

## ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АЛМАЗА

А. М. Молодец

Институт химической физики в Черноголовке, 142432 Черноголовка

Разработана новая общая процедура построения изохорно-изотермического потенциала твердого тела в рамках квазигармонического приближения. Дана термодинамическая интерпретация экспериментальных результатов по ударному сжатию монолитного и пористого алмаза.

## ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] была предложена зависимость коэффициента Грюнрайзена  $\Gamma$  от удельного объема  $v$ . В [3] сконструирована температурная поправка к этой зависимости. На основе полученной таким образом объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнрайзена  $\Gamma(v, T)$  в [4] показана возможность построения термического уравнения состояния металлов. Этот подход развит в [5, 6] применительно к построению изохорно-изотермического потенциала твердых тел. В настоящей работе обобщается подход [1–6] и используется для интерпретации термодинамических свойств алмаза.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Итак, зависимость  $\Gamma(v)$  из [1] можно записать как

$$\Gamma(v) = \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - av_0/v}. \quad (1)$$

Здесь  $v$  — удельный объем;  $a = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) + 2p_{t,0}/K_s$ , где  $\gamma_s = \beta K_s v_0/c_v$ ,  $\beta$  — коэффициент теплового расширения,  $K_s$  — адиабатический модуль объемного сжатия,  $c_v$  — теплоемкость при постоянном объеме,  $p_{t,0}$  — тепловое давление. Все величины, входящие в параметр  $a$ , вычислены при заданных начальных условиях — начальном удельном объеме  $v_0$ , начальной температуре  $T_0$  и начальном давлении  $p_0$ .

Хорошо известно, что коэффициент Грюнрайзена является функцией не только объема, но и температуры. В связи с этим введем температурную поправку [3, 5] в формулу (1). Следуя [3], воспользуемся известными соотношениями термодинамики между адиабатическим ( $K_s$ ) и изотермическим ( $K_t$ ) модулями объемного сжатия и определением термодинамического коэффициента Грюнрайзена в точке  $(v_0, T_0)$ :  $\gamma_t = \beta K_t v_0/c_v$  — и запишем входящее в параметр  $a$  выражение для  $2p_{t,0}/K_s$  в

виде  $2p_{t,0}/K_s = 2\gamma_t E_{t,0}/v_0 K_s = 2\beta E_{t,0}/c_p$ , где  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении,  $E_{t,0}$  — тепловая энергия в точке  $(v_0, T_0)$ . Проведем оценку  $E_{t,0}$  [5].

Как известно, величина  $E_{t,0}$  определяется интегралом от температурной зависимости  $c_v(T)$ . Воспользуемся приближенной интерполяцией  $c_v(T/\theta_0)$  двумя линейными отрезками:  $c_v(T) = 3RnT/(\theta_0/2)$  при  $T < \theta_0/2$  и  $c_v(T) = 3Rn$  при  $T \geq \theta_0/2$ , где  $R$  — газовая постоянная,  $n$  — количество атомов в элементарной ячейке кристалла,  $\theta_0$  — характеристическая температура Эйнштейна в точке  $(v_0, T_0)$ . Вычислив  $E_{t,0}$  с учетом этой интерполяции, запишем параметр  $a$  в виде

$$a(T_0) = \begin{cases} 1 + \frac{2}{\gamma_s - 2/3} + 2\beta 3Rn \frac{T_0^2}{c_p \theta_0}, & T_0 < \theta_0/2, \\ 1 + \frac{2}{\gamma_s - 2/3} + 2\beta 3Rn \frac{T_0 - \theta_0/4}{c_p}, & T_0 \geq \theta_0/2. \end{cases}$$

Теперь будем считать величину  $T_0$  переменной, равной текущей температуре  $T$ . Но при этом величины  $\beta$ ,  $K_s$ ,  $c_v$ ,  $c_p$ ,  $\theta_0$  по-прежнему будут константами, вычисляемыми в точке  $(v_0, T_0)$ , и лишь для  $T_0$  оставим роль переменной. Тогда параметр  $a(T_0)$  становится известной функцией температуры [5]. Введем обозначения

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3), \quad q_0 = 2\beta 3Rn/a_0 c_p.$$

Окончательно запишем

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0), & T < \theta_0/2, \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)), & T \geq \theta_0/2. \end{cases} \quad (2)$$

При подстановке (2) в (1) выражение (1) оказывается явной функцией объема и температуры и тем самым задает объемно-температурную зависимость коэффициента Грюнрайзена  $\Gamma(v, T)$ . Располагая этой

зависимостью, сформулируем термодинамическое описание твердого тела [4, 6] в приближении Эйнштейна.

Формула (1), в которой  $a$  задано соотношением (2), вместе с общеизвестным определением коэффициента Грюнайзена как логарифмической производной характеристической температуры Эйнштейна  $\theta$  по объему  $(\partial \ln \theta / \partial \ln v)_T = -\Gamma$  определяют  $\theta$  в виде

$$\theta(v, T) = \theta_0 v_0^{-4/3} \left( \frac{av_0 - v}{a - 1} \right)^2 / v^{2/3}, \quad (3)$$

где  $\theta_0 = \theta(v_0, T)$  — константа интегрирования, зависящая только от температуры [4]. Однако в качестве первого приближения будем считать ее числом, равным значению  $\theta$  в точке  $(v_0, T_0)$ , т. е.  $\theta_0 = \theta(v_0, T_0)$ . Используя (3), запишем изохорно-изотермический потенциал (свободную энергию) твердого тела в приближении Эйнштейна в общепринятом виде:

$$F(v, T) = E_x(v) + 3Rn(\theta/2 + T \ln(1 - \exp(-\theta/T))). \quad (4)$$

Здесь  $E_x(v)$  — потенциальная энергия, производная которой по объему определяет потенциальное давление  $p_x(v) = -dE_x/dv$ .

Введем новую вспомогательную функцию [6]:

$$M(v, T) = -(\partial \ln \theta / \partial \ln T)_v. \quad (5)$$

Тогда, дифференцируя (4) по  $v$  или  $T$ , для энтропии  $S$ , давления  $p$  и внутренней энергии  $E$  получим

$$S = 3Rn \left[ \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} - \ln \left( 1 - \exp\left(\frac{\theta}{T}\right) \right) + \frac{\theta}{T} M \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} \right) \right], \quad (6)$$

$$p = p_x(v) + \frac{\Gamma}{v} 3Rn \theta \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} \right], \quad (7)$$

$$E = E_x(v) + \frac{v}{H} (p - p_x(v)), \quad (8)$$

где  $H(v, T)$  — обобщение коэффициента пропорциональности между фоновым тепловым давлением и плотностью фоновой тепловой энергии в виде функции Грюнайзена [6]:

$$H(v, T) = \Gamma / (1 + M). \quad (9)$$

Определим потенциальную энергию  $E_x(v)$ , как это сделано в [1, 2]. Приравняем формулу (1) при  $T = 0$  К соотношению Слэтера  $\gamma_{Sl}$ :

$$\frac{2}{3} - \frac{2}{1 - 1/x} = \gamma_{Sl}(x) = -\frac{2}{3} - \frac{x}{2} \frac{d^2 p_x / dx^2}{dp_x / dx}. \quad (10)$$

После трехкратного интегрирования (10) получим

$$E_x(v) = -a_x v_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3, \quad (11)$$

где

$$H_x(x) = 9 \left( \frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right).$$

$C_1, C_2, C_3$  — константы, характеризующие конкретный материал и подлежащие определению,  $x = v/a_x v_0$ ,  $a_x$  — значение параметра  $a$  (2) при нулевой абсолютной температуре. Будем рассматривать  $a_x$  как подгоночный параметр, первое приближение которого дается формулой (2) при  $T = 0$  К:

$$a_x = a(0) = a_0 = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3). \quad (12)$$

Для практического применения формул (1)–(12) необходимо найти константы  $C_1, C_2, C_3$ . Это можно сделать следующим образом.

Продифференцировав (11) по объему, найдем

$$p_x(x) = C_1 F_x(x) + C_2, \quad (13)$$

где

$$F_x(x) = 3 \left( -\frac{1}{5} x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7} x^{7/3} \right).$$

Подставляя (13) в (7) и зафиксировав температуру равной  $T_0$ , получим изотерму

$$p(v, T_0) = C_1 F_x(x) + C_2 + \frac{\Gamma}{v} 3Rn \theta \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\theta/T_0) - 1} \right]. \quad (14)$$

Дифференцируя (14) по  $v$  и используя в точке  $(v_0, T_0)$  экспериментальное значение модуля объемного сжатия  $K_t$ , найдем

$$C_1 = -a_x \left( K_t + v_0 \left( \frac{\partial p_t}{\partial v} \right)_T \right) / \frac{dF_x}{dx}. \quad (15)$$

Приравнявая (14) начальному давлению  $p_0$  в точке  $(v_0, T_0)$  и учитывая (15), получим

$$C_2 = p_0 - C_1 F_x(x_0) - p_{t,0}. \quad (16)$$

В (15), (16)  $p_t = p_t(v, T)$  — тепловое давление, определяемое вторым слагаемым в (7),  $x_0 = 1/a_x$ ,  $p_{t,0} = p_t(v_0, T_0)$ .

Для того чтобы определить константу  $C_3$ , предварительно найдем корень  $X$  уравнения  $p_x(X) = 0$ , которое получается из (13). Далее, примем, что при  $v_{0,x} = v_0 a_x X$  потенциальная

энергия  $E_x = E_x(v_{0,x})$  имеет нулевое значение. Тогда, подставляя  $X$ ,  $C_1$  и  $C_2$  в (11), находим

$$C_3 = v_0 a_x (C_1 H_x(X) + C_2 X). \quad (17)$$

При необходимости изменить уровень отсчета потенциальной энергии условимся прибавлять в правую часть (11) соответствующее постоянное слагаемое  $E_m$ . Таким образом, выражение (4) приобретает вид

$$F(v, T) = -a_x v_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m + 3Rn \left( \frac{1}{2} \theta + T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta}{T} \right) \right) \right). \quad (18)$$

Итак, формулы (1)–(18) определяют полумпирическое описание термодинамических свойств твердого тела, опирающееся на экспериментально определяемые в точке  $(v_0, T_0)$  параметры  $v_0$ ,  $\beta$ ,  $K_t$ ,  $c_p$ ,  $\theta_0$  (значения  $K_s$  и  $c_v$  находятся с помощью известных термодинамических соотношений) и подгоночный параметр  $a_x$ .

Что же касается полного описания термодинамики фононовой части ударного сжатия монолитного твердого тела плоской одномерной волной, то оно сводится к добавлению соотношения Рэнкина — Гюгонно

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (p + p_0)(v_0 - v) \quad (19)$$

к формулам (1)–(18), что позволяет рассчитать температуру и все термодинамические свойства вдоль ударной адиабаты. При этом сильное ударное сжатие пористого материала рассчитывается аналогично с той лишь разницей, что в качестве удельного объема монолитного материала перед фронтом ударной волны ( $v_0$ ) следует использовать удельный объем пористого образца —  $v_{00} = m v_0$  ( $m$  — пористость), а в величине удельной внутренней энергии  $E_0$  перед фронтом ударной волны при необходимости нужно учесть удельную поверхностную энергию образца.

#### ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СХЕМЫ РАСЧЕТА

Прежде чем перейти к иллюстрации работоспособности предложенного описания, рассмотрим области практического применения формул (1)–(18).

Во-первых, заметим, что если значения величин  $v_0$ ,  $\beta$ ,  $K_t$ ,  $c_p$ ,  $\theta_0$  жестко заданы точностью их экспериментального определения, то параметр  $a_x$ , как отмечалось, является подгоночным. Не исключено, однако, что первое приближение (12) для него сразу окажется достаточно точным в некотором диапазоне переменных. В

противном случае необходимо корректировать величину  $a_x$ . Для этой цели желательно располагать сведениями (экспериментальными или теоретическими) о каком-либо свойстве материала в максимально широком диапазоне. Наиболее естественными и доступными в настоящее время являются изотерма и ударная адиабата, известные для большого количества материалов. Взяв в качестве эталона, например, изотерму и варьируя параметр  $a_x$  в системе уравнений (14)–(16), следует добиться согласия расчетной кривой эталону. Значение  $a_x$ , при котором различие между расчетной и эталонной кривыми окажется минимальным, принимается как истинное в том диапазоне, где справедлива эталонная кривая [4].

Использование ударной адиабаты в качестве эталона требует дополнительного расчета температуры вдоль этой кривой, что осуществляется с учетом соотношения Рэнкина — Гюгонно (19). В этом случае критерием для подбора  $a_x$ , очевидно, является минимальное различие между расчетной и экспериментальной ударными адиабатами.

Во-вторых, как отмечалось в начале статьи, значения параметра  $a$  и характеристическая температура  $\theta$  определяются рядом термодинамических свойств, которые вычисляются при некоторых начальных условиях. То есть параметр  $a$  (2) и функция для характеристической температуры  $\theta$  (3) характеризуют лишь ту фазу вещества, в которой последнее существует при данных начальных условиях. Следовательно, формулы (1)–(18) количественно описывают поведение только данной фазы.

Наконец, заметим, что формула (1) имеет особую точку  $v = a v_0$ . Формально она соответствует нулевому значению характеристической температуры (3). Поэтому в этой точке помимо (1) испытывают разрыв свободная энергия (4), энтропия (6) и т. д. Иными словами, при растяжении, по мере увеличения объема применение формул (1)–(18) заведомо будет давать увеличивающуюся погрешность. В связи с этим в данной работе ограничимся лишь областью сжатия  $v < v_0$ , где, как было показано в [1, 2], формула (1) является хорошим приближением к реальности.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Рассчитаем в рамках рассматриваемого подхода термодинамические свойства твердо-

Таблица 1

Справочные данные для твердого алмаза при  $T = 300$  К и  $p = 10^{-4}$  ГПа

$\theta_0$ , К	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$c_p$ , Дж/(моль · К)	$K_t$ , ГПа	$\beta$ , 10 <sup>-6</sup> 1/К	$E_m$ , кДж/г
1320	3,515	6,109	560,0	3,0	0,15826

Примечание. В качестве стандартного состояния углерода принят графит, в связи с чем величина  $E_m$  считается положительной.

Таблица 2

Параметры модели для твердого алмаза

$a_0$	$q_0$ , 1/К	$a_x$	$C_1$ , ГПа	$C_2$ , ГПа	$C_3$ , кДж/г	$1/\nu_{0,x}$ , г/см <sup>3</sup>
8,282446	$2,958 \cdot 10^{-6}$	8,282446	-27,28853	348,44318	-761,02331	3,544392

го алмаза и сопоставим результаты расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

Необходимые для расчетов исходные данные при комнатных начальных условиях приведены в табл. 1. Они взяты из справочной литературы [7-9], значения  $\theta_0$  — из [10]. С помощью данных этой таблицы определены параметры модели для алмаза, которые представлены в табл. 2. В дальнейшем все расчеты термодинамических свойств алмаза проводили только по формулам (1)-(19) с опорой лишь на данные этих таблиц. Обсудим результаты расчетов.

Для алмаза оказалось достаточным первое приближение  $a_x$  в широком диапазоне давлений. На рис. 1 показаны расчеты изотерм и ударной адиабаты монолитного алмаза. Здесь же приведены экспериментальные данные по изотермическому [9] и ударно-волновому [11] сжатию этого материала. Как видно, расчет практически совпадает с экспериментами обоих типов. Расхождение возникает лишь для ударных давлений  $\sim 400$  ГПа.

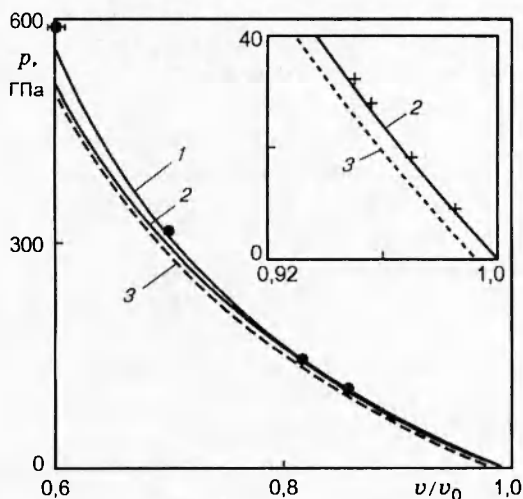


Рис. 1. Сжатие монолитного алмаза:

1 — ударная адиабата, рассчитанная с использованием (18), (19); 2 — изотерма при  $T = 300$  К, рассчитанная по (14); 3 — потенциальное давление  $p_x$ , рассчитанное по (13); + — эксперимент [9] по изотермическому сжатию; • — эксперимент [11] по ударному сжатию

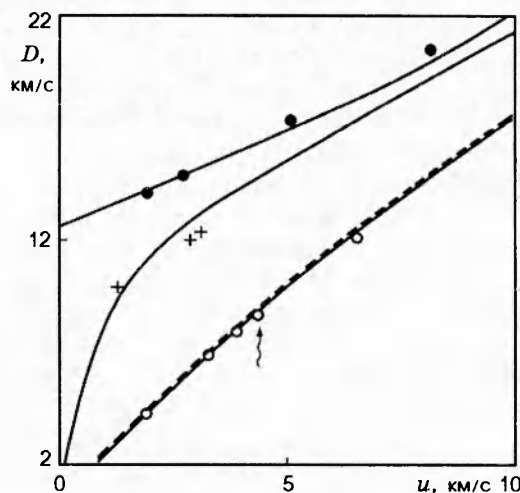


Рис. 2. Зависимость скорости ударной волны от скорости для алмаза:

точки — эксперимент; • и о — монолитный и пористый ( $m = 1,85$ ) алмаз из [11] (волнистая стрелка — начало плавления), + — пористый ( $m = 1,098$ ) алмаз из [12]; сплошные линии — расчет без учета поверхностной энергии образца, штриховые — с учетом поверхностной энергии пористого образца ( $m = 1,85$ ), равной  $7,0$  Дж/м<sup>2</sup> [8]

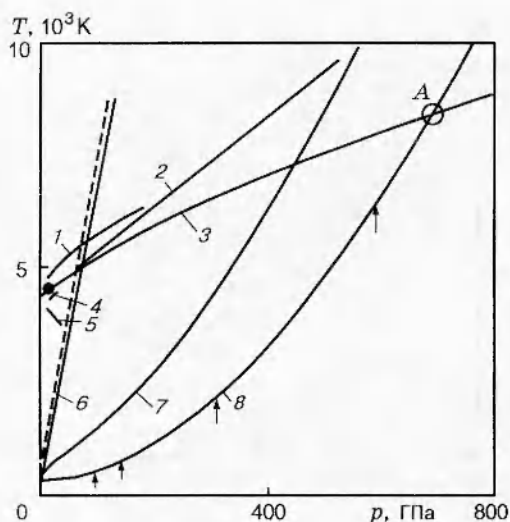


Рис. 3. Кривые плавления (1-5) и температура ударного сжатия (6-8) алмаза:

кривые плавления: 1, 5 — [14], 2 — [19], 3 — расчет линии Линдемана по (20), 4 — [18]; 6 — пористый алмаз,  $m = 1,85$ , 7 — пористый алмаз,  $m = 1,098$ , 8 — монокристаллический алмаз (стрелками отмечены значения давлений из [11]); кривые 6-8 — расчет без учета поверхностной энергии образца, штриховая линия — с учетом поверхностной энергии пористого образца с пористостью  $m = 1,85$

На рис. 2 показана расчетная зависимость скорости ударной волны  $D$  от массовой скорости  $u$  монокристаллического и пористого алмаза. Видно, что и здесь теоретический расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом как для монокристаллического, так и для пористого материала в широком диапазоне переменных. Не останавливаясь подробно на соотношении расчета с экспериментом из [12] для  $m = 1,098$ , поскольку мало экспериментальных точек, отметим еще раз, что рассогласование с экспериментом [11] наблюдается лишь для крайних правых точек. При этом расчет с учетом поверхностной энергии пористого образца и без него практически не различаются.

Итак, наибольшее расхождение расчета и эксперимента [11] наблюдается для монокристаллических образцов алмаза при значениях давления 313 ГПа и особенно 596 ГПа. Эту разницу можно корректировать подгонкой параметра  $a_x$ , в результате чего согласование расчета и эксперимента улучшается. Но в данном случае такая корректировка представляется малооправданной по следующей причине.

Как хорошо известно, экстраполяция зависимости  $D(u)$  к значению  $u = 0$  обычно дает

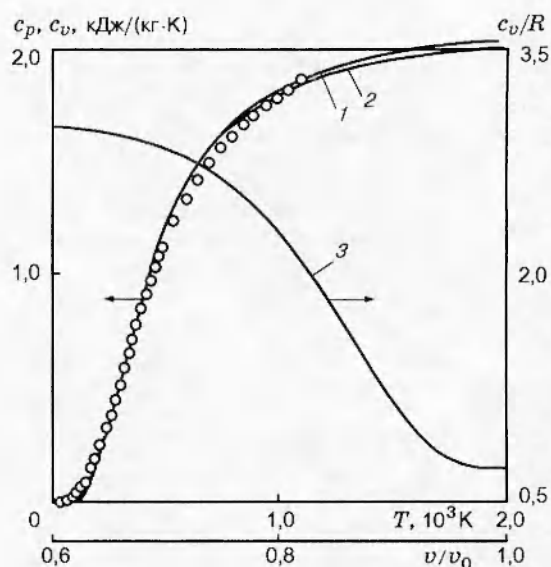


Рис. 4. Теплоемкости твердого алмаза:

1 — расчет  $c_p$  при атмосферном давлении; 2 — расчет  $c_v$  при  $v = v_0$ ; о — экспериментальные данные из [8]; 3 — расчет приведенной теплоемкости  $c_v/R$  вдоль ударной адиабаты

значение  $D$ , близкое к объемной скорости звука. Однако в случае монокристаллического алмаза данные [11] не удовлетворяют этому правилу. На этот факт впервые обращено внимание в [13]. Различие между  $D$  и объемной скоростью звука объясняется в [13] тем, что максимальные значения в [11] относятся к другой фазе углерода (как предполагалось в [13] — к металлическому углероду). Очевидно возможно и иное предположение: поскольку температура ударного разогрева для этих точек заведомо высока, этой фазой может быть и алмазная жидкость. Но в любом случае ситуация такова, что крайние точки [11] относятся к другой фазе материала и, следовательно, подгонять значение  $a_x$  под эти точки, имея в виду исходную фазу алмаза, некорректно. Более того, в данной ситуации необходимо указать границы области применимости выражения (18) с константами из табл. 2 для твердого алмаза.

Оценим эту область, предполагая, что крайние точки из [11] относятся к алмазной жидкости. Для этого обратимся к рис. 3, где линиями 6-8 представлен расчет температур ударного сжатия образцов алмаза различной пористости. Как отмечалось выше, приведенные здесь расчеты характеризуют лишь ту фазу материала, в которой он существует при заданных начальных условиях, т. е. твердого

алмаза. Если же ударная адиабата пересекает границу между твердым телом и жидкостью, то после пересечения расчет значения температур на рис. 3 или какого-либо свойства следует относить к гипотетическому перегретому твердому телу, а не к реальной жидкости. Что же касается границы между твердой и жидкой фазами в координатах температура — давление, т. е. кривой плавления  $T_m(p)$ , то, как известно, долгое время считалось, что эта кривая для углерода имеет отрицательный наклон, как кривая 5 (см. рис. 3). Однако, начиная с работ [15, 16], возобладали противоположная точка зрения. Опираясь на результаты [15, 16] и некоторые другие данные, автор [14] предложил ориентировочную зависимость для  $T_m(p)$  в виде, представленном линией 1 на рис. 3. В современных работах приводятся участки кривых плавления, которые в тройной точке имеют положительный наклон, равный  $10 \div 20$  К/ГПа. Так, наклон линии  $T_m(p)$  в работах [17, 18] равен соответственно 19 и 10,4 К/ГПа. Зависимость  $T_m(p)$  из [18] показана линией 4 на рис. 3. В [19] даны экспериментальное значение этой величины — 10,2 К/ГПа — и координаты тройной точки —  $p_{тр} = 13,5 \pm 0,5$  ГПа,  $T_{тр} = 4470 \pm 70$  К. Данные работы [19] показаны точкой и прямой 2 на рис. 3. Как видно из рис. 3, совокупность результатов работ [14–19] по кривой плавления позволяет установить точку начала плавления на ударной адиабате 6 пористого алмаза из [11]: плавление наступает при  $p = 74 \pm 8$  ГПа, что соответствует расчетной температуре  $5200 \pm 400$  К. На рис. 2 это состояние отмечено волнистой стрелкой. Что же касается области более высоких давлений, достигнутых в [11] для монолитного алмаза, для данных [14–19] она оказывается слишком далекой, чтобы можно было выполнить какую-либо оправданную экстраполяцию. В этой связи логично обсудить ход кривой плавления Линдемана для алмаза.

Как известно (см., например, [20]), в эйнштейновской модели твердого тела соотношение Линдемана для температуры плавления  $T_m$  включает удельный объем  $v$  и характеристическую температуру Эйнштейна  $\theta$ :  $T_m = T_{m,0}(v/v_{m,0})^{2/3}(\theta/\theta_{m,0})^2$ , где индекс  $m, 0$  соответствует величинам у начала кривой плавления. При использовании для  $\theta$  соотношения (3) кривая плавления Линдемана приобретает вид

$$T_m = T_{m,0} \left( \frac{v_{m,0}}{v} \right)^{2/3} \left( \frac{(a_{m,0} - 1)(av_0 - v)}{(a - 1)(a_{m,0}v_0 - v_{m,0})} \right)^4, \quad (20)$$

где  $a_{m,0} = a(T_{m,0})$ . Если воспользоваться данными [19], т. е. принять  $T_{m,0} = T_{тр} = 4470$  К и рассчитать  $v_{m,0} = v(p_{тр}, T_{m,0})$ , то с помощью (18) можно представить кривую плавления (20) в координатах рис. 3 — линия 3.

Из рис. 3 видно, что линия 3 практически совпадает с экспериментом [19] вблизи тройной точки, а ее форма повторяет характер кривой плавления 1. Линия Линдемана 3 пересекает ударную адиабату монолитного алмаза в точке А (688 ГПа, 8300 К). Однако с учетом результатов работы [21] эту точку следует рассматривать лишь как максимальную оценку начала плавления монолитного алмаза в ударной волне. Действительно, в [21] на примере свинца показано, что кривая плавления Линдемана дает ощутимое по сравнению с экспериментом завышение температуры плавления уже при 100 ГПа. Очевидно, что с увеличением давления кривая Линдемана может приводить к большой погрешности. В этой связи установление границы области применимости выражения (18) с константами из табл. 2 для твердого алмаза в области максимальных давлений из [11] по-прежнему затруднительно.

Таким образом, на основании рис. 1–3 можно сказать, что предлагаемый изохорно-изотермический потенциал для твердого алмаза согласуется с экспериментом по статическому и ударному сжатию по крайней мере в диа-

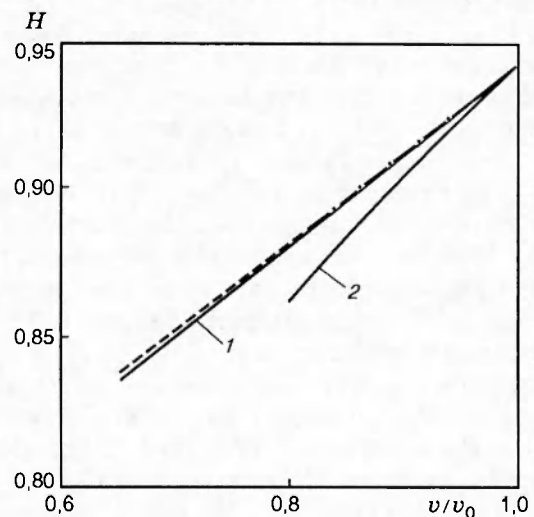


Рис. 5. Функция Грюнайзена вдоль ударных адиабат алмаза:

1 — расчет  $H$  при  $M \neq 0$  для монолитного, 2 — пористого ( $m = 1,85$ ) алмаза; штриховая и штрихпунктирная линии — то же самое в приближении  $M = 0$

Таблица 3

Свойства твердого алмаза в тройной точке ( $p_{тр} = 13,5$  ГПа,  $T_{тр} = 4470$  К)

$\theta$ , К	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta$ , 10 <sup>-6</sup> 1/К	$c_v$ , Дж/(моль · К)	$c_p$ , Дж/(моль · К)	$K_s$ , ГПа	$K_t$ , ГПа	$S$ , Дж/(моль · К)	$W$ , кДж/г
1292,21	3,4364	12,197	24,767	26,038	574,47	546,45	55,987	-7,3262

Примечание.  $W - F + pv$  — удельный изобарно-изотермический потенциал.

пазоне давлений  $0 \div 74$  ГПа и интервале температур  $300 \div 5200$  К.

В заключение обсудим для твердого алмаза величину эффекта, связанную с введением, согласно (5), температурной составляющей характеристической температуры ( $M \neq 0$ ). Заметим, что «переключение» формул (1)–(18) на случай  $M = 0$  практически осуществляется тем, что в (2) следует считать  $T = T_0$ .

Очевидно, что при  $M = 0$  формулы (1)–(18) представляют собой модель Эйнштейна для твердого тела в квазигармоническом приближении, где коэффициент Грюнайзена зависит лишь от объема. Соответственно произведение температуры на частную производную энтропии (6) по температуре дает эйнштейновскую теплоемкость  $c_v(T)$  при постоянном объеме. Эта кривая, рассчитанная при  $M = 0$ , показана линией 2 на рис. 4. Соответствующие вычисления теплоемкости при постоянном давлении  $c_p(T)$  показаны линией 1. Если же вычисления вести при  $M \neq 0$ , то расчетные зависимости  $c_v(T)$ ,  $c_p(T)$  в масштабе рис. 4 оказываются неотличимыми от соответствующих линий 1 и 2.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость  $c_p(T)$  для алмаза, полученная в [8]. Как видно, теория удовлетворительно согласуется с экспериментом при  $T \gtrsim 200$  К. В диапазоне низких (по сравнению с  $\theta_0$ ) температур, как и следовало ожидать при использовании приближения Эйнштейна, теоретическая зависимость  $c_p(T)$  предсказывает слишком быстрое уменьшение теплоемкости.

Таким образом, предложенная схема дает удовлетворительные результаты по теплоемкости алмаза в диапазоне  $T \approx 200 \div 1200$  К, причем роль функции  $M$  здесь невелика.

Вклад функции  $M$  становится заметным лишь при более высоких температурах. Так, на рис. 5 показан расчет функции Грюнайзена  $H(v, T)$  (9) вдоль ударных адиабат при условии  $M \neq 0$  и в приближении  $M = 0$ . Следует отметить, что и здесь для алмаза эффект не-

лик — около 3%. В соответствии с этим расчет температур ударного сжатия алмаза, представленный на рис. 3, мало чувствителен к условию  $M \neq 0$ . Так, в масштабе рис. 3 зависимости  $T(p)$  вдоль ударных адиабат при  $M = 0$  и  $M \neq 0$  не различаются.

Отметим, что незначительное влияние температурной поправки для алмаза, связанное с коэффициентом  $M$ , определяется параметром  $q_0$  и обусловлено его малым значением для алмаза (см. табл. 2). Для других материалов это условие может не выполняться.

Наконец, рассчитаем ряд термодинамических свойств твердого алмаза в тройной точке, которая согласно [19] определяется давлением  $p_{тр} = 13,5$  ГПа и температурой  $T_{тр} = 4470$  К. Эти свойства приведены в табл. 3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получено явное выражение для изохорно-изотермического потенциала (свободной энергии), которое позволяет достоверно рассчитывать термодинамические свойства твердого алмаза в диапазоне давлений от нуля до десятков гигапаскалей и диапазоне температур от комнатной до 5000 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Молодец А. М. Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 5. С. 132–133.
2. Молодец А. М. Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ГПа // ЖЭТФ. 1995. Т. 107, вып. 3. С. 824–831.
3. Молодец А. М., Молодец М. А. Температурная зависимость функции Грюнайзена химических элементов // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 5. С. 122–126.
4. Молодец А. М. Уравнение состояния твердых химических элементов // Докл. РАН. 1997. Т. 353, № 5. С. 610–612.

5. Молодец М. А., Молодец А. М., Набатов С. С. Объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена // Химическая физика процессов горения и взрыва: XI Симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка, 1996. Т. 1, ч. 2. С. 335-337.
6. Молодец А. М. Изохорно-изотермический потенциал и термодинамика ударного сжатия твердых тел // Там же. С. 333-335.
7. Физические величины / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. М.: Энергоатомиздат, 1991.
8. Физические свойства алмаза: Справочник / Н. В. Новиков, Ю. А. Кочержинский, Л. А. Шульман и др. Киев: Наук. думка, 1987.
9. Drickamer H. G., Lynch R. W., Clendenen R. L., Perez-Albuerna F. A. X-ray diffraction studies of the lattice parameters of solids under very high pressure // Solid State Phys. 1966. V. 19. P. 135-228.
10. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme // Ann. der Physik. 1907. Bd 22. S. 180.
11. Павловский М. Н. Ударное сжатие алмаза // Физика твердого тела. 1971. Т. 13, вып. 3. С. 893-895.
12. McQueen R. G., Marsh S. P. Hugoniot of graphites of various initial densities and the equation of state of carbon // IVTAM Symp.: Behavior of dense media under high dynamic pressures. Paris'67. New York: Gordon and Breach, 1968. P. 234.
13. Grover R. Does diamond melt? // J. Chem. Phys. 1979. V. 71, N 9. P. 3824-3829.
14. Bundy F. P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon // Physica A. 1989. V. 156. P. 169-178.
15. Snaner J. W., Brown J. M., Swenson C. A., McQueen R. G. Sound velocity of carbon at high pressures // J. de Physique. 1984. T. 45, N 11. C8. P. 235-237.
16. Weathers M. S., Bassett W.A. Melting of carbon at 50 to 300 kbar // Phys. Chem. Minerals. 1987. V. 15, N 2. P. 105-112.
17. van Thiel M., Ree F. H. Lindemann melting low anisotropic crystals: graphite → liquid carbon // Shock Compression of Condensed Matter-1991 / S. C. Schmidt, R. D. Dick, J. W. Forbes, D. G. Tasker (Eds). Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1992. P. 165-168.
18. Averin A. B., Dremov V. V., Samarin S. I., Sapozhnikov A. T. Equation of state and phase diagram of carbon // Shock Compression of Condensed Matter-1995 / S. C. Schmidt, W. C. Tao (Eds). 1996. Pt 1. P. 65-68.
19. Togaya M. Thermophysical properties of carbon at high pressure // Advanced Materials'96: Proc. of the 3rd NIRIM Intern. Symp. on Advanced Materials (ISAM'96) Tsukuba, Japan, March 4-8. 1996. P. 251-256.
20. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968.
21. Godwal B. K., Meade Ch., Jeanloz R., et. al. Ultrahigh-pressure melting of lead: a multidisciplinary study // Science. 1990. V. 248. P. 462-465.

*Поступила в редакцию 14/VII 1997 г.*