

УДК 538.915

# Влияние высокого статического давления на кристаллическую и электронную структуру переходных металлов, лантаноидов и актиноидов

Б. А. Надыкто

*С использованием данных по статическому сжатию элементов проводится анализ энергии (в равновесном состоянии) внешней оболочки атомов в составе твердого тела для переходных металлов, лантаноидов и актиноидов, которая отвечает квантовому состоянию этих электронов. Показано, что в большинстве элементов в процессе сжатия происходит изменение квантового состояния внешних электронов, которое приводит к резкому изменению сжимаемости и других характеристик твердого тела. Анализ данных для переходных металлов показывает, что полученные из данных по сжимаемости значения энергий различных фаз элементарных твердых тел близки к сумме потенциалов последовательной ионизации соответствующих свободных атомов, которые наблюдаются в атомной спектроскопии. Показано, что в лантаноидах и актиноидах по мере сжатия неоднократно происходят изменения электронной структуры и при высоком давлении появляются фазы с очень большим модулем объемного сжатия и большой энергией внешних электронов.*

Опыты по статическому сжатию веществ в алмазных наковальнях дают богатую и интересную информацию об изменениях структуры веществ при действии высокого давления, которые проявляются в виде изломов или даже разрывов зависимости  $P(\rho)$ . В случае, когда кристаллическая структура материала не меняется, такие изломы можно объяснить только изменением электронной структуры атомов твердого тела (т. е. перераспределением электронов между внутренними и внешними оболочками).

Фазовое состояние твердого тела, достигаемое под действием давления, может быть охарактеризовано энергией внешних электронов элементарной атомной ячейки твердого тела, рассчитываемой с учетом их взаимодействия с внутренними электронами и атомным ядром. Такой подход позволил получить уравнение состояния твердых тел (энергию и давление упругого сжатия), достаточно хорошо описывающее эксперимент [1, 2]

$$E(\sigma) = \frac{2E_n N_A}{A} \left( \frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3} \right), \quad P(\sigma) = \frac{2E_n N_A P_n}{3A} \left( \sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma = \rho/\rho_n$  – степень сжатия;  $\rho_n$  – равновесная плотность вещества при  $P = 0$ ,  $T = 0$ . Параметрами уравнения состояния являются плотность твердого тела в состоянии равновесия при ( $P = 0$ ,

$T = 0$ )  $\rho_n$  и равновесное значение энергии внешних электронов атомной ячейки  $E_n$ ;  $N_A$  – число Авогадро,  $A$  – атомная масса. Упругое давление определяется через значение энергии выражением  $P = -\partial E / \partial V$ .

В твердом теле наблюдается своеобразное проявление как квантовых свойств системы (дискретность момента импульса электронов и связанное с этим скачкообразное изменение энергии), так и непрерывного изменения энергии и давления при изменении внешних условий (например, при сжатии), когда квантовое состояние сохраняется.

Рассматриваемый подход позволяет получить численные параметры уравнения состояния различных фаз вещества, исходя из данных по их сжимаемости. Различные участки кривой  $P(\rho)$ , полученной в эксперименте, могут отвечать разным фазам вещества. Параметры каждой фазы можно определить по двум экспериментальным точкам  $P_1(\rho_1)$ ,  $P_2(\rho_2)$  на соответствующем участке

$$\rho_n^{1/3} = \frac{P_2 \rho_1^{5/3} - P_1 \rho_2^{5/3}}{P_2 \rho_1^{4/3} - P_1 \rho_2^{4/3}}; \quad 3B_0 = \frac{P_2}{(\rho_2 / \rho_n)^{5/3} - (\rho_2 / \rho_n)^{4/3}}. \quad (2)$$

В выражении (1) величина  $2E_n N_A \rho_n / 3A = 3B_0$ , где  $B_0$  – модуль объемного сжатия при  $\sigma = 1$ . Это позволяет при известном модуле объемного сжатия  $B_0$  определить эффективную энергию состояния внешних электронов в атомной ячейке твердого тела

$$E_n = \frac{9AB_0}{2N_A \rho_n}. \quad (3)$$

В результате расчетного анализа экспериментальных данных по сжимаемости получены значения энергии внешних электронов элементарной атомной ячейки многих фаз элементов (около 100) и соединений твердых тел. Данные относятся как к элементам и соединениям в равновесном состоянии при нормальном давлении и температуре, так и к различным фазам этих тел, возникающим при действии высокого давления. Определены параметры и рассчитано уравнение состояния каждой фазы вещества.

Рассчитанные таким образом значения энергии различных фаз элементарных твердых тел удивительным образом близки к сумме потенциалов ионизации свободных атомов, что указывает на реализацию в твердом теле тех же квантовых состояний атомов, которые наблюдаются в атомной спектроскопии.

**Переходные металлы.** В табл. 1 приведены значения энергии внешних электронов атомов твердого тела для  $3d$  элементов, определенные из данных по сжимаемости. Поведение сжимаемости  $3d$  металлов при изменении заряда ядра и при высоком давлении можно представить как конкуренцию между заполнением внутренней  $3d$  оболочки и внешней  $4s-4p$  оболочки. При этом от титана до никеля при нормальном давлении число внешних  $4s-4p$  электронов не превышает трех. В отличие от принятого одновалентного состояния металлической меди, в ней, возможно, реализуются состояния с почти равным числом атомов, имеющие во внешней оболочке два и три электрона. Заполнение  $3d$  оболочки в металлах заканчивается в цинке, для которого принятое двухвалентное состояние ( $3d^{10} 4s^2$ ) подтверждается и данными по сжимаемости.

Данные по статическому и ударно-волновому сжатию  $3d$  металлов свидетельствуют об увеличении числа внешних  $4s-4p$  электронов и уменьшении числа  $3d$  электронов при высоких давлениях. В элементах Ti-Cu при сжатии наблюдаются состояния с четырьмя внешними электронами, а у Fe, Co, Ni при наиболее высоких исследованных давлениях даже с пятью внешними  $4s-4p$

электронами. В цинке при высоких давлениях реализуются состояния с тремя и четырьмя внешними электронами. Это означает, что при сжатии  $3d$  оболочка цинка оказывается не полностью заполненной. Следует также отметить появление при сжатии титана и железа состояний с меньшим, чем при нормальных условиях, числом внешних электронов (одноэлектронных состояний в титане и двухэлектронных – в железе).

Таблица 1

Энергия состояний (эВ) атомов с различным числом внешних электронов для  $3d$  элементов

Элемент	Число внешних электронов				
	1	2	3	4	5
Sc	6,56	19,45 22,3	44,2 <b>41</b>	118	210
Ti	6,83 7,8	20,4	48,54 <b>53</b>	91,78 104	191,58
V	6,74	21,39	50,7 <b>65</b>	98,7 112	163,9
Cr	6,76	23,25	54,2 <b>65</b>	103,8 116	177
Mn	7,43	23,07	56,76 52	108,8 106	184,9
Fe	7,9	24,08 22,9	54,57 <b>57,3</b>	111,8 146	189,9 214
Co	7,86	24,91	58,4 <b>61,8</b>	111,4	194,9 177
Ni	7,63	25,78	61,94 <b>61,5</b>	117,94	195,94 171
Cu	7,72	28,01	64,88 <b>44</b>	123,74 130	205,74
Zn	9,39	27,35 <b>26,5</b>	67,05 46,5	129,05 112	215,05
Ga	6,0	26,5 <b>27,5</b>	57,2 50,3	121,4	211,4

Примечание. Верхнее число – сумма потенциалов ионизации свободных атомов, нижнее число – энергия внешних электронов атомов твердого тела, определенная из данных по сжимаемости. Жирным шрифтом отмечены значения энергии внешних электронов атомов  $3d$  металлов при нормальных условиях.

В табл. 2 приведены значения энергии внешних электронов атомов твердого тела для  $4d$  элементов. Для  $4d$  металлов от Zr до Rh число внешних электронов в атомах при нормальных условиях равно четырем (для Zr, Nb, Rh) или находится в интервале между четырьмя и пятью (Mo, Tc, Ru). Большинство из них при высоком давлении переходят в состояние с пятью внешними электронами. В металлическом палладии при нормальных условиях атомы имеют три внешних электрона, но при сжатии под действием давления их число увеличивается сначала до четырех, а затем до пяти.

В серебре, как и в меди, можно предположить почти равное число атомов, имеющих во внешней оболочке два и три электрона. Данные по сжимаемости при нормальных условиях подтверждают заполнение  $4d$  оболочки в кадмии (конфигурация  $4d^{10}5s^2$ ). Однако при сжатии кадмий переходит в состояние с тремя и четырьмя внешними электронами. Это означает, что при высоком давлении  $4d$  оболочка в кадмии не заполнена.

Таблица 2

Энергия состояний (эВ) атомов с различным числом внешних электронов для 4d элементов

Элемент	Число внешних электронов				
	2	3	4	5	6
Y	18,61	39,1 37,5	100,9 74,5	177,9	270,9
Zr	19,76	43,87	77,84 61,3	160,14	259,54
Nb	20,78	48,88	87,18 87,7	136,68 137,8	247,08
Mo	22,85	- 52,45	98,85	160,05 132	227,05 182
Tc	22,1	54	97	156 121,6	232
Ru	23,96	54,26	100,76	163,76 132,66	244,76
Rh	23,38	56,2	101,8 112	168,8 163,5	253,8
Pd	27,75	61,15 76,2	109,95 116,6	175,95 194,3	265,95
Ag	29,05	65,15 54,2	117,15 85	187,15 191	276,15
Cd	25,9 29,5	70,4 71	125,4 142	198,4	296,4

Примечание. Верхнее число – сумма потенциалов ионизации свободных атомов, нижнее число – энергия внешних электронов атомов твердого тела, определенная из данных по сжимаемости. Жирным шрифтом отмечены значения энергии внешних электронов атомов 4d металлов при нормальных условиях.

В табл. 3 приведены значения энергии внешних электронов атомов твердого тела для 5d элементов. Заполнение 5d оболочки происходит аналогично заполнению 3d и 4d оболочек. Для 5d металлов можно отметить конкуренцию между заполнением внутренней 5d оболочки и внешней 6s-6p оболочки. При нормальном давлении металлы от Ta до Pt имеют пять внешних 6s-6p электронов, Hf – четыре внешних электрона. Поэтому в металлическом Hf и Ta 5d электроны отсутствуют, а от W до Pt электронная конфигурация атомов металла  $5d^n (6s - 6p)^5$ , где n – изменяется от единицы до пяти. Данные по сжимаемости при высоких давлениях указывают на появление у этих металлов электронных конфигураций с шестью внешними (6s-6p) электронами. Для золота при нормальном давлении, по-видимому, реализуется состояние с почти равным количеством атомов, имеющих три и четыре внешних (6s-6p) электрона. При высоких давлениях в золоте появляются электронные состояния с пятью и даже шестью внешними электронами. Заполнение 5d оболочки в металлах при нормальном давлении заканчивается в ртути, для которой наиболее вероятна электронная конфигурация  $5d^{10} 6s^2$ .

Таблица 3

Энергия состояний (эВ) атомов с различным числом внешних электронов для 5d элементов

Элемент	Число внешних электронов				
	2	3	4	5	6
Hf	20,4	41,4	72,4 <b>69,5</b>		
Ta	24,1	46,4	79,5	124,5 <b>109</b>	163,9
W	25,7	49,8	85,2	133,2 <b>153</b>	194,2 210
Re	24,5	50,5	88,2	139,2 <b>153</b>	203 217
Os	25,7	50,7	90,7	141,7	205,7 <b>175,2</b>
Ir	26,2	53,2	92,2	149,2 <b>144</b>	221,2
Pt	27,5	56	97,1	152 <b>145</b>	227,1 247
Au	29,7	60,2	103,7 <b>85</b> 121	161,7 168	234,7 188
Hg	<b>19,9</b> 29,2	63,4	82,6 109,4	170,4	247,4

Примечание. Верхнее число – сумма потенциалов ионизации свободных атомов, нижнее число – энергия внешних электронов атомов твердого тела, определенная из данных по сжимаемости. Жирным шрифтом отмечены значения энергии внешних электронов атомов 5d металлов при нормальных условиях.

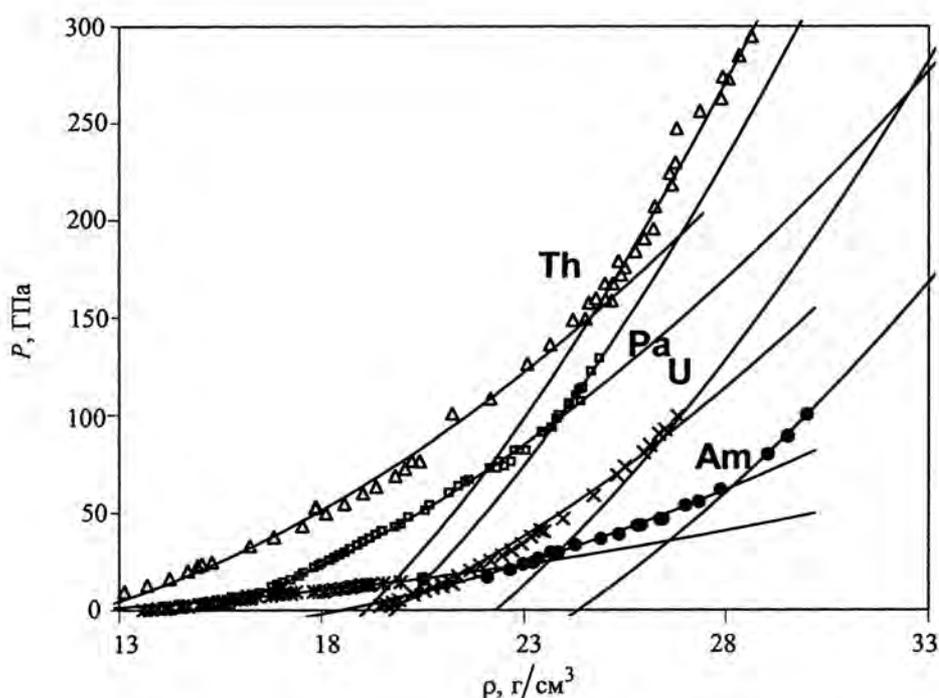
**Лантаноиды.** Изменение электронной и кристаллической структуры лантаноидов многократно наблюдается при высоком давлении. Экспериментальные точки на нормальной изотерме церия получены в работе [3]. На нормальной изотерме выше 10 ГПа экспериментальные точки описываются расчетной кривой с параметрами  $B_0 = 70$  ГПа и  $\rho_0 = 9,21$  г/см<sup>3</sup>, выше 60 ГПа – другой кривой с  $B_0 = 250$  ГПа и  $\rho_0 = 11,93$  г/см<sup>3</sup>. Переходы на эти кривые можно рассматривать как электронные фазовые переходы, поскольку при этом очень сильно увеличивается энергия внешних электронов атомов сжатого церия (более чем в 2 и 5 раз соответственно).

Очень необычным является  $\gamma$ – $\alpha$  переход в церии при давлении 0,67 ГПа, который происходит с сохранением гцк решетки, но с большим скачком объема (на 14,5 %). Повышение плотности  $\alpha$ -фазы пытаются объяснить увеличением валентности за счет перехода 4f электронов в зону проводимости. Однако полученные из данных по сжимаемости  $\gamma$  и  $\alpha$  фаз значения энергии атомной ячейки показывают, что в  $\alpha$  фазе при большей равновесной плотности значение энергии внешних электронов даже несколько меньше, чем в  $\gamma$  фазе. По-видимому, квантовое состояние внешних электронов в  $\alpha$ –Ce отличается от состояния в  $\gamma$ –Ce при одинаковом их числе.

Недавние измерения кристаллической структуры неодима [4], празеодима [5] и самария [6] показывают, что у них при высоком давлении преобладают низкосимметричные структуры – моноклинная и орторомбическая. При этом фазы высокого давления этих элементов, отвечающие наиболее высоким измеренным давлениям, имеют равновесную плотность примерно в два раза большую, чем равновесная плотность исходной фазы, высокое значение модуля объемного сжа-

тия (320÷430 ГПа) и высокую энергию атомной ячейки (160÷200 эВ), отвечающую пяти или даже шести электронам во внешней оболочке атома. Атомный объем фаз высокого давления Ce, Pr, Nd, Sm близок к атомному объему фаз высокого давления Th, U, Am.

**Актиноиды.** Сравнение расчетных зависимостей и экспериментальных данных для Th [7], Pa [8], U [9], и Am [10] показано на рисунке. Как видно из рисунка экспериментальные данные указывают на существование в Th, U, Am при давлении выше 50–150 ГПа фаз с близкими значениями объемного модуля  $B_0 = 340 \div 400$  ГПа.



Зависимость  $P(\rho)$  на нормальной изотерме Th, Pa, U и Am. Кривые – расчетные зависимости. Экспериментальные точки – из [7, 8, 9, 10]

В работе [10] получены экспериментальные данные по сжатию америция высоким давлением до  $P = 100$  ГПа. Переход из фазы AmI в фазу AmII и AmIII приводит к изменению наклона кривой  $P(\rho)$ , отвечающему сильному уменьшению модуля объемного сжатия (более чем в 2 раза), и увеличению равновесного объема для этих фаз. При различной кристаллической структуре фаз AmII и AmIII зависимость  $P(\rho)$  для них может быть описана единой кривой с одинаковым значением модуля объемного сжатия  $B_0 = 13,0$  ГПа и равновесной плотности  $\rho_n = 11,8$  г/см<sup>3</sup>.

При давлении выше 150 ГПа в тории происходит переход в фазу с равновесной плотностью  $19,1$  г/см<sup>3</sup>, объемным модулем 400 ГПа и энергией внешних электронов 227 эВ на атом. Такая энергия отвечает шести электронам во внешней оболочке, и это означает, что в электронную перестройку вовлекаются заполненные оболочки.

В работе [8] исследована сжимаемость протактиния до давления 129 ГПа. Проведенный расчетный анализ показывает, что до  $P \approx 95$  ГПа экспериментальные точки ложатся на расчетную

кривую с параметрами  $\rho_0 = 15,37 \text{ г/см}^3$  и  $B_0 = 115 \text{ ГПа}$ . При более высоких давлениях экспериментальные точки значительно отклоняются от этой расчетной зависимости и могут быть описаны как состояния другой электронной фазы протактиния с параметрами  $\rho_0 = 19,827 \text{ г/см}^3$  и  $B_0 = 400 \text{ ГПа}$ . Данные для Ра показаны на рисунке. В работе [8] отмечается, что при  $P = 77 \text{ ГПа}$  тетрагональная структура протактиния переходит в низкосимметричную орторомбическую структуру  $\alpha$ -урана. Как видно из рисунка, при 77 ГПа не происходит заметного изменения наклона кривой  $P(\rho)$ , что свидетельствует о сохранении начальной электронной структуры протактиния. Резкое изменение наклона и электронной структуры происходит при давлении 95 ГПа, очевидно при неизменной орторомбической кристаллической структуре  $\alpha$ -урана.

Структура урана была исследована при давлении до 100 ГПа в работе [9]. Экспериментальные точки  $P(\rho)$  этой работы нанесены на рисунок. Они достаточно хорошо согласуются с расчетными кривыми для нормальной изотермы урана, полученными нами ранее при обработке данных ударно-волновых измерений [11]. Исходная электронная структура урана изменяется сначала при давлении 13 ГПа, а затем при  $P \approx 80 \text{ ГПа}$ . Более явно последний фазовый переход определяется из ударно-волновых данных. Определенная в работе [9] кристаллическая структура урана остается неизменной до давления 100 ГПа.

Поведение, качественно подобное поведению лантаноидов и актиноидов, можно увидеть при высоких давлениях в барии [12], в котором отсутствуют  $f$ -электроны, но который претерпевает под действием давления несколько фазовых переходов, в том числе и без изменения кристаллической структуры. Появление жестких фаз при высоких давлениях характерно для многих элементов и здесь нет какой-либо специфики влияния  $f$ -электронов.

## Заключение

- Данные по сжимаемости веществ несут информацию об их электронной структуре.
- Существуют электронные фазы высокого давления как следствие различия электронного строения атомов твердого тела.
- Возможен гистерезис при повышении и понижении давления и существование метастабильных фаз.
- Возможна стабилизация фаз высокого давления при нормальных условиях за счет легирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ по проекту № 1662.

## Список литературы

1. Надыкто Б. А. // УФН. 1993. Т. 183, № 9. С. 37–75.
2. Надыкто Б. А. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1996. Вып. 3. С. 58–73
3. Vohra Y. K., Beaver S. L., Akella J. et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, No 4. P. 2451.
4. Chesnut G. N., Vohra Y. K. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, No 6. P. R3768–3771.
5. Chesnut G. N., Vohra Y. K. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, No 5. P. 2965–2968.

6. Chesnut G. N., Vohra Y. K. // Proceedings of International Conference on High Pressure Science and Tecnology (AIRAPT-17), Honolulu, Hawaii, 25–30 July 1999, edited by Manghnani M. H., Nellis W. J., Nicol M. F. P. 483–486.
7. Vohra Y. K., Akella J. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 3563.
8. Haire R. G., Heathman S., Idiri M. at al. // Phys. Rev., 2003. Vol. B67. P. 134101.
9. Le Bihan T., Heathman S., Idiri M. et al. // Phys. Rev., 2003. Vol. B67. P. 134102.
10. Lindbaum A., Heathman S., Litfin K. at al. // Phys. Rev. 2001. Vol. B63. P. 214101.
11. Marsh S. P. LASL Shock Hugoniot Data. University of California, Berkley, 1980.
12. Takemura K. // Phys. Rev. 1994. Vol. B50, No 22. P. 16238–16246.

## **Impact of High Static Pressure on Crystalline and Electronic Structure of Transition Metals, Lanthanides, and Actinides**

B. A. Nadykto

*Data on static compression of elements is used to analyze steady-state energy of outer shell of atoms within solid for transition metals, lanthanides, and actinides, which corresponds to the quantum state of these electrons. It is shown that the quantum state (and frequently the numbers) of outer electrons changes during compression in most elements (electron phase transitions), which leads to an abrupt change in the compressibility and other characteristics of the solid. The analysis of data for transition metals suggests that energies of different phases of elemental solids that are evaluated from the compressibility data are close to the sum of potentials of sequential ionization of the associated free atoms observed in atomic spectroscopy. It is shown that in lanthanides and actinides multiple electron structure changes occur as compression proceeds and at a high pressure ( $P > 100$  GPa) phases of a very large bulk modulus and high outer electron energy appear.*