

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях

Е.Г. Максимов, М.В. Магницкая, В.Е. Фортов

Дан обзор экспериментальных и теоретических исследований простых металлов при высоких давлениях. Показано, что эти металлы в широком интервале давлений демонстрируют последовательности структурных переходов от плотноупакованных и высокосимметричных кристаллических структур к менее симметричным и зачастую менее компактным. Обсуждаются различные теоретические представления о природе такого поведения. Наибольшее внимание уделено рассмотрению электрофизических свойств лития и кальция при высоких сжатиях. Представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных как при статическом, так и при ударно-волновом сжатии Li и Ca.

PACS numbers: 61.50.Ah, 62.50.+p, 61.66.-f, 71.15.Mb

Содержание

1. Вместо введения, или что такое простые металлы (793).
 2. Исследования щелочных металлов при высоких давлениях (794).
 - 2.1. Тяжелые щелочные металлы. 2.2. Легкие щелочные металлы.
 - 2.3. Расчеты из первых принципов. Вычисление термодинамических функций. 2.4. Экспериментальные методы статического и динамического сжатия. 2.5. Кристаллическая структура и электросопротивление Li при высоких давлениях.
 3. Влияние давления на свойства щелочноземельных металлов (803).
 - 3.1. Фазы высокого давления и переход металл – полупроводник в тяжелых щелочноземельных металлах. 3.2. Исследование свойств Ca при высоких давлениях.
 4. Заключение (812).
- Список литературы (812).

1. Вместо введения, или что такое простые металлы

Большая часть физиков, не вовлеченных непосредственно в исследования в области высоких давлений, на вопрос — "как ведут себя вещества при больших сжа-

тиях?", скорее всего, ответит, что они переходят во все более и более плотно упакованные структуры, а диэлектрики под давлением в конечном счете превращаются в металлы. Для металлов же, как можно узнать из учебников по физике твердого тела (см., например, [1]), характерна тенденция к плотной упаковке атомов, причем наиболее часто встречаются три высокосимметричные структуры — гранцентрированная кубическая (ГЦК), объемноцентрированная кубическая (ОЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ), — в которых кристаллизуется большая часть металлов при атмосферном давлении. Что же касается переходов диэлектрик – металл, то к настоящему времени получен большой объем экспериментальной информации, свидетельствующей о переходе диэлектриков и полупроводников в металлическое состояние при высоких давлениях. Давно известно, например, что полупроводники IV группы, кристаллизующиеся в кубической неплотноупакованной, или открытой, структуре алмаза — кремний, германий и серое олово, — при относительно невысоких давлениях ($p \sim 11,7, 10,6$ и 1 ГПа для Si, Ge и α -Sn соответственно) переходят в менее симметричную тетрагональную структуру типа белого олова (β -Sn) и становятся металлами [2]. Помимо ковалентных полупроводников IV группы, по мере продвижения в область все более высоких давлений с развитием экспериментальной техники, в металлическое состояние были переведены многие классические диэлектрики, например, инертные газы (Xe), молекулярные кристаллы (I_2), полупроводники из группы VIA (S, Se, Te) и др. (см., например, обзоры [3, 4]). Интересно отметить, что в некоторых из этих "новых" металлов обнаружен также переход в сверхпроводящее состояние.

Еще на заре развития теоретической физики твердого тела Вигнер и Хантингтон [5] на основе элементарных, а потому весьма приближенных расчетов впервые указали на возможность перехода диэлектрик – металл на при-

Е.Г. Максимов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 135-75-11. Факс (095) 135-85-33

E-mail: maksimov@lpi.ru

М.В. Магницкая. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,

142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-07-34

E-mail: mvm@hppi.troitsk.ru

В.Е. Фортов. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН, 142142 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация

Тел. (095) 485-79-88

E-mail: fortov@ihed.ras.ru

Статья поступила 14 декабря 2004 г.

мере перехода молекулярного водорода в атомарное металлическое состояние под действием высоких давлений. Однако, хотя давно уже достигнуты давления, при которых, даже в рамках гораздо более точных оценок, должен происходить этот переход, водород упорно "сопротивляется" всем попыткам экспериментаторов перевести его в металлическое состояние при достаточно низких температурах (когда он заведомо является твердым). Вместо этого он образует изоэлектрические кристаллические структуры, оставаясь при этом диэлектриком и сохраняя свое квазимолекулярное строение (см., например, обзор [6]). К сожалению, "нежелание" водорода становиться металлом лишает нас возможности наблюдать не просто высокотемпературную, как предположил Ашкрофт [7], а, так сказать, "жаропрочную" сверхпроводимость, поскольку по последним оценкам [8] критическая температура сверхпроводящего перехода в нем могла бы достигать значений порядка 600 К.

Что касается простых (непереходных) металлов, а в этой статье будут обсуждаться, главным образом, "самые простые" из них — s-элементы I и II групп Периодической системы, то казалось бы, все основные вопросы, касающиеся их поведения, в том числе и под давлением, получили объяснение еще в эпоху бурного развития теории псевдопотенциала (см. [9, 10]). В рамках этой теории для простых металлов из-за ортогональности волновых функций валентных s-электронов к волновым функциям ионного остова кулоновское электрон-ионное взаимодействие заменяется на гораздо более слабый псевдопотенциал. Более того, считалось, что для щелочных металлов при расчетах большинства их физических свойств можно ограничиться вторым порядком теории возмущений по псевдопотенциалу. При расчетах энергии связи и фононных спектров твердых тел такой подход эквивалентен рассмотрению точечных ионов, погруженных в море однородного газа взаимодействующих электронов. Можно показать также, что во 2-м порядке теории возмущений данная проблема сводится к решению задачи о поведении системы нейтральных атомов с парным межчастичным взаимодействием.

В рамках теории псевдопотенциала были рассчитаны фононные спектры щелочных металлов, по большей части демонстрирующие хорошее согласие с экспериментальными данными (см. книгу [10] и ссылки в ней). Были вычислены также энергии для простых структур и было показано, что для Li и Na энергетически самой выгодной должна быть гексагональная решетка с плотной упаковкой [10].

При низких температурах оба эти металла действительно имеют близкую к ГПУ ромбоэдрическую структуру, обозначаемую как 9R, но при высоких температурах они переходят в ОЦК структуру. Согласно этим же расчетам, подобная ромбоэдрическая структура должна быть основным состоянием также для калия, рубидия и цезия, которые, однако, и при низких температурах сохраняют ОЦК структуру. Отметим, что разности полных энергий этих структур оказались столь малыми (~ 1 мридб ≈ 160 К), что подобное расхождение теории с экспериментом не казалось в то время существенным.

Непоследовательность описанного выше подхода проявляется в том, что возможность формулировки теории псевдопотенциала для расчета решеточных свойств в терминах парного межатомного взаимодействия приводит к некоторому противоречию в теории

динамики решетки. В системе с парным потенциалом должны выполняться соотношения Коши для упругих постоянных. Однако в работе [11] было показано, что для выполнения соотношений Коши при вычислении фононных спектров недостаточно учета только 2-го порядка теории возмущений и необходимо учесть 3-й и 4-й порядки по псевдопотенциалу. Подробное обсуждение этих вопросов дано в обзоре [12].

Вообще говоря, еще в 70-е годы прошлого столетия можно было осознать, что проблема структурных превращений в простых металлах на самом деле сложнее, чем она выглядит в теории псевдопотенциала во 2-м порядке теории возмущений. Именно тогда группой Ю. Кагана были подробно исследованы [13] свойства гипотетической металлической фазы водорода, в том числе и при высоких давлениях. В работах [13] использовалась теория возмущений по электрон-протонному взаимодействию до 4-го порядка. Авторы показали, что простые высокосимметричные структуры в металлической фазе водорода динамически неустойчивы вплоть до очень больших давлений порядка 20 Мбар. При более низких давлениях минимальной энергией обладают сложные анизотропные структуры. Это позволило авторам предположить, что при сверхвысоких давлениях металлический водород вообще может быть жидким. Результаты работ [13] были недавно подтверждены в расчетах "из первых принципов" методом функционала плотности [8]. А в последние годы они, можно сказать, "актуализировались" благодаря успехам экспериментальных исследований кристаллической структуры простых металлов при высоких давлениях.

2. Исследования щелочных металлов при высоких давлениях

Щелочные металлы (ЩМ) являются простыми s-металлами, которые при нормальном давлении хорошо описываются моделью квазисвободных электронов с почти параболическим законом дисперсии. Их ферми-поверхности весьма мало отличаются от сферы, а многие свойства могут быть с хорошей точностью вычислены в рамках теории возмущений до 2-го порядка по слабому псевдопотенциалу. Казалось бы, с увеличением давления они должны становиться все более "хорошими" металлами, а их кристаллическая структура, которая уже при нормальном давлении является высокосимметричной, не должна существенно изменяться по мере сжатия.

Экспериментальная ситуация оказалась гораздо более интересной. С развитием техники высоких давлений, а именно, с появлением камер с алмазными наковальными для статического сжатия, а также мощных синхротронных рентгеновских источников и тонких методов обработки рентгенограмм [3, 14, 15] было обнаружено, что в интервале давлений до 200 ГПа все щелочные металлы испытывают целый ряд структурных превращений, причем возникающие фазы высокого давления (ФВД) часто являются менее симметричными и обладают менее компактной упаковкой, чем фазы, реализующиеся при атмосферном давлении. Современные динамические методы квазиизэнтропического сжатия (см., например, [16]) позволили получить новые результаты, которые также подтверждают наличие фазовых переходов в ЩМ в той же области давлений. Эти данные будут подробно описаны в разделе 2.5.

Таблица 1. Последовательности структурных превращений для s- и р-элементов. В скобках указаны давления переходов в ГПа

Li, ОЦК	(7,5) ГЦК	(38) РМЭ	(42) сI16			
Na, ОЦК	(65) ГЦК	(103) сI16				
K, ОЦК	(11,6) ГЦК	(23) "К-III"				
Rb, ОЦК	(7,0) ГЦК	(14) ?	(17) "Rb-IV"	(20) ОЦТ	(48) оС16	
Cs, ОЦК	(2,3) ГЦК	(4,2) "Cs-III"	(4,4) ОЦТ	(12) оС16	(72) ДГПУ	
Be, ГПУ						
Mg, ГПУ	(52) ОЦК					
Ca, ГЦК	(19,5) ОЦК	(32) ПК				
Sr, ГЦК	(3,5) ОЦК	(24) ОПТ	(35) ?	(46) "Ba-IV"		
Ba, ОЦК	(5,5) ГПУ	(13) "Ba-IV"	(45) ДГПУ			
Si, Алм.	(11,7) β -Sn	(13,2) ОПТ	(15,6) ПГ	(42) оС16	(42) ДГПУ	(78) ГЦК
Ge, Алм.	(10,6) β -Sn	(75) ОПТ	(85) ПГ	(102) оС16	(170) ГПУ	
Sn, Алм.	(0,5) β -Sn	(15) ОЦТ	(44) ОЦК	(> 120) ГПУ		
P, ОПТ	(4,5) РМЭ	(10) ПК	(137) ПГ	(262) ОЦК		
As, РМЭ	(25) ПК	(48) "Ba-IV"	(97) ОЦК			
Sb, РМЭ	(6,4) ПК	(8,6) "Ba-IV"	(28) ОЦК			
Bi, РМЭ	(2,5) МОН	(2,7) "Ba-IV"	(4) оС16	(8,8) ОЦК		

Недавно были опубликованы обзоры [15, 17–19], в которых подробно излагаются результаты экспериментальных исследований структурных превращений в ЩМ при высоких давлениях. Поэтому мы здесь не будем подробно описывать детали эксперимента, а остановимся на обсуждении наиболее принципиальных моментов.

В таблице 1 сведены известные нам данные о последовательностях структурных фазовых переходов для некоторых s- и р-элементов и указаны давления переходов в данную структуру. Таблица составлена по результатам, приведенным в [2–4, 15, 17–22]. Большая часть этих результатов получена при комнатной температуре. В первом столбце показаны структуры при атмосферном давлении. Большинство обозначений структур в табл. 1 традиционны. Обозначения типа "Cs-III", "Ba-IV" и т.п. в кавычках относятся к сложным структурным типам, которые обсуждаются ниже. (Далее в тексте символы типа Cs-III без кавычек обозначают порядковые номера фаз высокого давления.) Знаком вопроса отмечены нерасшифрованные структуры. Таблица иллюстрирует "гомологическое поведение" элементов, когда в пределах одной группы последовательности ФВД частично совпадают. Для более тяжелых элементов переходы в аналогичные структуры происходят при более низких давлениях, хотя есть и исключения из этого правила. В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные, видно, что структурные последовательности завершаются возвратом к высокосимметричным фазам. Очевидно, что в конце концов при каких-то очень высоких давлениях все остальные элементы также перейдут в простые плотноупакованные структуры (может быть, за исключением металлического водорода, который, как уже отмечалось, при сверхвысоких давлениях может стать жидким при $T = 0$). Далее мы подробно обсудим последовательности структурных переходов в щелочных и щелочноземельных элементах.

Как видно из табл. 1, при нормальных условиях ($p \approx 1$ бар, $T \approx 300$ К) все ЩМ кристаллизуются в ОЦК структуре. Мы не касаемся здесь вопроса о фазовой диаграмме легких щелочных металлов Li и Na при давлениях $p \sim 1$ бар и низких температурах, где они переходят в ромбоэдрическую фазу 9R (подробная библиография по этой теме имеется в обзоре [17]). Первый структурный переход при изменении давления

во всех ЩМ — это превращение ОЦК–ГЦК, которое можно рассматривать как совершенно естественный переход в более плотно упакованную структуру под действием давления. Все дальнейшие структурные переходы не соответствуют этой "естественной" тенденции. При этом в экспериментально исследованном интервале давлений сами последовательности полиморфных превращений существенно отличаются для легких (Li, Na) и тяжелых (K, Rb, Cs) щелочных металлов.

2.1. Тяжелые щелочные металлы

Обсудим сначала переходы в тяжелых ЩМ — K, Rb и Cs, открывающих длинные периоды таблицы Менделеева, в которых затем будут застраиваться d-оболочки переходных металлов. Нескольким особняком в последовательности структурных превращений в этих металлах стоит обнаруженный впервые Бриджменом [23] в 1940-х годах изоструктурный переход в ГЦК цезия при 4,2 ГПа со скачком объема $\sim 10\%$ (переход Cs-II – Cs-III). Объяснение природы этого перехода, восходящее к идее Ферми, было предложено Штернхеймером [24], который рассчитал электронную структуру цезия в приближении сферически-симметричной ячейки Вигнера–Зейтца, т.е. фактически в модели "сжатого атома". На основании этих расчетов в [24] был сделан вывод, что при сжатии, отвечающем давлению ~ 4 ГПа, должно происходить скачкообразное изменение взаимного положения s- и d-зон Cs. Вследствие этого s-зона опустошается, валентный 6s-электрон "переходит" в 5d-оболочку, и в результате цезий как бы "становится" переходным металлом. Поскольку радиус 5d-орбитали существенно меньше, чем для 6s-орбитали, это приводит к резкому уменьшению объема металлического цезия. (Отметим, что изоструктурный переход такого типа можно получить даже в простой модельной системе со ступенчатым парным потенциалом при скачкообразном уменьшении радиуса взаимодействия.)

Предполагалось, что при более высоких давлениях Rb и K также будут испытывать подобные переходы, связанные с изменением электронной структуры типа $ns^1 > (n-1)d^1$ (где n — главное квантовое число), однако изоструктурные переходы для этих металлов не были обнаружены. Более того, последующие первопринципные расчеты электронной структуры Cs (см., напри-

мер, работу [25] и ссылки в ней) показали, что картина скачкообразного изменения электронной структуры Cs при некотором значении давления является идеализированной. Фактически в интервале давлений от атмосферного до 11 ГПа происходит плавное изменение характера волновой функции электронов цезия. Как показали более поздние экспериментальные исследования (см. обзор [17]), фаза Cs-III существует лишь при высоких температурах (>200 К) и отсутствует при низких T . Это означает, скорее всего, как и было отмечено в [25], что переход в фазу Cs-III обусловлен эффектами, связанными с фоновым вкладом в свободную энергию кристалла. Конечно, сами эти эффекты могут быть следствием изменения электронной структуры, но, в любом случае, существование высокотемпературной фазы Cs-III не является прямым следствием скачкообразного электронного $s-d$ перехода. Более того, в недавних экспериментальных работах [26, 27] было показано, что переход Cs-II–Cs-III вообще не является изоструктурным. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что структуру Cs-III лишь приближенно можно рассматривать как искаженную ГЦК, фактически же она имеет орторомбическую симметрию и содержит 84 (!) атома в элементарной ячейке [27].

Фазы высокого давления в ЩМ, возникающие после ГЦК фазы, обладают весьма сложными кристаллическими структурами с более низкой симметрией и более низким числом ближайших соседей Z_{NN} , чем для ГЦК решетки. Так, цезий при $p = 4,4$ ГПа переходит в объемноцентрированную тетрагональную структуру с четырьмя атомами в элементарной ячейке (ЭЯ) и координационным числом $Z_{NN} = 8$, обозначаемую как Cs-IV. Ее можно представить как состоящую из слоев тригональных призм, причем в каждом последующем слое призмы повернуты на 90° относительно предыдущего слоя. Аналогичную кристаллическую структуру имеет фаза Rb-V в интервале давлений от 20 до 48 ГПа. Подобная структура не наблюдается больше ни в одном элементарном веществе. Ее можно сопоставить со структурой некоторых металлических дисилицидов (структурный тип α -ThSi₂ [28]). При этом атомы Cs занимают подрешетку катионов (Th), а положения анионов (Si) остаются вакантными. Рассматриваемая структура Cs-IV обладает весьма интересным свойством (см. [29, 30]): распределение электронной плотности в ней имеет максимумы в междоузлиях, отвечающих положениям атомов Si в структуре ThSi₂, т.е. электроны как бы "пытаются" имитировать отсутствующие анионы. Такие же аналогии со структурами двойных соединений имеют и многие другие ФВД в щелочных металлах (см. подробнее в [17–19]).

Одной из наиболее экзотических фаз высокого давления ЩМ можно считать фазу Rb-IV, стабильную в интервале давлений 17–20 ГПа [31] (рис. 1). Она представляет собой композитную структуру (host-guest structure), образованную каркасом из параллельных оси c колонок из квадратных антипризм, расположенных в центре и по углам ЭЯ (host structure). Вдоль граней ячейки образуются каналы, в которых располагаются цепочки атомов Rb, образующие тетрагональную структуру (guest structure). При этом межатомные расстояния в цепочках несоизмеримы с периодом каркаса [32]. По-видимому, некоторое сходство со структурой Rb-IV имеет и тетрагональная фаза K-III.

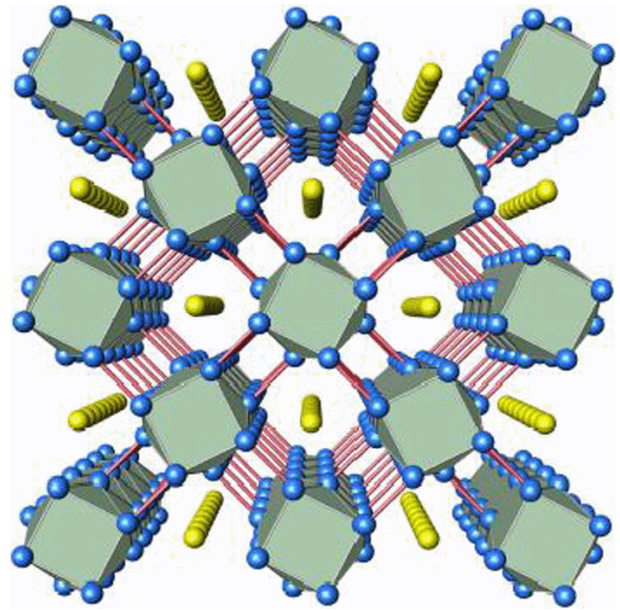


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы Rb-IV (вид вдоль оси c тетрагонального каркаса). Квадратные антипризмы образуют колонки, ориентированные параллельно оси c . В линейных каналах внутри каркаса находятся цепочки атомов Rb. Период в цепочках несоизмерим с периодом каркаса. (Из обзора [17].)

2.2. Легкие щелочные металлы

Не менее сложными и экзотическими оказались и ФВД легких щелочных металлов Li и Na, которые мы рассмотрим более подробно. Вместо незаполненных d -состояний, как в случае тяжелых ЩМ, в Li и Na над уровнем Ферми находятся p -состояния, и соответственно, ситуацию в легких ЩМ при сжатии обычно характеризуют в терминах электронного $s-p$ перехода. Как и в случае $s-d$ перехода, под этим понимается не скачкообразное изменение взаимного положения зон при некотором давлении, а непрерывное заполнение p -зоны с ростом давления за счет постепенного опустошения s -зоны. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость числа s - и p -электронов в литии, N_s и N_p , от относительного объема V/V_0 (V_0 — удельный объем при $p = 0$), рассчитанная нами для ГЦК фазы и для фазы высокого давления лития cI16, которая будет подробно рассмот-

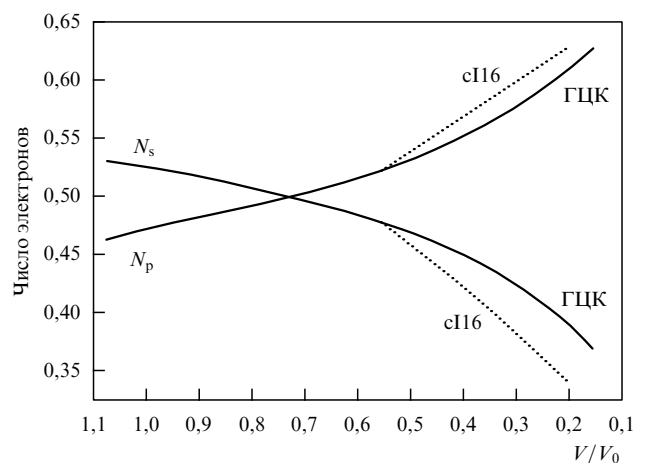


Рис. 2. Изменение количества s - и p -электронов в литии при сжатии.

рена в разделе 2.5. При сжатии N_s монотонно уменьшается, а N_p возрастает, причем в фазе c116 отношение N_p/N_s растет быстрее. Отметим, что величины N_s и N_p несколько условны, так как их оценка зависит от геометрии расчета. В данном случае использовалось так называемое приближение атомной сферы (подробнее см. в разделе 3.2).

Хотелось бы сделать несколько замечаний по поводу связи s-d (или s-p) электронных переходов с последовательностями структурных превращений. Во-первых, ни в одном переходном металле с d-электронами не наблюдаются кристаллические фазы, аналогичные сложным ФВД щелочных металлов. Во-вторых, как видно из табл. 1, подобные композитные кристаллические структуры наблюдаются под давлением и для элементов IV и V групп, хотя электронное строение последних имеет мало общего с электронной структурой ЦМ. Подобные фазы существуют также у сплавов Bi-Pb и Bi-In при нормальных давлениях [33, 34]. Далее, сложные структуры типа *Стса*, близкие к орторомбической структуре фазы Cs-V, наблюдаются и для твердого молекулярного водорода (см., например, [6]), в котором не может быть ни s-p, ни s-d переходов. Более того, как упоминалось во введении, в теоретических расчетах группы Кагана [13] было предсказано существование сильно анизотропных ФВД также и для металлического водорода. Поскольку эти расчеты проводились с помощью теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию, то скорее можно говорить о близости металлического водорода в этом приближении к системе почти свободных электронов, чем к переходным металлам. Тем не менее анизотропные фазы могут существовать и в этом случае. Дело в том, что при сжатии происходит непрерывное изменение симметрии волновой функции валентных электронов за счет подмешивания состояний с более высокими угловыми моментами $l = 1, 2, 3$ и т.д., поскольку они менее сжимаемы, чем сферические s-состояния. Мы вернемся к обсуждению концепции s-d перехода в разделе 3 при рассмотрении ФВД щелочноземельных элементов, для которых она также важна, и продемонстрируем на примере кальция результаты численных расчетов электронной структуры и поведения s- и d-зон.

В свете всего сказанного представляется довольно интересной предпринятая в [34, 35] попытка описать появление сложных анизотропных структур в простых sp-металлах с помощью правила Юм-Розери [36], сформулированного первоначально для сплавов благородных металлов. В простейшем подходе оно сводится к следующему: рассмотрим сферу Ферми свободных электронов для некоторого сплава и построим для него большую зону Бриллюэна (ЗБ), так называемую "бочку Джонса". При определенных концентрациях сплава, когда сфера Ферми касается граней ЗБ, возникают структурные перестройки или упорядочения сплава. Ясно, что в щелочных металлах с одним атомом в элементарной ячейке (как и в случае любого нечетного числа атомов) сфера Ферми не может приблизиться к грани ЗБ, но это вполне возможно в структурах с четным числом атомов в элементарной ячейке. Все обсуждавшиеся выше ФВД в щелочных металлах имеют именно четное число атомов в ЭЯ. В работе [35] была построена ЗБ для орторомбической структуры oC16 (в других обозначениях *Стса*) с 16 атомами в ЭЯ (Cs-V). Далее, было показано, что для давления, при котором проис-

ходит переход Cs-IV – Cs-V, сфера Ферми может касаться граней ЗБ, отвечающих наиболее интенсивным дифракционным пикам в фазе Cs-V. Конкретных расчетов полных энергий фаз в [34, 35] не приводится.

В литературе неоднократно высказывались серьезные сомнения в том, что в рамках подобного простейшего подхода можно количественно описать структурные перестройки даже в сплавах благородных металлов (см., например, [37]). Однако совсем недавно были выполнены расчеты с целью проверки и обоснования "из первых принципов" правила Юм-Розери в применении к описанию фазовых превращений в ЦМ под давлением [38] и последовательностей сложных структур в сплавах Cu-Zn и Cu-Al [39]. Обсуждение этих работ и вообще рассмотрение микроскопических механизмов структурных превращений в простых металлах будет продолжено в разделе 3.2.2, а сейчас мы перейдем к описанию методов проведения "первопринципных" расчетов. Мы также покажем, что в большинстве случаев такие расчеты правильно описывают последовательности структурных превращений при сжатии для большого числа металлов.

2.3. Расчеты из первых принципов.

Вычисление термодинамических функций

Квантово-механические первопринципные расчеты выполняются на основе теории функционала электронной плотности (ТФП) [40, 41]. В рамках этого подхода вычисление физических свойств кристалла сводится прежде всего к решению трехмерного уравнения типа Шрёдингера для волновых функций электронов $\psi_j(\mathbf{r})$, называемого уравнением Кона – Шэма:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (1)$$

которое, благодаря наличию трансляционной симметрии, решается в одной элементарной ячейке. Эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ может быть представлен в виде

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_N V_N(\mathbf{r} - \mathbf{R}_N) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}, \quad (2)$$

где V_N — потенциал иона, находящегося в точке \mathbf{R}_N , $n(\mathbf{r})$ — электронная плотность и $V_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}$ — обменно-корреляционный потенциал

$$V_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\} = \frac{\delta E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3)$$

Величина $E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}$ представляет собой функционал обменно-корреляционной энергии. Точное выражение для этого функционала неизвестно, и в большинстве случаев для его расчета используется так называемое приближение локальной плотности, или LDA (local density approximation):

$$E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где для величины $\epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$ в каждой точке \mathbf{r} используется ее известное значение для однородного электронного газа. Это приближение приводит к очень хорошему согласию с экспериментом многих вычисляемых вели-

чин, особенно для металлов. Иногда приходится использовать более изощренные подходы, учитывающие, в частности, зависимость обменно-корреляционной энергии не только от самой локальной плотности, но и от ее градиентов. В последнем случае говорят об "обобщенном градиентном приближении", или GGA (generalized gradient approximation). Детали изложены, например, в Нобелевской лекции В. Кона [41].

В рамках приближения локальной плотности применяется следующая процедура вычисления полной энергии кристалла. Прежде всего, самосогласованным образом решается уравнение Кона–Шэма (1). Для этого пробная волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ разлагается по некоторому базисному набору $\phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

и коэффициенты c_i при базисных функциях $\phi_{\mathbf{k}i}$ определяются из вариационного принципа Рэлея–Ритца. Решения $\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$ в случае кристалла являются блоховскими периодическими функциями, зависящими от квазиимпульса \mathbf{k} и номера зоны j . Затем вычисляется электронная плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, j} \psi_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

и полная энергия кристалла

$$E_{\text{tot}}\{n(\mathbf{r})\} = T_0\{n(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \sum_{N, N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}|}. \quad (7)$$

Здесь $T_0\{n(\mathbf{r})\}$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов с такой же плотностью, что и плотность электронов в кристалле; 2-е и 3-е слагаемые описывают, соответственно, электрон-электронное и электрон-ионное взаимодействия; V_{ext} — внешний потенциал, создаваемый системой ионов (первое слагаемое в формуле (2)); $E_{\text{xc}}\{n(\mathbf{r})\}$ определяется формулой (4); и наконец, последнее слагаемое в формуле (7) описывает кулоновское взаимодействие ионов между собой (Z_N — заряд иона).

Расчеты могут быть выполнены для любой кристаллической структуры и при любом межатомном расстоянии, т.е. при любом объеме элементарной ячейки. Давление p , отвечающее данному объему V ,

$$p(V) = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial V}, \quad (8)$$

обычно определяется численным дифференцированием функции $E_{\text{tot}}(V)$. После этого можно вычислить энтальпию кристалла

$$H = E_{\text{tot}} + pV. \quad (9)$$

Сравнивая энтальпии различных решеток при заданном давлении, можно определить энергетически выгодный при данном давлении тип решетки (при $T = 0$).

В действительности, для расчета фазовой диаграммы системы при конечных температурах необходимо вычислять не энтальпию H , описывающую свойства жесткой решетки при $T = 0$, а свободную энергию Гиббса G [42],

которая включает в себя, помимо энергии статической решетки, вклады как от электронных возбуждений, так и от колебаний решетки. Когда T существенно меньше, чем характерные электронные энергии E порядка нескольких эВ, тепловые эффекты, связанные с электронными возбуждениями, малы и ими можно пренебречь. В то же время вклад решеточных колебаний может оказаться существенным для определения фазовой диаграммы кристалла, особенно в тех случаях, когда разности полных энергий различных фаз очень малы по абсолютной величине. Это имеет место, например, в легких ЦМ при низких температурах и давлениях.

Свободная энергия Гиббса G равна [43]

$$G = F + pV. \quad (10)$$

Здесь F — свободная энергия Гельмгольца

$$F = E_{\text{tot}}(V) + F_{\text{ph}}(V, T), \quad (11)$$

а тепловой вклад в F можно записать как

$$F_{\text{ph}}(V, T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{k_B T} \right) \right], \quad (12)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор фонона, λ — индекс фононной моды. Первое слагаемое в этой формуле описывает нулевые колебания. Свободная энергия фононной подсистемы F_{ph} в (12) записана в "квазигармоническом" приближении, в котором фононные частоты $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ зависят от объема V . Учет ангармонизма в этом приближении сводится к учету при каждой температуре теплового расширения кристалла и последующему пересчету фононных частот для увеличенного объема. Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ записывается как

$$\alpha(T) = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) c_{V\lambda}(\mathbf{q}, T), \quad (13)$$

где B — модуль всестороннего сжатия, $\gamma_{\lambda}(\mathbf{q})$ — параметр Грюнайзена для λ -й моды,

$$\gamma_{\lambda}(\mathbf{q}) = \frac{d \ln \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{d \ln V}, \quad (14)$$

и $c_{V\lambda}$ — вклад λ -й моды в решеточную теплоемкость при постоянном объеме V :

$$c_{V\lambda}(\mathbf{q}, T) = \frac{\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{V} \frac{d}{dT} \left[\exp \left(-\frac{\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (15)$$

При этом полная теплоемкость кристалла равна

$$c_V(T) = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} c_{V\lambda}(\mathbf{q}, T). \quad (16)$$

Как было показано в работе [44], использование квазигармонического приближения совместно с первопринципными расчетами свободной энергии приводит к увеличению вычисленного параметра решетки в Li при комнатной температуре примерно на 2%, что практиче-

ски снимает расхождение с экспериментом. Более того, в рамках этого же приближения было показано [45], что в литии при нормальных условиях энергетически выгодной оказывается именно ОЦК структура.

При проведении описанной процедуры возникает ряд серьезных вычислительных проблем, связанных, в основном, с решением трехмерного дифференциального уравнения Кона–Шэма для кристаллов. Фактически, это давно известная в физике твердого тела проблема расчета электронной зонной структуры и отвечающих ей блоховских волновых функций (см., например, [46]). К настоящему времени развито большое количество методов решения этой задачи. Все они отличаются, главным образом, типом базисных функций ϕ_{k_i} , используемых для разложения волновой функции $\psi_{k_j}(\mathbf{r})$. Например, в методе первопринципного псевдопотенциала (который, в отличие от обсуждавшегося выше "старого" феноменологического псевдопотенциала, строится без привлечения экспериментальной информации) базисные функции представляют собой плоские волны $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Среди наиболее эффективных и быстродействующих алгоритмов решения следует отметить метод линейных по энергии атомоподобных ячеечных орбиталей, или LMTO (linear muffin-tin orbitals) [47]. Одна из модификаций этого метода — FP-LMTO, включающая несферический кристаллический потенциал, обладающий полной симметрией решетки (full potential) [48], использовалась в наших расчетах лития при больших сжатиях, описываемых ниже в этом разделе.

Существует еще одна, и очень важная, проблема в методе функционала плотности. По своему математическому выводу этот метод предназначен лишь для определения энергии и свойств основного состояния электронной системы, а также статических функций отклика (в частности, электронного вклада в фононные спектры кристаллов). Определяемые уравнением Кона–Шэма (1) спектры электронов $\epsilon_j(\mathbf{k})$ и соответствующие волновые функции $\psi_{k_j}(\mathbf{r})$ являются в этом смысле лишь некоторыми вспомогательными величинами, необходимыми для расчета именно свойств основного состояния. Они по определению не обязаны совпадать с реальным спектром возбуждений электронов. Для расчета же кинетических, оптических и ряда других свойств кристаллов необходимо знание именно спектра возбуждений. Однако, как показывает большой опыт конкретных расчетов металлических систем, электронный спектр, полученный при решении уравнения (1), позволяет с хорошей степенью точности определить и оптические спектры, и кинетические характеристики, включая электросопротивление [48].

2.4. Экспериментальные методы статического и динамического сжатия

В этом разделе мы очень кратко опишем некоторые современные экспериментальные возможности физики высоких давлений. Начиная с конца 70-х годов прошлого века бурное развитие техники алмазных наковален позволило существенно продвинуться в область более высоких давлений по сравнению с существовавшими тогда металлическими и твердосплавными камерами, правда, за счет значительного уменьшения объема изучаемых образцов. Тем не менее эта техника позволяет исследовать не только структуру кристалла, но и многие другие свойства, в том числе оптические спектры, элект-

ропроводность, магнитную восприимчивость и т.д. Обычно измерения в алмазных наковальных проводят при сравнительно низких температурах $T < 500$ К. Представляет интерес постановка экспериментов в алмазных наковальных в более широком интервале температур. Недавно на этом пути был достигнут существенный прогресс [49]. В этой работе была исследована фазовая диаграмма водорода при $T \sim 1100$ К до давлений $p \sim 70$ ГПа и при $T \sim 650$ К до $p \sim 150$ ГПа и установлена кривая плавления молекулярного водорода. В настоящее время экспериментальные группы работают в направлении дальнейшего повышения в алмазных наковальных одновременно и давления, и температуры.

Применение мощных ударных волн для сжатия вещества позволяет получать значительно более высокие давления, чем это возможно в условиях статического сжатия. При этом, однако, происходит сильное нагревание вещества до очень высоких температур, что может привести к плавлению образца. Естественно, что для изучения фазовых переходов в твердом состоянии следует уменьшить эффекты необратимого разогрева, осуществляя квазиизэнтропическое сжатие (т.е. энтропия $S \approx \text{const}$). В работах [50, 51] для этих целей сжатие вещества осуществлялось последовательностью прямых и отраженных ударных волн, возникающих в результате их реверберации в плоской геометрии. В качестве источника возбуждения применялись взрывные устройства торцевого типа. Используя процессы многократного ударно-волнового сжатия, удается осуществить пониженный (на порядок) разогрев и более высокое (примерно десятикратное), чем в прямой ударной волне, сжатие вещества. Следует отметить недавнее предложение об объединении техники алмазных наковален и ударных волн [52]. Суть предложения — предварительное сжатие образцов в алмазных наковальных до давлений ~ 1 ГПа с последующим сжатием ударной волной, возбужденной с помощью лазера. Этот подход может оказаться очень плодотворным в физике высоких давлений.

2.5. Кристаллическая структура и электросопротивление Li при высоких давлениях

2.5.1. Фазы высокого давления в Li.

Далее мы более подробно рассмотрим фазы высокого давления в литии и их физические свойства. Не так давно поведение Li под давлением вызвало большой интерес исследователей, поскольку в работе Нитона и Ашкрофта [53] было высказано предположение, что литий при давлениях $p \sim 100$ ГПа может перейти в кристаллическую фазу с низкой симметрией и "спаренными" атомами, напоминающую одну из низкосимметричных структур твердого молекулярного водорода. В этой структуре, согласно расчетам [53], Li должен находиться в диэлектрическом, а точнее, в полупроводниковом состоянии с малой щелью. Это предположение было тем более неожиданным, что, например, Cs остается металлом и в анизотропных фазах высокого давления (как известно [54], в фазе Cs-V он даже становится сверхпроводником). Некоторые аномалии в поведении лития при высоких давлениях, демонстрирующие, по крайней мере, значительное ухудшение его металлических свойств (рис. 3), так сказать, частичную "диэлектризацию", были вскоре обнаружены в ударно-волновых экспериментах [50, 51] и затем получили подтверждение в независимых экспериментах на легкогазовой пушке [55]. Поведение лития в

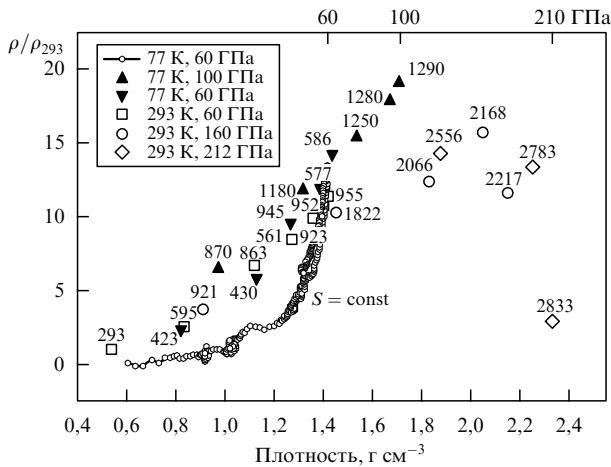


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления лития от плотности, полученная в ударных экспериментах. Для каждой серии измерений указаны начальная температура и максимальное давление. Числа около точек — расчетные температуры. (Из работы [51].)

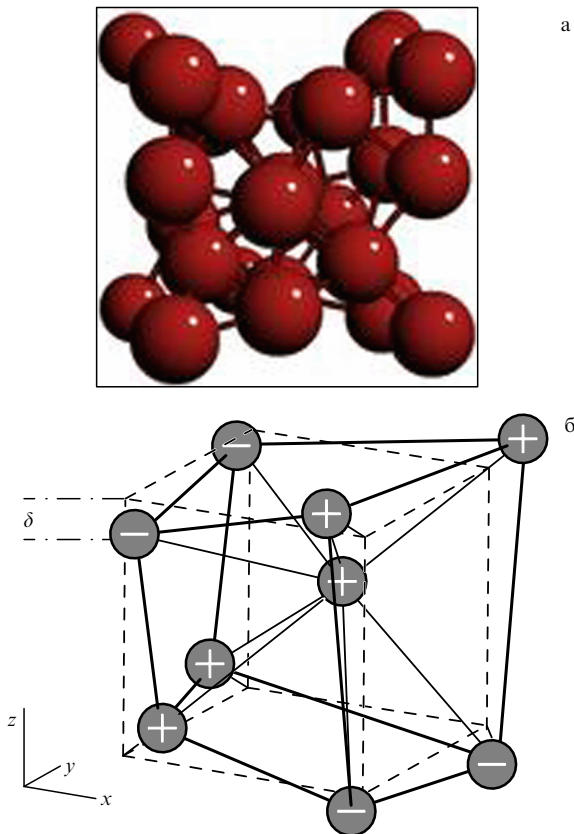


Рис. 4. (а) Кубическая элементарная ячейка (ЭЯ) фазы лития сI16, содержащая 16 атомов. (б) 1/8 часть полной ЭЯ, представленная как искаженная ОЦК ячейка. Знаки + и - отвечают сдвигу атомов из узлов идеальной ОЦК решетки соответственно вверх и вниз; величина сдвига δ растет при повышении давления (из работы [18]).

диапазоне давлений до ~ 50 ГПа было исследовано также при статическом сжатии в алмазных наковальнях [56]. С помощью рентгеновской дифракции было установлено, что при давлении ~ 42 ГПа литий переходит в весьма необычную кубическую структуру сI16 с 16 атомами в элементарной ячейке (рис. 4а), которая ранее для элементарных веществ не наблюдалась. Позднее

фаза сI16 была обнаружена экспериментально также в Na при 103 ГПа [17]. Структура сI16 полностью соответствует структуре соединения CoU [18]. Ее можно представить себе как искаженную ОЦК ячейку, удвоенную по каждой из осей x , y и z . Смещения атомов из узлов идеальной ОЦК решетки характеризуются величиной δ , которая возрастает при сжатии [56] (рис. 4б).

В работе [56] были проведены также теоретические расчеты полных энергий для большого числа кристаллических фаз Li при различных сжатиях, включая и предложенную в [53] полупроводниковую фазу оС8. Было показано, что фаза сI16 обладает более широкой областью стабильности по сравнению со всеми другими изученными структурами и является основным состоянием лития до давлений $p \sim 165$ ГПа. Лишь при давлениях свыше 165 ГПа более энергетически выгодной становится структура оС8. Недавно появилась работа [57], в которой вновь были проведены расчеты фазовой диаграммы лития в диапазоне давлений до 140 ГПа. Помимо полных энергий в ней были также вычислены фоновые частоты Li при высоких сжатиях. В частности, было показано, что до $p \sim 140$ ГПа фаза оС8 является динамически стабильной, но энергетически менее выгодной, чем сI16. Кроме того, в этом расчете при давлениях выше 88 ГПа наиболее энергетически выгодной оказалась не фаза сI16, как получилось в работе [56], а орторомбическая структура с 24 атомами в элементарной ячейке, $Smca$ -24 (оС24). Переход в эту новую фазу из сI16 может быть практически непрерывным, поскольку существует деформация структуры сI16, которая превращает ее при некотором значении параметра δ ($\geq 1/8$) в структуру $Smca$ -24. Следует отметить, что при давлении ~ 165 ГПа рассчитанные разности полных энергий для различных кристаллических фаз Li очень малы.

2.5.2. Электросопротивление ударно-сжатого лития. В работах [50, 51] были проведены измерения электросопротивления ρ ударно-сжатого лития до 210 ГПа (см. рис. 3). Из рисунка видно, что в интервале давлений 30–150 ГПа ρ возрастает примерно в 20 раз от типичных для металла значений, а затем в интервале 160–210 ГПа возвращается к исходным значениям. Для интерпретации экспериментальных данных, представленных на рис. 3, мы провели расчеты электросопротивления лития до сжатий $\sim 0,25V_0$ ($p \sim 165$ ГПа) методом FP-LMTO. Результаты расчетов кратко изложены в работе [51]. Были вычислены полные энергии ГЦК и сI16 фаз лития, причем фаза сI16 оказалась стабильной относительно ГЦК фазы в области давлений 50–165 ГПа, что подтверждает результаты расчетов [56]. Структура сI16 имеет весьма нетривиальный электронный спектр (рис. 5б), близкий скорее к спектру полуметаллов, чем простых металлов. Отметим, что при том же сжатии $V \approx 0,3V_0$ спектр ГЦК лития по своему виду близок к параболическому закону дисперсии квазисвободных электронов (рис. 5а).

Плотность электронных состояний $N(E)$ для структуры сI16, которая вычисляется как интеграл по ЗБ,

$$N(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}, j} \delta(E_{\mathbf{k}j} - E), \quad (17)$$

изображена на рис. 6а–в для сжатий $V/V_0 = 0,5, 0,4$ и $0,3$ соответственно. Плотность состояний при сжатии

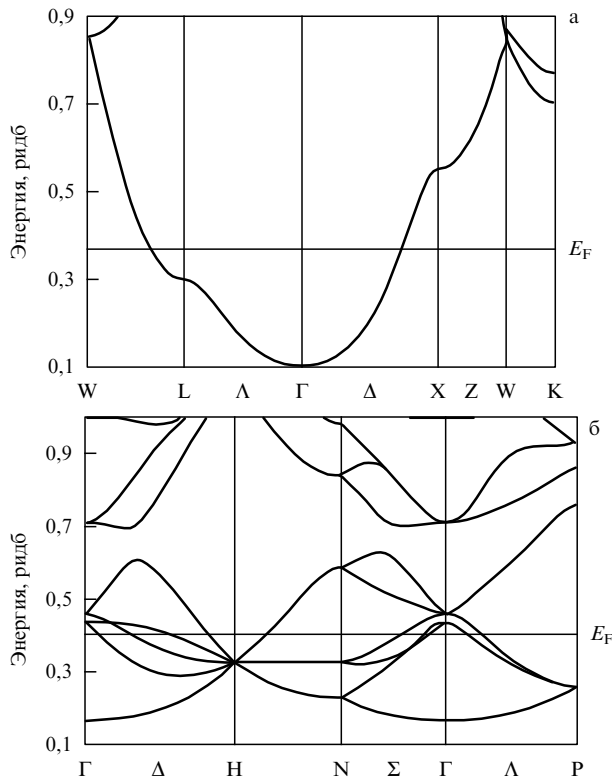


Рис. 5. Электронная зонная структура лития при сжатии до $V = 0,3V_0$ в ГЦК фазе (а) и в фазе cI16 (б). Горизонтальной линией показано положение энергии Ферми E_F .

$V/V_0 = 0,4$ (рис. 6б) практически полностью совпадает с графиком, приведенным в работе [56], что свидетельствует о хорошем согласии этих двух расчетов. На рисунке 6г показано поведение при сжатии плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для ГЦК и cI16 фаз лития. Видно, что $N(E_F)$ в фазе cI16 существенно меньше, чем в ГЦК фазе, и падает с ростом давления более резко. Все сказанное означает, что литий в фазе cI16 по мере сжатия становится все более плохим металлом. Следует, однако, отметить, что вплоть до максимальных изученных давлений $p \sim 165$ ГПа он не превращается в диэлектрик или полупроводник.

Из теории металлов следует (см., например, [1]), что электросопротивление металла в зависимости от температуры и давления можно записать в следующем виде:

$$\rho(T, p) = \frac{4\pi}{[\omega_{pl}(p)]^2} \frac{1}{\tau(T, p)}. \quad (18)$$

Здесь τ — время жизни электронов, зависящее, в частности, от температуры и давления, а ω_{pl} — плазменная частота электронов, которая рассчитывается по формуле

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi e^2}{3V} \sum_{\mathbf{k}, j} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}j}|^2 \delta(E_{\mathbf{k}j} - E_F), \quad (19)$$

где E_F — энергия Ферми,

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}j} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_{\mathbf{k}j}}{d\mathbf{k}}$$

— скорость электрона в состоянии $\psi_{\mathbf{k}j}$.

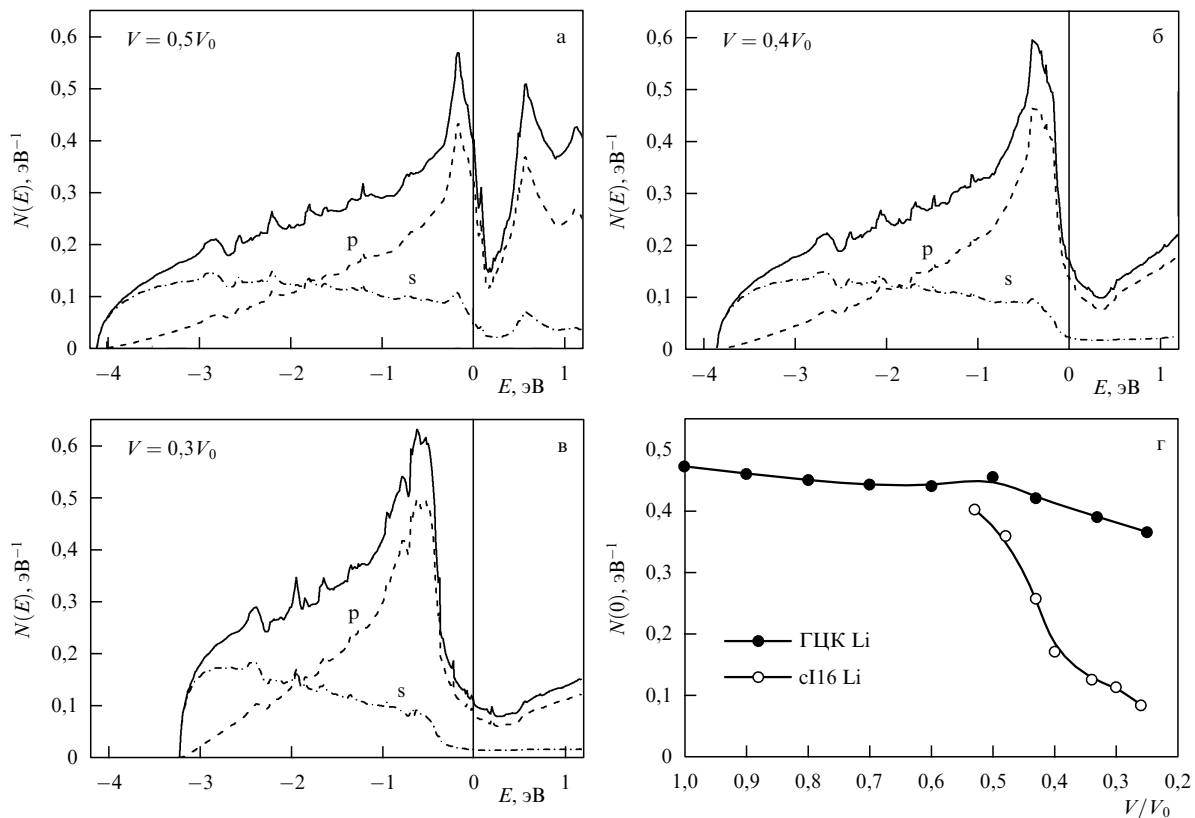


Рис. 6. (а–в) Плотность состояний в фазе лития cI16 при последовательном сжатии соответственно до $0,5, 0,4$ и $0,3V_0$; энергия отсчитывается от уровня Ферми; сплошная линия — полная плотность состояний, штрихпунктирная и штриховая — парциальные s- и p- вклады соответственно. (г) Плотность состояний на уровне Ферми для ГЦК и cI16 фаз Li в зависимости от сжатия V/V_0 .

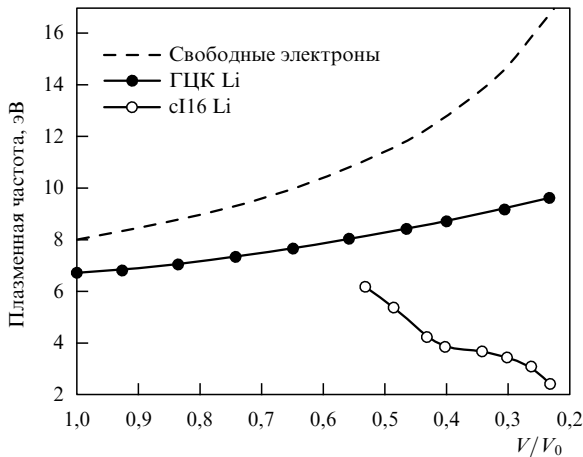


Рис. 7. Зависимость ω_{pl} от сжатия для ГЦК и сI16 фаз лития. Штриховая линия — зависимость для свободных электронов.

В модели почти свободных электронов плазменная частота выражается через электронную плотность n_{el} по формуле Друде

$$\omega_{pl}^2 = \frac{4\pi n_{el} e^2}{m} = \frac{4\pi e^2 Z}{m V}, \quad (20)$$

где V — атомный объем, Z — валентность. Отсюда следует, что при сжатии ω_{pl} должна возрастать как

$$\omega_{pl}(V) = \omega_{pl}(0) \sqrt{\frac{V_0}{V}}. \quad (21)$$

Здесь V_0 и $\omega_{pl}(0)$ — соответственно атомный объем и плазменная частота при $p = 0$. Если рассматривать литий как металл с почти свободными электронами, то по формуле (20) $\omega_{pl}(0)$ в нем должна быть равна 8,04 эВ. Однако наши расчеты поведения ω_{pl} при сжатии согласно (19) и их сравнение с вычислениями по формулам (20), (21) показывают, что литий даже в ГЦК фазе отнюдь не является металлом с почти свободными электронами (рис. 7).

Во-первых, значение $\omega_{pl}(0)$ для ГЦК фазы меньше, чем в модели свободных электронов, и составляет 6,73 эВ. Во-вторых, как видно из рис. 7, ω_{pl} в ГЦК фазе хотя и возрастает при увеличении давления, но значительно медленнее, чем следует из формулы (21). А в фазе сI16 плазменная частота вообще падает с ростом давления, несмотря на уменьшение объема V . Это связано с тем, что суммирование в (19) для фазы сI16 выполняется по сложной поверхности Ферми, которая несколько напоминает сферу почти свободных электронов, а, как в случае полуметалла, представляет собой несколько малых поверхностей, содержащих очень малое число носителей (ср. электронный спектр на рис. 5б). При этом общая площадь этих поверхностей при сжатии лития-сI16 уменьшается быстрее, чем объем V . Уже одно это обстоятельство должно приводить, в соответствии с формулой (18), к существенному возрастанию электросопротивления лития в фазе сI16 с ростом давления.

В экспериментах [58] по измерению электросопротивления Li до давлений ~ 30 – 40 ГПа было отмечено существенное возрастание ρ начиная с давлений ~ 10 ГПа, т.е. еще в ГЦК фазе. Это показывает, что

время релаксации τ , по-видимому, также изменяется с ростом давления. Согласно правилу Маттиссена, величину $1/\tau(T, p)$ можно записать как

$$\frac{1}{\tau(T, p)} = \frac{1}{\tau_{imp}(p)} + \frac{1}{\tau_{ph}(T, p)}, \quad (22)$$

где время жизни электронов за счет рассеяния на примесях и дефектах решетки обозначено как τ_{imp} , а за счет рассеяния на фононах — как τ_{ph} . Конечно, при очень большом числе примесей и дефектов решетки правило Маттиссена может и не выполняться. Однако экспериментальные данные [58] показывают, что помимо абсолютного роста сопротивления лития при увеличении давления наблюдается и значительное его возрастание при повышении температуры, даже при давлениях ~ 20 – 30 ГПа. Это означает, что существенный вклад в увеличение сопротивления может вносить не только увеличение числа дефектов, особенно дислокаций, с ростом давления, но и возрастание обратного времени релаксации за счет рассеяния на фононах.

Частота релаксации $1/\tau_{ph}(T, p)$ при $T \geq 0,3\Theta_D$, где $\Theta_D = 400$ К — дебаевская температура лития, может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\tau_{ph}(T, p)} = 2\pi\lambda(p)T. \quad (23)$$

Здесь $\lambda(p)$ — константа электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ), которую можно записать как

$$\lambda \approx \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle}, \quad (24)$$

где $\langle\omega^2\rangle$ — средний квадрат фононных частот, а η — параметр Хопфилда, который выражается через матричный элемент электрон-фононного взаимодействия.

На рисунке 8 показана зависимость фононной части электросопротивления лития от его плотности n и температуры, рассчитанная по формуле

$$\rho_{ph}(T, n) \sim \frac{\lambda(n)T}{[\omega_{pl}(n)]^2}. \quad (25)$$

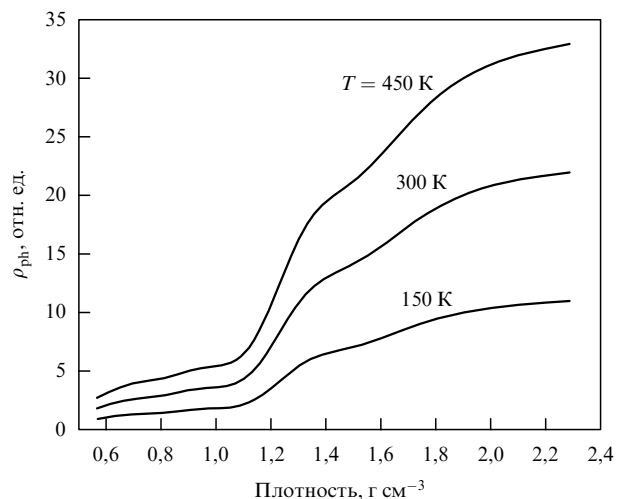


Рис. 8. Электросопротивление лития как функция плотности при различных значениях температуры. Первопринципный расчет.

При этом использовались зависимости $\omega_{\text{pl}}(V)$ для ГЦК и с116 фаз, приведенные на рис. 7. Для оценки зависимости величины λ от плотности использовались результаты Кристенсена и Новикова [59], которые провели численный анализ поведения λ для ГЦК лития при сжатиях до $V = 0,4V_0$. Они показали, что величина λ при этих сжатиях возрастает более чем в 6 раз, от 0,4 до 2,55. Поскольку из наших расчетов следует, что величина $1/\omega_{\text{pl}}^2$ для ГЦК лития с ростом давления несколько уменьшается (см. рис. 7), то общее увеличение сопротивления ρ_{ph} в ГЦК фазе, обусловленное рассеянием электронов на фононах, составляет 3,6 раза.

В экспериментах по ударному сжатию лития [50, 51, 55] наблюдался резкий рост сопротивления при сжатиях порядка $0,4V_0$ (см. рис. 3), что, в соответствии с экспериментальными данными [56], по-видимому, отвечает переходу Li в с116-фазу. Это подтверждается также теоретическими результатами [51, 56, 59]. Оценки, выполненные в работе [59], показывают, что в фазе с116 величина λ едва ли заметно меняется с ростом давления и остается примерно той же, что и в ГЦК фазе, т.е. $\approx 2,55$. Однако в фазе с116 очень существенно возрастает величина $1/\omega_{\text{pl}}^2$, что, в свою очередь, приводит к достаточно резкому росту электросопротивления.

Имеются еще две возможные причины возрастания ρ в фазе с116, наблюдаемого в ударно-волновых экспериментах [50, 51, 55]. Это, во-первых, возрастание температуры, происходящее при увеличении ударно-волнового сжатия, и во-вторых, рассеяние на дефектах, роль которого существенно возрастает при уменьшении числа носителей, т.е. плотности электронов проводимости в фазе с116. Наблюдаемое в ударных экспериментах последующее падение ρ заведомо не может быть объяснено в рамках рассмотрения кристаллических фаз лития. Скорее всего, основную роль в этом явлении играет разрушение сложных анизотропных кристаллических структур и переход лития из-за возрастания температуры при таких ударно-волновых сжатиях в жидкое состояние, где поведение его электронов гораздо ближе к поведению однородного электронного газа (почти свободных электронов).

3. Влияние давления на свойства щелочноземельных металлов

3.1. Фазы высокого давления и переход металл – полупроводник в тяжелых щелочноземельных металлах

Если "простота" щелочных металлов долгое время не вызывала у физиков каких-либо серьезных сомнений, то этого нельзя сказать о некоторых s-элементах II группы, а именно о тяжелых щелочноземельных металлах (ЩЗМ) — Ca, Sr и Ba. Поведение легких ЩЗМ Mg и Be существенно отличается от тяжелых, и мы не будем здесь их обсуждать. При нормальных условиях тяжелые ЩЗМ кристаллизуются в высокосимметричных плотноупакованных структурах с одним атомом в элементарной ячейке (см. табл. 1). В соответствии с простым одночастичным описанием электронной структуры, два валентных электрона могут полностью заполнить первую зону Бриллюэна, а значит, кристаллы двухвалентных щелочноземельных элементов могли бы быть диэлектриками. Тем не менее, как

хорошо известно, при атмосферном давлении они являются металлами.

Мы выполнили расчет электронных свойств кальция в рамках теории функционала плотности методом FP-LAPW с полным потенциалом с помощью пакета программ Wien2k [60]. В этом методе (см., например, [46]) волновые функции электронов $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ разлагаются по базису линейных по энергии присоединенных плоских волн $\phi_{\mathbf{k}}$ (linear augmented plane waves). Вблизи атома $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ представляет собой линейную комбинацию радиальных функций $u_l(r, E)$, умноженных на сферические гармоники $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$, где l и m — квантовые числа. В междоузлиях используется разложение по плоским волнам $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$.

На рисунке 9а, б показана вычисленная нами структура электронных энергетических зон ГЦК фазы Ca при нормальном и высоком давлении. Видно, что при нормальном давлении большая часть заполненных электронных состояний ниже E_F , как и во всех простых металлах, отвечает модели почти свободных электронов с параболическим законом дисперсии $\epsilon_{\mathbf{k}} \approx k^2/2m$. Приближенно можно считать, что генетически эта зона возникает из заполненных s-состояний атомов Ca. Зоны выше E_F в значительной мере возникают из-за перекрытия атомных волновых d-функций кальция. В большей части ЗБ эти незаполненные состояния лежат выше s-состояний, но в некоторых направлениях верхние и нижние зоны перекрываются. Именно благодаря этому перекрытию кристаллы щелочноземельных элементов и являются металлами. В этом смысле их можно было бы назвать скорее полуметаллами, поскольку в них имеются носители заряда обоих знаков — и электроны, и дырки, причем их число одинаково. Следует, однако, помнить, что полное число носителей в ЩЗМ при нормальном давлении существенно больше, чем в таких классических полуметаллах как висмут.

В 60-е годы прошлого столетия ЩЗМ привлекали значительное внимание физиков — как теоретиков, так и экспериментаторов. Стагер и Дрикамер [61] в 1963 г. обнаружили максимум электросопротивления ρ в Ca при давлениях порядка 30–40 ГПа¹. Более того, из температурной зависимости ρ они заключили, что Ca в этой области давлений ведет себя как полупроводник или как полуметалл с очень малой концентрацией носителей. Фактически они наблюдали отрицательный температурный коэффициент электросопротивления (ТКЭ) $d\rho/dT$ в интервале температур от 77 до 300 К. Выполненные вскоре после этих измерений теоретические расчеты электронной структуры [62–64] показали, что в ГЦК Ca при увеличении давления действительно возникает тенденция к уменьшению числа носителей и даже к появлению малой запрещенной щели в электронном спектре.

Тогда же, в 1960-е, широкое развитие получили теоретические исследования так называемой "модели экситонного диэлектрика". В 1961 г. Мотт [65] обратил внимание на то, что полуметаллы с малой концентрацией n электронов и дырок ($na_{\text{B}}^3 < 1/4$, где a_{B} — боровский радиус) не могут существовать из-за образования в них непроводящих состояний связанных пар электронов

¹ Эти значения давления, скорее всего, завышены, поскольку в [61] использовалась старая шкала давлений. Согласно современным представлениям, максимум электросопротивления Ca находится в интервале давлений 12–19 ГПа.

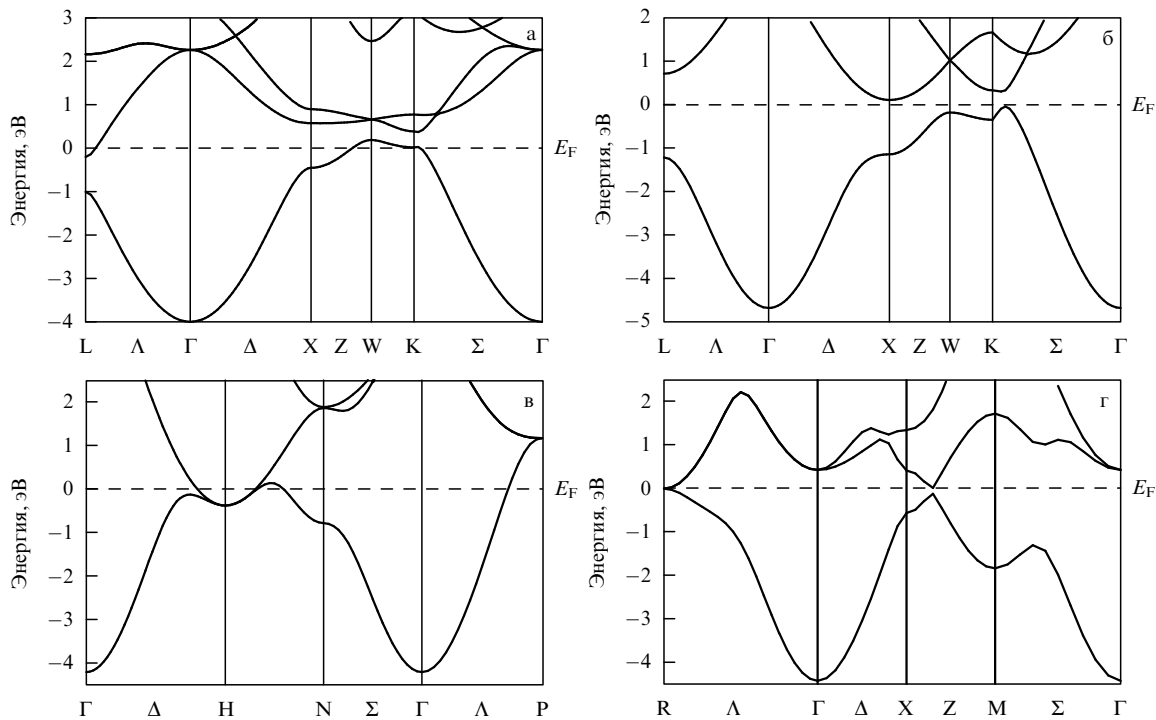


Рис. 9. Электронная зонная структура кальция; штриховой линией обозначено положение энергии Ферми. (а) Металлическая ГЦК фаза, $V = V_0$; (б) полупроводниковая ГЦК фаза, $V = 0,6V_0$; (в) металлическая ОЦК фаза, $V = 0,55V_0$; (г) полупроводниковая ПК фаза (нестабильная, см. текст), $V = 0,53V_0$.

и дырок — экситонов. Позднее в работах Келдыша и Копаева [66], а также Жерома, Райса и Кона [67] было показано, что и при $na_B^3 > 1/4$ может происходить переход полуметалла в диэлектрическое состояние, которое получило название экситонного диэлектрика. Для реализации такого перехода при $na_B^3 > 1/4$ необходимо, однако, наличие некоторых специфических свойств спектра электронных возбуждений. Мы здесь не будем подробно обсуждать все детали теории экситонного диэлектрика, они хорошо описаны в обзорах [68, 69]. Отметим только, что свойства экситонного диэлектрика фактически ничем не отличаются от свойств обычного диэлектрика. Существенно, пожалуй, лишь то обстоятельство, что этот переход в значительной мере определяется корреляционной энергией электронов кристалла. Среди большого количества кандидатов на роль экситонного диэлектрика назывались и ЩЗМ [67], и именно потому, что в теоретических расчетах была продемонстрирована тенденция к появлению энергетической щели даже в одночастичном зонном подходе.

В связи с этим поведение ЩЗМ под давлением было детально изучено в экспериментальных работах [70, 71]. В работе [70] было измерено электросопротивление стронция и двухвалентного редкоземельного иттербия (который по своим химическим свойствам близок к ЩЗМ) в интервале температур от 2 до 298 К и давлениях до 5 ГПа. При $p \approx 2,5$ ГПа и $T = 4,2$ К в Yb наблюдался резкий скачок ρ , примерно в 6×10^4 раз. Для Sr при $p \approx 3,5$ ГПа также имело место увеличение сопротивления, но оно было гораздо меньше, всего около 50 раз. Изменение ρ как для Yb, так и для Sr значительно слабее выражено при $T = 298$ К. Наблюдается отрицательный ТКЭ в иттербии при $1 < p < 4,5$ ГПа и в стронции при $3 < p < 4,3$ ГПа. Более того, в интервале температур

$T \sim 100 - 300$ К и давлений $1,97 \leq p \leq 3,5$ ГПа для Yb наблюдается экспоненциальная температурная зависимость ρ , но с очень малой энергией активации. Температурная зависимость электросопротивления в Sr, хотя и имеет отрицательный температурный коэффициент, но не обнаруживает экспоненциального поведения. На этом основании авторы работы [70] заключили, что под давлением в Yb наблюдается переход из металлического состояния в полупроводниковое, а в Sr — из металлического в полуметаллическое с малым числом носителей. Еще один вывод, сделанный в [70], — то, что ни в Yb, ни в Sr не наблюдается переход в фазу экситонного диэлектрика. Сейчас кажется естественным, что ничего другого и нельзя было увидеть. По оценкам самих же авторов работы [70], энергия связи экситонов в этих системах весьма мала, и следовательно, возникающие энергетические щели также должны быть малы. Собственно, нечто похожее и наблюдалось в этой работе, особенно если учесть, что при приложении высокого давления в кристалле возникает множество дефектов и, соответственно, связанных с этим электронных состояний внутри запрещенной зоны. Понятно, что наличие таких состояний, тем более в неизвестном количестве, может приводить к существенному отличию свойств реального кристалла от свойств чистого полупроводника. В работе [71] изучалось поведение электросопротивления кальция под давлением, но ее мы рассмотрим позже, в разделе 3.2, а сейчас кратко остановимся на обсуждении экспериментальных данных и теоретических расчетов, касающихся $p-T$ фазовой диаграммы ЩЗМ.

Фазовые переходы в тяжелых ЩЗМ при высоких давлениях (см. табл. 1) подробно изучались в работе [72] с помощью дифракции рентгеновских лучей с учетом их дисперсии по энергии. Были обнаружены структурные

переходы в Са при 19,5, 32 и 42 ГПа, однако наблюдение перехода при 42 ГПа не подтвердилось в дальнейших исследованиях [73]. В стронции наблюдались структурные фазовые переходы при 3,5, 24, 35 и 46 ГПа, в барии — при 5,5, 12,2 и 46 ГПа. При этом фаза Ва-IV и изоструктурная ей фаза Sr-V имеют весьма сложную тетрагональную структуру. Подобно host-guest структуре Rb-IV, она является несоизмеримой (аналог — структурный тип CuAl_2 [18]), а структура фазы Sr-IV до сих пор не расшифрована. В целом, ряды полиморфных превращений в ЩЗМ обнаруживают ту же "противоположную очевидности" тенденцию, которая наблюдается для щелочных металлов, а именно: по мере сжатия происходят переходы в менее плотно упакованные структуры с понижением симметрии решетке. Далее мы рассмотрим эту тенденцию на примере фазовой диаграммы кальция, для которого все известные к настоящему времени фазы высокого давления имеют высокосимметричные кубические структуры, более доступные для теоретического изучения. Здесь следует только упомянуть, что в ряду тяжелых ЩЗМ существует частичное подобие в отношении фазового превращения ГЦК–ОЦК. С точки зрения модели переноса электронов из s- в d-зону давление перехода ГЦК–ОЦК определяется универсальным параметром — количеством валентных d-электронов в системе N_d , и при нормальных условиях тяжелые ЩЗМ Са, Sr и Ва как бы находятся на разных стадиях непрерывного электронного s-d перехода [74]. Действительно, число d-электронов в более тяжелом Ва больше, чем в Са и Sr, и соответственно, ОЦК структура в нем реализуется уже при атмосферном давлении. Однако эта простая модель не позволяет объяснить всю последовательность переходов в ЩЗМ.

3.2. Исследование свойств Са при высоких давлениях

При нормальных условиях Са кристаллизуется в ГЦК структуре с наивысшей возможной координацией $Z_{\text{NN}} = 12$ (компактность упаковки $\eta = 0,74$). При комнатной температуре и давлении 19,5 ГПа он переходит в ОЦК фазу с $Z_{\text{NN}} = 8$ и $\eta = 0,68$, а при 32 ГПа — в еще менее плотно упакованную простую кубическую (ПК) структуру ($Z_{\text{NN}} = 6$, $\eta = 0,52$) [72]. Затем, по крайней мере, до давлений порядка 80 ГПа структурных переходов в Са экспериментально не обнаружено [73, 75]. Ранние попытки расчета фазовой диаграммы кальция предпринимались еще в рамках теории феноменологического псевдопотенциала [76], но они оказались безуспешными. Из этих расчетов следовало, в частности, что при нормальном давлении устойчивой должна быть ОЦК фаза. В действительности при $p = 0$ ОЦК фаза Са становится устойчивой только при повышении температуры до ~ 700 К. Более удачными в этом отношении оказались первопринципные расчеты [74, 77, 78], использующие различные модификации метода LMTO [47]. Так, уже в ранней работе Скривера [74] было показано, что переход ГЦК–ОЦК в Са должен происходить при давлении ~ 21 ГПа, что слегка превышает экспериментальное значение $p = 19,5$ ГПа. Позднее в работе [77] было найдено несколько более низкое давление этого перехода $p = 16$ ГПа, близкое к значению 17 ГПа, полученному в нашем расчете Са. В работе [74] не был предсказан переход ОЦК–ПК; вместо этого была показана возможность прямого перехода ОЦК–ГПУ при $p \sim 80$ ГПа. В теоретической работе [78], выполненной

уже после экспериментального обнаружения перехода ОЦК–ПК, были с достаточно хорошей точностью вычислены давления перехода ГЦК–ОЦК (15 ГПа) и ОЦК–ПК (33 ГПа). Был предсказан также переход ПК–ГПУ при $p \sim 120$ ГПа.

3.2.1. Переход металл–полупроводник в Са под давлением. Мы провели детальные расчеты электронной зонной структуры кальция и связанных с ней свойств в области сжатия, отвечающих изменению удельного объема от $1,1V_0$ до $0,3V_0$. Расчеты были выполнены для ГЦК, ОЦК и ПК фаз. На рисунке 10 показаны вычисленные разности полных энергий $E_{\text{ОЦК}} - E_{\text{ГЦК}}$ и $E_{\text{ПК}} - E_{\text{ГЦК}}$. Из рисунка видно, что вычисленные энергетические разности очень малы, поэтому их расчет требует особой аккуратности. Это справедливо и при расчете самих полных энергий фаз по формуле (7), когда надо точно вычислить очень малые разности больших величин. Необходимая точность достигается путем контроля сходимости по всем свободным параметрам расчета. Нами были вычислены также энтальпии (9) для этих трех фаз и получены значения давлений переходов ГЦК–ОЦК и ОЦК–ПК, которые находятся в разумном согласии как с расчетами [78], так и с экспериментальными данными [72].

Как уже отмечалось, даже простые псевдопотенциальные расчеты [62, 63] показывают, что с ростом давления ГЦК Са может превратиться в полупроводник с малой запрещенной щелью. В расчете Скривера [74] методом LMTO был получен аналогичный результат. Наши расчеты подтверждают, что в спектре ГЦК Са возникает весьма малая ($\sim 0,1$ эВ) полупроводниковая щель, см. рис. 9б (в методе функционала плотности, как известно, ширина щели существенно занижается [41]). Вообще говоря, как отмечалось в разделе 2.3, расчет энергетической щели методом функционала плотности

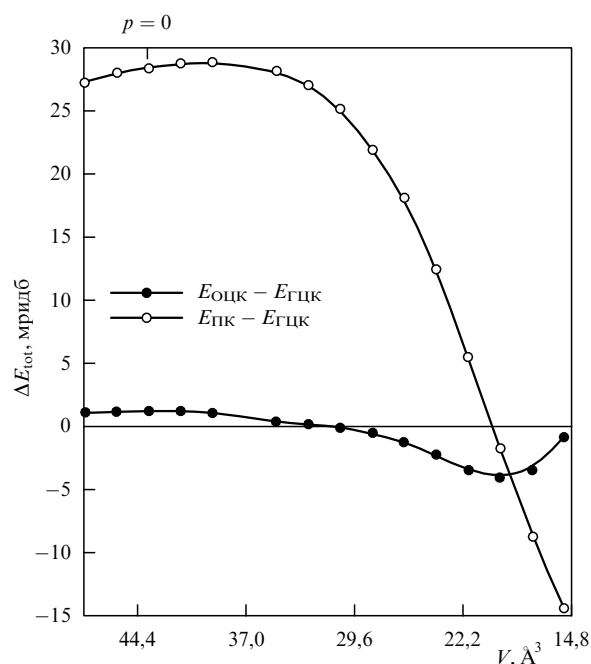


Рис. 10. Вычисленные разности полных энергий для трех фаз кальция в зависимости от удельного объема. Энергия ГЦК фазы принята за начало отсчета.

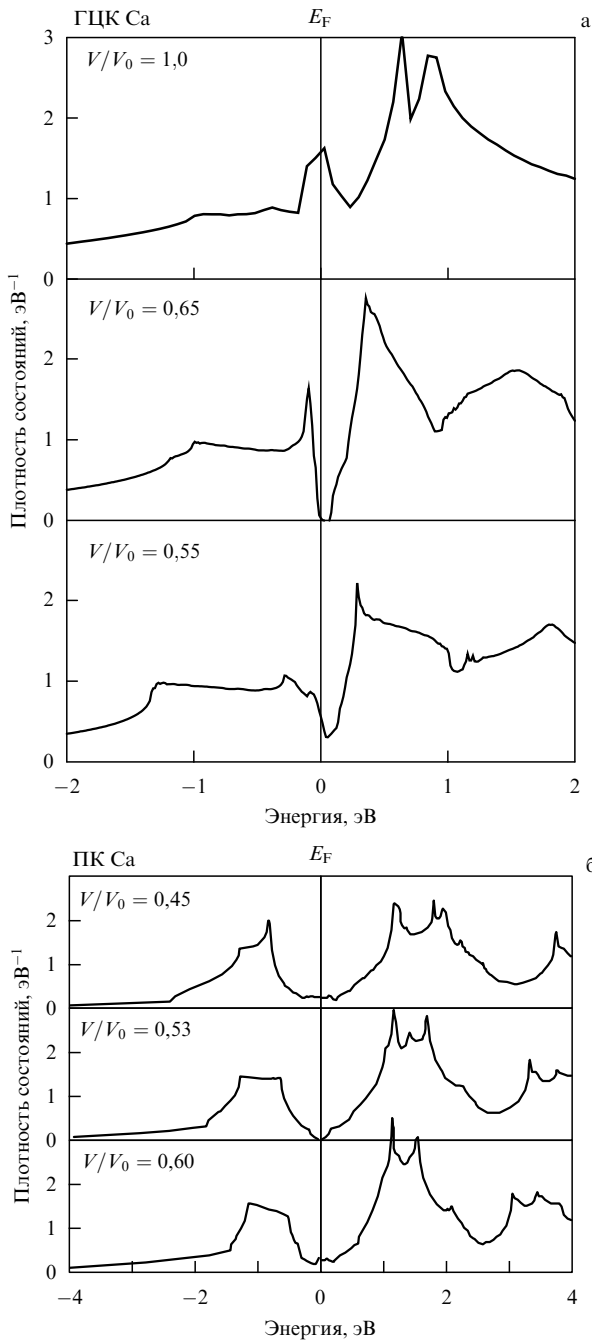


Рис. 11. Плотность состояний ГЦК (а) и ПК (б) фаз кальция при различных сжатиях V/V_0 . Энергия отсчитывается от уровня Ферми.

не является строгим, поскольку этот метод предназначен только для расчета свойств основного состояния. Свойства возбужденных состояний, к которым относится и величина щели, вычисляются с использованием приближений, выходящих за рамки ТФП (более подробное обсуждение см., например, в [41]).

На рисунке 11а показаны вычисленные нами плотности электронных состояний (ПЭС) для ГЦК кальция при различных сжатиях. Как видно из рисунка, при нормальном давлении (т.е. при $V = V_0$) ПЭС кальция имеет обычный металлический вид. При сжатии приблизительно до $V = 0,75V_0$ образуется щель в электронном спектре (ср. рис. 9а, б), которая при дальнейшем сжатии увеличивается, а затем, примерно при $V = 0,57V_0$, закры-

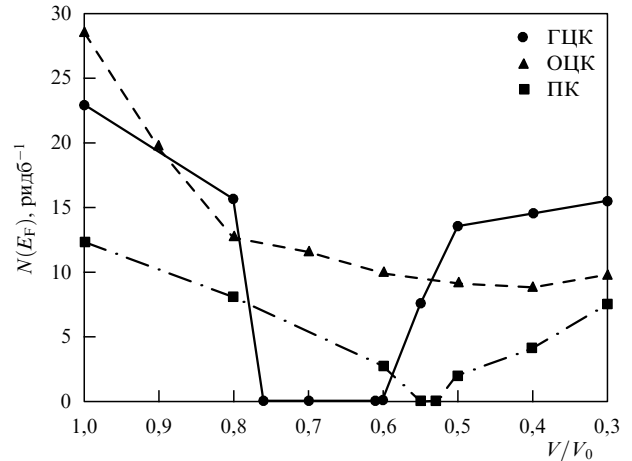


Рис. 12. Плотность состояний на уровне Ферми для ГЦК, ОЦК и ПК фаз кальция как функция относительного объема V/V_0 .

вается. В действительности возвратная металлическая ГЦК фаза Са не реализуется, так как несколько раньше, при $V \approx 0,60V_0$, происходит переход в металлическую ОЦК фазу. Реальные значения щели в ГЦК кальция, скорее всего, превышают величины, полученные в наших расчетах, но они заведомо очень малы [71]. В ОЦК структуре полупроводниковое состояние не возникает, что согласуется с видом электронного спектра на рис. 9в. В ПК фазе кальция также имеется очень узкий интервал сжатий $V/V_0 = 0,53-0,55$ (рис. 9г, 11б), где существует крайне малая щель, скорее даже область "псевдощелевого" поведения. Однако полупроводниковое состояние кальция в ПК фазе не реализуется, поскольку в указанном интервале сжатий основным состоянием является ОЦК фаза, а ПК фаза становится устойчивой только при $V/V_0 \approx 0,45$. Тем не менее непосредственно после перехода ОЦК–ПК кальций является более "плохим" металлом, чем в ОЦК фазе. Это видно из рис. 12, где изображены зависимости плотности состояний на уровне Ферми в ГЦК, ОЦК и ПК фазах от степени сжатия.

На рисунке 13 показаны результаты измерений электросопротивления Са под давлением [71]. В области давлений от 12 до 19 ГПа наблюдается максимум ρ (рис. 13б), и в этой области ТКЭ отрицателен (рис. 13а). В соответствии с экспериментальными исследованиями переходов в Са [72], теоретическими расчетами [74] и нашими расчетами полупроводниковое состояние в ГЦК Са существует до его перехода в металлическую ОЦК фазу. В работе [71] последующий рост ρ , начинающийся с давлений $\sim 23-25$ ГПа, связывался с переходом Са в неизвестную новую фазу. Однако более поздние исследования [72, 73] кристаллической структуры Са ясно показывают отсутствие какого-либо структурного перехода при этих давлениях. Рост электросопротивления, наблюдаемый в [71], обусловлен, скорее всего, увеличением числа дефектов в образце из-за ухудшения гидростатичности при максимально достижимых в данном эксперименте давлениях. Существует еще одна причина возрастания ρ при давлениях больше 23 ГПа, а именно увеличение константы электрон-фононной связи λ . Из рисунка 13а видно, что ТКЭ положителен при $p > 23$ ГПа и возрастает при дальнейшем увеличении давления. Учитывая, что согласно формуле (25),

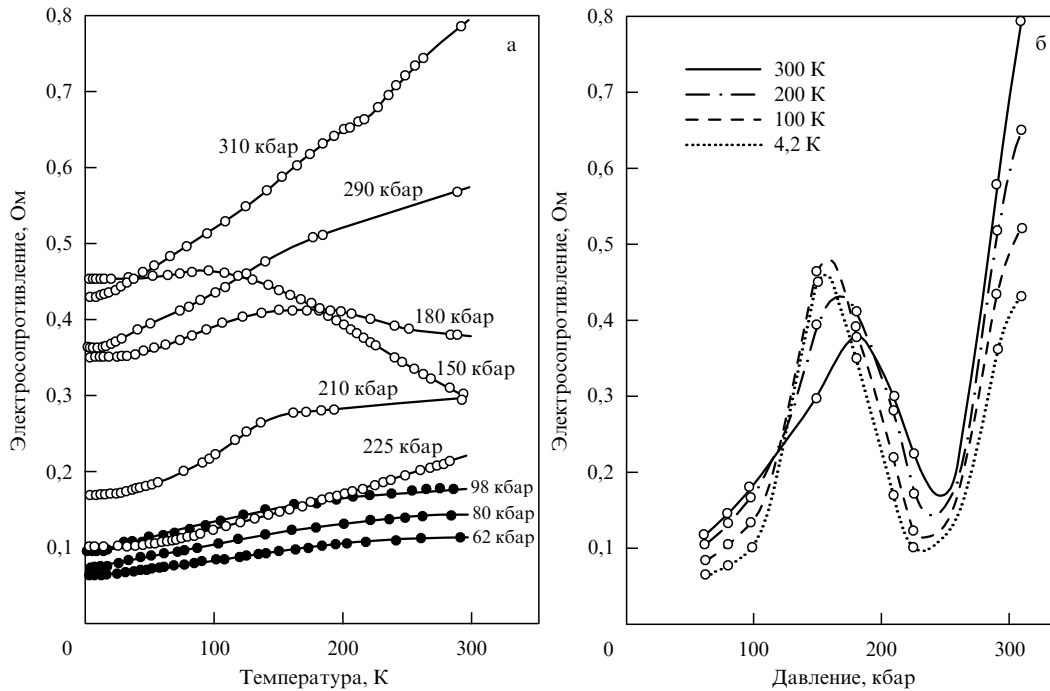


Рис. 13. Электросопротивление кальция как функция температуры $R(T)$ при различных давлениях (а) и как функция давления $R(p)$ при различных температурах (б). Изотермы $R(p)$ построены по данным измерений $R(T)$, приведенным на рис. а. (Из работы [71].)

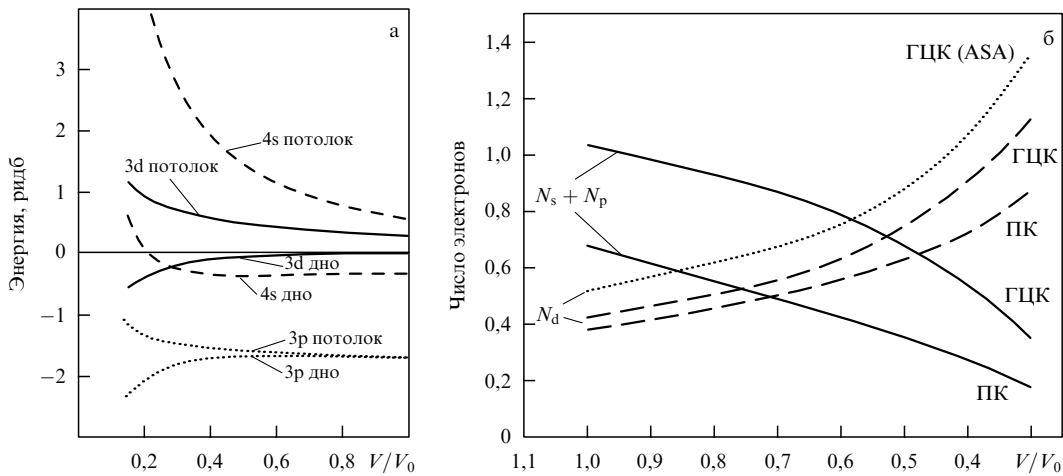


Рис. 14. (а) Положение 3p-, 3d- и 4s-зон в кальции относительно уровня Ферми при различных сжатиях V/V_0 (из работы [78]). (б) Вычисленное в настоящей работе количество sp- и d-электронов в кальции как функция сжатия. Пунктиром показан расчет в ASA-приближении.

$d\rho/dT \sim \lambda$, указанное возрастание ТКЭ как раз и свидетельствует об увеличении константы ЭФВ с давлением. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные [61, 71] не позволяют определить величину полупроводниковой щели в ГЦК Са, в отличие от упоминавшихся ранее данных по Yb [70], где существует интервал давлений, в котором наблюдается экспоненциальная зависимость $\rho(T)$.

3.2.2. Микроскопическая природа структурных превращений в Са. Как и случае ЩМ, расчеты кальция [74, 78] продемонстрировали непрерывность изменения его энергетических зон. На рисунке 14а показаны положения негибридизованных зон, возникающих из атомных 3p-, 3d- и 4s-состояний Са, вычисленные в [78] в

соответствии с правилом Вигнера–Зейтца². Видно, что при сжатии происходит постепенное расширение всех зон и понижение дна 3d-зоны относительно энергии Ферми E_F и 4s-зоны. При этом 4s-зона полностью уходит выше E_F при сжатиях $V/V_0 \sim 0,2$.

Расчеты показывают, что в "предпереходном" металле кальция уже при нормальном давлении в d-зоне имеется заметное число электронов. Согласно нашим

² Согласно правилу Вигнера–Зейтца, потолок зоны (антисвязывающее состояние) определяется как энергия $E = E_{top}$, при которой функция $u_l(r, E)$ при $r = r_{WS}$ равна 0, а дно зоны E_{bot} (связывающее состояние) отвечает нулю ее радиальной производной $u'_l(r = r_{WS}, E)$. Здесь $u_l(r, E)$ — решение радиального уравнения Шрёдингера, r_{WS} — радиус сферы Вигнера–Зейтца, $l = s, p, d, \dots$

оценкам, при трехкратном сжатии до $V \approx 0,3V_0$ в Са происходит следующее изменение электронной конфигурации: $4(sp)^{1,48}3d^{0,52} \rightarrow 4(sp)^{0,64}3d^{1,36}$. Таким образом, почти 0,9 электрона перераспределяется из *sp*- в *d*-зону. Эта оценка выполнена в приближении атомной сферы, или ASA (atomic sphere approximation), в котором многогранная элементарная ячейка заменяется равновеликой ей сферой Вигнера–Зейтца, а кристаллический потенциал считается сферически симметричным. На рисунке 14б показано вычисленное нами количество *sp*- и *d*-электронов в Са в зависимости от сжатия. Здесь величины N_{sp} и N_d оценивались уже в более реалистичном МТ-приближении, т.е. с учетом истинного вида ячейки и кристаллического потенциала. При использовании такой "МТ-геометрии" имеется межсферная область сложной формы, в которой волновую функцию затруднительно представить как суперпозицию "квазиатомных" *s*-, *p*- и *d*-состояний. В данном случае перераспределение заряда происходит с участием этой межсферной области, поэтому общее число валентных электронов кальция $N_{sp} + N_d < 2$ и изменяется при сжатии. Более того, поскольку определение величин N_{sp} и N_d несколько условно, они могут слабо зависеть от выбранного радиуса сфер, окружающих атомы, от количества учтенных векторов обратной решетки и от некоторых других свободных параметров расчета. Однако следует подчеркнуть, что при достаточной точности вычислений (достижение которой требует большого времени счета) *наблюдаемые* характеристики вещества, такие как полная энергия E_{tot} или уравнение состояния, от этих свободных параметров зависеть не должны.

Итак, нельзя вполне строго определить число валентных *p*- или *d*-электронов в системе и однозначно связать его с кристаллической структурой. Чтобы теоретически получить правильную последовательность возникающих под давлением фаз, необходимо проводить точные вычисления полных энергий различных кристаллических структур. Однако на качественном уровне такая "квазиатомная" картина перестройки электронных состояний в ЦМ и ЦЗМ под давлением оказывается весьма полезной. Действительно, атомы с валентными электронами преимущественно *s*-типа можно представлять себе как шарики, для которых естественной является плотная упаковка в изотропные высокосимметричные структуры. При сжатии, с возрастанием в волновой функции доли *p*- и *d*-компонент, все более проявляется тенденция к анизотропии, обусловленная возрастанием направленности связей, и происходит перераспределение электронного заряда от ядра к периферии, поскольку *p*- и *d*-состояния, в отличие от *s*-состояний, не дают вклада в плотность заряда на ядре. Именно последним обстоятельством авторы работы [29] объясняли стабилизацию упоминавшейся в разделе 2.1 структуры типа Cs-IV, в которой электронная плотность имеет максимумы в междоузлиях, отвечающих положениям отрицательных ионов. Аналогичное описание стабилизации структуры Cs-IV было предложено недавно в [30]. В этой работе на основе первопринципных расчетов в рамках метода сильной связи были построены функции Ванье и было показано, что при давлениях, отвечающих переходу в фазу Cs-IV, они гораздо больше похожи на атомные *d*-орбитали, чем на сферически симметричные *s*-орбитали. Возвращаясь к кальцию, отметим, что из-за направленности *d*-волновых функций их интегралы пере-

крытия велики, и поэтому ширина *d*-зоны в ПК структуре оказывается почти в два раза больше, чем в ОЦК структуре, что и способствует стабилизации ПК фазы при соответствующих сжатиях. Следует, однако, подчеркнуть еще раз, что рассуждения о роли *s*-*d* и *s*-*p* переходов в структурных превращениях простых металлов носят, в основном, качественный характер. Они являются, скорее, вспомогательным иллюстративным материалом при интерпретации результатов, полученных с помощью первопринципных расчетов.

В заключение этого раздела вернемся к обсуждению уже затронутого ранее вопроса об альтернативном объяснении последовательности структурных превращений в простых металлах, в частности, в литии, основанном на использовании правила Юм-Розери. Как было отмечено ранее, такая попытка была предпринята в недавно опубликованных работах [35, 38]. В частности, в работе [38] обсуждается возможность применения правила Юм-Розери к объяснению структурных превращений в большом числе простых металлах, включая Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr и Ba. В этой работе фактически проводятся расчеты *s*16-фазы лития в рамках ТФП с использованием первопринципного псевдопотенциала. Показано, что область стабильности фазы *s*16, получающаяся в расчетах, достаточно хорошо согласуется с правилом Юм-Розери. В структуре *s*16 появляется брэгговская плоскость (2 1 1), для которой вектор обратной решетки очень близок по величине к фермиевскому импульсу свободных электронов с плотностью, отвечающей плотности электронов в фазе лития *s*16. В действительности, полученные в [38] результаты не могут служить доказательством возможности использования правила Юм-Розери для описания всех структурных превращений в простых металлах. Они являются, как и рассуждения об *s*-*d* и *s*-*p* переходах, лишь иллюстративным материалом, подтверждающим, что в данном конкретном случае правило Юм-Розери действительно неплохо качественно объясняет природу стабильности фазы *s*16. Совершенно ясно, например, что существование в кальции ПК структуры не укладывается в рамки правила Юм-Розери. Ясно также, что любая попытка вычисления полных энергий кристаллических структур с учетом, в духе правила Юм-Розери, взаимодействия электронов лишь с брэгговскими плоскостями, для которых вектора обратной решетки близки к фермиевскому импульсу свободных электронов соответствующей плотности, обречена на неудачу. Как известно, в рамках расчетов, использующих первопринципный псевдопотенциал, для достижения сходимости необходимо использовать очень большое число плоских волн, а не малого числа векторов, выделенных близостью к k_F .

3.2.3. Термодинамические и электрофизические свойства Са. С помощью численного дифференцирования полной энергии (8) было получено уравнение состояния Са при $T = 0$, т.е. связь между давлением и удельным объемом $p(V)$. Вычисленные функции $p(V)$ для трех фаз Са представлены на рис. 15. Показаны также экспериментальные зависимости $p(V)$, полученные в статических экспериментах [72] и при ударно-волновом сжатии [79–81]. Видно, что при малых сжатиях данные ударно-волновых экспериментов неплохо согласуются со статическими данными и с нашими расчетами. Однако при сжатиях $V/V_0 \approx 0,45$ начинается более резкий рост

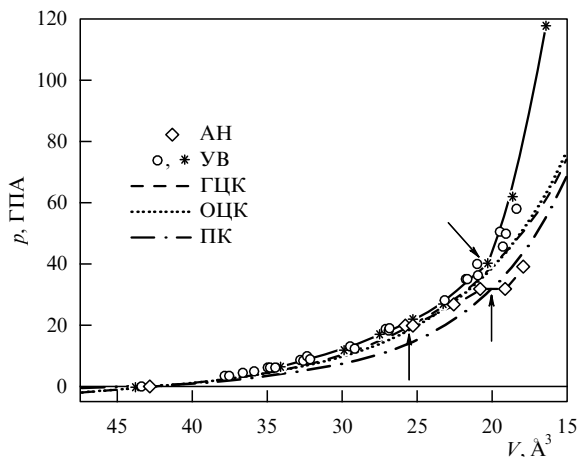


Рис. 15. Уравнение состояния кальция $p(V)$. Сплошные линии с символами — эксперимент; штриховая, пунктирная и штрихпунктирная линии — наш расчет соответственно для ГЦК, ОЦК и ПК фаз кальция. Результаты статических экспериментов в алмазных наковальнях (АН) показаны ромбами (оценка по данным, приведенным в тексте работы [72]), а результаты ударно-волнового сжатия (УВ) — кружками [81] и звездочками [80]. Прямыми стрелками отмечены переходы ГЦК–ОЦК и ОЦК–ПК, наклонной стрелкой — излом на ударных адиабатах, полученный при обработке данных в работе [80].

давления, который в [79, 80] рассматривался как излом ударной адиабаты, связанный со структурным переходом в менее сжимаемую фазу вследствие $s-d$ электронного перехода.

Как следует из экспериментов по статическому сжатию [72] и теоретических расчетов, при давлениях, примерно отвечающих предполагаемому излому, при комнатной температуре происходит переход из ОЦК в ПК структуру, т.е., напротив, в более сжимаемую фазу с меньшим числом ближайших соседей Z_{NN} . Кроме того, как уже говорилось, никаких резких электронных $s-d$ переходов в кальций нет. Скорее всего, дело в том, что при больших сжатиях и при переходе в более открытую ПК структуру с уменьшением объема на 8% существенно повышается температура в ударной волне. Таким образом, можно предположить, что наблюдавшаяся в ударно-волновых экспериментах [79, 80] особенность $p-V$ -характеристики типа излома обусловлена не электронным переходом, а полиморфным превращением ОЦК–ПК.

Недавно в работе [82] было измерено удельное электросопротивление ударно-сжатого кальция и его расплава в области высоких давлений (10–50 ГПа) и температур (800–1600 К). Использовался метод ступенчатого ударного нагружения, кратко описанный в разделе 2.4. Полученные экспериментальные профили (временные зависимости) давления $p(t)$ и электросопротивления $R(t)$ кальция показаны на рис. 16. В работе [82] были вычислены также термодинамические (ТД) характеристики Са с использованием формул (10)–(12) для ТД потенциала и были выполнены первопринципные расчеты полных энергий $E_{\text{tot}}(V)$ для трех кристаллических фаз Са по формуле (7). Так как в настоящее время детали расчеты фононных спектров Са при различных сжатиях отсутствуют, для вычисления теплового вклада $F_{\text{ph}}(V, T)$ использовалось полуэмпирическое выражение в рамках модели Эйнштейна. Его можно

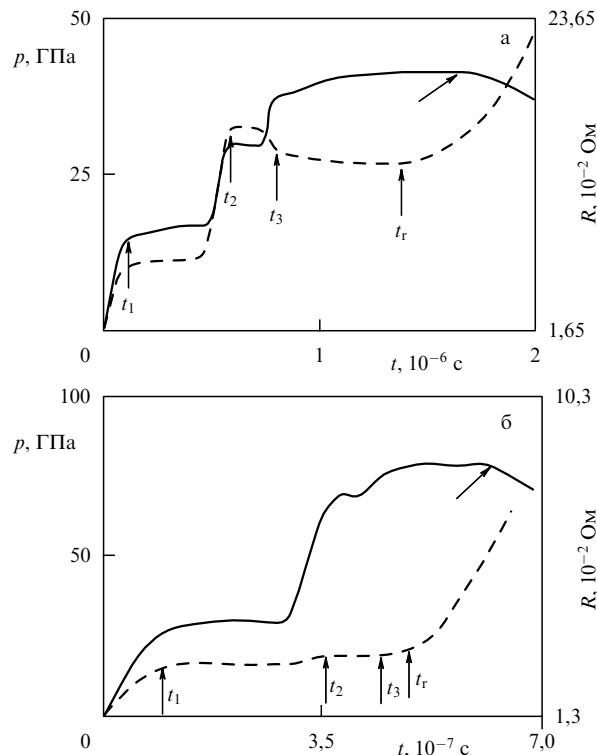


Рис. 16. Профили давления $p(t)$ (сплошная линия) и электросопротивления $R(t)$ (штриховая линия) при ступенчатом ударно-волновом нагружении образца кальция: (а) ударно-сжатый твердый Са; (б) кальций, расплавленный в результате ударного сжатия. Вертикальными стрелками отмечены моменты t_1, t_2, t_3 скачков измеряемых величин, которые обусловлены последовательными ударными волнами, и моменты t_r начала плавного увеличения электросопротивления. Косой стрелкой показан момент начала уменьшения давления, обусловленный приходом волны разрежения с тыльной стороны ударника. (Из работы [82].)

записать в виде [83, 84]

$$F_{\text{ph}}(V, T) = E_{\text{tot}}(V) + 3R \left\{ \frac{\Theta_D}{2} + T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] \right\} - a_s RT + E_m. \quad (26)$$

Все обозначения здесь традиционны. Подгоночный параметр a_s равен нулю для твердого тела и отличен от нуля для расплава. Параметр E_m задает уровень отсчета полной энергии $E_{\text{tot}}(V)$ для каждой фазы. Он использовался для устранения небольших неточностей в определении давлений структурных переходов, возникающих как в наших первопринципных расчетах, так и в [74, 77, 78]. Эта неточность может быть связана либо с использованием приближенных выражений для обменно-корреляционного потенциала, либо с тем, что переход ГЦК–ОЦК близок к переходу полупроводник–металл. Как уже отмечалось, расчеты таких переходов в рамках ТФП требуют особой аккуратности. Подробное изложение методики вычисления теплового вклада в свободную энергию и построения зависимости $\Theta_D(V)$ имеется в работах [83, 84]. При этом свободные параметры (помимо E_m) в выражении (26) определялись по ударным адиабатам, полученным в [79–81].

Выделение ударных адиабат для различных фаз Са из общего массива экспериментальных данных [80, 81] осуществлялось исходя из того, что при небольших (по

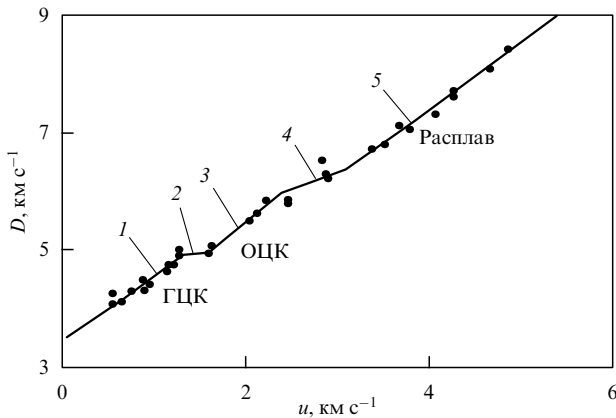


Рис. 17. Ударная адиабата (УА) кальция в координатах "скорость ударной волны D –массовая скорость u ". Точки — эксперимент [80, 81]. Сплошные линии — расчет [82]: 1 — УА для ГЦК фазы; 2 — УА смеси ГЦК и ОЦК фаз; 3 — УА для ОЦК фазы, построенная на основе первопринципных расчетов полной энергии $E_{\text{tot}}(V)$; 4 — УА смеси ОЦК фазы и расплава Са; 5 — УА расплава Са. (Из работы [82].)

сравнению с $p = -\partial E_{\text{tot}}/\partial V$ тепловых давлениях местоположение расчетной ударной адиабаты в координатах "скорость ударной волны–массовая скорость" практически не зависит от постоянного слагаемого E_m в (26). В этом приближении оказывается возможным рассчитать ударную адиабату ОЦК Са, используя только вычисленную нами из первых принципов полную энергию данной фазы и выражение (26) с функциями $\Theta_D(V)$ и $E_{\text{tot}}(V)$ в виде, предложенном в [83]. Результаты этого расчета показаны на рис. 17 прямой линией 3.

Как видно из рис. 17, линия 3 совпадает лишь с частью экспериментальных данных [80, 81]. Следовательно, остальные точки принадлежат иным фазам кальция и их смесям: 1 — ГЦК, 2 — смесь ГЦК + ОЦК, 4 — смесь ОЦК + расплав и 5 — расплав. Это разделение позволило, в конечном счете, построить ТД потенциалы перечисленных фаз, рассчитать линии равновесия и детально идентифицировать ТД состояния кальция в проведенном эксперименте по измерению электросопротивления при высоких давлениях и температурах.

На рисунке 18 изображена фазовая диаграмма и термодинамические состояния кальция при многократном ударном сжатии. Расчеты линии равновесия ГЦК–ОЦК с учетом температуры (линия 2) показывают, что ни одно из ТД состояний, достигнутых в эксперименте, не попадает в область устойчивости ГЦК фазы. Термодинамическое состояние в первой ударной волне, скорее всего, находится в области устойчивости ОЦК фазы. Это состояние изображено на рис. 18 черным квадратом, а рассчитанные для него температура и обратный удельный объем $1/V$ приведены в табл. 2, взятой из работы [82].

Гораздо сложнее обстоит дело с идентификацией ТД состояния во второй ударной волне. Экспериментально измеренное давление $p = 28$ ГПа, как видно из рис. 18, располагается левее линии равновесия ОЦК–ПК (пунктирная линия 4), т.е. в области устойчивости ОЦК фазы. Следует сразу же отметить, что на этой кривой равновесия, взятой из работы [72], имеется лишь одна экспериментально измеренная точка, отвечающая комнатной температуре и давлению $p = 32$ ГПа [72, 73]. Из-за

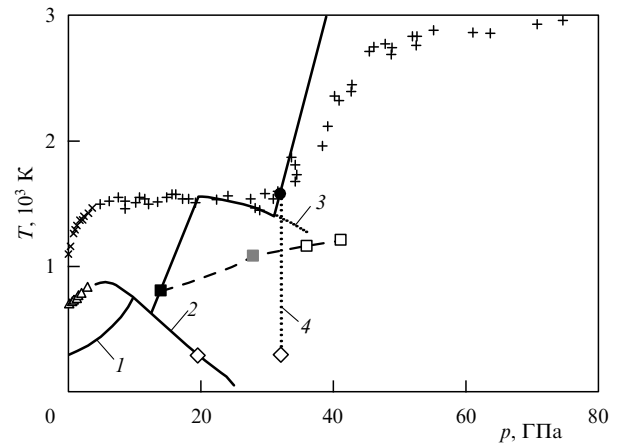


Рис. 18. Фазовая диаграмма и термодинамические состояния кальция при многократном ударном сжатии. Δ и \times — экспериментальные данные соответственно для линии равновесия ГЦК–ОЦК и для кривой плавления ОЦК фазы [89]; + — экспериментальные данные [75] для кривой плавления Са; \diamond — давления фазовых переходов в Са при комнатной температуре [72]. Ломаная линия: 1 — рассчитанные в [82] ударные адиабаты однократного сжатия монокристаллического Са; 2 — расчет участка линии равновесия ГЦК–ОЦК; 3 — расчет участка линии равновесия ОЦК–расплав; штриховые линии — расчетные адиабаты ступенчатого ударного нагружения; пунктир 4 — линия равновесия ОЦК–ПК [75]; \blacksquare — ТД состояние вблизи линии равновесия ОЦК–ПК, для которого кристаллическая фаза однозначно не определена (см. текст); \square — оценка ТД состояний в ПК фазе; \bullet — ТД состояние расплава Са в первой ударной волне. (Из работы [82].)

Таблица 2. Удельное электросопротивление $\rho(p, T)$ различных фаз кальция при высоких давлениях p и температурах T

Фаза Са	ρ , мкОм см ($\pm 5\%$)	p , ГПа ($\pm 8\%$)	T , К	$1/V$, г см $^{-3}$
ОЦК	12,0	14	810	2,346
	14,5	18	1325	2,476
ОЦК, ПК (?)	21,7	28	1080	2,821
ПК	16,6	36	1165	
	17,8*	41*	1210*	
Расплав	11,8	32	1580	3,057

1. При расчете $\rho(p, T)$ для ПК Са не учитывалось изменение удельного объема V при фазовом переходе ОЦК–ПК.
2. Звездочками отмечены значения ρ , p и T , относящиеся к моменту t_i начала плавного увеличения сопротивления.
3. Знаком вопроса обозначено состояние в области перехода ОЦК–ПК, для которого кристаллическая фаза однозначно не определена (см. текст).

недостатка теплофизических данных расчет этой кривой равновесия в рамках подхода [83], как мы это сделали [82] для ГЦК–ОЦК перехода, в настоящее время произвести затруднительно. Ясно только, что так как ПК фаза является менее компактно упакованной, чем ОЦК фаза, то кривая равновесия при увеличении температуры может "заваливаться" влево, т.е. в область меньших давлений. Подобное поведение хорошо видно на вычисленной нами линии равновесия 2. Конечно, наклон влево на линии ОЦК–ПК может оказаться существенно меньше, чем на линии ГЦК–ОЦК. Учитывая сказанное, а также имеющиеся экспериментальные неточности в

определении давления, мы не можем однозначно утверждать, что ТД состояние во второй ударной волне находится в области устойчивости ОЦК фазы.

Что же касается ТД состояния кальция в третьей ударной волне, то соответствующее ей давление $p = 36$ ГПа указывает, что это состояние находится в области устойчивости ПК фазы. Для оценки температуры во второй и третьей ударных волнах мы использовали свободную энергию ОЦК фазы [82]. Разумеется, при таком расчете не учитывается излом ударной адиабаты на линии равновесия ОЦК – ПК, определяемый теплотой перехода этого полиморфного превращения. Примем, что возникающее из-за этого завышение температуры не меньше, чем изменение температуры на участке совпадения ударной адиабаты с линией равновесия ГЦК – ОЦК, которая составляет ~ 150 К (см. рис. 18). Найденные таким способом ТД состояния с погрешностью по температуре ~ 150 К приведены в табл. 2 и показаны на рис. 18. Состояние во второй ударной волне изображено серым квадратом, а состояния для ПК фазы — белыми квадратами.

Вернемся к обсуждению поведения электросопротивления Са при сжатии. Полученные в работе [82] типичные экспериментальные скачкообразные профили (временные зависимости) электросопротивления $R(t)$ кальция были двух типов. На рисунке 16а показан первый тип, для которого характерно немонотонное увеличение сопротивления с давлением. Первое скачкообразное увеличение R в момент t_1 сопутствует скачку давления в первой ударной волне. Второе увеличение R в момент t_2 происходит во второй ударной волне. В самом факте увеличения электросопротивления образца под действием ударной волны нет ничего удивительного: ударная волна приводит к увеличению как температуры образца, так и количества различных дефектов в нем. Однако в момент t_3 происходит скачкообразное падение электросопротивления образца. Это падение R в третьей ударной волне представляется нетривиальным. Полученные экспериментальные значения электросопротивления из-за их малого числа не позволяют провести детальный количественный анализ зависимости R от температуры и давления. Однако на основе теоретических расчетов и экспериментальных данных, полученных при статических сжатиях Са (при $T = 300$ К) и при нагревании Са до T порядка температуры плавления (при $p = 0$), в работе [82] были предложены сценарии, объясняющие полученные экспериментальные результаты.

В таблице 2 представлены, помимо ТД характеристик, измеренные значения электросопротивления $\rho(T, p)$ для всех обсуждаемых ТД состояний. Приведены также данные $\rho(T, p)$ для ОЦК фазы, полученные в отдельном эксперименте при $p = 18$ ГПа в однократной ударной волне. Аппроксимация трех значений ρ при давлениях 14, 28 и 18 ГПа линейной функцией

$$\rho(T, p) = A(T - T_0) + B(p - p_0) + C \quad (27)$$

дает

$$A = -6,20 \times 10^{-10} \text{ Ом см К}^{-1},$$

$$B = 7,05 \times 10^{-7} \text{ Ом см ГПа}^{-1},$$

$$C = 2,17 \times 10^{-5} \text{ Ом см}.$$

Неопределенность в результатах измерений и небольшое количество экспериментальных точек не позволяют с уверенностью утверждать, что $\rho(T, p)$ описывается линейной зависимостью (27). Однако, несмотря на большую погрешность, можно со всей определенностью сказать, что для кальция температурный коэффициент электросопротивления

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{A}{\rho}$$

при $T \sim 1000$ К на порядки меньше, чем при нормальных условиях. Это обстоятельство не является особенно неожиданным. Дело в том, что, в отличие от большинства других простых металлов, ЦЗМ в расплавленном состоянии имеют почти нулевой или даже отрицательный ТКЭ [85]. Учитывая, что в ударной волне, помимо нагрева, происходит также существенное разупорядочение кристалла, появление малых значений ТКЭ в ударно-сжатом Са при высоких температурах вполне допустимо. Малое или даже отрицательное значение ТКЭ при высоких температурах имеют и многие переходные металлы в аморфном или неупорядоченном состоянии [86]. Наши первопринципные расчеты электронной структуры Са при высоких давлениях, как и более ранние расчеты [74, 78], показывают, что в исследованной области давлений большую роль в Са играют d -электроны и он близок по своим свойствам к переходным металлам.

Как отмечалось выше, на осциллограммах рис. 16а изменение электросопротивления R образца кальция с увеличением давления происходит немонотонно: скачку давления в третьей ударной волне в момент t_3 сопутствует не увеличение, а скачкообразное уменьшение R . Если считать, что ТД состояние Са во второй ударной волне отвечает ОЦК фазе, а в третьей — ПК фазе, то становится крайне трудно объяснить скачкообразное уменьшение электросопротивления в третьей ударной волне. Мы уже упоминали, что при давлениях, превышающих давление перехода ГЦК – ОЦК, Са в ПК фазе является более плохим металлом, чем в ОЦК фазе. Если же предположить, что ТД состояние кальция во второй ударной волне — тоже ПК фаза, то последующее уменьшение электросопротивления в третьей ударной волне находит простое и естественное объяснение. А именно, поскольку металлические свойства Са в ПК фазе улучшаются с ростом давления (см. рис. 12), это и приводит к уменьшению электросопротивления в третьей ударной волне. Имеющиеся неопределенности в расчетных значениях температуры и экспериментальные погрешности в измерении давления, а также и самой фазовой границы ОЦК – ПК в принципе допускают такую возможность.

Экспериментальные профили электросопротивления $R(t)$ второго типа показаны на рис. 16б. Отличие этих профилей заключается в том, что сопротивление здесь изменяется с давлением монотонно. Расчеты [82] показывают, что в данном случае ТД состояние кальция за фронтом первой ударной волны соответствует расплаву этого металла. Найденное значение удельного электросопротивления ρ расплава Са в первой ударной волне в момент t_1 вместе с рассчитанной температурой приведены в табл. 2. Термодинамическое состояние расплава показано на рис. 18 черным кружком. Расчеты ТД

состояния кальция во второй и последующих ударных волнах в случае, отвечающем рис. 16б, не проводились.

Отметим своеобразие теплофизических свойств расплава кальция. Как видно из рис. 17, ударная адиабата (УА) расплава кальция (линия 5) располагается правее УА для ОЦК кальция (линия 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что при плавлении в ударной волне удельный объем Са уменьшается. С этим экспериментальным фактом согласуется отрицательный наклон расчетной линии равновесия 3 на рис. 18. Это означает, что в данной области давлений и температур расплав кальция плотнее своего кристалла.

Заметим также, что согласно расчету [82], разрывное увеличение наклона УА при $u \sim 3-4 \text{ км с}^{-1}$ (см. рис. 17) является следствием излома УА при ее пересечении с линиями равновесия и кривой плавления (соответственно кривые 2 и 3 на рис. 18), а не результатом электронного перехода, как предполагалось в [79, 80].

4. Заключение

В настоящем обзоре мы ограничились обсуждением очень малой части недавних исследований в области физики высоких давлений. Достаточно подробно мы рассмотрели лишь структурные и электрические свойства щелочных и щелочноземельных металлов. Однако даже на этом материале можно убедиться в существенном прогрессе физики высоких давлений за последние годы, обусловленном как развитием техники эксперимента, так и улучшением точности теоретических расчетов. Подведем краткие итоги нашего рассмотрения.

Во-первых, щелочные и щелочноземельные металлы, которые при нормальных условиях ведут себя подобно системам с почти свободными электронами и обладают высокосимметричными плотноупакованными решетками, при высоких давлениях часто демонстрируют полиморфные переходы в весьма экзотические структуры, многие из которых ранее никогда не наблюдались для простых веществ. Во-вторых, при увеличении давления эти металлы могут переходить в полуметаллические фазы с малым числом носителей или даже в полупроводники с малой запрещенной зоной. В-третьих, современные первопринципные расчеты, основанные на теории функционала плотности, в принципе позволяют предсказать и с довольно хорошей точностью установить границы существования новых кристаллических фаз в данных металлах. Эти расчеты показывают, в частности, что простые модели механизмов соответствующих структурных превращений, связанные с $s-p$ и $s-d$ электронными переходами или правилом Юм-Розери, не могут гарантировать достаточной точности в определении как структурных последовательностей, так и точных границ на фазовой диаграмме.

Следует отметить, что проблема "предсказания" фаз высокого давления весьма сложна. В описанных выше методах поиск стабильных ФВД происходит путем перебора возможных кристаллических структур и сравнения их полных энергий. Однако, как стало ясно из эксперимента, даже простые металлы при больших сжатиях могут обладать такими сложными структурами (например, типа структуры Rb-IV на рис. 1), что предположить априори их существование вряд ли возможно и следовательно, необходимо вычислять полные энергии для очень большого числа различных структур. В таких

случаях можно использовать, например, метод первопринципной молекулярной динамики (метод Кара – Парринелло [87]), в котором атомы "самостоятельно" отыскивают минимум энергии в процессе моделирования. Однако количество возникающих при этом локальных минимумов может оказаться настолько большим, что мощность даже самых современных компьютеров будет недостаточной для таких попыток. Вторая сложность этих предсказаний и даже просто расчетов связана с тем, что разности энтальпий многих фаз высокого давления очень малы и сравнимы с тепловой энергией кристалла. Мы кратко описали в обзоре способ вычисления свободной энергии в рамках квазигармонического приближения. К сожалению, имеется очень мало работ, в которых эта трудоемкая программа была бы последовательно проведена до конца в рамках ТФП. Подробная библиография по этой проблеме имеется в монографии [88]. Одним из примеров подобных расчетов может служить работа [45], в которой были вычислены свободные энергии лития в структурах ОЦК, ГЦК, ГПУ и 9R до сжатий $\pm 12\%$ по объему.

Авторы благодарны В.В. Бражкину, В.Ф. Дегтяревой, М.И. Еремцу, И.В. Ломоносову, А.М. Молодцу, В.И. Постнову и J.J. Kohanoff за плодотворные дискуссии, а также О.К. Andersen, К. Syassen и J.S. Tse за предоставление препринтов их статей и за полезные обсуждения ряда вопросов, затронутых в обзоре. Работа выполнена при финансовой поддержке Президентской программы "Ведущие научные школы", Программы Президиума РАН "Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий", РФФИ (гранты 03-02-16322, 04-02-16061, 05-02-17359) и NWO – РФФИ (грант 047.016.005). М.В.М. выражает признательность за поддержку Лондонскому Королевскому обществу, а также за гостеприимство Университету Куинс (Белфаст), где частично была выполнена эта работа.

Список литературы

1. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
2. Тонков Е Ю *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (М.: Наука, 1979)
3. Jayaraman A *Rev. Mod. Phys.* **55** 65 (1983)
4. Holzapfel W B *Rep. Prog. Phys.* **59** 29 (1996)
5. Wigner E, Huntington H B *J. Chem. Phys.* **3** 764 (1935)
6. Максимов Е Г, Шильов Ю И *УФН* **169** 1223 (1999)
7. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748 (1968)
8. Maksimov E G, Savrasov D Yu *Solid State Commun.* **119** 569 (2001)
9. Харрисон У *Псевдопотенциалы в теории металлов* (М.: Мир, 1968)
10. Хейне В, Коэн М, Уэйр Д *Теория псевдопотенциала* (М.: Мир, 1973)
11. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ФТТ* **10** 1001 (1969)
12. Бровман Е Г, Каган Ю М *УФН* **112** 369 (1974)
13. Бровман Е Г, Каган Ю, Холас А *ЖЭТФ* **61** 783 (1971); **62** 1492 (1972); Каган Ю, Пушкарев В В, Холас А *ЖЭТФ* **73** 967 (1977)
14. Eremets M I *High Pressure Experimental Methods* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1996)
15. Tse J S Z. *Kristallogr.* **220** 521 (2005)
16. Набатов С С и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 407 (1979)
17. Syassen K "Simple metals at high pressure", in *High Pressure Phenomena, Varenna, Italy, July 3-13, 2001* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 147, Eds R J Hemley et al.) (Amsterdam: IOS Press, 2002)
18. Колобянина Т Н *УФН* **172** 1361 (2002)
19. Schwarz U Z. *Kristallogr.* **219** 376 (2004)
20. Winzenick M, Vijayakumar V, Holzapfel W B *Phys. Rev. B* **50** 12381 (1994)
21. Ostanin S et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 087002 (2003)
22. Takemura K et al. *Phys. Rev. B* **62** R10603 (2000)

23. Bridgman P W *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** 55 (1948)
24. Sternheimer R *Phys. Rev.* **78** 235 (1950)
25. Glötzel D, McMahan A K *Phys. Rev. B* **20** 3210 (1979)
26. Schwarz U et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2711 (1998)
27. McMahon M I, Nemes R J, Rekhi S *Phys. Rev. Lett.* **87** 255502 (2001)
28. Уэллс А *Структурная неорганическая химия* (М.: Мир, 1988)
29. Takemura K et al. *Phys. Rev. B* **61** 14399 (2000)
30. Zurek E, Jepsen O, Andersen O K, cond-mat/0504374
31. Schwarz U et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4085 (1999)
32. McMahon M I, Rekhi S, Nemes R J *Phys. Rev. Lett.* **87** 055501 (2001)
33. Дегтярева В Ф, Понятовский Е Г *ФТТ* **17** 439, 2413 (1975)
34. Degtyareva V F *Phys. Rev. B* **62** 9 (2000)
35. Degtyareva V F, in *High-Pressure Crystallography* (NATO Sci. Ser., Ser. II, Vol. 140, Eds A Katrusiak, P McMillan) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004) p. 447
36. Hume-Rothery W *Electrons, Atoms, Metals and Alloys* 3rd ed. (New York: Dover Publ., 1963)
37. Paxton A T, Methfessel M, Pettifor D G *Proc. R. Soc. London Ser. A* **453** 1493 (1997)
38. Ackland G J, Macleod I R *New J. Phys.* **6** 138 (2004)
39. Asahi R et al. *Phys. Rev. B* **71** 165103 (2005)
40. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964); Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
41. Кон В *УФН* **172** 336 (2002)
42. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. I* (М.: Наука, 1976)
43. Maradudin A A et al. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* 2nd ed. (New York: Academic Press, 1971)
44. Quong A A, Liu A Y *Phys. Rev. B* **56** 7767 (1997)
45. Liu A Y et al. *Phys. Rev. B* **59** 4028 (1999)
46. Займан Дж *Вычисление блоховских функций* (М.: Мир, 1973)
47. Andersen O K *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975)
48. Savrasov S Yu, Savrasov D Yu *Phys. Rev. B* **46** 12181 (1992); Максимов Е Г, Саврасов Д Ю, Саврасов С Ю *УФН* **167** 353 (1997)
49. Gregoryanz E et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 175701 (2003)
50. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **70** 620 (1999)
51. Fortov V E et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10809 (2002)
52. Loubeyre P et al. *High Pressure Res.* **24** 25 (2004)
53. Neaton J B, Ashcroft N W *Nature* **400** 141 (1999)
54. Wittig J *Phys. Rev. Lett.* **24** 812 (1970)
55. Bastea M, Bastea S *Phys. Rev. B* **65** 193104 (2002)
56. Hanfland M et al. *Nature* **408** 174 (2000)
57. Rousseau R et al. *Chem. Phys. Chem.* (2005) (in print)
58. Lin T H, Dunn K J *Phys. Rev. B* **33** 807 (1986); Shimizu K, Ishikawa H, Amaya K *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10433 (2002)
59. Christensen N E, Novikov D L *Phys. Rev. Lett.* **86** 1861 (2001)
60. Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, Luitz J, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001)
61. Stager R A, Drickamer H G *Phys. Rev.* **131** 2524 (1963)
62. Altmann S L, Cracknell A P *Proc. Phys. Soc. London* **84** 761 (1964)
63. Vasvari B, Heine V *Philos. Mag.* **15** 731 (1967)
64. Mickish D J, Kunz A B, Pantelides S T *Phys. Rev. B* **10** 1369 (1974)
65. Mott N F *Philos. Mag.* **6** 287 (1961)
66. Келдыш Л В, Копаев Ю В *ФТТ* **6** 2791 (1964)
67. Jérôme D, Rice T M, Kohn W *Phys. Rev.* **158** 462 (1967)
68. Halperin B I, Rice T M, in *Solid State Phys.* Vol. 21 (Eds H Ehrenreich, F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1968) p. 115
69. Копаев Ю В *Труды ФИАН* **86** 3 (1975)
70. McWhan D B, Rice T M, Schmidt P H *Phys. Rev.* **177** 1063 (1969)
71. Dunn K J, Bundy F P *Phys. Rev. B* **24** 1643 (1981)
72. Olijnyk H, Holzapfel W B *Phys. Lett. A* **100** 191 (1984)
73. Winzenick N, Holzapfel W B, in *High Pressure Science & Technology: Proc. of the Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG Intern. Conf., Warsaw, Poland, Sept. 11–15, 1995* (Ed. W A Trzeciakowski) (Singapore: World Scientific, 1996)
74. Skriver H L *Phys. Rev. Lett.* **49** 1768 (1982)
75. Errandonea D, Boehler R, Ross M *Phys. Rev. B* **65** 012108 (2002)
76. Animalu A O E *Phys. Rev.* **161** 445 (1967)
77. Wentzcovitch R M, Krakauer H *Phys. Rev. B* **42** 4563 (1990)
78. Ahuja R et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3473 (1995)
79. Баканова А А, Дудолодов И П *Письма в ЖЭТФ* **5** 322 (1967)
80. Альтшулер Л В, Баканова А А, Дудолодов И П *ЖЭТФ* **53** 1967 (1967)
81. Marsh S P (Ed.) *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: Univ. of California Press, 1980)
82. Фортов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **79** 425 (2004)
83. Молодец А М *Физ. горения и взрыва* **34** (4) 94 (1998)
84. Молодец А М, Молодец М А, Набатов С С *Хим. физ.* **18** 67 (1999)
85. Регель А Р, Глазов В М *Физические свойства электронных расплавов* (М.: Наука, 1980)
86. Мооји J H *Phys. Status Solidi B* **17** 521 (1973)
87. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
88. Кашельсон М И, Трефилов А В *Динамика и термодинамика кристаллической решетки* (М.: ИздАТ, 2002)
89. Jayaraman A, Klement W (Jr), Kennedy G C *Phys. Rev.* **132** 1620 (1963)

Non-simple behavior of simple metals at high pressures

E.G. Maksimov

P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,

Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 135-75 11. Fax (7-095) 135-85 33

E-mail: maksimov@lpi.ru

M.V. Magnitskaya

L.F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,

142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation

Tel. (7-095) 334-07 34. E-mail: mvm@hppi.troitsk.ru

V.E. Fortov

Institute for High Energy Density, Russian Academy of Sciences,

Izhorskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 485-79 88

E-mail: fortov@ihed.ras.ru

Experimental and theoretical high-pressure research on simple metals is reviewed. It is shown that simple metals undergo transition sequences from close-packed highly-symmetric to less-symmetric and often less close-packed structures as pressure is varied over a wide range. A range of theoretical perspectives on the nature of this behaviour are reviewed with a focus on the electrophysical properties of lithium and calcium at high pressure. Static and shock compression data on Li and Ca are presented.

PACS numbers: 61.50.Ah, **62.50.+p**, **61.66.-f**, 71.15.Mb

Bibliography — 89 references

Received 14 December 2004

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **175** (8) 793–813 (2005)

Physics – Uspekhi **48** (8) (2005)