

# Изотермы изоэлектронных веществ, плавление и модуль сдвига в мегабарном диапазоне давлений

В. В. Кечин<sup>1)</sup>

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 8 августа 2002 г.

После переработки 10 сентября 2002 г.

Показано, что из статистической модели следует, что изотермы изоэлектронных веществ совпадают в мегабарном диапазоне давлений. Совпадение изотерм является универсальным и не зависит ни от кристаллической структуры вещества, ни от вида межмолекулярного взаимодействия. Отмечено, что большинство соединений и минералов, составляющих мантию Земли, являются изоэлектронными с неоном. Кривые плавления изоэлектронных веществ параллельны друг другу. Взаимное расположение кривых плавления этих веществ зависит от числа атомов в молекуле. Расчет модулей сдвига веществ при 1 Мбар показывает, что наименьшим модулем сдвига обладают вещества с малым числом электронов на атом. Эти вещества предпочтительнее использовать в качестве среды передающей давление в мегабарном диапазоне давлений.

PACS: 62.20.Dc, 64.10.+h, 64.70.Dv

1. Изоэлектронные вещества имеют одинаковое число электронов (протонов)  $Z$  на атом. Существует путаница в определении того, какие вещества являются изоэлектронными. Например, изоэлектронными считаются соединения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [1]. Хотя все они имеют по 10 электронов на молекулу, число электронов на атом для них равно  $Z = 2.0$ ,  $2.5$  и  $3.3$ , соответственно, то есть они не являются изоэлектронными. Согласно классической модели жестких ионов,  $V$ - $P$  изотермы изоэлектронных инертных газов и щелочно-галогидных кристаллов разделены интервалом  $\Delta P \sim V^{-4/3}$ , где  $P$  – давление и  $V$  – объем. Следовательно, интервал  $\Delta P$  должен увеличиваться при сжатии. Однако результаты рентгенографических измерений изотерм этих веществ при высоких давлениях показывают прямо противоположную картину.

На рис.1 представлены изотермы CsI и Xe ( $Z = 54$ ), а также RbBr и Kr ( $Z = 36$ ) [3] до 0.55 Мбар (1 Мбар = 100 ГПа) из рентгенографических исследований при 300 К [2, 3]. Из рис.1 видно, что изотермы сжатия этих изоэлектронных пар при давлении  $P > 0.2$  Мбар становятся неразличимыми в пределах точности эксперимента. Совпадение изотерм CsI и Xe прослежено до 3 Мбар, где оба вещества претерпевают структурные изменения и переходы металл – диэлектрик [4]. Недавно Лубейр и др. исследовали уравнение состояния изоэлектронных веществ ( $Z = 2$ ) LiH до 0.36 Мбар, LiD до 0.94 Мбар и He до

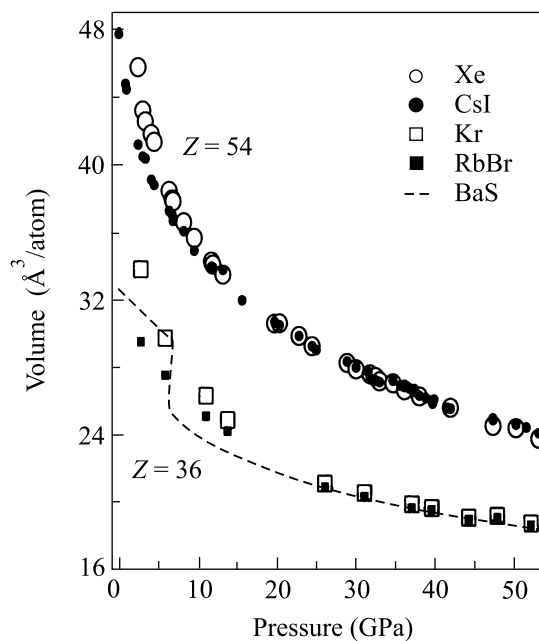


Рис.1. Изотермы 300 К изоэлектронных веществ Xe, CsI ( $Z = 54$ ), и Kr, RbBr, BaS ( $Z = 36$ ) из рентгенографических экспериментов [2, 3, 8]

1.3 Мбар [5, 6] дифракционными методами. Они обнаружили, что изотермы LiH и He сближаются под давлением [5]. Авторы отмечают, что схожесть уравнений состояния изоэлектронных веществ под давлением может быть общим явлением и что такое поведение трудно предсказать *a priori* [6].

Сближение изотерм изоэлектронных инертных газов и щелочно-галогидных кристаллов (соединения

<sup>1)</sup>e-mail: kechin@hppi.troitsk.ru

группы IA-VII) при высоких давлениях можно объяснить из простых соображений. Эти вещества имеют замкнутые оболочки, и, следовательно, короткодействующие силы отталкивания в этих веществах существенно идентичны. Главное различие во взаимодействии между ними состоит в силах притяжения, кулоновских в галоидных кристаллах и вандерваальсовских в инертных газах. При повышении давления короткодействующие силы отталкивания будут превалировать над силами притяжения, что приведет к сближению изотерм этих веществ под давлением.

В связи с экспериментами по исследованию уравнения состояния изоэлектронных инертных газов и соединений IA-VII возникают два вопроса:

1) Изотермы изоэлектронных веществ сливаются полностью при высоких давлениях или же они разделены интервалом  $\Delta V$ ?

2) Сближение изотерм при высоких давлениях существует только для изоэлектронных инертных газов и щелочно-галоидных кристаллов или же оно выполняется для всех изоэлектронных веществ?

Уравнение состояния для элементов в мегабарном диапазоне давлений, включающее кинетическое давление однородного вырожденного ферми-газа, кулоновскую и обменные поправки, имеет вид [7]

$$p = n^{5/3}(1 - bZ^{2/3}n^{-1/3} - cn^{-1/3}), \quad (1)$$

где  $p = P/a$  – приведенное давление,  $P$  – давление в Мбар,

$$a = \frac{(3\pi^2)^{2/3}e^2}{5a_B^4} = 563.173 \text{ Мбар};$$

$$b = \frac{4^{1/3}}{2\pi}0.252643; \quad c = \frac{5}{4\pi(3\pi^2)^{1/3}} = 0.128613,$$

$n = Za_B^3/V$  – плотность электронов,  $V$  – атомный объем,  $a_B$  – радиус Бора и  $e$  – заряд электрона.

Уравнение состояния для соединений можно получить из условия равенства парциальных давлений и аддитивности объемов различных компонент соединения. Обобщенное уравнение состояния, пригодное как для элементов, так и для соединений, удобно записать в виде

$$V = a_B^3 Z \left\{ p^{3/5} + \frac{3}{5} [b(Z^*)^{2/3} + c] \cdot p^{2/5} \right\}^{-1}, \quad (2)$$

где

$$(Z^*)^{2/3} = \frac{\sum N_k Z_k^{5/3}}{\sum N_k Z_k}, \quad k > 1. \quad (3)$$

Здесь  $N_k$  обозначает, сколько раз элемент с атомным номером  $Z_k$  появляется в химической формуле соединения. Параметр  $Z^*$  корректирует кулоновскую поправку для соединений (для элементов  $Z^* = Z$ ). Из

уравнения (2) следует, что изотермы двух веществ  $A$  и  $B$ , имеющие одно и то же значение  $Z$  (изоэлектронные вещества), но разные  $Z_A^*$  и  $Z_B^*$  ( $Z_B^* > Z_A^*$ ), разделены интервалом

$$-\Delta V/V_A \approx 0.54[(Z_B^*)^{2/3} - (Z_A^*)^{2/3}]P^{-1/5}. \quad (4)$$

Можно сделать следующие выводы:

1. При умеренных давлениях изотермы изоэлектронных веществ разделены интервалом  $\Delta V(P)$ . Взаимное расположение изотерм изоэлектронных веществ относительно друг друга определяется величиной  $Z^*$ . Для соединений величина  $Z^*$  больше, чем для элементов,  $Z^* > Z$ , и, следовательно, например, изотерма CsI расположена ниже изотермы Xe (рис.1).

2. При мегабарных давлениях изотермы изоэлектронных веществ полностью совпадают ( $\Delta V \rightarrow 0$  при  $P \rightarrow \infty$ ). Совпадение изотерм изоэлектронных веществ является универсальным. Оно выполняется для различного класса веществ (молекулярных, ионных, ковалентных или металлических) и не зависит ни от кристаллической структуры вещества, ни от вида межмолекулярного взаимодействия при низких давлениях.

На рис.1 среди других веществ представлена изотерма BaS ( $Z = 36$ , соединение II-VI) из рентгенографических измерений [8]. Из рис.1 видно, что после фазового перехода B1-B2 при 0.065 Мбар, изотерма BaS при давлении  $P > 0.2$  Мбар совпадает с изотермами RbBr и Kr. На рис.2 представлены изотермы изоэлектронных окислов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> ( $Z = 10$ ,

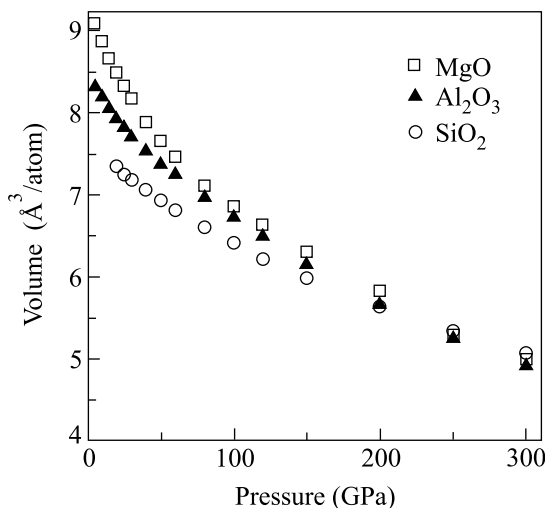


Рис.2. Изотермы 300 К изоэлектронных веществ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> ( $Z = 10$ ) из ударноволновых экспериментов [9]

двойных соединений II-VI, III-VI и IV-VI, соответственно) из ударноволновых экспериментов [9]. (При

давлении  $P > 2$  Мбар кривая Гюгонно для  $\text{SiO}_2$  соответствует плавлению [10].) Из рис.1 видно, что после фазового перехода в более плотную модификацию (стишевит) при давлении  $P \sim 0.2$  Мбар изотерма  $\text{SiO}_2$  совпадает с изотермами  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Примечательно, что большинство веществ, составляющих мантию Земли [11], являются изоэлектронными с неонам ( $Z = 10$ ). Вот некоторые вещества этого изоэлектронного ряда:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ,  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_2\text{O}_5)_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Следовательно, мантия Земли, если ее состав описывать параметром  $Z$ , в основном “неоновая”. Если учесть, что ядро Земли состоит в основном из железа, то можно сказать, что Земля в основном “неоново-железная”.

В заключение этого раздела следует отметить, что уравнение (1) справедливо при больших сжатиях ( $V < 4a_B^3 Z^{1/3}$ ). Тем не менее, эксперименты показывают, что слияние изоэлектронных веществ может происходить при гораздо меньших сжатиях.

2. Обратимся теперь к вопросу о температуре плавления изоэлектронных веществ. Ранее предсказывалось, что кривые плавления изоэлектронных веществ Хе и CsI пересекаются при высоких давлениях [12]. Зависимость температуры плавления от давления можно качественно оценить из теории плавления Линдемана. Из этой теории следует, что температура плавления  $T_m \sim nVB$ , где  $n$  – число атомов в веществе,  $V$  – атомный объем и  $B$  – модуль сжатия [13]. Совпадение изотерм, а следовательно, и модулей сжатия изоэлектронных веществ означает, что кривые плавления изоэлектронных веществ должны быть параллельны друг другу. Взаимное расположение кривых плавления зависит главным образом от числа атомов в веществе. Так, температура плавления соединения всегда должна быть выше, чем у соответствующего изоэлектронного элемента. На рис.3 представлены кривые плавления изоэлектронных пар Хе–CsI ( $Z = 54$ ) и Ar–KCl ( $Z = 18$ ) при высоких давлениях из уникальных экспериментов в алмазных наковальнях [14–16]. Из рис.3 видно, что кривые плавления изоэлектронных веществ не пересекаются.

3. В работе [17] было предсказано новое явление – инверсия значений модулей сдвига и механических свойств различных классов веществ при сжатии. Согласно этой гипотезе, твердые инертные газы и молекулярные вещества, традиционно считающиеся наиболее мягкими, в мегабарном диапазоне давлений могут стать наиболее твердыми. В связи с этим следует отметить, что совпадение изотерм, а следовательно,

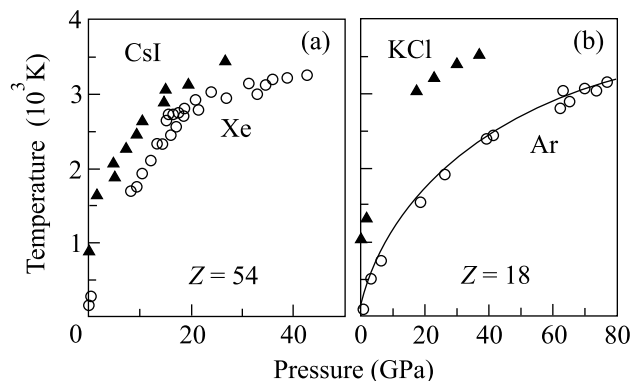


Рис.3. Кривые плавления Хе и CsI (a) и KCl (b) из экспериментов в алмазных наковальнях [14, 15]. Кривая для Ar соответствует уравнению  $T_m = 83.78(1 + \Delta P/0.2232)^{0.6854} \exp(-0.005\Delta P)$ ,  $\Delta P = P - 0.7$  ГПа (см. [16])

и модулей сдвига изоэлектронных пар CsI–Xe, RbBr–Kr и LiH–He [2, 3, 5] означает, что инверсия значений модулей сдвига для твердых инертных газов Хе, Kr и He отсутствует (изотермы изоэлектронных этих пар не пересекаются при сжатии). Как пример эффекта инверсии значений модулей сдвига, в работе [17] указывается, что Хе при давлениях в сотни кбар становится жестче, чем CsCl. В этом нет ничего удивительного, поскольку Хе жестче, чем Kr, который изоэлектронен CsCl. В работе [17] указывается, что наиболее убедительным примером инверсии является пересечение кривых плавления (например, Fe и Ar). Однако температура плавления веществ не связана напрямую со значением модуля сдвига. Так, модуль сдвига Pd в два раза меньше, чем у Fe, однако температура плавления у Pd выше, чем у Fe [18]; изотермы и модули сдвига изоэлектронных пар Хе–CsI и Ar–KCl совпадают при высоких давлениях, однако температуры плавления этих пар различны (рис.3).

В качестве квазигидростатической среды, передающей давление в мегабарном диапазоне давлений, авторы работы [17] предлагают использовать металлы, включая In, Pb, Sn, Na, Be, Bi, Ga и др., вместо традиционных веществ (инертных газов и др.). Мы рассчитали модули сдвига при давлении 1 Мбар для различных  $Z$  по формуле Фогта  $G_V = (3B - 6P)/5$  (рис.4). Эта формула является точной для решеток с центральным взаимодействием [17], например, для ОЦК и ГЦК структур, то есть наиболее вероятных структур при высоких давлениях. Для расчетов использованы уравнения состояния веществ из рентгенографических и ударно-волновых данных. Из рис.4 следует, что инертные и молекулярные газы, а также щелочные металлы (и, следовательно, соответствующие им изоэлектронные соединения), имеют

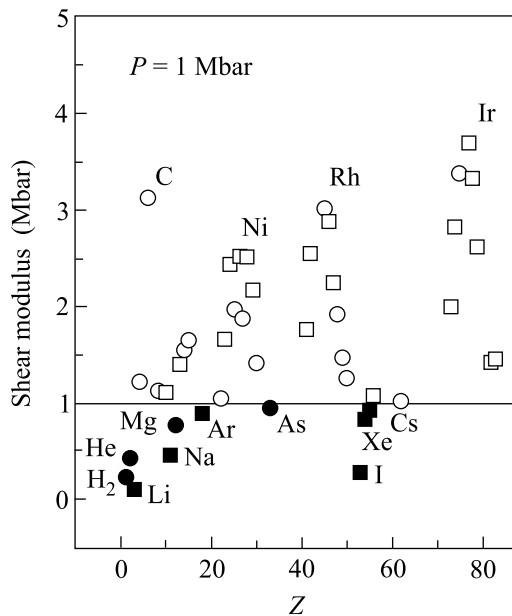


Рис.4. Модули сдвига для различных веществ при давлении  $P = 1$  Мбар, рассчитанные по формуле Фогга  $G_V = (3B - 6P)/5$ . Квадраты соответствуют ГЦК и ОЦК решеткам

наименьший модуль сдвига, и что инверсия значения модуля сдвига при давлении 1 Мбар отсутствует. Следует отметить, что при исследовании плавления веществ при давлении до 1 Мбар и температуре до 4000 К в качестве передающей давление среды используются изоэлектронные Ar и KCl ( $Z = 18$ ), а также MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые являются изоэлектронными с Ne ( $Z = 10$ ) [19]. Все они имеют малый модуль сдвига. Из рис.4 следует, что наименьшим модулем сдвига обладают вещества с малым значением электронов  $Z$  на атом,  $Z < 4$ , например, H<sub>2</sub> ( $Z = 1$ ), He, LiH ( $Z = 2$ ), NH<sub>3</sub> ( $Z = 2.5$ ), H<sub>2</sub>O ( $Z = 3.3$ ). Именно эти вещества предпочтительнее использовать в качестве среды, передающей давление в мегабарном диапазоне давлений. В экспериментах при исследовании уравнения состояния рентгенографическими методами при высоких давлениях часто используется смесь метанол-этанол-вода. Примечательно, что для этой смеси  $Z \cong 3$ , чем и объясняется успешное использование этой смеси в качестве передающей давление среды.

Автор благодарен С. М. Стишову, Е. Е. Тареевой и В. Н. Рыжову за плодотворное обсуждение. Рабо-

та выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 02-02-17112.

1. J. W. Otto, R. F. Porter, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 171 (1989).
2. A. N. Zisman, I. V. Aleksandrov, and S. M. Stishov, *Phys. Rev.* **B32**, 484 (1985).
3. И. В. Александров, А. Н. Зисман, С. М. Стишов, *ЖЭТФ* **92**, 657 (1987).
4. H. K. Mao, Y. Wu, R. J. Hemley et al., *Science* **246**, 649 (1989).
5. P. Loubeyre, R. Le Toullec, M. Hanfland et al., *Phys. Rev.* **B57**, 10403 (1998).
6. P. Loubeyre, R. Le Toullec, J. P. Pinceaux et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2272 (1993).
7. Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ* **32**, 115 (1957); **35**, 1545 (1958); Д. А. Киржниц, Ю. У. Лозовик, Г. В. Шпатковская, *УФН* **117**, 3 (1975); Н. Н. Калиткин, И. А. Говорухина, *ФТТ* **7**, 355 (1965); R. M. More, *Phys. Rev.* **A19**, 1234 (1979).
8. S. T. Weir, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, *Phys. Rev.* **B33**, 4221 (1986).
9. R. T. Reynolds and A. L. Summers, *J. Geophys. Res.* **74**, 2494 (1969).
10. E. K. Graham, *Geophys. J.R. Astr. Soc.* **32**, 15 (1973).
11. A. E. Ringwood, *Composition and petrology of the Earth's Mantle*, New York: McGraw-Hill, 1975.
12. R. Boehler, M. Ross, and Boercker, *Phys. Rev.* **B53**, 556 (1996).
13. В. Н. Жарков, В. А. Калинин, *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*, М.: Наука, 1968.
14. R. Boehler, M. Ross, P. Söderlind et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5731 (2001).
15. R. Boehler, M. Ross, and Boercker, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4589 (1997).
16. V. V. Kechin, *Phys. Rev.* **B65**, 052102 (2002).
17. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 220 (2001).
18. M. W. Guinan and D. J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1501 (1974).
19. D. Errandonea, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3444 (2000); D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz et al., *Phys. Rev.* **B63**, 132104 (2001); D. Errandonea, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev.* **B65**, 0121108 (2001).