

02;05
©1995

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСАТОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КАК РЕЗУЛЬТАТ ПЕРЕХОДА ЧЕРЕЗ ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ

В.Н.Богомолов

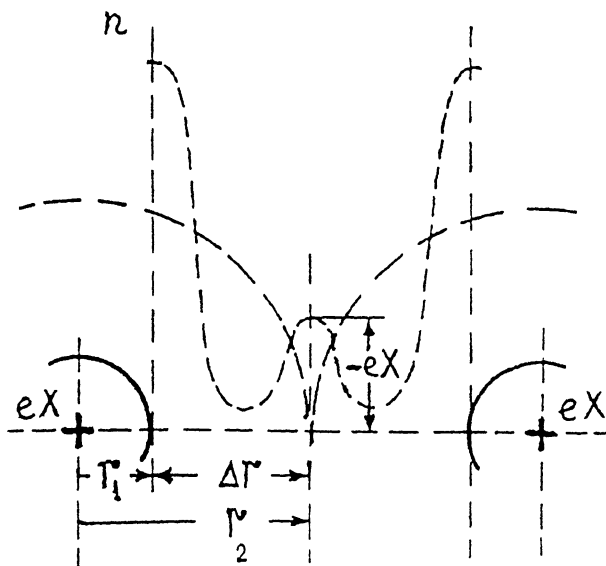
Вопрос адекватного описания того типа химической связи в молекулярных кристаллах, которую иногда называют ван-дер-ваальсовой (ВдВ), имеет большое практическое значение. Связь этого типа играет важную роль в физико-химических процессах (адсорбция, конденсация, катализ и т.п.). Она может определять свойства контактов диэлектриков с полупроводниками и металлами, свойства слоистых соединений и нанокompозитов.

Самостоятельное значение и долгую историю имеет проблема металлизации конденсатов с ВдВ типом связи, но только недавно впервые была надежно осуществлена металлизация ксенона под давлением 1.3–1.5 Мбар [1,2].

Проблема металлизации водорода возникла еще в 19 веке [3]. В 1927 г. Герцфельд предложил простой критерий металлизации [4]. В 1935 г. Вигнер и Хантингтон рассчитали плотность атомарного водорода в металлическом состоянии [5]. Расчеты плотностей инертных газов (ИГ) при металлизации выполнены совсем недавно [6].

Как было найдено экспериментально, атомный объем при металлизации [1,2] хорошо согласуется с атомным объемом, предсказываемым простой моделью Герцфельда ($10.2 \text{ см}^3/\text{моль}$) [4]. Согласно этой модели металлизация происходит, когда молярный объем становится равным молярному показателю преломления газовой фазы.

Простые и наглядные особенности можно обнаружить и в некоторых других свойствах конденсатов. Так, ВдВ радиусы r_{vdw} атомов ИГ в конденсате [7] весьма близки к радиусам орбиталей возбужденных состояний. Средние эффективные величины этих радиусов можно вычислить по простой формуле $r'_2 = e^2/2(E_0 - \Delta E)$, где E_0 и ΔE — спектроскопические значения потенциалов ионизации и разницы энергий возбужденного и основного состояний атомов. В конденсате r_2 на 15–17% больше, чем r'_2 свободного атома. Это увеличение радиуса атомов в конденсатах связано с понижением их энергии. Обратный эф-



Схематическое изображение электронной плотности n между атомами ИГ в конденсате.

фekt — сжатие атомов при их удалении из конденсата (или при уменьшении числа взаимодействующих с ним ближайших соседей, в данном случае до нуля) соответствует хорошо известному гольдшмидтовскому сжатию атомов. Радиусы орбиталей основного состояния могут быть вычислены по аналогичной формуле $r_1 = e^2/2E_0$. В табл. 1 приведены как r_{vdW} , так и r_2 для конденсатов ИГ. Бли-

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные радиусы орбиталей атомов инертных газов и молекул H_2

	E_0	ΔE	r_1	r'_2	r_2	r_{vdW}	Δr
Ne	21.56	16.6	0.334	1.45	1.69	1.59	1.35
Ar	15.76	11.6	0.457	1.72	2.02	1.91	1.56
Kr	14.02	9.92	0.514	1.76	2.06	2.01	1.55
Xe	12.13	8.32	0.593	1.87	2.21	2.20	1.62
H_2	15.43	12.0	0.465	2.09	2.24	—	1.77

E_0 — потенциал ионизации (эВ); ΔE — энергия перехода из основного в возбужденное состояние (эВ); r_1 , r'_2 , r_2 — радиусы орбиталей: основного состояния свободного атома; возбужденного состояния свободного атома; возбужденного состояния атома в конденсате (Å); r_{vdW} — экспериментальное значение радиуса атома в конденсате (Å); $\Delta r = r_2 - r_1$ (Å).

зость этих радиусов может рассматриваться как указание на участие орбиталей возбужденных состояний в ВдВ связи и на наличие некоторой заселенности X этих орбиталей (при $X < 1$). На рисунке эта ситуация изображена схематически. Она соответствует картине металлической связи. Заряд электрона при этом заменяется на eX . Условие $X < 1$ означает, что X — это среднее число атомов в возбужденном состоянии (“металлизованных”), распределение которых в объеме носит статистический характер. Если $X < X_p$ — порога перколяции, то конденсат является изолятором. При увеличении давления величина X растет и при $X_m = X_p$ происходит металлизация. Полагая, что переход в возбужденное состояние атомов конденсата происходит из-за некоторого возмущения, имеющего флуктуационную природу, будем вычислять величину X — заселенности орбиталей возбужденного состояния, по формуле $X = (1/4) \exp(-\Delta E 2\Delta r / e^2)$, которую будем считать чисто эмпирической. Эта заселенность экспоненциально зависит от энергии перехода ΔE и от некоторой средней энергии возмущения $W = e^2 / 2\Delta r$ — энергии взаимодействия электронов орбиталей основных состояний соседних атомов на кратчайшем расстоянии $2\Delta r$ (см. рисунок). При металлизации $X_m = X_p = (1/4) \exp[-(r_m - r_1)^2 / r_m r_1]$. Поскольку для решетки конденсированных ИГ $X_p = 0.119$ [5], то $r_m = 2.46r_1$, $\Delta r_m = 1.46r_1$, $\Delta E_m = e^2 0.524 / r_1$. В табл. 2 приведены V_m и V_H — молярные объемы при металлизации ИГ, полученные как по приведенной выше формуле, так и по критерию Герцфельда. Эти величины близки и имеют одинаковую тенденцию изменения по ряду ИГ. Такого же порядка значения были получены и путем квантово-механических расчетов [6].

Рассматриваемая модель ВдВ связи как связи металлического типа по орбиталам возбужденных состояний, заполнение которых $X < 1$ и имеет флуктуационную природу, позволяет подсчитывать энергии связи и сжимаемости конденсированных ИГ, используя обычные формулы для простых металлов при замене заряда e на eX : $q = Ae^2 X^2 / r_2$; $k = Br_2^4 / e^2 X^2$. Если определить численные коэффициенты A и B по данным для Хе, то для остальных ИГ можно получить q и k , приведенные в табл. 2. Как видно из таблицы, они близки к экспериментальным значениям этих величин q_e и k_e . Величина сжимаемости Хе при металлизации $k_{me} \approx 0.5 \cdot 10^{-6}$ атм⁻¹ [2] близка к расчетной сжимаемости $k_m = 0.76 \cdot 10^{-6}$ атм⁻¹.

Таким образом, использование всего двух спектроскопических параметров ΔE и E_0 и приведенной выше формулы для вероятности X перехода атомов конденсата в возбужденное состояние позволяет в рамках рассмотренной

модели ВдВ связи получить согласованное описание ряда свойств конденсатов ИГ — типичных представителей веществ с ВдВ типом связи.

Используя выражение для сжимаемости, можно вычислить давление металлизации P_m , когда $r = r_m$:

$$P_m = 320 \int_{r_m}^{r_2} r^{-5} \exp \left[-4.9 \frac{(r - 0.4r_m)^2}{rr_m} \right] dr.$$

Численный коэффициент $C = 320$ был получен из условия, что металлизация Хе происходит при 1.4 Мбар [1,2]. В табл. 2 приведены соответствующие давления для других ИГ.

По аналогичной схеме можно подсчитать и параметры металлизации водорода H_2 , если определять эффективные r_1 и r_2 молекулы H_2 также по ее спектроскопическим параметрам (табл. 1). Так как электронная структура орбиталей основного состояния атомов ИГ и молекул H_2 отличаются, то для коррекции величины X для молекул H_2 было использовано значение сжимаемости твердого водорода при $P = 0$. При этом коэффициент 4.9 заменяется на 5.48, а коэффициент 0.4 — заменяется величиной 0.5.

В табл. 2 приведены как атомный объем при металлизации H_2 , так и давление P_m . Плотность при этом 0.69 и близка к плотности, определенной в [5] 0.59 г/см³.

Таблица 2. Вычисленные и экспериментальные параметры конденсированных инертных газов и водорода

	X	q	q_e	k	k_e	ΔE_m	r_m	V_m	V_H	P_m
Ne	0.011	0.016	0.018	72	72	11.3	0.82	1.8	—	14.3
Ar	0.020	0.043	0.065	63	67	8.3	1.12	4.6	4.15	4.1
Kr	0.030	0.090	0.090	40	40	7.4	1.26	6.5	6.25	2.61
Xe	0.038	0.135	0.126	38	—	6.4	1.46	10.2	10.2	1.4
H_2	—	—	—	—	3000	—	0.95	2.9	—	11.2

X — вероятность перехода из основного в возбужденное состояние; q и q_e — вычисленные и экспериментальные значения энергий связи конденсированных газов (эВ); k и k_e — вычисленные и экспериментальные значения сжимаемостей конденсированных газов (10^{-6} атм⁻¹); r_m — атомные радиусы при металлизации (Å); V_m и V_H — молярные объемы при металлизации, вычисленные в данной работе и полученные по критерию Герцфельда (см³/моль); ΔE_m — разность энергий между возбужденным и основным состоянием атома в конденсате при металлизации (эВ); $\Delta r_m = r_m - r_1$ (Å); P_m — давление металлизации (Мбар).

В рамках данной модели давления металлизации таких газов, как N_2 , CO , CO_2 , O_2 , будут соответственно 3.9; 2.7; 2.3; 1.4 Мбар.

При металлизации в объеме конденсата Хе оказывается подрешетка "металла с низкой плотностью" (атомы с $\Delta E = 6.4$ эВ) в среде из диэлектрика — атомов в основном состоянии при $P = P_m$. Однако за счет флуктуаций плотности должно существовать и некоторое число атомов в основном состоянии при $P = 0$ (атомы с $\Delta E = 8.32$ эВ), которое зависит от температуры. Разница в энергиях порядка 2 эВ может быть ответственна за появление при металлизации Хе пика оптического поглощения с энергией 2 эВ [1,2].

При контакте металл-диэлектрик орбитали основного состояния металла взаимодействуют с орбиталями возбужденных состояний изолятора. Следовательно, расстояние $2\Delta r$ в выражении для X должно быть заменено на Δr и величина X экспоненциально увеличится. Последнее приведет к увеличению энергии связи (адгезии), изменит условия металлизации и т. п. "Зазоры" такого порядка ($\Delta r = 1.2-1.5$ А) были экспериментально обнаружены между диэлектриком (цеолитом) и металлом [9]. Такие величины Δr обычно соответствуют разнице радиусов орбиталей с главными квантовыми числами, отличающимися на 1 (см. табл. 1).

Работа была выполнена частично благодаря поддержке Международного научного фонда, грант № R1X000.

Список литературы

- [1] Goettel K.F., Eggert J.H., Silvera I.F., Moss W.C. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 6. P. 665-668.
- [2] Reichlin R.R., Brister K.E., McMahan A.K., Ross M., Martin S., Vohra Y.K., Ruoff A.L. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 6. P. 669-672.
- [3] Mendelsson K. The Quest for Absolute Zero. World University Library, Weidenfeld and Nicolson, 1968. 110 p.
- [4] Herzfeld K.F. // Phys. Rev. 1927. V. 29. N 5. P. 701-708.
- [5] Wigner E., Huntington H.B. // Journ. Chem. Phys. 1935. V. 3. N 6. P. 764-772.
- [6] Tulub A.V., Bratzev V.F., Pak M.V. // Opt. and Spectr. 1993. V. 74. N 3. P. 464-468.
- [7] Saito K. Chemistry and Periodic Table. Iwanami Shoten, Publ. 1979. 293 p.
- [8] Shante V.K.S., Kirkpatrick S. // Adv. Phys. 1971. V. 20. N 3. P. 325-341.
- [9] Bogomolov V.N. // Phys. Sol. State. 1993. V. 35. N 4. P. 469-476.
- [10] Bogomolov V.N. // Phys. Rev. 1995. V. 51 (in press).

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
25 мая 1995 г.