

Квазиизэнтропическое сжатие гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ и оценка его термодинамических свойств при высоких давлениях

© А.М. Молодец, Д.В. Шахрай, А.С. Савиных

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: molodets@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2009 г.
В окончательной редакции 22 апреля 2009 г.)

Исследованы физико-механические свойства гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ во время его квазиизэнтропического сжатия до 30 GPa в ударных наковальнях. С помощью лазерного измерителя скорости получена экспериментальная информация об изменениях скорости тыльной поверхности наковальни в процессе нагружения образца. Построено уравнение состояния гидрида фуллерена и сделан вывод о высоком волновом сопротивлении гидрида фуллерена при высоких давлениях. Отмечено проявление вязкостных эффектов при ударном сжатии гидрида фуллерена.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН „Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества“.

1. Введение

Ранее [1] было показано, что в режиме так называемого квазиизэнтропического (см. [2]) сжатия с помощью серии небольших ударных волн гидрид фуллерена $C_{60}H_{36}$ сохраняет кристаллическую структуру, углеродные каркасы молекулы, а также присоединенные атомы водорода до давлений 30–40 GPa. Известно, что при таких значениях давлений в условиях изотермического сжатия фуллерены, в частности фуллерен C_{60} (см. [3]), аморфизуются, а углеродные каркасы его молекул разрушаются.

Данных об изотермическом сжатии гидрида фуллерена в области давлений 30–40 GPa в доступной литературе не обнаружено. Можно предположить, что $C_{60}H_{36}$ окажется устойчив не только при квазиизэнтропическом, но и при изотермическом сжатии, однако по аналогии с фуллереном C_{60} можно ожидать, что сильное изотермическое сжатие $C_{60}H_{36}$ также приведет к разрушению его кристаллической структуры и молекул. Но в любом случае свойства гидрида фуллерена в области сжатий, где фуллерены в условиях высоких статических давлений не существуют, представляют научный интерес.

В этой связи цель настоящей работы заключалась в получении первичной экспериментальной информации и исследовании некоторых термодинамических свойств гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ непосредственно во время его сильного квазиизэнтропического сжатия в тех же условиях нагружения, в которых были выполнены исследования этого материала в [1].

2. Методика ударных наковален

На рис. 1, *a* представлена схема экспериментальной сборки по квазиизэнтропическому нагружению

исследуемых образцов. Она состоит из набора пластин (рис. 1, *a*), включающего две наковальни 1, 2 и помещенную между ними пластину-образец 3, имеющую малый по сравнению с наковальнями акустический импеданс. Соотношения толщин пластин выбирались так, чтобы толщина первой (тыльной) наковальни h_1 была в 2–3 раза меньше толщины второй наковальни h_2 , а толщина образца h_3 была существенно меньше, чем h_1 . Плоская пластина ударник 4, имеющая скорость W_0 , плоско соударяется с наковальней 2, в результате чего по наковальне 2 распространяется плоская ударная волна D_0 , фронт которой параллелен плоскостям всех пластин сборки 1–4.

Рассмотрим дальнейший процесс распространения ударных волн в сборке, используя лагранжевы координаты расстояние h –время t (рис. 1, *b*). Хорошо известно (см., например, [2,4]), что из-за разницы акустических импедансов образца и наковален ударная волна D_0 приведет к генерации серии ударных волн 1, 2, 3, 4, 5 и т.д. в образце, а затем соответствующих ударных волн D_1, D_3, D_5 и т.д. и в первой наковальне. Заметим, что ударные волны 1, 2, 3, 4, 5 и т.д. можно рассматривать как импульсы, зондирующие образец по мере увеличения в нем давления. При этом текущая информация о свойствах материала образца уносится в глубь первой наковальни серией уходящих ударных волн D_1, D_3, D_5 и т.д. В соответствии с этим идея метода, который в дальнейшем будем называть методом ударных наковален, заключается в экспериментальной регистрации параметров уходящих ударных волн, содержащих информацию о свойствах мягкого материала, расположенного между двумя жесткими наковальнями.

Экспериментальная регистрация параметров этих ударных волн может быть осуществлена различными датчиками, и в частности датчиком скорости свободной

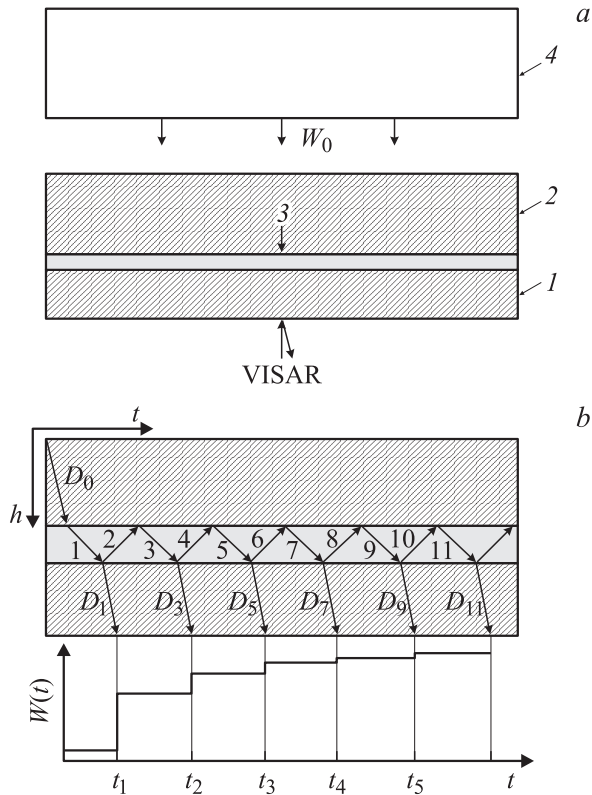


Рис. 1. Схема регистрации истории нагружения образца в ударных наковальнях. *a* — ударные наковальни, нагружаемые ударником: 1 — первая ударная наковальня толщиной h_1 , 2 — вторая ударная наковальня толщиной h_2 , 3 — пластина-образец толщиной h_3 , 4 — ударник толщиной h_4 , разогнанный до скорости W_0 ; *b* — h - t -диаграмма волновых взаимодействий в наковальнях и профиль скорости свободной поверхности $W(t)$ первой наковальни.

поверхности. Действительно, ударные волны D_1, D_3, D_5 и т.д., выходя на свободную поверхность первой наковальни, обуславливают ступенчатое увеличение скорости ее свободной поверхности (см. схематический профиль $W(t)$ на рис. 1, *b*). Следовательно, форма профиля $W(t)$ будет содержать количественную информацию о свойствах исследуемого образца при высоких давлениях.

3. Экспериментальная часть

В настоящей работе образец и наковальни представляли собой диски диаметром d и толщиной h_0 . Таблетка образца с начальной плотностью ρ_{00} была изготовлена прессованием порошка гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ [1], обладающего ОЦК-кристаллической структурой с рентгеновской плотностью $\rho_0 = 1.504(1) \text{ g/cm}^3$. Наковальни изготовлены из меди марки М1 в состоянии поставки.

Ударно-волновое нагружение наковален с образцом по схеме рис. 1, *a* осуществлялось аналогично [1] ударом алюминиевого ударника, разогнанного продуктами детонации взрывчатого вещества [5]. В момент соударения

Таблица 1. Параметры экспериментальной сборки в эксперименте с гидридом фуллерена

Деталь	Материал	$d, \text{ mm}$	$h_0, \text{ mm}$	$\rho_{00}, \text{ g/cm}^3$
Образец	$C_{60}H_{36}$ (ОЦК)	17.00(2)	0.804(2)	1.312(3)
Наковальня 1	Медь М1	20.00(2)	1.955(3)	8.93
Наковальня 2	Медь М1	120.0(1)	3.975(5)	8.93
Ударник	Алюминий АД1	90.0(1)	7.0(1)	2.70

ударник имел скорость $W_0 = 1.95(5) \text{ km/s}$ и диаметр плоского участка 60(1) mm.

Геометрические размеры и плотности образца и наковален, а также начальные параметры ударника приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, параметры экспериментальной сборки и условия нагружения близки [1]. Отличие от [1] заключается лишь в отсутствии тефлоновых пленок толщиной 0.32 mm сверху и снизу образца.

Для регистрации скорости свободной поверхности $W(t)$ первой наковальни при выходе на нее уходящих ударных волн D_1, D_3, D_5, D_7 и т.д. использовался лазерный интерферометрический измеритель скорости VISAR [6]. Значение скорости движущейся поверхности в каждый момент времени определялось с погрешностью не хуже $\Delta W = \pm 5 \text{ m/s}$ независимо от абсолютного значения скорости поверхности. Временное разрешение интерферометра составляло $\Delta t = \pm 0.001 \mu\text{s}$.

На рис. 2 представлен ступенчатый профиль скорости свободной поверхности $W(t)$ тыльной наковальни по мере выхода на нее ударных волн D_1, D_3, D_5 и т.д. Как отмечалось выше, условия нагружения в эксперименте были близки условиям нагружения [1],

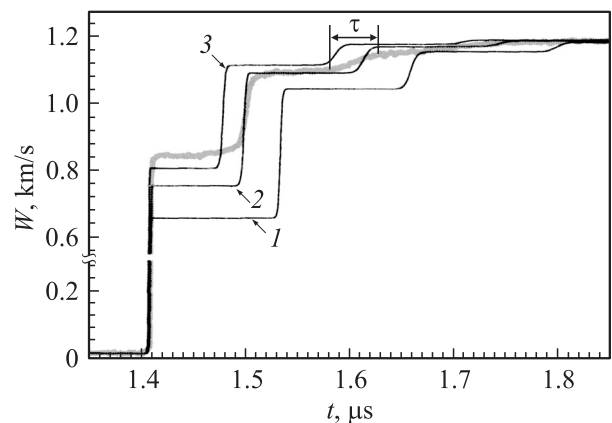


Рис. 2. Ступенчатый профиль скорости свободной поверхности первой наковальни, обусловленный реверберацией зондирующих ударных волн в гидриде фуллерена $C_{60}H_{36}$. Серая линия — экспериментальный профиль $W(t)$, толщина линии примерно соответствует погрешности методики VISAR для скорости ΔW и времени Δt (см. текст), τ — завал фронта третьей ступени. 1–3 — моделирование профиля $W(t)$ комплектами I, II и III из табл. 2 соответственно.

при которых гидрид фуллерена сохраняет свою кристаллическую и молекулярную целостность. Поэтому полученный профиль $W(t)$ вместе с характеристиками нагружения представляет собой первичную экспериментальную информацию, которая может быть использована при построении моделей поведения гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ при высоких давлениях. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные были использованы для оценки термодинамических свойства гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ при давлениях 10–30 GPa.

4. Уравнение состояния гидрида фуллерена и расчет термодинамических параметров

Для анализа экспериментальных данных ударного сжатия проведено численное моделирование плоского одномерного ударного нагружения экспериментальной сборки. Численный расчет взаимодействия одномерных ударных волн и волн разгрузки и сопутствующий расчет эволюции термодинамических параметров проводился модифицированным методом индивидуальных частиц в ячейке [7] в плоской одномерной постановке. Для замыкания системы уравнений газовой динамики использовались полуэмпирические уравнения состояния в форме Ми–Грюнайзена. Эти уравнения состояния материалов экспериментальной сборки строились по методике [8] и имели традиционную форму

$$P - P_S = \frac{\gamma}{V} (E - E_S), \quad (1)$$

где P — давление, E — удельная внутренняя энергия, V — удельный объем; $P_S = P_S(V, T_0)$, $E_S = E_S(V)$ — соответственно объемная зависимость давления и энергии вдоль опорной изотермы $T = T_0 = \text{const}$; $\gamma = \gamma(V)$ — объемная зависимость коэффициента Грюнайзена. При этом функция $P_S = P_S(V, T_0)$, согласно [8], имела вид

$$P_S = S_1 F(x) + S_2, \quad (2)$$

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

$$x = \frac{V}{v_S}, \quad (4)$$

где S_1, S_2, v_S — подгоночные параметры. Соотношение для $\gamma = \gamma(V)$ получается с помощью формулы Слэтера, которая определяется первой и второй производной (2)

$$\gamma = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 P_S / \partial V^2}{\partial P_S / \partial V} = \frac{2}{3} + \frac{2x}{1-x}. \quad (5)$$

Соотношение для $E_S = E_S(V)$ получается однократным интегрированием (2), в связи с чем уравнение состояния дополняется константой интегрирования S_3 .

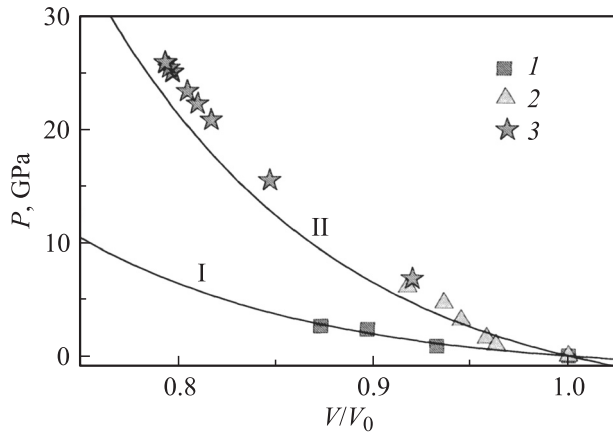


Рис. 3. Изотермы высокого давления гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$. 1 — эксперимент для гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ГЦК-структурой [9]; 2 — эксперимент для фторида фуллерена $C_{60}F_{36}$ с ОЦК-структурой [9]; I, II — $P_S(V, T_0)$ (10) с комплектами параметров I и II из табл. 2 соответственно; 3 — рассчитанные состояния в зондирующих ударных волнах при ступенчатом ударном сжатии $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-структурой.

Согласно [8], подгоночные константы S_1, S_2, v_S подбираются из условия, чтобы график $P_S(V, T_0)$ (2) наилучшим образом аппроксимировал массив экспериментальных точек изотермы высокого давления. Однако в доступной литературе отсутствуют данные по изотермической сжимаемости исследуемого гидрида фуллерена. В связи с дефицитом экспериментальных данных для $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-кристаллической структурой для построения его уравнения состояния в качестве первого приближения опорной изотермы взята изотерма высокого давления гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ГЦК-структурой до 2 GPa из [9] при комнатной ($T_0 = 298$ K) температуре. На рис. 3 кривой I показан график $P_S(V, T_0)$ при оптимальных значениях подгоночных параметров для эксперимента [9].

В настоящей работе для наглядности и последующего анализа переопределим константы S_1, S_2, S_3, v_S следующим образом. Заметим, что использование изотермы P_S (2) в определении изотермического модуля объемного сжатия $K_T = K_T(V, T_0)$

$$K_T = -V \frac{dP_S}{dV} = -S_1 \frac{(1-x)^4}{x^{5/3}} \quad (6)$$

позволяет выразить константу S_1 через изотермический модуль объемного сжатия $K_0 = K_T(V_0, T_0)$, подгоночную константу v_S и начальный удельный объем V_0 как

$$S_1 = -K_0 \frac{x_0^{5/3}}{(1-x_0)^4}, \quad x_0 = \frac{V_0}{v_S}. \quad (7)$$

После этого условие $P_S(V_0, T_0) = P_0$ позволяет вычислить и константу S_2 как

$$S_2 = -S_1 F(x_0) + P_0. \quad (8)$$

Таблица 2. Величины подгоночных параметров K_0 и ν_S , начальный удельный объем V_0 , а также величина константы интегрирования S_3 (9) для $E_S = E_S(V)$ и коэффициент Грюнайзена γ_0 , рассчитанный по (11) для меди и гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$

Материал	K_0 , GPa	V_0 , cm ³ /mol	ν_S , cm ³ /mol	S_3 , kJ/g	γ_0
Медь	135.3	7.114	15.39	-1133.30	2.39
$C_{60}H_{36}$ (комплект I)	12.41	503.29	829.42	-2577.84	3.75
$C_{60}H_{36}$ (комплект II)	41.0	503.29	829.42	-8515.50	3.75
$C_{60}H_{36}$ (комплект II)	70.0	503.29	829.42	-14538.66	3.75

Согласно [8], константа S_3 , определяемая из условия равенства нулю энергии $E_S(V_{0E}) = 0$ в точке ее минимума $x_{0E} = V_{0E}/\nu_S$, вычисляется через S_1 и S_2 как

$$S_3 = \nu_S (S_1 H(x_{0E}) + S_2 x_{0E}) + 3RT_0 \ln \left(\left(\frac{1 - x_{0E}}{1 - x_0} \right)^2 \left(\frac{x_0}{x_{0E}} \right)^{2/3} \right), \quad (9)$$

где $H(x_{0E})$ представляет собой значение интеграла от $F(x)$ (3) в точке x_{0E} , R — удельная газовая постоянная. Отметим, что константа интегрирования S_3 существенно зависит от подгоночного параметра S_1 (или K_0), а также ν_S .

Эквивалентное выражение для изотермы высокого давления $P_S(V, T_0)$ получим подстановкой (7) и (8) в (2)

$$P_S(V, T_0) = -K_0 \frac{x_0^{5/3}}{(1 - x_0)^4} [F(x) - F(x_0)] + P_0, \quad (10)$$

где величиной атмосферного давления P_0 можно пренебречь.

Выражение (10) представляет изотерму высокого давления и содержит переопределенные подгоночные константы K_0 и V_0 , имеющие физический смысл начальных изотермического модуля объемного сжатия и удельного объема соответственно.

Отметим, что параметру ν_S также можно придать определенный физический смысл. Действительно, согласно (5), начальное значение коэффициента Грюнайзена $\gamma_0 = \gamma(V_0)$ может быть выражено через подгоночный параметр ν_S и начальный объем V_0

$$\gamma_0 = \frac{2}{3} + \frac{2V_0}{\nu_S - V_0}. \quad (11)$$

Таким образом, при справочном значении величины начального объема V_0 в (11) подгоночный параметр ν_S можно рассматривать как переопределение коэффициента Грюнайзена γ_0 .

С учетом этих замечаний в табл. 2 представлен набор параметров уравнения состояния (1) для гидрида фуллерена и меди. При нахождении комплекта I подгоночными параметрами для гидрида фуллерена считались только K_0 и ν_S , а величина V_0 полагалась справочной, равной обратной величине рентгеновской плотности $\rho_0 = 1.504 \text{ g/cm}^3$ из [1]. Для меди параметры уравнения состояния, приведенные в табл. 2, взяты из [10].

5. Обсуждение экспериментальных данных

Очевидно, величина и время появления ступеней на профиле $W(t)$ определяются не только свойствами материала образца, но и свойствами материала наковален. Однако если уравнение состояния материала наковален известно, то из суммарного экспериментального профиля скорости свободной поверхности $W(t)$ можно вычленивать ту часть, которая обусловлена зондирующими волнами в образце, и тем самым получить информацию, относящуюся только к уравнению состояния образца.

В настоящей работе были проведены численные расчеты взаимодействия одномерных ударных волн и волн разгрузки в экспериментальной сборке рис. 1, а с использованием известного уравнения состояния меди, параметры которого представлены в табл. 2. В этих расчетах моделировалась эволюция термодинамических и кинематических параметров плоского газодинамического течения, в том числе и скорость свободной поверхности первой наковальни $W(t)$ при различных уравнениях состояния образца. Затем путем сопоставления модельного и экспериментального профилей $W(t)$ выбиралось оптимальное уравнение состояния гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$.

В первом расчете для уравнения состояния (1) образца использовался комплект I. Результат моделирования скорости свободной поверхности представлен на рис. 2 кривой 1. Как видно, модельный профиль $W(t)$ существенно отличается от эксперимента. Поэтому была предпринята попытка улучшения соответствия модели и эксперимента за счет вариации параметра K_0 при неизменных значениях V_0 и ν_S .

На рис. 2 кривыми 2 и 3 представлены результаты моделирования скорости свободной поверхности в двух расчетах, в которых для уравнения состояния (1) образца использовались соответственно комплекты II и III из табл. 2. Из рис. 2 видно, что наилучшего соответствия расчетного и экспериментального профилей $W(t)$ удастся добиться с помощью комплекта II. Сравнение величин K_0 комплектов I–III (табл. 2) показывает, что соответствие достигается за счет существенного увеличения подгоночного параметра K_0 с 12.41 до 41 GPa.

Как было отмечено выше, параметр K_0 характеризует модуль объемного сжатия материала. Поэтому необходимое увеличение K_0 можно трактовать как увеличение жесткости гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-структурой

по сравнению с гидридом фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ГЦК-структурой в области высоких давлений. Так, на рис. 3 кривая II представляет график изотермы (10) гидрида фуллерена с комплектом II. Как видно, эта кривая проходит существенно круче экспериментальной изотермы гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ГЦК-структурой [9]. Отметим также, что ход кривой II в области малых давлений сопоставим с экспериментальной изотермой фторида фуллерена $C_{60}F_{36}$ с ОЦК-структурой из [9].

На рис. 3 (кривая 3) представлены также рассчитанные состояния в зондирующих ударных волнах 1, 2, 3, 4, 5 и т.д. (рис. 1, b) в выполненном эксперименте. При этом амплитуды первой, второй и третьей зондирующих волн составляют 6.8, 8.8 и 5.4 ГПа соответственно. Таким образом, отмеченный эффект увеличения жесткости гидрида фуллерена относится к области давлений $\approx 6.8\text{--}21.0$ ГПа. Значение удельного акустического импеданса (волнового сопротивления) j гидрида фуллерена при изотермическом сжатии в этой области можно оценить, воспользовавшись для величины модуля объемного сжатия K_T соотношением (6)

$$j = \sqrt{\frac{K_T}{V}} = \left(\frac{v_s - V}{v_s - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{4/3} \sqrt{\frac{K_0}{V_0}}, \quad (12)$$

что в диапазоне давлений 10–20 ГПа составляет величину $\approx 13.7\text{--}17.6$ МПа·с/м.

Отметим также, что в согласии с формулой (11) оценка коэффициента Грюнайзена гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ с ГЦК-структурой составляет величину $\gamma_0 = 3.75$.

Наконец, отметим, что завал (размытие) фронта τ каждой последующей ступени на экспериментальной кривой больше завала фронта предыдущей ступени. Так, если для первой ступени величина $\tau \approx 0.01 \mu\text{s}$, то для третьей ступени $\tau \approx 0.04 \mu\text{s}$ (рис. 2).

Хорошо известно (см. [11]), что в размытии фронтов ударных волн большую роль играет вязкость материала. Как уже отмечалось, форма профиля $W(t)$ определяется не только свойствами материала образца, но и свойствами материала наковален. В частности, и вязкость образца, и вязкость наковален вносят свой вклад в эффект увеличения τ на экспериментальном графике $W(t)$. Но если вклад вязкости меди в завал фронта τ от каждой из однократных уходящих волн D_1, D_3, D_5 (рис. 1, b) примерно одинаков, то вклад вязкости образца в величину τ определяется суммой завалов фронтов зондирующих ударных волн 1, 2, 3, 4, 5, т.е. накапливается. Поэтому можно предположить, что в увеличении τ вязкостные эффекты от гидрида фуллерена сопоставимы с вязкостными эффектами от меди. Более точное разграничение этих эффектов возможно, если использовать уравнения состояния, учитывающие реологические свойства материалов. Однако в настоящей работе такие попытки не предпринимались.

В заключение обсудим возможные причины увеличения жесткости ударно сжатого гидрида фуллерена. Как отмечалось выше, в настоящей работе в отличие от [1]

отсутствовали тефлоновые пленки сверху и снизу образца (рис. 1 и рис. 1 из [1]). Численное моделирование показывает, что эти пленки хотя и незначительно, но все же изменяют историю нагружения — они добавляют количество ударных волн и уменьшают их амплитуду, т.е. делают процесс нагружения более плавным. Поэтому можно предположить, что в отличие от [1] в условиях эксперимента настоящей работы гидрид фуллерена испытывает некоторые физико-химические превращения, что и обуславливает наблюдаемое увеличение жесткости материала за фронтом ударных волн.

6. Заключение

Предложена методика ударных наковален, с помощью которой получена первичная экспериментальная информация о сжатии гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$ серией последовательных ударных волн до ≈ 30 ГПа. Построено полуэмпирическое уравнение состояния гидрида фуллерена. Показано, что в области давлений 10–20 ГПа гидрид фуллерена $C_{60}H_{36}$ проявляет повышенную жесткость — его изотермическое волновое сопротивление в этой области составляет величину 14–18 МПа·с/м. Отмечено проявление вязкостных эффектов при ударном сжатии гидрида фуллерена $C_{60}H_{36}$.

Авторы благодарны В.В. Киму, предоставившему газодинамический код для моделирования, и С.В. Разореннову за плодотворные обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] А.М. Молодец, А.С. Лобач, А.Н. Жуков, Ю.М. Шульга, В.Е. Фортов. ДАН **423**, 181 (2008).
- [2] С.С. Набатов, А.Н. Дремин, В.И. Постнов, В.В. Якушев. Письма в ЖЭТФ **29**, 407 (1979).
- [3] W. Qiu, S. Chowdhury, R. Hammer, N. Velisavljevic, P. Baker, Y.K. Vohra. High Press. Res. **26**, 175 (2006).
- [4] W.J. Nellis. Rep. Prog. Phys. **69**, 1479 (2006).
- [5] Г.И. Канель, А.М. Молодец, А.А. Воробьев. ФГВ **10**, 6, 884 (1974).
- [6] L.M. Barker, R.E. Hollenbach. J. Appl. Phys. **43**, 11, 4669 (1972).
- [7] В.В. Ким, И.В. Ломоносов, А.В. Матвейчев, А.В. Острик. Численное моделирование процессов высокоскоростного удара. Препринт. ИПХФ РАН, Черноголовка (2005). 26 с.
- [8] A.M. Molodets, D.V. Shakhrya, A.A. Golyshev, L.V. Babare, V.V. Avdonin. High Press. Res. **26**, 223 (2006).
- [9] S. Kawasaki, A. Yao, F. Okino, H. Touhara, K. Suito. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **386**, 109 (2002).
- [10] A.M. Molodets. High Press. Res. **25**, 267 (2005).
- [11] Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Наука, М. (1966). 686 с.