

ЭЛЕКТРОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННОГО АЛМАЗА

А. М. Молодец

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, molodets@icp.ac.ru

Дано качественное и количественное полуэмпирическое описание теплофизических свойств расплавленного алмаза при высоких давлениях ($\approx 1\ 300$ ГПа) и температурах ($\approx 11\ 000$ К) ударного сжатия.

Ключевые слова: алмаз, жидкий углерод, фазовая диаграмма, высокие давления, ударная адиабата.

В работе [1] методом молекулярной динамики рассчитана кривая плавления алмаза, на которой впервые отмечен максимум при давлении $p \approx 400$ ГПа и температуре $T \approx 8\ 000$ К (рис. 1). В работе [2] в рамках полуэмпирического подхода определена свободная энергия расплавленного алмаза (расплавленного углерода в области кривой плавления алмаза) и исследованы теплофизические свойства этой жидкости в области высоких давлений и температур. В [2] также получен максимум на кривой плавления алмаза в точке (400 ГПа, 5 700 К) и, как в [1], сделан вывод о том, что на кривой плавления алмаза в области давлений $p > 400$ ГПа производная dT/dp отрицательна. Кроме того, в [2] была рассчитана ударная адиабата алмаза, которая испытывает излом (рис. 2) в области, где наклон кривой плавления отрицательный. Отмеченные особенности были подтверждены экспериментально в [3]. При этом излом и сама прогностическая ударная адиабата жидкого алмаза [2] оказались близки к экспериментальным точкам из [3].

В [2] предполагалось, что расплав алмаза представляет собой диэлектрик. Однако в экспериментах [4] показано, что жидкий алмаз за фронтом ударной волны хорошо отражает свет, что истолковано как следствие металлизации расплавленного алмаза. Первопринципные расчеты также показывают, что сильно сжатый алмаз при плавлении переходит в металлическое состояние [5, 6]. В этой связи в данной работе предлагается учесть металлическое состояние алмазной жидкости в рамках

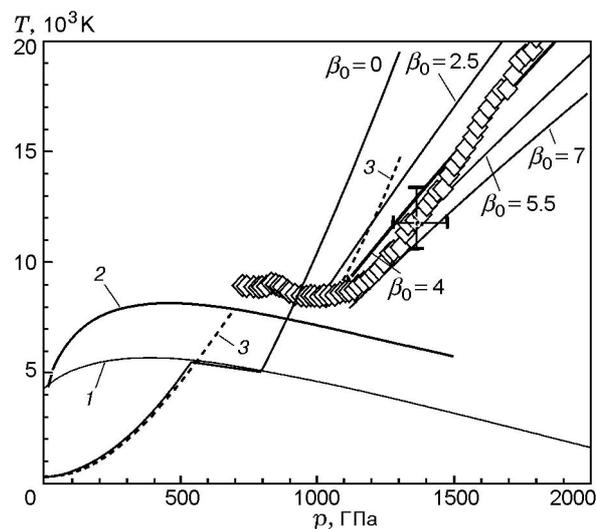


Рис. 1. Кривые плавления и температура ударного сжатия расплавленного алмаза:

1 — [2]; 2 — [1]; 3 — первопринципные расчеты ударной адиабаты алмаза [5, 6]; значки — эксперимент, представленный в [6] с указанием погрешности около точки $p = 1\ 350$ ГПа, $T = 11\ 500$ К; толстые линии — расчет ударной адиабаты расплава при различных значениях β_0 , мДж/(моль \cdot К²)

полуэмпирического описания свободных электронов из [7].

Запишем выражение для свободной энергии жидкости $\Phi(V, T)$ в виде функции объема V и температуры T с учетом вклада электронной подсистемы $F_e(V, T)$ и фононной составляющей $F(V, T)$:

$$\Phi(V, T) = F(V, T) + F_e(V, T). \quad (1)$$

В диапазоне температур, меньших температуры Ферми (для металлов — до $(30 \div 50) \cdot 10^3$ К,

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет».

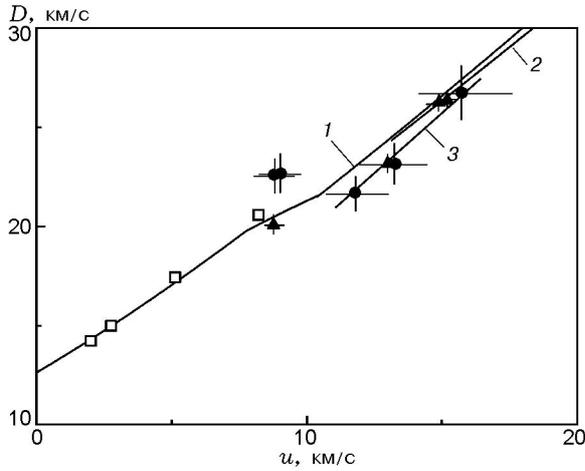


Рис. 2. Излом на зависимости скорости ударной волны D от массовой скорости u алмаза при его плавлении в ударной волне:

1 — расчет из [2]; кружки (и погрешности) — экспериментальные данные [3]; 2 — аппроксимация $D = 10.12 + 1.08u$ расчета по (1) и (3) при $\beta_0 = 5.5$ мДж/(моль · К²); 3 — аппроксимация эксперимента $D = 7.03 + 1.25u$ [3]; квадраты — эксперимент [9]

см. [7]), составляющая $F_e(V, T)$ в (1) согласно [7, 8] имеет вид

$$F_e(V, T) = -\frac{1}{2} \beta_0 T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma_e}, \quad (2)$$

где β_0 — коэффициент электронной теплоемкости при начальном объеме $V = V_0$, электронный коэффициент Грюнайзена γ_e принят равным $\gamma_e = 1/2$. Фононная составляющая $F(V, T)$ из [2] дается следующими выражениями:

$$F(V, T) = -a_x V_0 (C_1 H_x + C_2 x) + C_3 + 3R \left(\frac{1}{2} \theta + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right) \right) \right) - a_s RT + E_m, \quad (3)$$

$$H_x = H_x(x) = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-\frac{2}{3}} + 2x^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{2} x^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{7} x^{\frac{7}{3}} + \frac{1}{70} x^{\frac{10}{3}} \right), \quad x = \frac{V}{a_x V_0}, \quad (4)$$

$$\theta = \theta_0 \left(\frac{a - V/V_0}{a - 1} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

$$a = a_0 (1 + q_0 (T - \theta_0/4)).$$

Если воспользоваться численными значениями констант: $a_x = 8.513$, $(V_0)^{-1} = 3.219$ г/см³, $C_1 = -19.406$ ГПа, $C_2 = 225.528$ ГПа, $C_3 = -614.26$ кДж/г, $\theta_0 = 1214$ К, $a_0 = 8.513$, $q_0 = 3.02 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $a_s = 2.589$, $E_m = 8.489$ кДж/г для жидкого алмаза из [2], то выражение (1) будет содержать лишь один неизвестный коэффициент — β_0 . (В качестве начальных значений температуры и объема алмазного расплава приняты значения в тройной точке «алмаз — графит — расплав» $T_0 = 4470$ К, $V_0 = 1/3.219$ см³/г (см. [2]). Константа R в (3) — газовая постоянная.) Согласно [7, 8] значение β_0 берется либо из данных по измерению теплоемкости при низких температурах, либо считается подгоночным. В настоящей работе подберем этот коэффициент так, чтобы расчет температуры ударного сжатия совпадал с экспериментом, представленным в [6].

Рассмотрим однократную ударную волну такой амплитуды, которая переводит монолитный образец кристаллического алмаза из состояния при атмосферном давлении p_{0s} , температуре $T_{0s} = 300$ К, удельном объеме $V_{0s} = 1/3.51$ см³/г и внутренней энергии $E_{0s} = E(V_{0s}, T_0) = 1.568$ кДж/г [2] в заведомо расплавленное состояние при температуре T , давлении p и энергии E . В этом случае закон сохранения энергии дает соотношение

$$E - E_{0s} = \frac{1}{2} (p + p_{0s})(V_{0s} - V), \quad (6)$$

что вместе с (1) позволяет рассчитать температуру, объем и давление вдоль ударной адиабаты, относящейся к расплавленному алмазу. Эти расчеты показаны на рис. 1 для пяти значений β_0 . Как видно, расчеты при $\beta_0 = 0$ из [2] существенно выше экспериментальных значений. Однако расчеты при $\beta_0 = 4 \div 7$ мДж/(моль · К²) попадают в полосу экспериментально измеренных температур на ударной адиабате расплава алмаза в области $T \approx 11500$ К и $p \approx 1350$ ГПа. Кроме этого, как видно на рис. 2, использование значения $\beta_0 = 5.5 \pm 1.5$ мДж/(моль · К²) улучшает соответствие расчета и эксперимента по кинематическим параметрам ударной волны, а следовательно, и по давлению ударного сжатия. На этом основании можно принять значение $\beta_0 = 5.5 \pm 1.5$ мДж/(моль · К²) в качестве оценки коэффициента электронной теплоемкости, позволяющего правильно рассчитывать давление и температуру жидкого алмаза в этой области фазовой диаграммы.

Расчеты в диапазоне $T = (15 \div 20) \cdot 10^3$ К и $p = (1.5 \div 2) \cdot 10^3$ ГПа свидетельствуют о недооценке температуры по сравнению с экспериментом. То есть в этой области коэффициент электронной теплоемкости уменьшается примерно до 4 мДж/(моль·К²). Соответственно вычисления давления ударного сжатия в этом диапазоне при $\beta_0 = 5.5$ мДж/(моль·К²) приведут к завышению давления.

Расчет ударной адиабаты расплавленного алмаза при $\beta_0 = 2.5$ мДж/(моль·К²) близок к первопринципным расчетам [5, 6] ударной адиабаты металлического расплава фазы углерода ВС8 (см. верхнюю штриховую линию 3 на рис. 1).

Величина электронной теплоемкости $c_{v,e}$ расплавленного алмаза при $p = 1350$ ГПа и $T = 11500$ К, рассчитанной с помощью (2) по формуле $c_{v,e} = -T \partial^2 F_e / \partial T^2 = T \beta_0 (V/V_0)^{1/2}$, равна $(4.8 \pm 1.2)R$.

Полученные расчетные результаты практически не изменяются при вариации электронного коэффициента Грюнайзена в диапазоне $\gamma_e = 1/2 \div 2/3$. Не изменяются результаты и в случае пренебрежения температурной зависимостью $a = a(T)$ в (5). То есть в связи с малостью величины q_0 в рассматриваемом диапазоне температур и давлений в формуле (5) можно принять $a = a_0 = \text{const}$.

Таким образом, в работе дана оценка коэффициента электронной теплоемкости $\beta_0 = 5.5 \pm 1.5$ мДж/(моль·К²) для полуэмпирического описания теплофизических свойств проводящего алмазного расплава при $p = 1350$ ГПа и $T = 11500$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Grumbach M. P., Martin R.** Phase diagram of carbon at high pressures and temperatures // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 15730–15741.
2. **Молодец А. М., Молодец М. А., Набатов С. С.** Изохорно-изотермический потенциал жидкого алмаза // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 81–87.
3. **Brygoo S., Henry E., Loubeyre P., et al.** Laser-shock compression of diamond and evidence of a negative-slope melting curve // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 274–277.
4. **Bradley D. K., Eggert J. H., Celliers P. M., et al.** Shock compression diamond to a conducting fluid // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93, N 19. 195506.
5. **Correa A. A., Bonev S. A., Galli G.** Carbon under extreme conditions: Phase boundaries and electronic properties from first-principles theory // Proc. National Acad. of Sci. of the United States of America. 2006. V. 103, N 5. P. 1204–1208.
6. **Correa A. A., Schwegler E., Benedict L., Galli G., Gygi F.** Toward a multiphase equation of state for carbon from first principles // www.sandia.gov/ASC/pubs_pres/PIMeeting/2007/schwegler/Carbon-ASC1.pdf.
7. **Альтшулер Л. В.** Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физ. наук. 1965. Т. 85, вып. 2. С. 197–258.
8. **Бушман А. В., Ломоносов И. В., Форттов В. Е.** Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. Черноголовка, 1992. (Препр. / РАН. Ин-т проблем химической физики).
9. **Павловский М. Н.** Ударное сжатие алмаза // Физика твердого тела. 1971. Т. 13, вып. 3. С. 893–895.

*Поступила в редакцию 16/X 2007 г.,
в окончательном варианте — 22/I 2008 г.*