

## Упругие свойства веществ в мегабарном диапазоне давлений: инверсия сдвиговой жесткости

В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин

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

Поступила в редакцию 25 января 2001 г.

Проанализировано поведение упругих модулей веществ в мегабарном диапазоне давлений. Предсказан новый эффект – инверсия значений модулей сдвига и механических свойств для различных классов веществ при сжатии. Данные по кривым плавления различных материалов подтверждают предсказанный феномен. Материалы, традиционно считающиеся наиболее мягкими, такие как твердые инертные газы и молекулярные вещества, в мегабарном диапазоне могут стать наиболее твердыми, что необходимо учитывать в экспериментальной технике высоких давлений.

PACS: 62.20.-x, 62.50.+p

1. Исследование поведения упругих свойств и механических характеристик материалов при сильном сжатии чрезвычайно важно как для фундаментальных аспектов физики и геологии, так и для техники высоких давлений. В области квантовых давлений  $P > Z^{10/3} m^4 e^{10} / \hbar^8 \sim 10^2 - 10^4$  Мбар, соответствующих степени сжатия в десятки раз, все свойства веществ, включая упругие модули, можно рассматривать как монотонные почти линейные функции атомного номера [1]. Известно, что в экспериментально достижимом мегабарном диапазоне давлений, что в свою очередь соответствует степени сжатия в несколько раз, сохраняется определенная немонотонность изменения свойств веществ в зависимости от атомного номера [1, 2]. Вместе с тем, априори не ясно – останется ли в мегабарном диапазоне разделение материалов на твердые и мягкие, и какие классы веществ при таких давлениях будут иметь максимальные значения упругих модулей, твердости и т.д.

Рассматривая механические свойства веществ, такие как твердость и прочность, необходимо подчеркнуть, что определение их под давлением как экспериментально, так и методами компьютерного моделирования, является чрезвычайно трудной задачей. В то же время известно, что эти свойства непосредственно связаны со сдвиговой жесткостью материала и соответственно со значениями упругих модулей [3], которые в свою очередь являются однозначно определенными физическими характеристиками вещества. Цель настоящей работы, таким образом, состояла в анализе поведения упругих модулей веществ, прежде всего модулей сдвига, в мегабарном диапазоне давлений на основе известных экспериментальных данных и модельных эмпирических подходов. Рассматривая различные классы веществ, мы

ограничимся в основном твердыми инертными газами и металлами, так как именно для этих классов наиболее ярко должен проявляться предсказываемый эффект.

2. При нормальном давлении величины объемного модуля и модуля сдвига различных веществ лежат в диапазоне от килобар до мегабар [4, 5]. При сжатии упругие модули возрастают (за исключением возможного аномального поведения вблизи фазовых переходов), причем экспериментальные производные модулей сжатия и сдвига по давлению для большинства веществ лежат в интервале от 1 до 8 [4, 5]. Следовательно, при мегабарных давлениях величина упругих модулей определяется не столько начальными значениями, сколько соответствующими барическими производными. При давлении 3 Мбар и выше любое вещество имеет более высокие значения упругих модулей, чем рекордсмен среди всех материалов – алмаз, при нормальном давлении. Как следствие мягких, в обычном понимании этого слова, веществ в мегабарном диапазоне не бывает.

Поведение объемных модулей большинства веществ вплоть до мегабарных давлений достаточно хорошо исследовано [1, 2]. Модули сдвига большинства веществ, напротив, измерены лишь до давлений в несколько десятков кбар [4, 5]. В мегабарном диапазоне имеются лишь косвенные оценки поведения упругих сдвиговых констант для некоторых веществ, в том числе для ряда металлов (Fe, Au, Mo) [6, 7].

Вместе с тем поведение упругих констант при больших давлениях для различных классов веществ может быть проанализировано в рамках простой модели системы частиц, взаимодействующих в соответствии со степенным  $n/m$ -потенциалом,  $U = A/r^n - B/r^m$ . При этом определяющую роль с ростом дав-

ления начинает играть эффективный показатель отталкивания  $n$ , лежащий для большинства веществ в интервале от 6 до 12. Причина этого состоит в том, что относительный вклад в упругие модули и давление от нецентральных сил, энергии валентных электронов и межсионных кулоновских сил, так же как и сил притяжения (член  $-B/r^m$  в  $n/m$ -потенциале), быстро падает при сжатии вещества по отношению к вкладу центральных сил отталкивания между ближайшими соседями [8].

В настоящей статье для краткости мы ограничимся лишь анализом ГЦК-решетки, соответствующей одному из типов плотнейшей упаковки атомов. Для элементарных кубических решеток (простой кубической, ОЦК и ГЦК) с центральным взаимодействием между атомами нетрудно получить общие выражения для давления и упругих констант [8, 9]:

$$P = \frac{1}{v} \sum_{R_i} [U'_{r^2} r_x^2]_{R_i}, \quad (1)$$

$$c_{11} = \frac{2}{v} \sum_{R_i} [U''_{r^2} r_x^4]_{R_i} - P, \quad (2)$$

$$c_{12} - P = c_{44} + P = \frac{2}{v} \sum_{R_i} [U''_{r^2} r_x^2 r_y^2]_{R_i}, \quad (3)$$

где  $v$  – объем элементарной ячейки, суммы берутся по векторам решетки  $R_i$  и производные потенциала взаимодействия взяты по переменной  $r^2$ ,  $U'_{r^2} = dU(r^2)/d(r^2)$  и т.д. Значения полученных в настоящей работе производных объемного модуля и модуля сдвига для решетки с потенциалом чистого отталкивания  $U = A/r^n$  в моделях близкого действия (мягкие сферы) и дальнего действия представлены в таблице. Отметим, что для решетки с центральным взаимодействием имеет место точное соотношение между объемным модулем и модулем сдвига по Фогту, которое вытекает из соотношения Коши под давлением [10],  $c_{12} = c_{44} + 2P$ . Действительно,  $G'_f = (9c_{44} + 3(c_{11} - c_{12}))/15 = ((c_{11} + 2c_{12}) - 6P)/5 = (3B - 6P)/5$ . Отсюда также получим соотношение для производных по давлению:

$$G'_f = (3B' - 6)/5. \quad (4)$$

Важно отметить, что с увеличением  $n$  возрастают как значения производных упругих модулей, так и относительная сдвиговая упругость решетки при сверхвысоких давлениях  $G/B \approx G'/B'$ . Те же тенденции сохраняются и в общем случае  $n/m$ -потенциала (рис.1). С ростом давления производные упругих модулей для решетки с  $n/m$ -потенциалом стремятся (рис.2) к значениям, отвечающим модели мягких

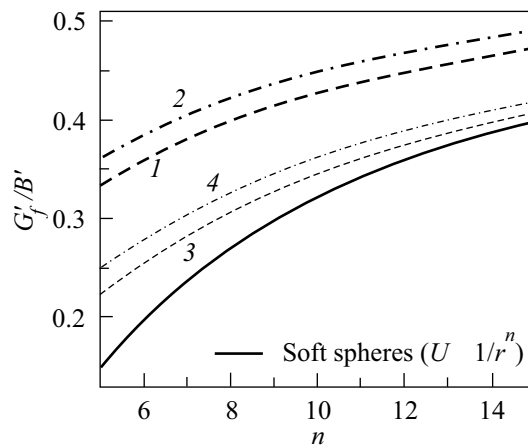


Рис.1. Зависимость от показателя отталкивания  $n$  отношения  $G'_f/B'$  для ГЦК-решетки с  $n/m$ -потенциалом для случаев  $m/n = 0.5$  (кривая 1) и  $m/n = 0.8$  (2) при  $P = 0$  и под давлением, соответствующем  $V/V_0 = 0.5$  (3 при  $m/n = 0.5$  и 4 при  $m/n = 0.8$ ). Представлены данные для модели мягких сфер с  $1/r^n$ -потенциалом (см. таблицу), что соответствует  $n/m$ -потенциалу ( $m < n$ ) при  $P \rightarrow \infty$

сфер (потенциал  $U = A/r^n$ , причем величина производных модулей при сжатиях  $V/V_0 \sim 0.5$  (соответствующих для реальных веществ давлениям от десятков кбар до Мбар [1]) отличается не более, чем на 5–20% от предельных значений при  $V/V_0 \rightarrow 0$ . То есть в пределе больших давлений ( $P \rightarrow \infty$ ) получим  $G'_f(\infty)/B'(\infty) = 3/5[(n-3)/(n+3)]$ . В то же время из уравнения (4) при любом изменении давления для решетки с центральными силами (или приближенно для любой решетки при сверхвысоких давлениях)  $\Delta(G'_f)/\Delta(B') = 3/5$ . Отсюда отношение  $(\Delta(G'_f)/\Delta(B'))/(G'_f(\infty)/B'(\infty)) = (n+3)/(n-3)$  всегда больше 1 и убывает с ростом  $n$ . Таким образом с ростом давления относительное изменение производной модуля сдвига всегда больше, чем производной модуля сжатия, причем этот эффект усиливается с понижением показателя  $n$  в потенциале отталкивания.

Из приведенного анализа следует важный вывод. Если из двух веществ одно имеет более низкие упругие модули при нормальных условиях, но более жесткий потенциал межатомного отталкивания (эффективный показатель  $n$ ), то под давлением должна произойти инверсия соотношений между модулями этих веществ, причем конечное различие между модулями сдвига веществ будет выше, чем между объемными модулями. Физическая причина подобных эффектов связана очевидно с отрицательным вкла-

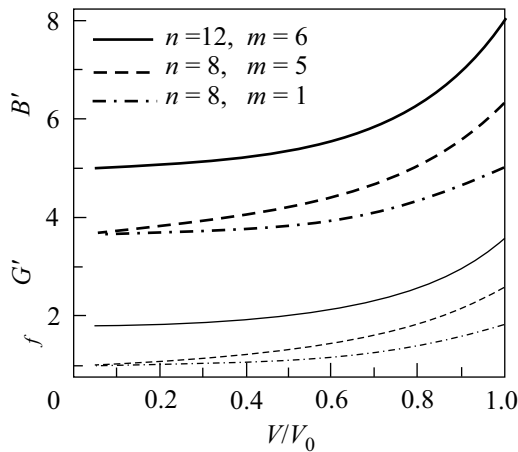


Рис.2. Зависимость барических производных объемного модуля (толстые линии) и модуля сдвига по Фогту (тонкие линии) от степени объемного сжатия для ГЦК-решеток с  $n/m$ -потенциалами, характерными для инертных газов ( $n = 12$  и  $m = 6$ ) и для  $d$ -металлов [13]

дом давления в сдвиговые модули [2, 9], в частности, для кубической решетки в константы  $(c_{11} - c_{12})/2$  и  $c_{44}$  (см. уравнения (2) и (3)), и формально проясняется уравнением (4).

$Pd^3/U_a$	$2n\sqrt{2}$
	$\approx 13.18 + 0.762n + 0.0822n^2$
$B/P = 1/3(c_{11} + 2c_{12})/P$	$1/3 n + 1$
$1/2(c_{11} - c_{12})/P$	$1/8 n - 3/4$
	$\approx -0.23 + 0.056n + 0.0024n^2$
$c_{44}/P$	$1/4 n - 1/2$
	$\approx -0.85 + 0.296n - 0.0016n^2$
$G_f/P$	$-3/5 + 1/5n$
$G_{fr}/P$	$53/280n - 669/980 -$
	$-120/(343n - 1274)$
	$\approx -0.53 + 0.161n + 0.0011n^2$

Значения производных упругих модулей ГЦК-решетки с центральным потенциалом  $U = A/r^n$  (в этом случае для производных по давлению действуют соотношения  $B' = B/P$  и т.д.). Модули сдвига рассчитывались в приближениях [4, 5] Фогта  $G_f = [9c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})]/15$  и Фогта - Ройса - Хилла  $G_{fr} = (G_f + G_r)/2$ , где  $15/G_r = 12/(c_{11} - c_{12}) + 9/c_{44}$ . Первое значение в таблице соответствует модели ближкодействия (взаимодействуют только ближайшие соседи), второе - интерполяции в интервале  $5 \leq n \leq 15$  для обычной модели дального действия. Выражения для  $B'$  и  $G'_f$  совпадают в обоих случаях и являются точными. Давление нормировано на  $U_a/d^3$ , где  $d$  - расстояние между ближайшими соседями и  $U_a = A/d^n$  - их энергия взаимодействия.

**3.** Реальные вещества, конечно, не описываются простым  $n/m$ -потенциалом. Однако вышеприведенный анализ позволяет сделать качественные выводы о сравнительном поведении при сильном сжатии уп-

ругих свойств различных классов веществ. В частности, эффективный межатомный потенциал в металлах "мягче", чем в твердых инертных газах. Эффективный показатель отталкивания  $n$  для металлов меньше из-за эффектов экранировки свободными валентными электронами. Естественно ожидать для этих двух классов веществ инверсию модулей сдвига и соответственно других механических характеристик, учитывая, что при низких давлениях твердые инертные газы - чрезвычайно мягкие вещества.

Заметим, что простые оценки из уравнений (1)-(3) дают вполне реалистичные производные упругих модулей под давлением. Так для твердых инертных газов ( $n \approx 12, m \approx 6$ ) величина  $B'$  должна изменяться от 8 к 5, а  $G'_f$  - от 3.6 до 1.8, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [11, 12]. Для переходных металлов можно принять  $n \approx 8$  и  $m \approx 1$  [13]. Соответственно величина  $B'$  должна изменяться от 5 к 3.7, а  $G'_f$  - от 1.8 до 1, также в хорошем согласии с экспериментом [4-7]. Приведенные оценки подтверждаются и другими эмпирическими расчетами. Выражение, предложенное в [5], дает для мегабарных давлений  $G' \sim 1.3 \pm 0.3$  в случае металлов и  $G' \sim 1.9 \pm 0.4$  для твердых инертных газов. Решеточные расчеты с использованием более точной модели взаимодействия дают при  $P \sim 0.5$  Мбар для твердых инертных газов  $G' \approx 2-2.5$  [2].

При давлениях в несколько Мбар модули сдвига металлов, по-видимому, становятся меньше значений для твердых инертных газов (возможно за исключением He) в 1.5-2 раза, в то время как модули сжатия металлов либо близки, либо на 10-50% выше. He, Li, LiH и, по-видимому, металлический водород имеют значения  $B'$  и  $G'$  ниже, чем вещества из их классов, что связано с отсутствием внутренних электронов остова и более мягким потенциалом отталкивания. Щелочные и некоторые щелочно-земельные металлы при относительно малых давлениях также имеют малое значение производной  $G' \sim 0.5-1$  [4, 5], и соответственно модули сдвига в несколько раз ниже, чем у других веществ. Однако после электронных и фазовых переходов, происходящих в диапазоне от 50 кбар до 1 Мбар, значения  $G'$  для этих веществ должны стать близкими к значениям для других металлов.

**4.** Существующие эмпирические расчеты и многочисленные экспериментальные зависимости не противоречат выдвинутой гипотезе об инверсии модуля сдвига разных классов веществ (рис.3а). Кроме того, существуют косвенные свидетельства в пользу данного предположения. В рамках критерия плавления Линдемана барическое поведение температуры

плавления  $T_m$  определяется, главным образом, поведением модуля сдвига, что подтверждается экспериментальными данными [15].

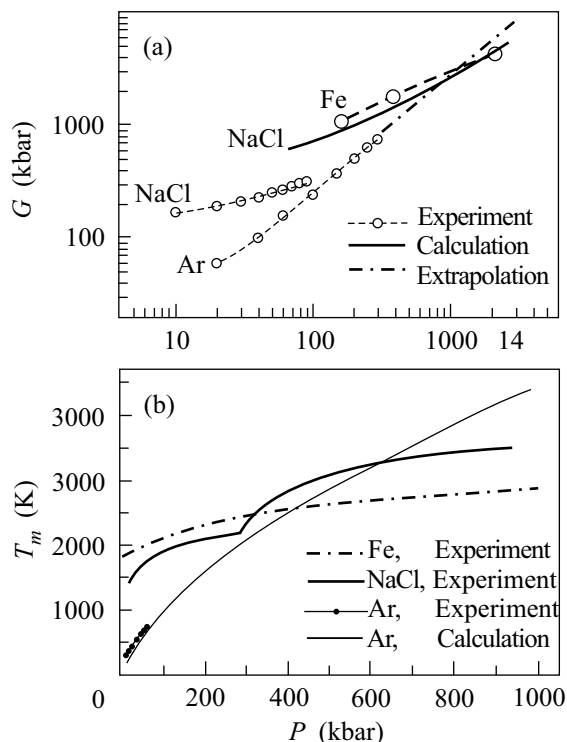


Рис.3. Зависимости от давления модулей сдвига (а) и температуры плавления (б) для типичных представителей твердых инертных газов (Ar), щелочно-галогидных соединений (NaCl) и металлов (Fe). Экспериментальные модули сдвига взяты для Fe из [6] или рассчитаны по экспериментальным значениям упругих констант для Ar [12] и NaCl [14]. Модуль сдвига NaCl (со структурой CsCl) оценен по величине теоретически рассчитанных значений  $(c_{11} - c_{12})/2$  [2]. Теоретическая кривая плавления для Ar взята из [1], а экспериментальные кривые для Fe и NaCl (интерполяции) из [16] и для Ar из [21]

Температуры плавления для ряда веществ различных классов в отличие от модулей сдвига измерены экспериментально или рассчитаны из первых принципов вплоть до давлений в несколько Мбар. Оказывается, что кривые плавления металлов становятся более пологими в мегабарном диапазоне давлений по сравнению с кривыми плавления неметаллических веществ [16,17]. При этом линии плавления инертных веществ, таких как Ar, и щелочно-галогидных кристаллов, таких как NaCl, пересекают линии плавления металлов, например, Fe (рис.3б). Пересечение кривых плавления является замечательным под-

тверждением гипотезы об инверсии модулей сдвига соответствующих классов веществ.

5. Результаты, полученные в данной работе, имеют важное практическое приложение для техники высоких давлений. Речь идет о выборе различных веществ в качестве среды, передающей давление. При комнатной температуре и давлениях выше 120 кбар все вещества являются твердыми. В частности, гелий кристаллизуется, а смеси спиртов стеклуются. Тем не менее экспериментаторы, работающие в мегабарном диапазоне давлений, традиционно используют в качестве рабочей среды при высоких давлениях одни и те же затвердевшие органические жидкости или твердые инертные газы. При этом представления о “мягкости” данных веществ совершенно безосновательно распространяются на область мегабарных давлений. Как уже отмечалось, в мегабарном диапазоне мягких веществ не бывает: модули сдвига всех материалов составляют несколько Мбар, а напряжения пластического течения  $\sigma_y \sim (0.05 - 0.1)G$  (см. [18] и цитируемые работы) составляет, соответственно, сотни кбар. Важным параметром является соотношение между характеристиками различных веществ.

В соответствии с предсказанной инверсией упругих модулей твердые инертные газы (исключая, по видимому, He), начиная с определенных давлений, должны иметь более высокую сдвиговую жесткость (твердость и т.д.), чем металлы и щелочно-галогидные кристаллы (рис.3). К тому же более высокая пластичность металлов должна приводить к меньшей величине отношения  $\sigma_y/G$ . Из экспериментальных исследований, действительно, известно, что, при давлениях выше 1–1.5 Мбар Ar становится жестче, чем железо и сталь [19], а Xe при давлениях в сотни кбар становится жестче, чем CsCl [20]. В затвердевших органических углеродсодержащих жидкостях в диапазоне 50–400 кбар наблюдается полимеризация с образованием алмазоподобных  $sp^3$ -связей, что должно приводить к быстрому росту модулей сдвига и твердости вплоть до значений, близких к алмазным. В результате использование органических жидкостей в качестве квазигидростатической среды, начиная с нескольких сот кбар, вообще бессмысленно, поскольку при этих давлениях они жестче практически всех исследуемых материалов.

Таким образом в мегабарном диапазоне давлений в качестве более мягких квазигидростатических сред предпочтительнее использовать материалы, которые при нормальном давлении являются жесткими: металлы и ионные диэлектрики. Для оптических исследований подходящими являются такие прозрач-

ные вещества, как щелочно-галогидные кристаллы и водородосодержащие соединения, такие как лед  $\text{H}_2\text{O}$ , аммиак  $\text{NH}_3$  и т.д. Заметим, что хотя экспериментальные данные по модулю сдвига льда  $\text{H}_2\text{O}$  при  $P > 100$  кбар отсутствуют, данные о кривой плавления  $\text{H}_2\text{O}$  [21] позволяют предположить, что при  $P \sim 2-3$  Мбар лед наряду с LiH становится одним из самых мягких веществ (возможно, мягче чем гелий). В последнее время ионные кристаллы KBr и NaCl, действительно, стали использоваться в качестве сред, передающих давление в мегабарном диапазоне. При исследовании магнитных, сверхпроводящих свойств и структуры в мегабарном диапазоне во многих случаях целесообразно использовать в качестве квазигидростатической среды подходящие металлы, включая In, Pb, Sn, Na, Be, Bi, Ga и др. (Li плох из-за активной диффузии в алмазные наковальни).

6. Таким образом, можно предположить, что в мегабарном диапазоне давлений помимо сближения упругих характеристик различных классов веществ должно наблюдаться новое явление – инверсия сдвиговой жесткости. Молекулярные вещества, такие как твердые инертные газы, по величине модуля сдвига и твердости могут превзойти характеристики металлов, а также ионных и ковалентных материалов. Подобное относительное поведение модулей необходимо учитывать при рассмотрении различных процессов, происходящих в недрах Земли и планет, а также в экспериментальной технике высоких давлений мегабарного диапазона. Предсказанное явление, конечно, является переходящим. После металлизации ионных и молекулярных веществ при давлениях  $1-10^3$  Мбар упругие модули всех веществ будут определяться лишь соответствующим атомным номером.

Авторы благодарны С. М. Стишову и В. Н. Рыжову за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 99-02-17408, # 00-15-99308 и # 01-02-16557).

1. D. A. Young, *Phase diagrams of elements*, University of California Press, Berkeley, 1991.

2. В. Н. Жарков, В. А. Калинин, *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*, Наука, Москва, 1968.
3. D. M. Teter, *MRS Bulletin*, January 1998, p. 22.
4. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бокута, *Упругие константы и упругие модули металлов и изоляторов*, Спр., Наук. думка, Киев, 1982.
5. M. W. Guinan and D. J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1501 (1974).
6. H.-K. Mao, J. Shu, G. Shen et al., *Nature* **396**, 741 (1998).
7. T. S. Duffy, G. Shen, J. Shu et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 6729 (1999).
8. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1954.
9. A. G. Lyapin and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev.* **B54**, 12036 (1996).
10. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2493 (1997).
11. C. A. Swenson, in: *Rare Gas Solids*, vol. II, Eds. M. L. Klein and J. A. Venables, Academic Press, London, 1977.
12. M. Grimsditch and A. Polian, in: *Simple Molecular Systems at Very High Density*, Eds. A. Polian, P. Loubeyre, and N. Boccardo, Plenum Press, New York, 1989.
13. J. M. Wills and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **B28**, 4363 (1983).
14. Ф. Ф. Воронов, Е. В. Чернышева, В. А. Гончарова, *ФТТ* **21**, 100 (1979).
15. Ю. Я. Богуславский, Ф. Ф. Воронов, М. А. Ильина, О. В. Стальгорова, *ЖЭТФ* **77**, 946 (1979).
16. R. Boehler, M. Ross, G. Serghiou, and O. Tschauner, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 86 (1998).
17. D. Errandonea, R. Boehler, and M. Ross, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3444 (2000).
18. S. T. Weir, J. Akella, C. Ruddle et al., *Phys. Rev.* **B58**, 11258 (1998).
19. J. Badro, частное сообщение.
20. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, *ЖЭТФ* **97**, 1321 (1990).
21. F. Datchi, P. Loubeyre, and R. LeToullec, *Phys. Rev.* **B61**, 6535 (2000).