

01;05

## Об изменении свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала  
E-mail: mahmag@xtreem.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2004 г.

Определены параметры межатомного потенциала для 12 и 13-го изотопов углерода в алмазе. На их основе определены изотопные зависимости таких свойств алмаза, как: температуры Дебая, молярной теплоемкости, коэффициента теплового расширения, энергий образования вакансии и самодиффузии, поверхностной энергии и продольной скорости звука. На основании данной методики оценено изменение модуля сжатия кристалла лития при переходе от  ${}^7\text{Li}$  к  ${}^6\text{Li}$ . Показано, что с ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает, а у коэффициента теплового расширения при определенной температуре происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост сменяется спадом. Сделан прогноз об изотопной зависимости параметров фазовых переходов. Указано, что образующиеся из газовой фазы конденсаты должны быть обогащены тяжелым изотопом.

Вопрос о влиянии изотопного состава на свойства кристалла изучается давно, но до сих пор неясно, какие свойства сильно изменяются, а какие не меняются при вариации средней массы атома в объеме. Для ответа на этот вопрос необходимо знать, каково различие в межатомном взаимодействии различных изотопов. Ответу на этот вопрос применительно к алмазу и посвящена данная работа. Алмаз выбран по двум причинам: 1) для него получен надежный экспериментальный материал; 2) межатомное взаимодействие в алмазе на два-три порядка больше энергии „нулевых колебаний“, что позволяет значительно упростить процедуру вычисления параметров межатомного взаимодействия.

Представим парное взаимодействие атомов углерода в алмазе в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1–5]

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= [D/(b-a)] [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a] \\ &= [D/(b-a)] \{a[r_0/(c+r')]^b - b[r_0/(c+r')]^a\}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала,  $c$  — расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле. Для самосогласованного определения всех четырех параметров межатомного потенциала предлагались разные методы, обзор которых представлен в [4,5]. Так как для алмаза энергия „нулевых колебаний“ на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров потенциала (1) можно с хорошей точностью использовать выражения [1–7]

$$\begin{aligned}r_0 &= c_{00} = (6k_y V_{00}/\pi N_A)^{1/3}; & D &= 18B_{00}V_{00}/(k_n a b N_A); \\ b &= 6\gamma_0 - 2; & a &= 3[B'(P)_{00} - 2] - b.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь  $V$  — молярный объем кристалла,  $N_A$  — число Авогадро,  $k_n$  и  $k_y$  — первое координационное число и коэффициент упаковки структуры (для алмаза  $k_n = 4$  и  $k_y = 0.3401$ ),  $\gamma_0$  — параметр Грюнайзена при нулевом давлении и комнатной температуре,  $B'(P) = \partial B/\partial P$  — производная изотермического модуля сжатия по давлению. Индекс „00“ означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления:  $T = 0$  К;  $P = 0$ .

Исходя из экспериментальных результатов, расстояние между центрами ближайших атомов и модуль сжатия алмаза, в зависимости от атомной концентрации 13-го изотопа углерода ( $X = [^{13}\text{C}]/\{[^{12}\text{C}] + [^{13}\text{C}]\}$ ), изменяются согласно зависимостям:

$$c_0^*(X) = (1 - \Delta_C X); \quad B_0^*(X) = (1 + \Delta_B X), \quad (3)$$

где коэффициенты в данных зависимостях по оценкам разных авторов равны:

$$\Delta_C = \begin{cases} 1.486 \cdot 10^{-4} \text{ (Hollowey, Hass, Tamor, et al., 1991) [8];} \\ 1.962 \cdot 10^{-4} \text{ (Gillet, Fiquet, Daniel, et al., 1999) [9];} \\ (1.486 \div 2.52) \cdot 10^{-4} \text{ (Плеханов, 2003) [10].} \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta_B = \begin{cases} 17 \cdot 10^{-2} \text{ (Hurley, Gilmore, Banholzer, 1994) [11];} \\ -1.8 \cdot 10^{-2} \text{ (Gillet, Fiquet, Daniel, et al., 1999) [9];} \\ (0.12 \div 0.18) \cdot 10^{-2} \text{ (Плеханов, 2003) [10].} \end{cases} \quad (5)$$

Функция со звездочкой  $F^*(X)$  представляет собой приведенное значение, определенное выражением  $F^*(X) = [F(C)/F(^{12}\text{C})] = [F(X)/F(0)]$ .

Вместе с тем, согласно этим же работам [8–11], величины  $B'(P) = 4$  и  $\gamma_0 = 1$  не зависят от изотопного состава алмаза (т.е.  $b = 4$  и  $a = 2$ ). Поэтому из (2) и (3) для зависимости параметров потенциала от концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$  в алмазе можно принять:

$$r_0^*(X) = (1 - \Delta_C X); \quad D^*(X) = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (6)$$

Температура Дебая при  $T = 0\text{ K}$  и  $P = 0$  (т.е. при  $c = r_0$ ) имеет следующую изотопную зависимость [12] (здесь учтено, что у алмаза энергия химической связи много больше энергии „нулевых колебаний“):

$$\Theta_0^*(X) \cong [D^*/(r_0^*)^2 m^*]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)/(1 + \Delta_m X)]^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь  $m^* = 1 + \Delta_m X$ , и для алмаза  $\Delta_m = (13/12) - 1 = 0.0833$ .

Так как при  $X > 0$  должно выполняться:  $\Theta_0^*(X) < 1$ , следовательно:  $\Delta_B - \Delta_C < \Delta_m$ . В связи с этим должно соблюдаться неравенство:  $\Delta_B < \Delta_m + \Delta_C \cong 0.084$ , поэтому величина коэффициента  $\Delta_B = 17 \cdot 10^{-2}$ , полученная в работе [11], является явно завышенной.

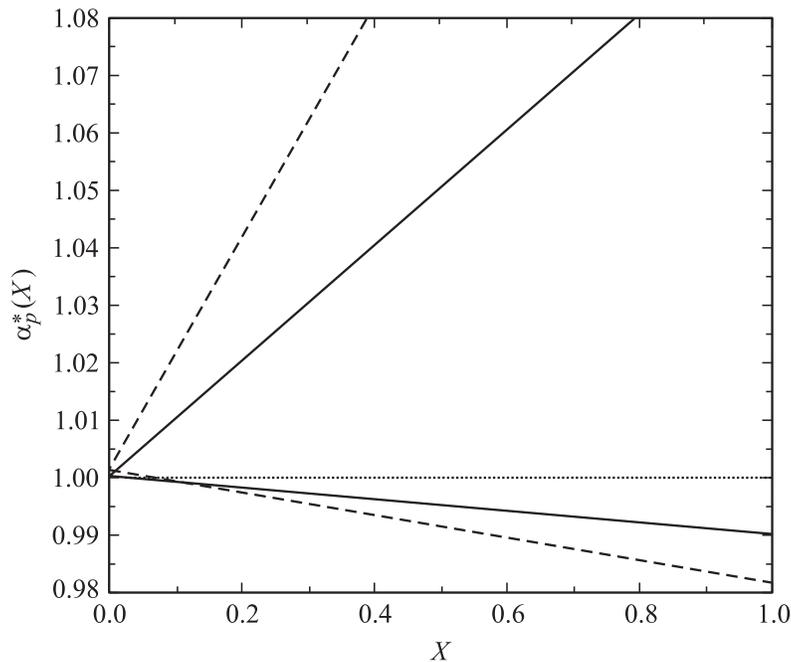
Изохорная теплоемкость при высоких и низких температурах равна:  $C_v(T \gg \Theta_0) \cong 3R$ ;  $C_v(T \ll \Theta_0) \cong (12\pi^4/5)R(T/\Theta_0)^3$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Отсюда изотопную зависимость молярной теплоемкости при высоких и низких температурах можно определить в виде:  $C_v^*(X)_{high} \cong 1$ ;  $C_v^*(X)_{low} \cong [\Theta_0^*(X)]^{-3}$ , т.е. величина  $C_v^*(X)_{low}$  растет с ростом  $X$ . Но с ростом температуры изотопная зависимость у теплоемкости уменьшается.

Изобарический коэффициент теплового расширения определен выражением вида [13]  $\alpha_p(T) = \gamma C_v(T)/B(T)V(T)$ . При  $T \gg \Theta_0$  и  $P = 0$  его изотопная зависимость равна

$$\alpha_p^*(X)_{high} \cong 1/D^*(X) = 1/[(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3]. \quad (8)$$

В случае  $T \ll \Theta_0$  и  $P = 0$  изотопная зависимость  $\alpha_p^*$  меняется на противоположную:

$$\alpha_p^*(X)_{low} \cong 1/\{D^*(X)[\Theta_0^*(X)]^3\} = (1 + \Delta_m X)^{3/2}/[(1 + \Delta_B X)^{5/2}(1 - \Delta_C X)^{9/2}]. \quad (9)$$



Зависимость относительного коэффициента теплового расширения алмаза (сплошные линии) и лития (пунктир) от атомной концентрации тяжелого изотопа. Верхняя, возрастающая от единицы линия — это изотопная зависимость  $\alpha_p^*$  при низких ( $T \ll \Theta_0$ ) температурах:  $\alpha_p^*(X)_{low} \cong \cong (1 + \Delta_m X)^{3/2} / [(1 + \Delta_B X)^{5/2} (1 - \Delta_C X)^{9/2}]$ . Нижняя, убывающая от единицы линия — это изотопная зависимость  $\alpha_p^*$  в пределе высоких ( $T \gg \Theta_0$ ) температур:  $\alpha_p^*(X)_{high} \cong 1 / [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3]$ . Значения коэффициентов равны:  $\Delta_m = 0.0833$  (C);  $0.1667$  (Li);  $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$  (C);  $5 \cdot 10^{-4}$  (Li);  $\Delta_B = 0.01$  (C);  $0.02$  (Li).

На рисунке представлены зависимости (8) и (9), рассчитанные с коэффициентами:  $\Delta_m = 0.0833$ ;  $\Delta_C = 0.00015$  [8,10] и  $\Delta_B = 0.01$ , что более чем в пять раз больше оценки  $\Delta_B$  из работы [11]. Но даже и при таком увеличенном значении  $\Delta_B$  функция  $\alpha_p^*(X)$  растет в пределе низких температур и уменьшается в пределе высоких температур. Легко понять, что существует некоторая промежуточная температура  $T_x$ , где

коэффициент теплового расширения алмаза не будет иметь изотопной зависимости, т.е.:  $\alpha_p^*(T_x) = \text{const}(X)$ . При  $T < T_x$  функция  $\alpha_p^*(X)$  будет возрастать, а при  $T > T_x$  она будет убывать с ростом  $X$ .

Энергия как образования вакансии, так и активации самодиффузии при  $T \gg \Theta_0$  и  $P = 0$  имеют одинаковую изотопную зависимость [14,15]:

$$E_i^*(X)_{high} \cong m^*(c^*\Theta_0^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (10)$$

Так как энергия активационного процесса не может уменьшаться при увеличении массы изотопа (т.е.  $E_i^*(X)_{high} \geq 1$ ), то должно соблюдаться неравенство  $\Delta_B \geq 3\Delta_C$ . В связи с этим величина коэффициента  $\Delta_B = -1.8 \cdot 10^{-2}$ , определенная в работе [9], вызывает сомнение. Таким образом, для алмаза величина  $\Delta_B$  должна лежать в интервале

$$(3\Delta_C < 0.001) \leq \Delta_B < (\Delta_m + \Delta_C \cong 0.084).$$

Удельная (на единицу площади) поверхностная энергия при  $T \gg \Theta_0$  и  $P = 0$ , согласно работе [16], имеет следующую изотопную зависимость:

$$\sigma^*(X)_{high} \cong D^*/(c^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X). \quad (11)$$

Полагая, что коэффициент Пуассона не зависит от  $X$ , для изотопной зависимости продольной скорости ультразвука при  $T = 0\text{ К}$  и  $P = 0$  можно получить [4,17]:

$$\omega_0^*(X) \cong [D^*(X)/m^*(X)]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3 / (1 + \Delta_m X)]^{1/2}. \quad (12)$$

Для кристаллов изотопов  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$  в работе [18] получены надежные экспериментальные данные для изотопной зависимости параметра решетки и продольной скорости ультразвука:  $\Delta_c = (4 \div 6) \cdot 10^{-4}$ ;  $\omega_0^*(X) = \omega_0^*({}^7\text{Li})/\omega_0^*({}^6\text{Li}) \cong 5.7[\text{km/s}]/6.1[\text{km/s}] = 0.93443$ . Здесь  $X = [{}^7\text{Li}]/\{[{}^6\text{Li}] + [{}^7\text{Li}]\}$  и  $\Delta_m = (7/6) - 1 = 0.1667$ . Причем для лития  $\gamma_0 = 1$  [18]. Исходя из этих данных и (12), можно получить:  $\Delta_B = (2 \div 2.05) \cdot 10^{-2}$ , т.е. модуль сжатия возрастает при переходе от  ${}^6\text{Li}$  к  ${}^7\text{Li}$ . Этот результат противоречит выводам из работы [18], где использовался другой метод расчета, и было получено  $\Delta_B < 0$ . Данный результат обусловлен тем, что в методе расчета, используемом в [18], не учитывалось изменение параметров межатомного взаимодействия в литии при вариации изотопного состава.

Анализ полученных зависимостей позволил сделать следующие выводы:

1. Ввиду того, что при увеличении атомной концентрации тяжелого изотопа функция  $c_0^*(X)$  убывает, а функции  $B_0^*(X)$  и  $(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)$  возрастают, то с ростом  $X$  возрастают следующие функции:  $D^*(X)$ ,  $C_v^*(X)_{low}$ ,  $\alpha_p^*(X)_{low}$ ,  $E_i^*(X)_{high}$ ,  $\sigma^*(X)_{high}$ . При этом с ростом  $X$  убывают функции:  $r_0^*(X)$ ,  $\Theta_0^*(X)$ ,  $\alpha_p^*(X)_{high}$ ,  $\omega_0^*(X)$ .

2. С ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает (т. е.  $C_v^*(X)_{high} \cong 1$ ), а у коэффициента теплового расширения происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост  $\alpha_p^*(X)_{low}$  сменяется слабым спадом  $\alpha_p^*(X)_{high}$ .

3. Так как глубина потенциальной ямы  $D$  с ростом  $X$  слегка возрастает (см. (6)), то следует ожидать, что и температура плавления, и температуры других фазовых переходов первого рода будут возрастать при увеличении  $X$  ввиду линейной зависимости температур этих фазовых переходов от величины  $D$  [19].

4. Скрытая теплота фазового перехода кристалл–жидкость, энтальпия сублимации, а также и скрытые теплоты полиморфных фазовых переходов первого рода, как правило, изменяются пропорционально глубине межатомного потенциала  $D$  [19]. В связи с этим следует ожидать увеличения скрытой теплоты для указанных фазовых переходов с ростом  $X$ .

5. Так как температура, молярный объем и давление в критической точке фазового перехода жидкость–пар, как правило, изменяются пропорционально параметрам потенциала [19]:  $T_{cr} \sim D/k_b$ ;  $V_{cr} \sim r_0^3$ ;  $P_{cr} \sim D/r_0^3 \sim (1 + \Delta_B X)$ , то следует ожидать увеличения значений  $T_{cr}$  и  $P_{cr}$  и уменьшения величины  $V_{cr}$  с ростом  $X$ . (Здесь  $k_b$  — постоянная Больцмана). При этом фактор сжимаемости в критической точке, в строгом соответствии с законом соответственных состояний для неполярных веществ [20], изотопной зависимости иметь не будет:  $Z_{cr} = P_{cr}V_{cr}/RT_{cr} = \text{const} = 0.27$ . Это также подтверждает корректность предложенного здесь метода расчета изменения свойств при вариации изотопного состава системы.

6. Так как  $D^*(^{13}\text{C}) > D^*(^{12}\text{C})$  и  $D^*(^7\text{Li}) > D^*(^6\text{Li})$ , а в общем случае:  $D^*(^{k+1}\text{A}) > D^*(^k\text{A})$ , поэтому при конденсации газовой фазы из смеси разных изотопов с большей долей вероятности будут образовываться изотопно обогащенные тяжелыми изотопами кластеры. Именно это и было экспериментально обнаружено в работе [12] при изучении

изотопного состава конденсатов Ne с числом атомов от 4 до 22. Такие кластеры неона имели изотопов  $^{22}\text{Ne}$  заметно больше ( $\sim 12.5\%$ ), чем исходная газовая фаза натурального изотопного состава, где  $^{22}\text{Ne}$  содержится  $\sim 8.7\%$ .

7. Так как  $\sigma^*(^{13}\text{C})_{\text{high}} > \sigma^*(^{12}\text{C})_{\text{high}}$  и  $\sigma^*(^7\text{Li})_{\text{high}} > \sigma^*(^6\text{Li})_{\text{high}}$  (или  $\sigma^*(^{k+1}\text{A})_{\text{high}} > \sigma^*(^k\text{A})_{\text{high}}$ ), то, согласно критерию, полученному в работе [22], при кристаллизации в первую очередь должны образовываться нанокристаллы из тяжелых изотопов. Поэтому образующиеся из смеси разных изотопов нанокристаллы будут обогащены тяжелыми изотопом по сравнению с макрокристаллом.

Автор благодарит Филенко А.Д., Магомедова К.Н. и Сурхаеву З.М. за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 02–03–33301) и Отделения ЭММПУ РАН (контракт # 7/067–095/05.05.04–229).

## Список литературы

- [1] Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2 т. / Пер с англ. М.: ИЛИ, 1962. [Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961].
- [2] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. В. 8. С. 2103–2108.
- [3] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. В. 4. С. 1106–1107.
- [4] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. В. 11. С. 2943–2947.
- [5] Магомедов М.Н. // Ж. неорганич. химии. 2004. Т. 49. В. 12.
- [6] Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. В. 8. С. 680–691.
- [7] Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. В. 1. С. 25–27.
- [8] Hollowey H., Hass K.S., Tamor M.A. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 13. P. 7123–7126.
- [9] Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 21. P. 14 660–14 664.
- [10] Плеханов В.Г. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. В. 7. С. 711–738.
- [11] Hurley D.C., Gilmore R.S., Banholzer W.F. // J. Applied Physics. 1994. V. 76. N 6. P. 7726–7731.
- [12] Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. В. 1. С. 33–36.
- [13] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [14] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 18. С. 36–42.
- [15] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 10. С. 64–71.

- [16] Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. В. 5. С. 924–937.
- [17] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. В. 7. С. 1804–1806.
- [18] Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Тишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. В. 1. С. 36–40.
- [19] Смиров Б.М. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. В. 12. С. 1291–1315.
- [20] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с. [Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. 3-rd ed. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977].
- [21] Scheier P., Mark T.D. // J. Chemical Physics. 1987. V. 87. N 9. P. 5238–5241.
- [22] Nizhenko V.I. // Powder Metallurgy and Metall Ceramics. 2004. V. 43. N 5–6. P. 273–279.