давления

M	$p_{\max}$ , ГПа	$\beta_{\max}$	$R_{\text{eff}}$ , Å	$R_{\min}$ , Å	$R_{\text{cat}}$ , Å
Ag	441	2.364	0.92	1.08	1.15
Al	1 736	7.329	1.20	1.39	1.03
Au	512	2.531	0.92	1.06	1.10
Be	92	8.576	0.72	0.55	0.45
Ca	118	5.032	1.26	1.15	1.00
Cd	3 386	6.494	1.00	0.84	0.95
Co	424	5.405	0.80	0.71	0.74 <sup>b</sup>
Cu	20 370	5.329	0.82	0.73	0.77
Fe	19 060	6.263	0.82	0.70	0.78 <sup>b</sup>
Hf	439	4.077	1.01	0.98	0.71
Hg	46	2.389	1.03	1.21	1.02
In	347	3.096	1.07	1.14	0.80
Ir	617	2.866	0.87	0.95	0.68 <sup>c</sup>
La	295	2.424	1.20	1.39	1.03
Mg	133	5.202	1.26	1.15	1.00
Mo	2 078	4.401	0.79	0.83	0.65 <sup>c</sup>
Ni	972	2.595	0.80	0.91	0.69 <sup>b</sup>
Os <sup>a</sup>	58	3.667	0.86	0.88	0.63 <sup>c</sup>
Pb	21 750	7.250	1.12	0.90	0.78
Pd	221	2.426	0.88	1.02	0.80 <sup>b</sup>
Pt	687	2.842	0.89	0.98	0.80 <sup>b</sup>
Re	586	3.667	0.88	0.89	0.63 <sup>c</sup>
Rh	497	4.021	0.86	0.85	0.66 <sup>d</sup>
Sc	204	3.932	1.05	1.04	0.74
Sr	168	3.000	1.38	1.49	1.18
Ta	2 533	4.279	0.81	0.88	0.67 <sup>d</sup>
Th	137	5.167	1.15	1.04	0.94
Ti	13 630	8.407	0.99	0.76	0.60
Tl	423	2.675	1.10	1.24	0.88
Y	254	2.894	1.15	1.26	0.90
Zn	788	2.645	0.89	1.01	0.74
Zr	324	4.484	1.02	0.97	0.72

<sup>a</sup>Значение  $s$  вычислено из [11] как  $(B'_0 + 1)/4$ , <sup>b</sup> $v = \text{II}$ , <sup>c</sup> $v = \text{IV}$ , <sup>d</sup> $v = \text{III}$  ( $v$  — валентность катионов).

Таблица 2

## Свойства катионных кристаллов

M	$R_0, \text{Å}$	$Z_0^*$	$R_{cat}, \text{Å}$	$Z_{cat}^*$	$B_0, \text{ГПа}$	$B_{cat}, \text{ГПа}$	$\rho_0, \text{г/см}^3$	$c_0, \text{км/с}$	$c_{cat}, \text{км/с}$
Ag	1.444	4.9	1.15	13.8	101	250	10.5	3.101	5.83
Al	1.432	3.4	1.03	8.5	75.2	280	2.70	5.277	9.84
Au	1.442	5.6	1.10	16.6	167	495	19.3	2.942	5.80
Be	1.128	1.9	0.45	3.6	106	4185	1.85	7.569	16.50
Ca	1.974	2.8	1.00	8.4	17.6	270	1.55	3.370	8.20
Cd	1.568	5.5	0.95	14.8	43	320	8.65	2.230	4.70
Co	1.252	4.9	0.74 <sup>b</sup>	11.0	199	1630	8.90	4.729	9.22
Cu	1.278	4.4	0.77	11.4	133	1010	8.96	3.853	7.90
Fe	1.289	4.6	0.78 <sup>b</sup>	10.4	170	1270	7.86	4.651	8.99
Hf	1.580	4.6	0.71	16.8	109	2670	13.1	2.884	8.22
Hg	1.616	6.2	1.02	17.6	36	230	13.6	1.627	3.45
In	1.666	6.1	0.80	15.8	42.0	790	7.31	2.397	5.57
Ir	1.356	6.7	0.68 <sup>c</sup>	16.6	364	5755	22.5	4.022	8.94
La	1.868	3.6	1.03	12.1	22.6	245	6.17	1.914	4.47
Mg	1.602	2.8	1.00	7.5	35.0	230	1.74	4.485	9.29
Ni	1.246	5.2	0.69 <sup>b</sup>	11.6	183	1947	8.90	4.534	9.10
Os <sup>a</sup>	1.352	6.4	0.63 <sup>c</sup>	16.0	395	8380	22.6	4.181	9.68
Pb	1.750	7.4	0.78	19.6	43.9	1110	11.4	1.962	4.78
Pd	1.376	4.3	0.80 <sup>b</sup>	13.6	184	1610	12.0	3.916	9.13
Pt	1.388	6.1	0.80 <sup>b</sup>	16.4	280	2540	21.4	3.617	7.81
Re	1.375	6.1	0.63 <sup>c</sup>	15.4	368	8350	21.0	4.186	9.83
Rh	1.345	5.7	0.66 <sup>d</sup>	13.4	269	4640	12.4	4.658	10.2
Sc	1.641	3.1	0.74	9.4	60	1450	3.00	4.472	11.6
Sr	2.151	3.3	1.18	10.6	11.7	130	2.60	2.121	5.13
Th	1.798	4.5	0.94 <sup>c</sup>	13.8	60	800	11.7	2.264	5.48
Ti	1.551	3.4	0.60	10.4	126	5625	4.51	5.286	14.9
Tl	1.716	6.8	0.88	18.6	35.4	510	11.9	1.725	3.98
Y	1.800	3.6	0.90	11.6	40	640	4.47	2.991	7.59
Zn	1.394	5.0	0.74	12.4	56	705	7.14	2.800	6.05
Zr	1.602	3.9	0.72	12.6	89	2180	6.49	3.703	9.93

<sup>a</sup>Свойства из [11], <sup>b</sup> $v = \text{II}$ , <sup>c</sup> $v = \text{IV}$ , <sup>d</sup> $v = \text{III}$ .

кристалла одинаковы, то плотность последнего

Совместное решение уравнений (6) и (7) приводит к соотношению

$$\rho_{cat} = \rho_0 \left( \frac{R_0}{R_{cat}} \right)^3. \quad (7)$$

$$\frac{B_{cat}}{\rho_{cat}} = \frac{B_0}{\rho_0} \frac{Z_{cat}^*}{Z_0^*} \frac{R_0}{R_{cat}}. \quad (8)$$

Поскольку  $B = \rho c^2$ , выражение (8) можно преобразовать в следующее:

$$c_{cat} = c_0 \sqrt{\frac{Z_{cat}^* R_0}{Z_0^* R_{cat}}}. \quad (9)$$

Соотношения (7)–(9) позволяют рассчитать  $B_{cat}$ ,  $V_{cat}$ ,  $c_{cat}$  (табл. 2).

Таким образом, превращение нормально-го металла в тело с плотной упаковкой катионов означает, по существу, изоморфный фазовый переход в новое состояние, которому будет соответствовать уравнение Гюгонио со скоростью звука  $c_{cat}$  и  $s \rightarrow 1$ . В поливалентных металлах при дальнейшем сжатии такого материала можно ожидать новых изоморфных превращений с образованием структур с более высокими зарядами катионов, подобно случаю Се, где под давлением происходит электронный переход  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  с уменьшением объема [13].

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ СИЛЬНОМ УДАРНОМ СЖАТИИ

Структуру металлов обычно рассматривают в рамках классической теории Друде как решетку катионов, взаимодействующую с электронным газом, занимающим часть кристаллического пространства. Известно, что электропроводность металлов падает при нагревании из-за увеличения амплитуд колебаний атомов ( $\bar{u}$ ), эффективно увеличивающих объем занятого пространства и препятствующих тем самым движению свободных электронов, и наоборот — проводимость растет при уменьшении  $\bar{u}$ . По уравнению Вине [14]

$$p(x) = 3B_0 \frac{1-x}{x^2} \exp[\eta(1-x)], \quad (10)$$

где  $x = (V/V_0)^{1/3}$  (здесь  $V_0$  — исходный и  $V$  — конечный объем),  $\eta = 1.5(B'_0 - 1)$ . Используя экспериментальные значения модулей упругости из [15] и скорости  $\bar{u}$  из [16], можно определить давление, при котором  $\bar{u} = 0$ , что соответствует сжатию до  $x = 1/(1 + \bar{u})$ . Необходимые данные и результаты расчетов приведены в табл. 3.

Сжатие твердых тел до этих давлений будет сопровождаться ростом проводимости, а дальнейшее уменьшение объемов приведет уже к сокращению пространства, свободного для движения электронов и, следовательно, к росту

Таблица 3  
Давления, при которых прекращаются термические колебания атомов

Металл	$B_0$ , ГПа	$B'_0$	$\bar{u}$	$x$	$p$ , ГПа
Cu	133	5.4	0.147	0.872	157
Ag	101	6.2	0.173	0.852	194
Au	167	6.2	0.147	0.872	202
Al	75.2	4.8	0.181	0.847	278
Pb	43.9	5.4	0.303	0.768	241
Fe	170	6.1	0.115	0.897	144
Ni	183	5.2	0.119	0.894	143
Rh	269	4.5	0.099	0.910	141
Pd	184	6.4	0.131	0.884	209
Ir	364	4.8	0.122	0.891	278
Pt	280	5.3	0.110	0.901	194

сопротивления (обзор экспериментальных данных см. в [17]). Как было предсказано в [18, 19] на примере Li и Na, может быть достигнута плотность, при которой будут перекрываться атомные остовы, уменьшится объем, занимаемый валентными электронами, и металл превратится в полупроводник. В рамках рассматриваемой механической модели это означает, что в структуре с ультраплотной упаковкой катионов будут существовать барьеры из положительных зарядов, препятствующие движению электронов. Действительно, электропроводность Fe в фазе высокого давления уменьшилась с  $1.45 \cdot 10^4$  до  $7.65 \cdot 10^3$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при росте давления с 101 до 208 ГПа [20]. Позднее было обнаружено образование при 200 ГПа оптически прозрачной фазы Na, которая является диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны [21], и объяснено это  $p$ - $d$ -гибридизацией валентных электронов натрия. В то же время было зафиксировано аналогичное превращение (при  $p = 80$  ГПа) в литии, в атомах которого нет  $d$ -электронов [22].

В изложенной выше модели не требуется привлекать представление о гибридизации валентных электронов, она позволяет вычислить критическое сжатие металла вплоть до контактов катионов, препятствующих движению электронного газа, по очевидной формуле

$$V_0/V_{crit} = (R_0/R_{cat})^3. \quad (11)$$

Из этого уравнения, используя эмпирические

значения  $R_0$  и  $R_{cat}$ , находим, что для Li и Na  $V_0/V_{crit} = 8$  и 6 соответственно, тогда как экспериментальное значение для Li равно  $\approx 5$  [22].

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Stacey F. D.** High pressure equations of state and planetary interiors // *Rep. Prog. Phys.* — 2005. — V. 68. — P. 341–384.
2. **Srivastava S. K.** Analysis of thermodynamic identities for materials under extreme compression // *Solid State Commun.* — 2011. — V. 151, N 20. — P. 1472–1474.
3. **Johnson O.** Ionic radii for spherical potential ions // *Inorg. Chem.* — 1973. — V. 12, N 4. — P. 780–785.
4. **Johnson O.** Electron density and electron redistribution in alloys: Electron density in elemental metal // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1981. — V. 42, N 2. — P. 65–76.
5. **Noorizadeh S., Parhizgar M.** The atomic and group compressibility // *J. Molec. Struct.: Theochem.* — 2005. — V. 725, N 1–3. — P. 23–26.
6. **Batsanov S. S.** *Effects of Explosions on Materials.* — New York: Springer, 1993.
7. **Бацанов С. С.** Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами // *Успехи химии.* — 2006. — Т. 75, № 7. — С. 669–686.
8. **Трунин Р. Ф., Гундаренко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Симаков Г. В.** Экспериментальные данные по ударному сжатию конденсированных веществ. — Саров: ВНИИЭФ, 2001.
9. **Shannon R. D., Prewitt C. T.** Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Cryst.* — 1969. — V. B25, N 5. — P. 925–946
10. **Shannon R. D., Prewitt C. T.** Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst.* — 1970. — V. B26, N 7. — P. 1046–1048.
11. **Takemura K.** Bulk modulus of osmium: High-pressure powder XRD experiment under quasihydrostatic conditions // *Phys. Rev.* — 2004. — V. B70. — 012101.
12. **Бацанов С. С.** Геометрические электроотрицательности элементов в различных валентных и агрегатных состояниях // *Журн. неорган. химии.* — 2004. — Т. 49, № 11. — С. 1826–1832.
13. **Lawrence J. M., Riseborough P. S., Parks R. D.** Valence fluctuation phenomena // *Rep. Prog. Phys.* — 1981. — V. 44. — P. 1–84.
14. **Vinet P., Ferrante J., Rose J. H.** Compressibility of solids // *J. Geophys. Res. B.* — 1987. — V. 92, N 9. — P. 9319–9325.
15. **Butt N. M., Bashir J., Willis B. T. M., Heger G.** Compilation of temperature factors of cubic elements // *Acta Cryst.* — 1988. — V. A44, N 3. — P. 396–398.
16. **Бацанов С. С.** Объемная зависимость модулей упругости неорганических веществ // *Неорган. матер.* — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 509–512.
17. **Sha X., Cohen R. E.** First-principles studies on electrical resistivity of iron under pressure // *J. Phys. Cond. Matter.* — 2011. — V. 23. — 075401.
18. **Neaton J. B., Ashcroft N. W.** Pairing in dense lithium // *Nature.* — 1999. — V. 400, N 6740. — P. 141–144.
19. **Neaton J. B., Ashcroft N. W.** On the constitution of sodium at higher densities // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — V. 86, N 13. — P. 2830–2833.
20. **Bi Y., Tan H., Jing F.** Electrical conductivity of iron under shock compression up to 200 GPa // *J. Phys. Cond. Matter.* — 2002. — V. 14, N 44. — P. 10849–10854.
21. **Ma Y., Eremets M., Oganov A. R., et al.** Transparent dense sodium // *Nature.* — 2009. — V. 458, N 7235. — P. 182–185.
22. **Matsuoka T., Shimizu K.** Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium // *Nature.* — 2009. — V. 458, N 7235. — P. 186–189.

*Поступила в редакцию 18/III 2012 г.*