

УДК 541.68

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

© 2009 С.С. Батанов*

*Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, Менделеево, Московская область**Статья поступила 23 января 2009 г.*

Применение техники высоких давлений активизировало неорганическую кристаллохимию, позволило открыть новые типы полиморфных превращений, показало недостаточность ионной модели для описания кристаллических структур даже бинарных соединений, поставило неожиданные теоретические вопросы.

Ключевые слова: структура, высокое давление, полиморфное превращение, аморфизация, модуль упругости, наночастицы.

Кристаллохимия как наука об атомном строении вещества возникла в результате применения рентгеновских лучей для структурного анализа кристаллов. В своем развитии она прошла несколько этапов. Вначале, когда получение экспериментальных данных было очень трудоемким процессом, интенсивно развивались теоретические методы интерпретации и предсказания структур, возникли системы атомных, ионных, ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов, разрабатывались принципы плотной упаковки атомов и молекул, представления о правильных и искаженных координационных полиэдрах. После появления прямых методов структурного анализа и возможности массового использования вычислительных машин накопление экспериментального материала стало значительно опережать развитие теоретических представлений, а с применением автоматических дифрактометров скорость эксперимента и объем структурной информации настолько возросли, что место теоретических концепций заняли банки данных и их статистическая обработка. Особенно полезным оказался такой подход применительно к органическим структурам, число которых стремительно растет и составляет главное содержание банков данных. Что касается неорганических веществ численностью на два порядка меньше органических и металлоорганических соединений, то в конце прошлого века неорганическая кристаллохимия, казалось, приобрела законченный вид, а типы структур вполне объяснялись ионной моделью, в которой большие анионы заполняют объем кристаллического пространства, маленькие катионы располагаются в межатомных пустотах, а отношение радиусов катионов и анионов ($k = r_+/r_-$) определяет координационное число (КЧ) в структуре. Отсюда следует, что сжатие ионных кристаллов сводится к сжатию анионов, поэтому k растет, что ведет к фазовому переходу с повышением КЧ. Действительно, до последнего времени все фазовые превращения под давлением происходили с увеличением координации атомов.

Наблюдался, правда, ряд нестыковок с ионной теорией, например кристаллизация CsF в структуре NaCl, а не CsCl, хотя $k(\text{CsF})$ имеет максимальное значение среди всех щелочных галогенидов, но это рассматривалось как исключение, и никто не ожидал в неорганической кристаллохимии каких-то значительных событий.

Однако ситуация принципиально изменилась, когда развитие техники высоких давлений достигло уровня 100 ГПа и выше при использовании миниатюрных алмазных прессов, которые можно установить на рентгеновском аппарате и прямо получать структурную информацию.

* E-mail: batsanov@gol.ru

Рост давления в этих прессах сопровождался, точнее, был обусловлен уменьшением объема исследуемого образца и потребовал разработки чувствительных приемников излучения, что в конце концов привело к вполне приемлемым временам экспозиции при изучении структур неорганических веществ даже при ультравысоких давлениях.

С этого момента кристаллохимия получила второе дыхание, а новая экспериментальная информация потребовала пересмотра традиционных представлений. Так, например, в окислах и халькогенидах двухвалентных металлов давления структурных превращений типа $ZnS \rightarrow NaCl$ или $NaCl \rightarrow CsCl$ уменьшаются по мере роста радиуса аниона, а по ионной модели должно быть наоборот. Некоторые фазовые превращения в простых телах тоже оказались неожиданными. Так, при сжатии цезия по мере увеличения давления происходят превращения с такими изменениями КЧ: $8 \rightarrow 12 \rightarrow 12 \rightarrow 8 \rightarrow 6 \rightarrow 12$. Понижение КЧ вместе с уменьшением объема после $P = 4,3$ ГПа вызвано электронными переходами $6s \rightarrow 5d$, а затем $5p \rightarrow 5d$. При этом сжимаемость Cs с измененной электронной структурой оказалась рекордной: при 92 ГПа $V/V_0 = 0,160$.

Другой тип изученных электронных переходов – это превращение под давлением диэлектрика в металл. Давления металлизации в бинарных кристаллах равны для KI ~ 170 , RbI ~ 130 , NH₄I ~ 120 , CsI 110, CsBr ~ 250 , BaSe ~ 61 , BaTe ~ 20 ГПа, а в молекулярных веществах для I₂ 16, Br 80, O₂ 95, S 95 и Xe 160 ГПа. Металлизация диэлектриков почти всегда сопровождается увеличением КЧ атомов, и особенно рельефно это происходит в конденсированных молекулах, где переход от КЧ 1 до 8 или 12 сопровождается сокращением межмолекулярных контактов и увеличением внутримолекулярных длин связей вплоть до полного выравнивания всех межатомных расстояний, что впервые было установлено при изучении структуры иода при 16 ГПа.

Металлизация химических соединений означает разрушение химических связей и делокализацию валентных электронов. Если это происходит под давлением, то, приравнявая работу сжатия $E_c = 1/2P\Delta V$ энергии химической связи E_b , можно определить ΔV , если известно уравнение состояния вещества, т.е. зависимость $P = f(V)$. Такая работа нами была выполнена, и оказалось, что металлизация щелочных галогенидов под давлением соответствует электронному состоянию $M^+X^0(\bar{e})$, т.е. комбинации катиона, нейтрального атома и свободного электрона. Поскольку атомные радиусы галогенов известны, сразу определяются радиусы катионов [1]. Тут возникает интересный вопрос, кто является источником электрона: если исходное соединение имело ионный характер M^+X^- , то источником \bar{e} является анион, если ковалентный тип, т.е. M^0X^0 , — то металл. Поскольку разные соединения ведут себя при сжатии различным образом — у некоторых веществ ионность связи увеличивается, у других — понижается, то появляется возможность экспериментально определить (например, методом рентгеновской спектроскопии) источник появления свободных электронов при металлизации ионных кристаллов.

Давление металлизации оказалось зависящим также от кристаллической формы вещества: тригональная, ромбоэдрическая и моноклинная модификации Se переходят в металлическое состояние соответственно при 12, 16 и 23 ГПа, т.е. обратно пропорционально межмолекулярному расстоянию в их структурах, хотя, казалось бы, должно быть наоборот. Фактический материал по фазовым переходам кристаллических соединений разных типов продемонстрирован в [2].

Особый интерес представляет случай водорода. Из многочисленных теоретических и эмпирических оценок давления металлизации отметим несколько, чтобы знать порядок ожидаемых величин. Первая теоретическая работа принадлежит Вигнеру и Хантингтону (1935), которые рассчитали энергию *bcc*-решетки водорода и пришли к выводу, что она трудно достижима при высоком давлении, а лучший шанс имеет промежуточная слоистая решетка. Мин и др. [3] оценили давления двух переходов: превращение диэлектрик \rightarrow металл с сохранением молекулярной структуры за счет схлопывания валентной зоны и зоны проводимости при 170 ± 20 ГПа и превращение молекулы в структуру одноатомного металла при 400 ± 100 ГПа. В [4] для последнего перехода методом Монте-Карло вычислено $P = 300 \pm 40$ ГПа. В следующем году Хемлей и Мао [5] экспериментально обнаружили первый переход при 150 ГПа.

В работе Силвера и сотр. [6] при изучении водорода под давлением показано, что до $P \sim 20$ ГПа сокращаются только межмолекулярные расстояния, а под давлением ≥ 30 ГПа начинается рост внутримолекулярных расстояний одновременно с дальнейшим укорочением в-д-в-контактов. Экстраполяция изменений межатомных расстояний до их полного выравнивания дает 280 ГПа для превращения молекулы H_2 в одноатомный металл. Однако эксперимент показал, что и при 340 ГПа такой металлизации еще не происходит.

Фазовый переход "изолятор \rightarrow молекулярный проводник" зафиксирован в HI при 45 ГПа, а дальнейшее превращение "молекулярный проводник \rightarrow одноатомный металл" происходит при 51 ГПа. При изучении спектров комбинационного рассеяния иода при $P > 10$ ГПа получены указания на переход к молекулярной решетке перед ее превращением в структуру одноатомного металла [7]. Аналогичный фазовый переход обнаружен в кислороде при 96 ГПа, причем новая фаза оказалась стабильной до $P = 116$ ГПа.

Выдающийся результат получен при изучении сжатия CO_2 , где после серии превращений образуется структура типа тридимита, где КЧ(С) 4 (см. литературу по этим исследованиям в [2]).

Фазовые переходы под давлением были обнаружены в жидких и аморфных материалах. Сама возможность и примеры полиморфных превращений в жидкостях подробно обсуждены в [8].

SnI_4 является уникальным объектом, где при сжатии наблюдались все возможные структурные изменения: при 7,2 ГПа происходит переход диэлектрик \rightarrow металл (фаза I \rightarrow фаза II), при $P > 15$ ГПа наступает аморфизация, при 61 ГПа аморфная фаза превращается в фазу III с fcc-решеткой, что является результатом диссоциации SnI_4 на $SnI_2 + I_2$ или $Sn + 2I_2$ [9]. При сжатии GeI_4 , начиная с $P > 20$ ГПа, увеличивается длина связи Ge—I, что предшествует распаду этого вещества [10].

Поскольку в большинстве случаев аморфизация под давлением происходит у кристаллов тетраэдрической структуры, ее причиной является повышение КЧ до значения 6 или 8, не характерного для данного тела. Увеличивая скорость сжатия вещества и ускоряя сброс давления, можно закалить фазу высокого давления и тем расширить круг объектов, в которых будет происходить аморфизация под давлением. Наиболее перспективной в этой связи является техника ударного (динамического) сжатия, которая характеризуется очень быстрым ростом и спадом высокого давления.

Рассмотрение результатов воздействия на структуру твердых тел динамических давлений представляет собой отдельную тему, выходящую за рамки этой статьи, хотя именно Г.Б. Бокий был одним из инициаторов данного научного направления (в 1962 г. после опубликования в США первой работы по синтезу алмаза в ударных волнах он предложил мне заняться этой темой); краткий обзор современного состояния структурных и физико-химических превращений при ударном сжатии веществ см. в [11]. Давления фазовых переходов при статическом и динамическом сжатии веществ оказались близкими, что говорит об огромной скорости атомной перестройки в кристалле, учитывая, что время действия ударной волны составляет $\sim 10^{-6}$ с. Однако в ряде случаев с помощью ударного сжатия удалось осуществить фазовые переходы, которые в принципе не могут быть реализованы при статическом нагружении. Таким превращением является понижение плотности (!) веществ в результате действия высокого динамического давления — аномальные фазовые переходы. Физической причиной "распухания" твердых тел при ударном воздействии является отрицательное давление, которое реализуется на стадии ударно-волновой разгрузки (см. подробнее в [11]).

В заключение кратко остановимся на новом направлении в кристаллохимии высоких давлений, а именно — на зависимости давлений полиморфных превращений от размеров частиц исследуемых веществ. Так, начало давления перехода ромбической фазы ZrO_2 в моноклинную модификацию увеличивается с 3,4 до 6,1 ГПа при уменьшении размера домена с 100 до 30 Å [12]. $CdSe$ переходит из структуры ZnS в решетку $NaCl$ при 2,0 ГПа в случае поликристаллов и от 3,6 до 4,9 ГПа в случае частиц размером от 20 до 10 Å [13]. В случае PbS зафиксировано повышение P_{cr} от 2,4—5,8 ГПа (начало—завершение) до 3,3—9,0 ГПа при уменьшении размера

частиц от 88 до 26 Å [14]. Фазовый переход ZnS в структуру NaCl происходит при 18 ГПа на частицах размером 28 Å, при 15 ГПа на частицах 253 Å и при 13 ГПа на объемных образцах [15]. TiO₂ в форме анатаза испытывает фазовый переход в структуру PbO₂ при $P_{tr} = 2,6—4,5$ ГПа в случае объемного образца, при ~16,4 ГПа на частицах размером 300 Å и при ~24 ГПа на частицах 90 Å [16]. ZnO в объемных образцах переходит в структуру NaCl при 9,9 ГПа, а в частицах размером 120 Å при 15,1 ГПа [17].

С позиций кристаллохимии измельчение кристалла означает статистическое понижение координационного числа атомов, и потому необходимо более сильное сжатие для достижения структуры с повышением КЧ по сравнению с массивным образцом. Это положение представлялось очевидным, но при исследовании поведения Fe₂O₃ под давлением был получен прямо противоположный результат — измельчение частиц привело к понижению давления перехода γ (магнетит) \rightarrow α (гематит) с 35 ГПа для объемного материала до 27 ГПа для наночастиц размером 90 Å [18]. Этот результат был подтвержден в [19]: $P_{tr} = 26,6$ ГПа для частиц размером 250 Å. CeO₂ в виде наночастиц переходит из структуры CaF₂ в структуру α -PbCl₂ при 22,3 ГПа, а в объемном материале такой же переход происходит при 31 ГПа [20]. Объяснения этим фактам пока нет.

Практически важным явилось повышение жесткости материала (модуля упругости) при диспергировании кристаллов, что ведет к повышению твердости у спрессованного (без нагревания) материала по сравнению с соответствующим монокристаллом. Отсюда следует, что, если удастся сформировать (скомпактировать) твердое тело из наночастиц алмаза, то его твердость будет больше рекордных значений монокристалльных образцов.

Принципиально новые возможности возникают в кристаллохимии в связи с разработкой высокоскоростных ($\tau = 10^{-10}—10^{-12}$ с) методов изучения структуры, когда появляется возможность наблюдать движение атомов в ходе фазового превращения под давлением, определять строение промежуточных структур, динамику аморфизации, характер металлизации вещества. Можно утверждать, что кристаллохимия вообще и кристаллохимия высоких давлений в особенности стоят накануне революционных открытий.

Сам факт отсутствия ответов на множество возникающих в ходе развития кристаллохимии вопросов означает, что данное научное направление развивается и перед учеными встают проблемы таких масштабов, которые вызовут к жизни новых Брэггов, Гольдшмидтов, Полингов, Берналов, Беловых, Бокиев!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бацианов С.С. // Журн. физич. химии. – 2006. – **80**. – С. 148 – 152.
2. Batsanov S.S. Experimental Foundations of Structural Chemistry. – М.: Moscow Univ. Press, 2008.
3. Min B.I., Jensen H.J.F., Freeman A.J. // Phys. Rev. – 1986. – **B33**. – P. 6383 – 6390.
4. Ceperly D., Alder B. // Ibid. – 1987. – **B36**. – P. 2092 – 2106.
5. Hemley R.J., Mao H.K. // Phys. Rev. Lett. – 1988. – **61**. – P. 857 – 860.
6. Loubeyre P., Jean-Louis M., Silvera I. // Phys. Rev. – 1991. – **B43**. – P. 10191 – 10196.
7. Olijnik H., Li W., Wokaun A. // Ibid. – 1994. – **B50**. – P. 712 – 716.
8. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – **15**. – P. 6059 – 6084.
9. Hamaya N., Sato K., Usui-Watanaba K. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – **79**. – P. 4597 – 4600.
10. Itie J.P. // Phase Transition. – 1992. – **39**. – P. 81 – 98.
11. Бацианов С.С. // Успехи химии. – 2006. – **75**. – С. 669 – 686.
12. Kawasaki S., Yamanaka T., Kume S., Ashida T. // Solid State Commun. – 1990. – **76**. – P. 527 – 530.
13. Tolbert S., Alivisatos A. // J. Chem. Phys. – 1995. – **102**. – P. 4642 – 4656.
14. Quadri S.B., Yang J., Ratna B.R., Skelton E.F. // Appl. Phys. Lett. – 1996. – **69**. – P. 2205 – 2207; Jiang J.Z., Gerward L., Secco R. et al. // J. Appl. Phys. – 2000. – **87**. – P. 2658 – 2660.
15. Quadri S.B., Skelton E.F., Dinsmore A.D., Hu J.Z. // Ibid. – 2001. – **89**. – P. 115 – 119.
16. Wang Z., Saxena S.K., Pischeda V. et al. // J. Phys. Cond. Matter. – 2001. – **13**. – P. 8317 – 8324.
17. Jiang J.Z., Olsen J.S., Gerward L. et al. // Europhys. Lett. – 2000. – **50**. – P. 48 – 53.
18. Jiang J.Z., Olsen J.S., Gerward L., Mørup S. // Ibid. – 1998. – **44**. – P. 620 – 626.
19. Wang Z., Saxena S.K. // Solid State Commun. – 2002. – **123**. – P. 195 – 200.
20. Wang Z., Saxena S.K., Pischeda V. et al. // Phys. Rev. – 2001. – **B64**. – P. 012102.