

ЭНЕРГИЯ, СЖИМАЕМОСТЬ И КОВАЛЕНТНОСТЬ В ПОДГРУППЕ УГЛЕРОДА

С.М.Стишов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

Лос-Аламоская Национальная лаборатория

Поступила в редакцию 5 июля 1999 г.

После переработки 6 декабря 1999 г.

Показано, что в подгруппе углерода, включающей элементы C, Si, Ge, Sn, Pb, имеет место соотношение подобия вида $(K_0 V_0 / E_0) \cong \text{const}$, что исключает заметное влияние ковалентных эффектов на сжимаемость соответствующих веществ (здесь K_0 , V_0 , E_0 – модуль объемной упругости, объем и полная энергия при $P = 0$). Рекордное значение модуля объемной упругости алмаза связывается с его экстремальной атомной плотностью.

PACS: 62.20.Dc

Обычно утверждается, что ковалентное взаимодействие приводит к образованию веществ, обладающих высокими значениями модулей упругости. В качестве характерного примера в данном случае часто используется алмаз, “идеальный” ковалентный кристалл, являющийся наименее сжимаемым веществом в доступной нам части Вселенной. Ниже на примере элементов подгруппы углерода мы покажем, что это утверждение в общем случае несправедливо. Как оказалось, модуль объемной упругости в подгруппе C–Si–Ge–Sn–Pb прямо пропорционален плотности энергии с практически универсальным коэффициентом пропорциональности, что, вообще говоря, не благоприятствует представлению о заметном вкладе ковалентных эффектов в сжимаемость соответствующих веществ.

Получим соотношение между модулем объемной упругости K и полной энергией E_t в случае зависимости $E_t(V)$ общего вида. Запишем полную энергию вещества при $T = 0$ в виде

$$E_t = E_0 f(V/V_0), \quad (1)$$

где E_0 и V_0 – полная энергия и объем вещества при $P = 0$ и $T = 0$. Отсюда получим для модуля объемной упругости

$$K = V(\partial^2 E_t / \partial V^2)_T = (E_0 / V_0)(V/V_0) f''(V/V_0). \quad (2)$$

При $P = 0$ это выражение сводится к

$$K_0 = (E_0 / V_0) f''_0(V/V_0)_{V=V_0} \quad (3)$$

или

$$(K_0 V_0 / E_0) = f''(V/V_0)_{V=V_0}. \quad (4)$$

Из (1) и (4) следует, что если функция $f(V/V_0)$ универсальна для некоторого набора веществ, то отношение $K_0 V_0 / E_0$ переходит в соотношение подобия $(K_0 V_0 / E_0) = \text{const}$. Нетрудно вычислить соответствующие величины с помощью табличных

данных, что мы и собираемся сделать. Однако прежде всего укажем, что в соответствии с физической картиной строения металлов и полупроводников (система ионов, погруженных в жидкость валентных электронов) в данном случае в качестве полной энергии принимается величина, равная разности энергии основного состояния и энергии системы невзаимодействующих четырехкратно ионизованных ионов и соответствующего числа электронов. Согласно сказанному, полная энергия E_0 при $P = 0$ может быть вычислена как $E_0 = E_c + E_t$, где E_c — энергия четырехкратной ионизации.

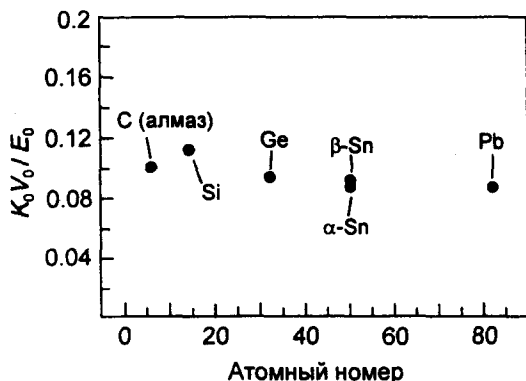


Рис.1. Зависимость отношения $K_0 V_0 / E_0$ от атомного номера в подгруппе углерода

Рис.1 иллюстрирует поведение величины $K_0 V_0 / E_0$ как функции атомного номера элементов подгруппы углерода. В таблице приведены соответствующие численные данные. Как видно из рисунка, величина $K_0 V_0 / E_0$ мало варьирует при изменении атомного номера элемента¹⁾. Удивительно, что отсутствует какой либо разрыв непрерывности при переходе от ковалентных кристаллов (C, Si, Ge, α -Sn) к хорошим металлам (β -Sn и Pb). Более того, белое и серое олово, являющиеся “ковалентной” и металлической модификациями одного и того же вещества характеризуются одинаковым отношением $K_0 V_0 / E_0$. Имея в виду соотношение (4), это означает, что вид функции $E_t(V)$, описывающий полную энергию элементов подгруппы углерода, заметно не меняется в пределах подгруппы и соотношение подобия вида $(K_0 V_0 / E_0) \cong \text{const}$ справедливо для подгруппы в целом. Это заключение основывается также на том обстоятельстве, что кривые потенциальной энергии всех веществ имеют в некотором смысле универсальный вид, обеспечивающий их устойчивость. В этом случае равенство вторых производных позволяет говорить об универсальности функции $E_t(V)$, по крайней мере в качестве весьма вероятного предположения²⁾.

В итоге приведенный материал дает основание сделать заключение об отсутствии специфических эффектов ковалентности при всесторонней деформации. Как следует из таблицы и рис.1, модуль объемной упругости K_0 элементов подгруппы углерода можно записать в виде

$$K_0 \cong c(E/V)_0, \quad (5)$$

¹⁾ Укажем, что величина $f''_0 = K_0 V_0 / E_0$ весьма чувствительна к виду функции $E_t(V)$. Например, нетрудно показать, что в случае функции $E_t(V)$ вида $E_t = (E_0/n - m)[m(V_0/V)^n - n(V_0/V)^m]$ отношение $(K_0 V_0 / E_0) = mn$. В частности, для благородных газов должно быть $(K_0 V_0 / E_0) \approx 8$, что в действительности и наблюдается.

²⁾ Вторая производная энергии по приведенному объему при $V/V_0 = 1$ в случае, если энергия записывается в виде степенных функций, выражается через соответствующие показатели степеней (см. сноску ¹⁾) и, следовательно, характеризует всю потенциальную кривую в целом.

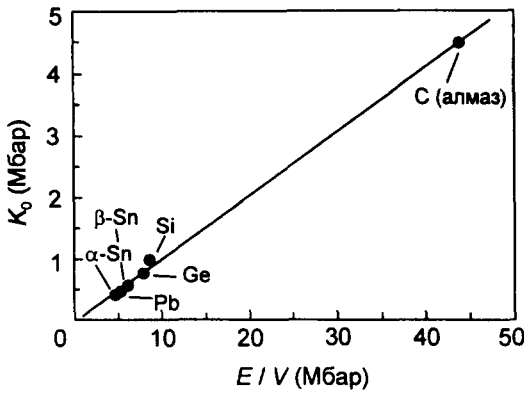


Рис.2. Модуль объемной упругости K_0 как функция плотности энергии E_0/V_0 для элементов подгруппы углерода

где $c \approx 0.1$, $(E/V)_0$ – плотность энергии при $P = 0$. Соотношение (5) иллюстрируется рис.2. Подчеркнем, что чрезвычайно высокое значение плотности энергии в алмазе достигается в значительной степени благодаря весьма малой величине атомного объема углерода (см. таблицу). Следовательно, рекордное значение модуля объемной упругости алмаза является следствием его экстремальной атомной плотности, что в свою очередь связано с электронной конфигурацией атома углерода, но не имеет никакого отношения к эффектам ковалентности (см. также дискуссию в статье [7]).

Атомные объемы (V_0) модули объемной упругости (K_0) и полные энергии (E_0) для элементов подгруппы углерода при атмосферном давлении (значения V_0 и K_0 соответствуют комнатной температуре)

Вещество	Атомный номер	V_0 [1], см ³ /г.атом	K_0 , Мбар	E_0 , эВ*	$K_0 V_0 / E_0$
С (алмаз)	6	3.42	4.43 [2]	155.4	0.101
Si	14	12.06	0.977 [3]	107.8	0.112
Ge	32	13.63	0.749 [3]	107.6	0.094
β -Sn	50	16.30	0.55 [3]	102.2	0.091
α -Sn	50	20.31	0.42 [4]	102.2	0.087
Pb	82	18.26	0.45 [1]	98.7	0.086

*Полная энергия E_0 рассчитывалась как сумма $E_0 = E_c + E_I$, где E_c – энергия сцепления [3, 6], E_I – энергия четырехкратной ионизации [5].

В заключение отметим, что в свете изложенного возможность создания углеродных материалов с модулем объемной упругости и твердостью, превышающими “алмазные” значения, не представляется вероятной.

Автор благодарит В.В.Бражкина и А.Г.Ляпина за помощь в работе и многочисленные дискуссии.

1. *Свойства элементов*, справочник под редакцией М.Е.Дрица, М.: Металлургия, 1997, т.1.
2. H.J.McSkimin and P.Andreatch, Jr., J. Appl. Phys. **43**, 2944 (1972).
3. D.A.Young, *Phase Diagrams of the Elements*, Univ.of California Press, Berkley, Los Angeles, Oxford, 1991.
4. R.Ravelo and M.Baskes, Phys. Rev. Lett. **79**, 2482 (1997).
5. *Таблицы физических величин*, Справочник под редакцией ак. И.К.Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.
6. У.Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, т.1. М.: Мир, 1983, стр.231.
7. M.T.Yin and M.L.Cohen, Phys. Rev. Lett. **50**, 2006 (1983).